



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103664552 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201210556009. 1

(22) 申请日 2012. 12. 07

(71) 申请人 赵一凡

地址 276700 山东省临沭县苍马西街 19 号
29 号楼 1 单元 301 室

(72) 发明人 赵一凡 赵志刚 孙承权 王亮亮

(51) Int. Cl.

C07C 43/32 (2006. 01)

C07C 41/60 (2006. 01)

C01C 1/16 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种原甲酸三乙酯的合成方法

(57) 摘要

本发明公开了一种原甲酸三乙酯合成的方法,其中使用了脱水剂,该脱水剂由丙三醇、活性白土和 4A 分子筛组成,三者的质量比为 10 : 2-1 : 2-1。通过该脱水剂可以使得原甲酸三乙酯合成过程中水分大大降低,并且减少了原甲酸三乙酯产品在分离阶段的损失量,减少了原料浪费和工业能耗,适用于大规模工业化成产。

1. 一种原甲酸三乙酯合成的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

先向中和结晶釜加入 60%重量份的溶剂,降温至 0℃左右,加入 8500mol 的乙醇,继续降温至零下 5℃时,加入脱水剂,然后通入 9000mol 的 HCl 气体,继续降温至零下 7℃左右,加入 10000mol 的亚胺,然后缓慢加入 40%重量份的溶剂,1 小时后中和结晶结束,放料至醇解釜,升温至 20℃左右,加入 22000mol 的乙醇,保温反应 10 小时后,进行离心分离得到混合液,再经蒸馏可得到成品原甲酸三乙酯,离心分离得到的固体为氯化铵,则作为副产品外售;其中,所述溶剂的总质量为 2350kg。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述脱水剂的添加量为溶剂总质量的 1-2%。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述溶剂为烃类混合物或者煤油。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述脱水剂由丙三醇、活性白土和 4A 分子筛组成,三者的质量比为 10 : 2-1 : 2-1。

5. 一种用于脱除原甲酸三乙酯合成过程中微量水分的脱水剂,其由丙三醇、活性白土和 4A 分子筛组成,三者的质量比为 10 : 2-1 : 2-1。

6. 权利要求 5 所述的脱水剂在原甲酸三乙酯合成中的用途。

一种原甲酸三乙酯的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于原甲酸三乙酯生产技术领域,涉及一种原甲酸三乙酯的合成方法。

背景技术

[0002] 原甲酸三乙酯又称三乙氧基甲烷,是一种无色透明液体,作为中间体广泛用于合成氯喹、喹哌、二氯喹啉、氟哌酸、环丙氟哌酸、氟哌喹啉酸、氨基嘧啶等医用药物,还用于合成丙烯酸等纤维及甲川类染料和花青染料;作为防光晕材料广泛用于照相药品及彩色电影胶片等感光材料中。

[0003] 原甲酸三乙酯的合成方法很多,据国外文献报道有一步法、二步法、相转移法等,目前国内大多数农药厂和制药厂采用的是二步法。二步法是用固碱与无水乙醇苯在反应塔内形成三元共沸,气相经冷凝分离出水,液相物为乙醇钠-乙醇溶液。第二步由乙醇钠-乙醇溶液与氯仿反应。生成物过滤除盐,再加热收集 80-160℃、140-146℃之间的馏分后再分馏一次而得产品。

[0004] 在原甲酸三乙酯合成过程中,乙氧基亚甲胺盐酸盐及原甲酸三乙酯成品遇水都会分解。从而致使收率降低,所以对生产过程所需原料无水乙醇、HCL 及溶剂等原料的含水量都要求尽可能低。生产系统要求尽量密闭,防止接触潮湿空气。

[0005] 一般情况下,无水乙醇的含水量(质量百分比)在 0.04-0.08%左右, HCl 气体是经过 98%的浓硫酸干燥后,其含水量一般都在 0.01%左右(质量百分比)。除了原料中含有部分水分之外,在生产过程中,设备(冷却盘管、塔釜再沸器等)经常会不可避免的出现轻微的漏水和渗水,系统含水量较高,也会使原甲酸三乙酯的产量降低。

[0006] 在原甲酸三乙酯合成反应中,反应合成液中水的质量分数通常在 1%以上,即使经适当干燥后水分可降低至 0.5%左右,但是也会有使 15%以上的产品被水解破坏,因此能否彻底脱除合成液中的微量水分,是进一步提高原甲酸三乙酯产率的关键所在。文献(原甲酸三乙酯合成液中微量水分的脱除,王向荣等,山西化工 2008)研究了原甲酸三乙酯一步法合成反应中脱除微量水分的脱水剂和脱水条件,发现丙三醇可作为一种脱水剂应用于一步法合成中,其中丙三醇的用量较大,为合成液质量的 7%,并且合成液中的水质量最低为 0.2%左右,原甲酸三乙酯的最大产率为 98%;可见,丙三醇作为一种脱水剂,其用量较大,并且脱水效率还不够完美。

[0007] 为了克服现有技术的缺陷,最大限度的降低原甲酸三乙酯合成过程中水分的含量,提高原甲酸三乙酯的产率,我们亟待需要研究一种有效脱除原甲酸三乙酯合成过程中微量水分的方法。

发明内容

[0008] 为了能够确保原甲酸三乙酯合成系统中的含水量尽可能的低,最大限度地提高原甲酸三乙酯的产率,我们发明了一种脱除原甲酸三乙酯合成过程中微量水分的方法。

[0009] 本发明在现有技术的基础上,经过多年研究试验,获得了一种有效地去除原甲酸

三乙酯合成过程中微量水分的脱水剂,其优选的施用方式是:在结晶过程之初,通入 HCl 气体之前,加入脱除剂,将反应过程中原料含有的水分、盘管可能渗漏的水分以及系统接触潮湿空气的水分都脱除掉。

[0010] 本发明的技术方案是通过如下方式实现的:一种原甲酸三乙酯合成的方法,其包括如下步骤:

[0011] 先向中和结晶釜加入 60% 的溶剂 (1410kg),降温至 0℃ 左右,加入 8500mol 的乙醇,继续降温至零下 5℃ 时,加入脱水剂,脱水剂的添加量为溶剂质量的 1-2%,然后通入 9000mol 的 HCl 气体,继续降温至零下 7℃ 左右,加入 10000mol 的亚胺,然后缓慢加入 40% 的溶剂 (940kg),1 小时后中和结晶结束,放料至醇解釜,升温至 20℃ 左右,加入 22000mol 的乙醇,保温反应 10 小时后,进行离心分离得到混合液,再经蒸馏可得到成品原甲酸三乙酯,离心分离得到的固体为氯化铵,则作为副产品外售。

[0012] 上述技术方案中,所述溶剂为烃类混合物或者煤油;

[0013] 上述技术方案中,所述脱水剂由丙三醇、活性白土和 4A 分子筛组成,三者的质量比为 10 : 2-1 : 2-1。

[0014] 本发明带来的有益效果:

[0015] 本发明脱水剂制备独特,用量少,减少了原料浪费和工业能耗;

[0016] 本发明原甲酸三乙酯合成过程中水分可降至 0.01%,原甲酸三乙酯产品在分离阶段的损失量大幅减少,收率达 99.7%。

[0017] 加入本发明脱水剂后,原有反应条件、工艺参数不变,所加入的丙三醇与原有溶剂(高沸点)互溶,可在系统中循环使用。而活性白土与 4A 分子筛在离心过程中,被分离到固体氯化铵中,并且不影响产品质量。

[0018] 本发明原甲酸三乙酯合成方法简单可行,适用于大规模工业化成产。

具体实施方式

[0019] 以下将采用具体实施例对本发明做出进一步的解释,但是其并不作为对本发明创新精神的限制。

[0020] 实施例 1

[0021] 一种原甲酸三乙酯的合成方法,其包括如下步骤:

[0022] 先向中和结晶釜加入 60% 的溶剂,降温至 0℃ 左右,加入乙醇,继续降温至零下 5℃ 时,加入脱水剂,脱水剂的添加量为溶剂质量的 1%,然后通入 HCl 气体,继续降温至零下 7℃ 左右,加入亚胺,然后缓慢加入另外 40% 的溶剂,1 小时后中和结晶结束,放料至醇解釜,升温至 20℃ 左右,加入醇解用乙醇,保温反应 10 小时后,进行离心分离得到混合液,再经蒸馏可得到成品原甲酸三乙酯,离心分离得到的固体为氯化铵,则作为副产品外售。

[0023] 上述脱水剂,由丙三醇、活性白土和 4A 分子筛组成,三者的质量比为 10 : 1 : 1。丙三醇可选用分析纯,所加入的丙三醇与原有溶剂(高沸点)互溶,在系统中循环使用。而活性白土与 4A 分子筛在离心过程中,被分离到固体氯化铵中,并且不影响氯化铵的产品质量。经检测,混合液中的水分降至 0.02% 左右,原甲酸三乙酯产品在分离阶段的损失量大幅减少,收率达 99.5%。

[0024] 原料配比参见表 1 所示:

[0025] 表 1

[0026]

物料名称	摩尔比	投料量/Kmol	重量/kg	备注
亚胺	1	10		
乙醇	0.85	8.5		部分回收使用
溶剂	—	—	2350	烃类混合物, 回收使用
HCl	0.9	9.0		约 202m ³
醇解用乙醇	2.2	22		部分回收使用

[0027] 实施例 2

[0028] 一种原甲酸三乙酯的合成方法, 其包括如下步骤:

[0029] 先向中和结晶釜加入 60% 的溶剂, 降温至 0℃ 左右, 加入乙醇, 继续降温至零下 5℃ 时, 加入脱水剂, 脱水剂的添加量为溶剂质量的 2%, 然后通入 HCl 气体, 继续降温至零下 7℃ 左右, 加入亚胺, 然后缓慢加入另外 40% 的溶剂, 1 小时后中和结晶结束, 放料至醇解釜, 升温至 20℃ 左右, 加入醇解用乙醇, 保温反应 10 小时后, 进行离心分离得到混合液, 再经蒸馏可得到成品原甲酸三乙酯, 离心分离得到的固体为氯化铵, 则作为副产品外售。

[0030] 上述脱水剂, 由丙三醇、活性白土和 4A 分子筛组成, 三者的质量比为 10 : 2 : 2。丙三醇可选用分析纯, 所加入的丙三醇与溶剂互溶, 在系统中循环使用。而活性白土与 4A 分子筛在离心过程中, 被分离到固体氯化铵中, 并且不影响氯化铵的产品质量。

[0031] 经检测, 混合液中的水分降至 0.01%, 原甲酸三乙酯产品在分离阶段的损失量大幅减少, 收率达 99.7%。

[0032] 原料配比参见表 2 所示:

[0033] 表 2

[0034]

物料名称	摩尔比	投料量/Kmol	重量/kg	备注
亚胺	1	10		
乙醇	0.85	8.5		部分回收使用
溶剂	—	—	2350	煤油, 回收使用
HCl	0.9	9.0		约 202m ³
醇解用乙醇	2.2	22		部分回收使用

[0035] 实施例 3

[0036] 本发明脱水剂的脱水效果比较:

[0037] 组别 :分成四个组,其中,对照组 1 :不添加任何脱水剂 ;对照组 2 :丙三醇 ;对照组 3 :丙三醇 +4A 分子筛 (质量比为 5 : 1) ;本发明 :丙三醇 + 活性白土 +4A 分子筛 (质量比为 5 : 1 : 1)。上述脱水剂的添加量均为溶剂质量的 2%。检测醇解后的混合液中的水分和原甲酸三乙酯产品收率,具体参见表 3 :

[0038] 表 3

[0039]

组别	水分含量 (%)	原甲酸三乙酯收率 (%)
对照组 1	1.23	81.7
对照组 2	0.34	93.2
对照组 3	0.15	97.1
本发明	0.01	99.7

[0040] 结论 :本发明脱水剂明显优于现有技术中的丙三醇脱水剂和分子筛脱水剂,而且用量少,使得水分大大降低以及原甲酸三乙酯收率大大提高。

[0041] 可以理解的是,本发明还可以作出其他的限定,在本发明实施例的基础上作出的其他改进仍在本发明的保护范围之内。