



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93100307.5

[51]Int.Cl⁵

[43]公开日 1994 年 5 月 11 日

C07C 69 / 06

[22]申请日 93.1.9

[30]优先权

[32]92.11.5 [33]DE[31]P4237379.4

[71]申请人 萨尔斯吉特建筑公司

地址 联邦德国萨尔斯吉特

共同申请人 鲍里斯拉夫综合科技研究院

[72]发明人 G·索伯塔 S·W·佩特维施

T·O·阿里吉维施

P·J·安东诺维施

[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 侯天军

C07C 67 / 36

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 甲酸甲酯的制法

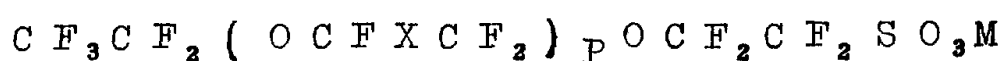
[57]摘要

在钠或钾甲醇盐作为催化剂存在下,通过降低催化剂消耗及强化工艺过程来改进甲醇羰化制备甲酸甲酯的方法。为此要在羰化反应混合物中加入一定量的氧杂-全氟链烷磺酸的或钾以及高达 10 重量%强有机碱。

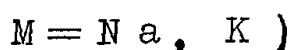
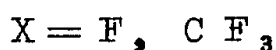
反应在带有循环系的反应器中进行。借助过滤器分离钠盐(甲醇钠反应产物),用精馏法分离滤液,将塔底产物再送去进行羰化反应。作为馏出物得到甲酸甲酯,而且可获得高收率。

权 利 要 求 书

1. 在 0.2~6.0 重量% 钠或钾甲醇盐作为催化剂存在下, 在提高温度和高压力的条件下, 由甲醇羰基化反应制备甲酸甲酯的方法, 旨在降低催化剂消耗和强化工艺过程, 其特征在于: 在羰基化反应混合物中加入 0.005~0.15 摩尔/升通式为

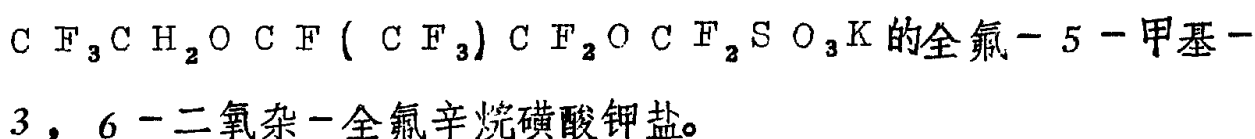


(式中 $p = 0 \sim 2$



的氧杂-全氟链烷磺酸钠或钾以及 1~10 重量% $pK_a > 8.7$ 的强有机碱, 从而保持产物中甲酸甲酯浓度在 15~28 重量% 范围内。

2. 根据权利要求 1 的甲酸甲酯制法, 其特征在于: 在羰基化反应混合物中加入 0.01~0.10 摩尔/升化学式为



3. 根据权利要求 1 和 2 的甲酸甲酯的制法, 其特征在于: 在羰基化反应混合物中加入 3~8 重量% N-甲基- α -吡咯烷酮。

4. 根据权利要求 1 和 2 的方法, 其特征在于: 在羰基化反应混合物中加入 2~8 重量% 胍或其衍生物。

甲 酸 甲 酯 的 制 法

本发明属于工业有机合成工艺技术领域，特别是涉及到甲酸甲酯的制法。

终产品价值在于其多用途的化学性能。

甲酸甲酯作为含有一氧化碳的给予体可用于制备碳酸及其酯，也可用作甲酰化试剂，此外它是甲酰胺及甲酸制造过程中的中间产物，而甲酸则是农业饲料的重要防腐剂。

甲酸甲酯制法基于在压力下及碱金属甲酸盐存在下用一氧化碳使甲醇羰基化（见DE—PS 4 9 5 9 3 5，1930年3月27日公布）。工业上采用该法由于下述情况而造成困难：

- 在气态一氧化碳和液态催化剂甲醇溶液之间需要产生一个足够大的表面及延长停留时间作为高收率的先决条件，
- 要从反应设备中脱除催化剂，伴随出现的产物要配备辅件、管路及反应器，
- 催化剂和分解产物掺合在一起造成催化剂的非生产性损失。

在强化反应过程的已知方法中，对于气体（CO）和液体（甲醇）之间的触体（催化剂）的制备采用过不同方案（见DE—PS 8 6 3 0 4 6，1953年1月13日公布；DE—OS 2 2 4 3 8 1 1，1974年4月4日公布；DE—OS 2 7 1 0 7 2 6，分类号C 0 7 C 6 9 / 0 6，1977年9月15

日公布；苏联发明证书 1 2 2 3 5 9 8 号，分类号 C O 7 C 6 9 / 0 6，1 9 8 2 年 2 月 8 日公布）。

采用改进方法达到的结果表明，羰化反应过程在动力学范围内进行，即通过进一步提高接触表面不能达到强化反应过程的目的。

以甲醇和一氧化碳为基础的甲酸甲酯合成速度的提高只有通过提高改变反应混合物性能的化学反应速度来达到。

从技术方面及达到的结果看，本发明是在碱金属醇盐存在下通过甲醇羰化反应，并在羰基化反应的混合物中添加化学式为 $\text{H O (C H}_2\text{C H R O)}_P\text{H}$ （其中 $\text{R} = \text{H}$ 或 C H_3 ， $P = 2 \sim 1000$ ）的低聚物以及添加吡啶来制成甲酸甲酯（见 D E—P S 3 2 2 1 2 3 9，分类号 C O 7 C 6 9 / 0 6，1 9 8 3 年 1 2 月 8 日公布）。

反应过程在 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ 及 $\text{C O} = 3.0 \text{ MPa}$ 压力下进行，甲醇钠浓度为 $2 \sim 6$ 质量%（质量%相当于质量%）。加入水合烯烃低聚物例如聚乙二醇可减缓催化剂分解产物沉淀在反应设备内，从而减少堵塞设备的危险，并可能在设备的给定点（过滤器）分离出固体沉淀物。

在甲醇羰基化反应催化剂系统中同时采用吡啶和水合烯烃低聚物以及甲醇钠时可发觉反应产率有一定提高（甲酸甲酯产量为每小时 $110 \sim 200$ 克/升）。

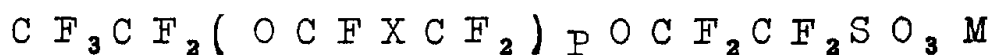
已知工业上一些解决办法的主要缺点在于所用的催化剂甲醇钠单耗高（每吨甲酸甲酯为 $4.14 \sim 5.75$ 公斤），这是由于甲醇钠和其分解产物一起沉淀在羰化反应设备的过滤器中所致。

已指出的方法的产率有一定提高不足以说明可采用毒性高的吡啶作为催化系统的组份。“原型”试验方法的缺点在于反应过程速度低。

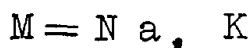
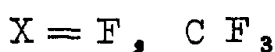
已知工业上的解决办法主要缺点还在于，在反应过程中生成使催化剂失掉活性的灰状产物，它使分离过程难于通过产品过滤来进行。

这种不规则组成的灰状产物出现在水合烯烃低聚物（如聚乙二醇）的缩合反应和羰基化反应的产物中。

制备甲酸甲酯的本发明方法的目的在于减少催化剂损失以及强化反应过程。要达到此既定目的的方法是：使采用甲醇钠或钾催化的甲醇和CO的反应在加压及提高温度下，并在1—10重量%的 $P K a > 8.7$ 的强有机碱及0.005~0.15摩尔/升如下通式的全氟链烷磺酸钠或钾存在下进行：



式中



在这里，甲醇羰基化反应产物中的甲酸甲酯浓度在15~28重量%范围内。

采用上述化合物作为催化系统组份有可能提高生产过程效率（甲酸甲酯产量按1升反应混合物计为270.2克/小时），同时改变了甲醇钠或钾及其分解产物（甲酸钠或钾，碳酸钠或钾，碳酸氢钠或钾）的溶解度；其结果是改变了这种盐在液体溶液中及羰基化设备过滤器中的固体沉淀物中的含量比，并且降低了催化剂的单耗（每吨甲酸甲酯为1.52公斤）。

此外未发现生成灰状产物，这肯定不同于过去提出的工业上已知的解决方法。同样重要的是，羰基化反应产物中甲酸甲酯浓度保持在

1.5—2.8 重量%范围内。这种工业上的解决办法增强了提高反应混合物中碱金属的甲醇盐、甲酸盐、碳酸盐及碳酸氢盐的溶解度的效果，这是通过上面提出的加到甲醇羰基化反应的催化系统中的添加剂引起的，并因此降低了催化剂消耗量。

最好是加入 0.01 至 0.1 摩尔/升 5-甲基-3,6-二氧杂-全氟辛烷磺酸的钾盐作为用于甲酸甲酯合成催化体系的已提出的氧杂全氟链烷磺酸钠盐或钾盐的组份之一：



从而使催化剂单耗降到 1.52 公斤/吨甲酸甲酯。与此有关的是，在上述化合物中的金属 (Na, K) 或取代基的种类对甲醇羰基化反应过程并无明显影响。分子中低聚物基团 (OCFXCF_2) 数目的上限为 $P=2$ 。当 $P=3$ 时，由于起始反应溶液中主反应体甲醇) 的降低而出现生产能力降低。在建议的方法中所采用的通式为

$\text{C}_2\text{F}_5(\text{OCFXCF}_2)_P\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_3\text{M}$ 的氧杂全氟链烷磺酸钠或钾可采用美国专利 US P 3 555 080 (分类号 CO 7 C 1 43 / 00, 1969 年 8 月 25 日公布) 所介绍的方法制得。

作为 $\text{PK}_a > 8.7$ 强有机碱可采用各种胺类：

吗啉

N-甲基- α -吡咯烷酮

胍及其衍生物

采用该法所说的组份浓度 (不大于 10 重量%) 取决于工艺过程生产能力。最好采用 3~8% N-甲基- α -吡咯烷酮 ($\text{PK}_a = 11.2$) 或 2~8% 胍或其衍生物 ($\text{PK}_a = 13.6$)，由于它们的存在而提高了按甲酸甲酯计的反应容积生产能力 (相当于 287.1 至

296.7克/小时或302.5至318.3克/小时)。本发明的新颖性在于采用氧杂全氟链烷磺酸钠盐或钾盐作为甲醇羰基化反应催化系统的组份以及采用 $PK_a > 8.7$ 的强有机碱。新特点还在于要求保持产物中甲酸甲酯浓度在15.0~28.0重量%范围内。

按照提出的本发明的甲酸甲酯制法可在下述专利中所述的任一种类型设备中进行：DE—PS 863046，DE—OS 2243811，DE—OS 2718726（分类号C07C69/06）或苏联发明证书1223592号（分类号C07C68/06）。DE—OS 32221239（分类号C07C69/06，1983年12月8日公布）中介绍过实施该法所用设备的实例。

附图中介绍了一种甲酸甲醇生产用的设备，它由带有助于把CO和甲醇有效混合的循环泵2的加热反应器1，过滤器3，外热交换器4以及带有蒸发器6的精馏塔5及分馏塔—冷凝器7所组成。在投料前羰基化反应器1加热，然后在其顶部加入含有所加催化体系组份的甲醇钠甲醇溶液，在反应器底部于加压下引入CO。从底部出来的气—液混合物用泵2使其经过外部热交换器4进入反应器顶部。用泵2将从反应器出来的、相当于生成的甲酸甲酯量的一部份产品流体经过过滤器3送入带有蒸发器6和分馏塔—冷凝器7的精馏塔5中进行分离。

经为精馏塔馏出物得到甲酸甲酯，在塔底剩下羰基化反应催化体系的溶液和未转化的甲醇，将未转化的甲醇送回反应器I进行甲酸甲酯合成。催化剂甲醇钠分解产物的沉淀物要定期从过滤器3中去除，并测试其组成。然后用甲醇冲洗过滤器3，并用氮气吹扫。把含有CO、NO和氧以及其它气体的从反应器I中排出的废气经过冷凝器

7 送去焚燃。本发明的特征由下述实施例加以说明：

实施例 1

根据所建议的方法生产甲酸甲酯的过程可在 D E—P S 3 2 2 1 2 3 9 介绍的设备中加以实施。甲醇与一氧化碳的反应在容量为 1 0 升的圆柱形反应器中进行，该反应器装配有恒温夹套及强化混合气—液混合物用的循环泵。使羰基化反应的液态产物通过过滤器，并被送入精馏塔，在该塔中作为馏出物得到甲酸甲酯。在塔底产物（催化剂甲醇溶液）掺入新鲜甲醇，并送回反应器进行羰基化反应。在加热到 8 0 °C 的反应器中加入 1 3 5 7. 2 克/小时用于羰基化反应的起始混合物。

该混合物含有：

2. 5 0 重量% 甲醇钠（按 Na 计为 1. 0 6 重量%）

0. 9 0 重量% 钠盐（甲醇钠反应产物）

8. 0 0 重量% N—甲基— α —吡咯烷酮

1. 2 5 重量%（0. 0 2 1 摩尔/升）全氟—5—甲基—3,6—二氧杂—全氟辛烷磺酸钠盐

$C_2F_5OCF(CF_3)CF_2OC_2F_4SO_3Na$

8 7. 3 5 重量% 甲醇（含水量低于 0. 0 0 4 重量%）

为使分压达到 3. 0 M P a，向反应器中加入气态一氧化碳 1 3 0 0 克/小时（CO 浓度 9 9. 2 %），其中含 0. 1 3 重量% CO₂ 和不大于 0. 0 0 5 重量% 水（其余杂质为氮、甲烷及氧）。为了强化混合气体和液体，从底部用循环泵将混合物以 6 0 升/小时的速度打到反应器上部。从反应器中得到 1 4 8 5 1. 6 克/小时羰

基化反应的液体产物，该产物经色谱及化学分析含有如下物质：

18.20 重量% 甲酸甲酯

70.22 重量% 甲醇

2.26 重量% 甲醇钠

7.32 重量% N-甲基- α -吡咯烷酮

1.14 重量% 全氟-5-甲基-3,6-二氧杂-全氟辛烷磺酸钠盐

0.86 重量% 甲酸钠，碳酸钠及碳酸氢钠

用过滤器去除钠盐（甲醇钠反应产物），同时得到5.308克/小时根据化学分析具有如下组成的盐：

37.60 重量% 甲酸钠

42.12 重量% 碳酸氢钠

14.49 重量% 碳酸钠

5.65 重量% 甲醇钠

余此由催化体系添加剂组份组成（N-甲基- α -吡咯烷酮和全氟-5-甲基-3,6-二氧杂-全氟辛烷磺酸钠盐）

滤液借助精馏得以分离，将塔底产物与新鲜甲醇一起送回反应器进行羰基化反应。作为馏出物得到2702.5克/小时甲酸甲酯。采用本发明提出的方法时达到生产能力为每升反应混合物270.25克/小时甲酸甲酯，同时生成的甲醇钠反应产物量为1.963公斤/吨甲酸甲酯，即每吨甲酸甲酯消耗甲醇钠（按100% CH_3ONa 计）为1.538公斤。

实施例 1a（重复对比实施例，原型试验）

通过甲醇羰基化反应合成甲酸甲酯是在实施例 1 介绍过的和相当于

DE—PS 3 2 2 1 2 3 9 所述设备中进行的。

实施原型试验方法的条件相当于实施例 3 (DE—PS 3 2 2 1 2 3 9) 所述的条件。在加热到 80°C 反应器内加入用于甲醇羰化反应的起始混合物 3 2 6 9 克/小时, 它含有:

5. 8 7 重量% 甲醇钠 (按 Na 计为 2. 5 重量%)

0. 0 8 重量% 钠盐 (甲醇盐反应产物)

5. 0 0 重量% 聚乙二醇 ($R=H$, $P=1000$)

5. 0 0 重量% 吡啶

0. 0 2 重量% 水

8 4. 0 3 重量% 甲醇

为了达到分压为 3.0 MPa , 将 9 9. 2 % 的 CO 气体以 1 0 0 0 克/小时的速度通入反应器中, 该 CO 气体含有 0. 1 3 重量% CO_2 和低于 0. 0 0 5 重量% 水 (其余为氮, 甲烷及氧掺杂物)。为了强化混合气体和液体用循环泵以 6 0 升/小时的速度将混合物从底部打入到反应器上部。从反应器得到 4 2 0 0 克/小时羰基化产物, 经色谱及化学分析它含有如下物质:

4 7. 5 0 重量% 甲酸甲酯

4 0. 1 3 重量% 甲醇

4. 3 8 重量% 甲醇钠

3. 8 9 重量% 聚乙二醇

3. 8 9 重量% 吡啶

0. 2 1 重量% 碳酸钠, 碳酸氢钠及甲酸钠,

钠盐 (甲醇钠反应产物) 沉积在过滤器中, 从而得到按照化学分析具有如下组成的 1 2. 0 3 克/小时固体物:

23.03 重量%甲酸钠

19.62 重量%碳酸氢钠(小苏打)

6.75 重量%碳酸钠

38.15 重量%甲醇钠

12.45 重量%聚乙二醇及具有不规则组成的灰状产物

滤液借助精馏得以分离,将塔底产物与新鲜甲醇混合,并送回反应器进行羰基化反应。作为馏出物得到1995克/小时甲酸甲酯。

因此使用“原型”试验方法时达到生产能力为每升反应混合物

199.5克/小时甲酸甲酯,但生成的甲醇钠反应产物量为每吨甲酸甲酯6.03公斤,即每吨甲酸甲酯所用的甲醇钠(对100% CH_3ONa 计)单耗等于4.58。

从比较工艺过程生产能力、催化剂消耗、进行专利提出的方法时生成沉淀物的量以及“原型”试验方法(对比实施例Ia)的指标中清楚看出,甚至在甲醇钠催化剂浓度较低(2.5重量%,与“原型”试验时5.87重量%相比)时,每升反应容积也可保持较高的生产能力(与“原型”试验的199.5克/小时相比,甲酸甲酯产量270.25克/小时)。同时降低了甲醇钠的消耗(与4.58公斤/吨甲酸甲酯相比降低到1.52公斤/吨),并且降低了甲醇钠反应产物沉积量(与“原型”试验的6.03公斤/吨相比降低到1.963公斤/吨)。

实施例2~14(见表)

催化体系组成的影响

设备组合以及工艺过程参数完全与实施例1的相符,所改变的只是甲醇羰基化反应的催化体系的组成,其中不只是使用量不同,而且

使用了一类不同的化合物作为催化体系组份。研究结果列示于表中。由实施例 2 和 3 看出，催化剂浓度（碱金属甲醇盐）降低到 0.2 重量%时，可导致甲酸甲酯产率降低。当碱金属甲醇盐提高到 6 重量%时，可观察到沉降产物（甲醇盐的反应产物）增加以及催化剂消耗量增加。当碱金属甲醇盐浓度偏离上述上下限时，可导致损害工艺过程的基本特征。

关于采用所建议的催化体系组份（强有机碱及氧杂-全氟链烷磺酸钠或钾）的效率在实施例 4~14 中已经作了些说明。在所有这些实施例中，在同时降低碱金属甲醇盐催化剂单耗时，甲酸甲酯生产过程的产率也有提高（与“原型”试验相比）。在实施例 4—14 的每个实施例中，在催化剂反应产物的固体沉淀物中降低了活性型 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 的含量，这是在建议的添加物存在下由于提高了盐在羧化反应混合物中的可溶性引起的。在采用最佳量全氟-5-甲基-3,6-二氧杂-全氟辛烷磺酸钾（实施例 9）时，催化剂单耗为 1.52 公斤/吨甲酸甲酯。采用 N-甲基- α -吡咯烷酮（5.0 重量%，实施例 8）或胍（5.0 重量%，实施例 11）作为强有机碱时，甲酸甲酯的生产能力可提高到 296.7 克/小时或 318.3 克/小时。

甲酸甲酯制法实施结果 (实施例 2-14)

试验 序号	催化系统及起始浓度										产物中甲酸 甲酯含量		甲酸甲酯 收率克/ 升, 小时	每吨甲酸、 酯沉淀物量	沉淀物组成 (重量%)				甲醇盐 消耗 (公斤/吨 甲酸酯)		
	CH ₃ OH	H-	C ₂ F ₅	X-	P-	H-	(OCF ₂ Cl) ₂	OC ₂ F ₄ SO ₃ H	有机碱		重量%	甲酸盐			碳酸盐	碳酸氢盐	甲醇盐	金属盐			
									摩尔/ 升	化合物名称										pK _a	重量 %
2	IIa	0.2	-	0	IIa	0.15			13.6	8.0	15.0	36.4	1,436	12.5	26.3	58.2	3.0	1.13			
3	K	6.0	-	0	K	0.01		吗啉	8.7	5.0	20.0	228.2	3,447	49.2	12.1	33.2	5.5	2.69			
4	IIa	2.5	F	2	IIa	0.05		Guanidin	13.6	1.0	23.1	206.9	2,151	39.2	15.7	44.1	1.0	1.64			
5	K	2.5	CF ₃	2	K	0.005		Morpholin	8.7	10.0	17.95	270.1	2,601	36.2	14.1	45.4	5.3	2.09			
6	IIa	2.5	F	1	IIa	0.10		HMP 1)	11.2	3.0	18.5	207.1	2,034	36.2	16.1	45.3	2.3	1.51			
7	K	2.5	CF ₃	1	K	0.05		Guanidin	13.6	2.0	18.0	302.5	2,401	33.1	14.8	48.2	3.9	1.83			
8	K	2.5	CF ₃	1	K	0.01		HMP 1)	11.2	5.0	18.3	296.7	2,546	35.7	15.5	44.7	4.1	1.96			
9	K	2.5	CF ₃	1	K	0.10		HMP 1)	11.2	0.0	18.6	292.5	1,905	39.0	15.9	44.0	1.1	1.52			
10	K	2.5	CF ₃	1	K	0.05		HMP 1)	11.2	3.0	18.20	209.9	2,395	34.3	14.4	47.6	3.7	1.82			
11	K	2.5	CF ₃	1	K	0.05		Guanidin	13.6	5.0	19.4	318.3	2,369	33.8	14.5	47.9	3.8	1.80			
12	K	2.5	CF ₃	1	K	0.05		Guanidin	13.6	8.0	19.2	306.8	2,371	34.1	14.9	47.4	3.6	1.79			
13	K	2.5	CF ₃	1	K	0.05		甲基	13.4	5.0	18.9	311.1	2,413	33.6	15.6	47.1	3.7	1.82			
14	K	2.5	CF ₃	1	K	0.05		Guanidin	13.6	3.0	18.5	307.4	2,309	33.9	14.2	48.0	3.9	1.83			

1 NMP = (N-甲基-α-吡咯烷酮)

说明书附图

