

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01816605.9

[51] Int. Cl.

C07C 51/50 (2006.01)
C07C 51/44 (2006.01)
C07C 253/32 (2006.01)
C07C 67/62 (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年4月12日

[11] 授权公告号 CN 1250509C

[51] Int. Cl. (续)

C07C 57/04 (2006.01)

[22] 申请日 2001.9.25 [21] 申请号 01816605.9

[30] 优先权

[32] 2000.9.29 [33] FR [31] 00/12422

[86] 国际申请 PCT/FR2001/002965 2001.9.25

[87] 国际公布 WO2002/026685 法 2002.4.4

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.31

[71] 专利权人 阿托菲纳公司

地址 法国普托

[72] 发明人 S·勒皮泽拉

审查员 夏凤娟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

用于使丙烯酸类单体稳定的方法

[57] 摘要

本发明涉及在蒸馏塔中对丙烯酸类单体的一种稳定方法，包括以下步骤：添加至少一种对丙烯酸类单体的稳定剂，其液相总浓度在 1~5000ppm 之间；在蒸馏塔中注入氧，使 O₂/有机物蒸气摩尔比在 0.01~1% 之间；添加一种金属螯合剂，使其在液相中浓度在 0.1~1000ppm 之间。

1. 一种在蒸馏塔内稳定丙烯酸类单体并减弱腐蚀的方法，包括以下步骤：

添加至少一种对丙烯酸类单体的稳定剂，使其在液相中总浓度在1~5000ppm之间；

对蒸馏塔注入氧，使 O_2 /有机物蒸气的摩尔比在0.01~1%之间；

添加金属螯合剂，使其在液相中浓度在0.1~1000ppm之间，

其中稳定剂选自苯酚衍生物、噻嗪、过渡金属盐类和硝基氧化物衍生物。

2. 按照权利要求1的方法，其中稳定剂选自氢醌、氢醌甲醚、吩噻嗪、亚甲蓝、二丁基二硫代氨基甲酸铜、乙酸锰、2,2,6,6-四甲基-4-乙酰氧基-哌啶-氧基、2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-氧基、2,2,6,6-四甲基-4-甲氧哌啶-氧基及其混合物。

3. 按照权利要求1或2的方法，其中在液相中稳定剂的浓度在5~3000ppm之间。

4. 按照权利要求1或2的方法，其中在液相中稳定剂的浓度在10~1000ppm之间。

5. 按照权利要求1或2的方法，其中注入的氧与有机物蒸气间的摩尔比在0.05~0.5%之间。

6. 按照权利要求1或2的方法，其中注入的氧与有机物蒸气间的摩尔比在0.1~0.25%之间。

7. 按照权利要求1或2的方法，其中金属螯合剂选自四亚乙基二胺四乙酸(EDTA)、反1,2-环己二胺四乙酸(CYDTA)，二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、二亚乙基三胺五乙酸的五钠盐(Na_5DTPA)及其混合物。

8. 按照权利要求1或2的方法，其中液相中存在金属螯合剂，其浓度在0.5~500ppm之间。

9. 按照权利要求1或2的方法，其中液相中存在金属螯合剂，其浓度在5~100ppm之间。

10. 按照权利要求1或2的方法，其中丙烯酸类单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈或其混合物。

11. 按照权利要求1或2的方法，其中采用至少两种稳定剂。

12. 按照权利要求1或2的方法，其中采用选自如下组合的一种混合物：PTZ/HQ/Na₅DTPA、CB/HQ/Na₅DTPA、CB/PTZ/HQ/Na₅DTPA、4-OH-TEMPO/HQ/Na₅DTPA 和 4-OH-TEMPO/HQ/Na₅DTPA。

用于使丙烯酸类单体稳定的方法

5 本发明主题涉及利用含金属螯合剂的稳定剂使丙烯酸类单体尤其丙烯酸稳定的一种方法。

提纯丙烯酸类单体的问题之一是由于蒸馏时丙烯酸类单体易于聚合而引起。在工业蒸馏设备中生成的不溶聚合物其后引起堵塞，以致需使装置停运和对其清洗。

10 另一个与提纯丙烯酸类单体有关问题是由于这些产物的腐蚀性而引起。

现在，对构造工业装置的不锈钢的腐蚀，造成因维护工业设备及更替装置而附加的费用。

15 这个问题对于蒸馏塔是特别重要的，因蒸馏塔构建安装昂贵，并通常含有不锈钢组分。此刻，不锈钢受到丙烯酸类单体的侵蚀会遭到快速老化。

为克服这些弊病，采用了各种类型的起稳定作用的分子。

已知的有例如苯酚衍生物诸如氢醌，和噻嗪衍生物诸如吩噻嗪。

另外还已知的是，采用金属螯合剂来提高(甲基)丙烯酸类单体的稳定性。

20 因此，JP 05320205专利描述了采用硝基氧化物衍生物与稳定常数在10以上的金属螯合剂一起，在酸性条件下用于Fe络合物，以提高(甲基)丙烯酸类单体的稳定性。

然而，这篇文献仅描述了单一稳定剂和一种金属螯合剂的应用。它并没有提及利用金属螯合剂对不锈钢腐蚀的有利影响。

25 此外，JP 05295011专利描述了采用一种或更多种吩噻嗪(PTZ)、芳香胺或酚类化合物与一种稳定常数在10以上的螯合剂，在酸性条件下用于Fe络合物。

然而，此文献并没有提及由于采用几种稳定剂与一种金属螯合剂相结合的协同效应。此外，也没有指出利用金属螯合剂对腐蚀的有利影响。

30 此外，根据EP 048 51 69，包括一种或多种稳定剂和氧的阻聚剂也是已知的。

但是，在用于提纯丙烯酸类单体的步骤过程中，这些已知的稳定剂也并没有完全抑制聚合物的生成。

因此，工业上仍然迫切需要有高稳定效能的稳定剂混合物。

因此本发明提出要解决的问题是，提供一种既提高稳定效能又可
5 能减弱由丙烯酸类单体引起的腐蚀的对丙烯酸类单体的稳定方法。

因此，本发明的主题是提供一种尤其在蒸馏塔中使丙烯酸类单体稳定的方法。

按照本发明在蒸馏塔中稳定丙烯酸类单体的方法包括步骤：添加至少一种对丙烯酸类单体的稳定剂，其在液相中总浓度在1~5000ppm
10 之间；对蒸馏塔注入氧，使O₂/有机物蒸气的摩尔比在0.01~1%之间；并添加金属螯合剂，使其在液相中浓度在0.1~1000ppm之间。

优选地是，此稳定剂选自苯酚衍生物、噻嗪、过渡金属盐类和硝基氧化物衍生物。

该稳定剂选自如下化合物有利：氢醌、氢醌甲醚、吩噻嗪、亚甲
15 蓝、二丁基二硫代氨基甲酸铜、乙酸锰、2,2,6,6-四甲基-4-乙酰吡啶-氧基、2,2,6,6-四甲基-4-羟基吡啶-氧基、2,2,6,6-四甲基-4-甲氧吡啶-氧基和其混合物。

优选液相中稳定剂浓度在5~3000ppm之间，优选在10~1000ppm
间。

20 优选地是，注入的氧与有机物蒸气间的摩尔比在0.05~0.5%之间，优选0.1~0.25%之间。

该金属螯合剂选自如下物质有利：四亚乙基二胺四乙酸(EDTA)、反1,2-环己二胺四乙酸(CYDTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、二亚乙基三胺五乙酸的五钠盐(Na₅DTPA)、和其混合物。

25 在液相中存在的金属螯合剂优选浓度在0.5~500ppm之间，尤其5~100ppm之间。

有利地是，丙烯酸类单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈、或其混合物。

按照一组实施方案，采用至少两种稳定剂。

30 在稳定剂的组合中，以下混合物是特别优选的：
PTZ/HQ/Na₅DTPA、CB/HA/Na₅DTPA、CB/PTZ/HQ/Na₅DTPA、
CB/PTZ/HQ/Na₅DTPA和4-OH-TEMFO/HQME/Na₅DTPA。

实际上，据发现，自由基在丙烯酸类单体聚合中起重要作用。看来，这些自由基是通过热敏物质如过氧化物的热裂解而产生的。也可能是某些氧化-还原反应促进了自由基的产生。这两个过程也可同时发生。

5 众所周知，金属可促进氧化-还原反应。这种效应是已知的，例如通过添加硫酸铁，可使由过硫酸盐/偏亚硫酸氢盐体系产生自由基的温度降低。

然后，在稳定剂和多价螯合剂存在下进行对丙烯酸类单体的稳定试验，除了可能观察到在丙烯酸类单体稳定水平下稳定剂和多价螯合剂间协同效应外，还可能观察到腐蚀减弱的作用。

因此，所述问题按照本发明是通过添加稳定剂和金属螯合剂并注入氧至蒸馏塔中的方法解决的。

实际上，据发现，所述稳定剂作为一种混合物显示了一种协同效应，超过了对各单个成分效应加合所期待获得的效应。

15 此外，按照本发明方法，使可能大大延长基于丙烯酸类单体物流蒸馏塔的运行持续时间，并且可能使对由不锈钢制成的工业设备的腐蚀大大减弱。

在本文中术语“丙烯酸类单体”的意义指的是丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和丙烯腈和其混合物。

20 在本发明上下文中适合于单独或以混合物形式使丙烯酸类单体稳定的分子中，可以提及的有，例如氢醌、对甲氧基苯酚、甲酚、苯酚、氢醌甲醚、和2,5-丁基-1-羟基甲苯。

也可以采用噻嗪衍生物，如吩噻嗪或亚甲蓝，和取代对亚苯基二胺。

25 此外，过渡金属盐例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或相应的锰盐，和乙酸锰，也是适宜的。

采用至少两种稳定剂的混合物是优选的。

30 最后，硝基氧化物衍生物例如2,2,6,6-四甲基-4-乙酰氧哌啶-氧基、2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-氧基、或2,2,6,6-四甲基-4-甲氧哌啶-氧基，也可以用于按照本发明的方法。

按照本发明，液相中稳定剂浓度在1~5000ppm之间。优选浓度在

5 ~ 3000ppm之间，特别优选的是浓度在10 ~ 1000ppm之间。

按照本发明的方法也规定了对蒸馏塔注入氧。

氧使提高稳定剂的效能成为可能。此外，如果注入，还有可能使气相稳定。

5 注入蒸馏塔中的氧和塔顶被冷凝的有机物蒸气之间的摩尔比在0.01 ~ 1%之间。优选地是，此摩尔比在0.1 ~ 0.8%之间，摩尔比在0.1 ~ 0.5%之间是特别优选的。在这种提纯方法中，有机物蒸气主要由丙烯酸单体组成。因此，此摩尔比是相对于在给定温度和压力条件下的丙烯酸单体蒸气压而计算的。

10 此外，按照本发明方法是在金属螯合剂存在下完成的。在本发明上下文中，可能采用例如：四亚乙基二胺四乙酸(EDTA)、反1,2-环己二胺四乙酸(CYDTA)，二亚乙基三胺五乙酸酸(DTPA)，二亚乙基三胺五乙酸的五钠盐(Na_5DTPA)，而 Na_5DTPA 是优选的。

液相中存在金属螯合剂的浓度在0.1 ~ 1000ppm之间。优选地是，
15 多价螯合剂浓度在0.5 ~ 500ppm之间，浓度在5 ~ 100ppm之间是特别优选的。

按照本发明，同时存在稳定剂和多价螯合剂会构成协同效应，这种协同效应本身表明其稳定效率高于由单独组分所贡献效果的总合。

按照本发明方法特别适用于蒸馏富丙烯酸的物流，但它也可应用于其它丙烯酸类单体。
20

本发明将通过一些实施例更详细地得以说明，这些实施例是以说明而非对其限制的方式给出。

实施例

25 以下实施例是用一套玻璃装置模拟提纯丙烯酸步骤之一的连续蒸馏而完成的。

此装置包括一个蒸馏塔，其内装有一种由不锈钢 316 制成的多功能填料(multikit packing)、一种带热虹吸的加热容器，顶上装有弯头管(swan neck)。采用常规冷凝器的方法冷凝有机物蒸气。对一部分
30 冷凝液添加液相稳定剂后，再将其循环至塔顶。

蒸馏是在加热容器中于约200mmHg的减压及温度105℃下完成的。

蒸馏进行6小时，然后干燥该多功能填料，并进行称重。对所研究

的混合物的稳定效率，采用比较在该填料中形成聚合物的质量的方法进行评价。对于用4-OH TEMPO进行的试验，此试验持续时间设定为3小时。

5 所有试验所用物流均由94%粗丙烯酸组成。此物流以500克/小时流率连续进料至蒸馏塔。在塔顶连续引出445克/小时的馏份，在底部引出物流75克/小时。塔内有机物蒸气流率为850克/小时。回流被保持在425克/小时。

实施例中所用稳定剂缩写如下：

吩噻嗪 (PTZ)、

10 氢醌 (HQ)、

二丁基二硫代氨基甲酸铜 (CB)、

4-羟基四甲基哌啶-N-氧基 (4-OH TEMPO)、及氢醌甲醚 (HQME)。

在不同实施例中，各稳定剂彼此按下表1所示比例组合。

将氧注入蒸馏塔中。

15 在所有实施例中，金属螯合剂是二亚乙基三胺五乙酸的五钠盐 (Na₅DTPA)。

表1

实施例	稳定作用
1	100 ppm PTZ 8 ppm Na ₅ DTPA
1A	100 ppm PTZ
2	200 ppm HQ 8 ppm Na ₅ DTPA
2A	200 ppm HQ
3	15 ppm CB + 15 ppm HQ 8 ppm Na ₅ DTPA
3A	15 ppm CB + 15 ppm HQ
4	15 ppm PTZ + 15 ppm HQ 8 ppm Na ₅ DTPA
4A	15 ppm PTZ + 15 ppm HQ
5	10 ppm PTZ + 15 ppm HQ + 5 ppm CB 8 ppm Na ₅ DTPA
5A	10 ppm PTZ + 15 ppm HQ + 5 ppm CB
6	10 ppm 4-OH TEMPO + 10 ppm HQ 8 ppm Na ₅ DTPA
6A	10 ppm 4-OH TEMPO + 10 ppm HQ
7	10 ppm 4-OH TEMPO + 10 ppm HQME 8 ppm Na ₅ DTPA
7A	10 ppm 4-OH TEMPO + 10 ppm HQME

所有实施例的结果均一起汇总于表2中。

表2

实施例	试验持续时间	聚合物质量
1	6h	5 g
1A	6h	17 g
2	6h	2 g
2A	6h	15 g
3	6h	54 g
3A	3h*	66 g
4	6h	8 g
4A	6h	32 g
5	6h	17 g
5A	4h45*	74 g
6	3h**	24 g
6A	3h**	61 g
7	3h**	2 g
7A	3h**	23 g

*: 塔堵塞

**：主动停运

5 这些结果说明，对于所有所用稳定剂或稳定剂的组合，添加最低量的Na₂DTPA都使对丙烯酸的稳定作用大大增强成为可能。

对本发明抑制腐蚀的性能采用监测浸泡于稳定后热丙烯酸中的不锈钢平板重量损失的方法进行评价。

10 将稳定后的丙烯酸装入通过夹套加热的玻璃反应器内，并使其保持120℃72小时。以120毫升/小时流率连续地注入丙烯酸，使反应器内丙烯酸平均停留时间达到5小时。

实施例	稳定作用	不锈钢 元件性质	平均损失/元件
8	500 ppm CB + 500 ppm HQ + 8 ppm Na ₅ DTPA	平板	9.4 mg
8A	500 ppm CB + 500 ppm HQ	平板	29.2 mg
9	500 ppm PTZ + 500 ppm HQ + 8 ppm Na ₅ DTPA	盘管	0.9 mg
9A	500 ppm PTZ + 500 ppm HQ	盘管	34.8 mg
10	500 ppm 4-OH TEMPO + 500 ppm HQME + 8 ppm Na ₅ DTPA	平板	1.0 mg
10A	1000 ppm 4-OH TEMPO + 500 ppm HQME + 8 ppm Na ₅ DTPA	平板	12.0 mg

5 同一反应器内装有 3 16L 不锈钢元件，或 4 片约 40 cm² 的矩形平板，或 2 只约 800cm² 的盘管。

预先使这些元件钝化。为此，首先用丙酮使这些元件完全脱去油脂，然后在 60℃ 下用氟硝 (fluoronitric) 混合物对其氧化 20 分钟。

在反应器中维持含氧 900ppm 摩尔的氮气流鼓泡。

所有这些实施例及所得结果一起汇总于上表中。

10 因此，这些实施例表明，添加金属螯合剂至丙烯酸稳定剂中使对不锈钢 316L 的腐蚀大大减弱成为可能。