

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 67/38

C07C 69/54



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98804857.4

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1130332C

[22] 申请日 1998.4.2 [21] 申请号 98804857.4

[30] 优先权

[32] 1997.4.4 [33] EP [31] 97302326.0

[86] 国际申请 PCT/EP98/02030 1998.4.2

[87] 国际公布 WO98/45243 英 1998.10.15

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.5

[71] 专利权人 卢西特国际英国有限公司

地址 英国汉普郡

[72] 发明人 T·J·L·W·希蒙斯

P·B·德布兰克

[56] 参考文献

EP533291A 1993.03.24 C07C69/54

EP539628A 1993.05.05 C07C69/54

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

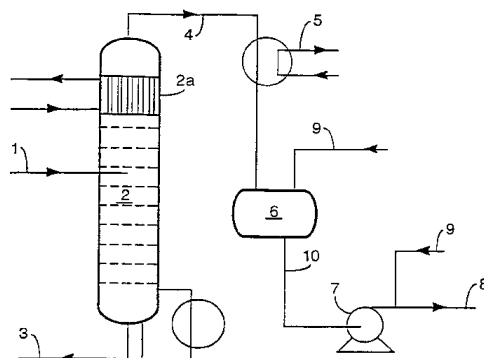
代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 甲基丙烯酸酯的制备方法

[57] 摘要

一种制备甲基丙烯酸酯的方法，其中(a)在蒸馏塔内将丙炔从含溶解丙炔的溶剂料流中汽提出来，提供的气态丙炔料流随后冷凝，和(b)经冷凝的丙炔与一氧化碳和醇在羰基化催化剂存在下接触，该方法的特征在于进行丙炔汽提操作的蒸馏塔内装配一个内冷器，提供部分冷凝用于回流料流来源。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备甲基丙烯酸酯的方法，其中 (a) 在蒸馏塔内将丙炔从含溶解丙炔的溶剂料流中汽提出来，提供的气态丙炔料流随后冷凝，和 (b) 经冷凝的丙炔与一氧化碳和醇在羰基化催化剂存在下接触，该方法的特征在于进行丙炔汽提操作的蒸馏塔内装配一个内冷器，提供部分冷凝用于回流料流来源。
2. 按权利要求 1 的方法，其中气态丙炔随后在全塔顶冷凝器中冷凝，并收集在收集罐内，与醇混合。
3. 按权利要求 1 的方法，其中气态丙炔随后通过与冷却到温度至少在丙炔露点以下 10℃ 的醇或醇和丙炔混合物接触在全塔顶冷凝器中冷凝。
4. 按权利要求 1 的方法，其中丙炔在蒸馏塔中从溶剂中汽提出来，操作表压力在 0.01 到 5.0 巴范围，塔底温度在 120 到 230℃ 范围，塔顶温度在 -25 到 +35℃ 范围。
5. 按权利要求 1 的方法，其中丙炔在蒸馏塔中从溶剂中汽提出来，操作表压力在 0.1 到 3.0 巴范围，塔底温度在 130 到 210℃ 范围，塔顶温度在 -15 到 +25℃ 范围。
6. 按权利要求 1 的方法，其中丙炔在 6 到 20 个理论塔板的蒸馏塔中从溶剂中汽提出来。
7. 按权利要求 1 的方法，其中内冷器将蒸气料流的三分之二冷凝下来。
8. 按权利要求 6 的方法，其中内冷器以 1 到 20m³/小时的回流速度操作，且以 90 到 2000kw 的功率撤热。

甲基丙烯酸酯的制备方法

本发明涉及甲基丙烯酸酯的制备方法。更具体地说，本发明涉及以安全方式制备甲基丙烯酸甲酯(MMA)的方法。

甲基丙烯酸酯可通过将由 C_3 -烃进料异构化得到的丙炔进料与一氧化碳和醇在羰基化催化剂存在下进行接触的方法来生产。由于丙二烯会使羰基化催化剂中毒，因而要选择性地将其除去，一般是通过萃取蒸馏法除去。

例如，EP-A-0,392,601 披露了一种制备甲基丙烯酸烷基酯的方法，包括 (a) 从包括丙炔和丙二烯混合物的 C_3 -进料中选择性除去丙二烯，提供丙炔与丙二烯比例至少为 6 的丙炔进料；和 (b) 将丙炔进料与一氧化碳和醇在羰基化催化剂存在下接触。一般是通过将丙二烯萃取蒸馏中所用的含溶解丙二烯的溶剂料流进行汽提的方法来生产丙炔。冷凝和收集后，丙炔贮存到缓冲区内，再从缓冲区取出送入反应。这种方法在 1993 年 1 月的 SRI REP Report 11D (“甲基丙烯酸和酯”) 一文中有所描述，在图 9.1 还提供了工艺流程图。由于存在纯液体丙炔，故该方法要求严格的安全防护措施。

EP-A-0,533,291 中，某种程度上解决了要处理纯液体丙炔的问题。该发明涉及将丙炔缓冲区换成了丙炔与要和它反应的醇混合储存的储存设备。这样就减轻了对安全要求程度并改进了甲基丙烯酸酯生产与炼油厂操作的兼容性。但是，丙炔汽提的蒸馏塔也要求有缓冲区：与(全)塔顶冷凝器一起使用的回流与产物收集罐。收集在罐内的大部分冷凝丙炔泵送回塔用于回流，该冷凝液只有少部分作为产物料流收集(一般以 2:1 的回流比进行塔操作)。若将该罐换成冷凝丙炔与醇混合储存的设备，则会导致蒸馏塔内引入醇。这样的回流污染是不希望的。罐的尺寸一般是在 1 到 2 m^3 ，在塔顶流速，即冷凝蒸气的流速约为 $10m^3$ /小时的塔操作条件下，能提供 5 分钟的控制体积。换句话说，出事故时，仍有大部分量

的液体丙炔需要排出。

本发明的目的在于减少存在纯丙炔的情况。因此，本发明涉及一种制备甲基丙烯酸酯的方法，其中（a）在蒸馏塔内将丙炔从含溶解丙炔的溶剂料流中汽提出来，提供的气态丙炔料流随后冷凝，和（b）经冷凝的丙炔与一氧化碳和醇在羧基化催化剂存在下接触，该方法的特征在于进行丙炔汽提操作的蒸馏塔内装配一个内冷器，提供部分冷凝用于回流料流来源。

蒸馏过程中部分冷凝是已知技术。例如 1941 年第二版《化学工程师手册》1456 页提及四种提供回流料流的常用方法：（1）塔顶蒸气部分冷凝，此部分冷凝液回到顶部塔盘作为回流；（2）塔顶蒸气全冷凝，全冷凝液的一部分回到顶部塔盘；（3）1 和 2 组合；和（4）从塔中取出向下流动的热液体，冷却并将冷却后的液体送回塔中。但是，应该注意到鉴于冷凝器表面的费用要高于其它提供回流来源的方式，此类装置作为分馏器不够经济，且缺乏灵活性和可控性，这些都肯定会造成与按该参考资料使用部分冷凝目的相背离的倾向。类似地，RJ Hengstebeck 所著的“蒸馏，原理和设计程序”（1966）一书 293 页也提及在塔内部放置一个冷凝器，即一个能撤出能量产生冷凝的表面的应用。

但是，本发明方法将较容易克服上述先有工艺的缺点，且所产生的优点使其具有很高价值。

内冷器将很方便地使蒸气料流的三分之二冷凝用于提供回流。因而塔顶冷凝器罐的尺寸可减少到原来的三分之一。此外，由于所有高沸点杂质（如溶剂）都已被内冷器冷凝，故现在聚集在罐内的冷凝丙炔将是高纯丙炔。适宜的蒸馏塔的实例可参见《乌尔曼工业化学大全》（“Dampfbeheizter Rieselaustreiber”）第 4 版第 3 栏 206 页。

由于现在由内冷器提供回流，冷凝的丙炔无须回到塔内，因此可与将和它反应的醇合并。在优选的实施方案中，现场存在的丙炔量将很少。冷凝的丙炔优选与醇以 2:1 到 1:2 的摩尔比，更优选约 1:1（化学计量）的摩尔比混合。

通过将气态丙炔与醇在全塔顶冷凝器内混合可进一步减少液体（冷

凝)丙炔的量。使用冰冷醇或冰冷的丙炔/醇混合物有助于将大部分气态丙炔冷凝。因此,这种方法代表了本发明最优的实施方案。简单地说,使气态丙炔与温度至少在丙炔露点温度以下 10℃,例如-35℃以下,优选-40℃以下的冰冷醇或丙炔/醇混合物接触。

本方法的 C₃-炔进料可来自任何石油加工操作过程,如炼厂操作过程。具体涉及的炼厂操作过程包括乙烷裂化装置、催化裂化装置和 LPG-脱氢过程。例如,丙烷/丙烯裂解装置的塔底流出物就非常合适。除去重质炔(C₄等)的方法是已知的,参见 EP-A-0,539,628 的描述。该文献还描述了丙炔异构化(如 EP-A-0,392,601 所述)的典型方法。例如,通过用溶剂选择性洗涤 C₃-炔进料可增加丙炔和丙二烯的浓度。洗涤操作适合在升高的压力(2-20 巴(表),优选 6-12 巴(表)),以逆流方式在塔内进行。基本由丙烷和丙烯组成(和少于 0.2%的丙炔和丙二烯)的料流一般作为塔顶馏分移出,进一步使用或加工。能吸收丙炔还有(在升高的压力下)丙二烯的适宜溶剂包括极性有机溶剂,如酰胺类,例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮,腈类如乙腈,砜类如环丁砜,或它们的混合物。

丙二烯例如通过萃取蒸馏的方法选择性移出。萃取蒸馏是非常熟悉的方法,其中要将丙炔和丙二烯溶解于极性有机溶剂中,或者本身就是以溶液形式得到,丙二烯作为气体移出(例如通过汽提方法),留下丙炔仍溶解于溶剂中。适宜的溶剂同上文所提及的溶剂。

接着,丙二烯可经异构化处理,部分转化为丙炔,并再循环。丙二烯异构化为丙炔的反应也是本领域所熟知的,可在异构化催化剂,例如包括沉积于氧化铝的碱金属或碱金属氧化物催化剂,或是《Kirk-Othmer 化工大全》第 2 版增补卷(1971)547 到 556 页和 US-A-3671605 描述的另一种异构化催化剂存在下,于从-30 到 100℃的温度范围,优选 0 到 40℃,和从 0.1 到 100 巴(表)的压力范围,优选 1 到 20 巴(表)的条件下,很方便地以液相或气相操作。

丙二烯选择性移出后,可通过汽提或闪蒸方法从留下的溶液中分离出基本纯粹的丙炔。得到的丙炔料流的摩尔浓度在 80%以上,优选 90%以上,

且最优选 99%以上。丙炔料流中的丙炔与丙二烯摩尔比最好在 100 以上，优选 1000 以上，且最优选 5000 以上。

丙炔适合在蒸馏塔中从溶剂中汽提出来，操作压力在 0.01 到 5.0 巴（表）范围，塔底温度在 120 到 230℃ 范围，塔顶温度在 -25 到 +35℃ 范围。优选压力在 0.1 到 3.0 巴（表）范围，塔底温度在 130 到 210℃ 范围，塔顶温度在 -15 到 +25℃ 范围内进行塔操作。适合采用 6 到 20 个理论塔板的塔。所放置的内冷器将蒸气料流的 0.5 到 0.9 倍范围，优选约蒸气料流的三分之二冷凝下来。在 1 到 20m³/小时的适当回流速度操作下，撤热功率为 90 到 2000 kw，例如 96 到 1920 kw。按本发明的方法所用羰基化催化剂可以是任何对丙炔羰基化有活性的催化剂。优选第 VIII 族金属催化剂，更优选铂催化剂，钯催化剂也很适合。

EP-A-0, 186, 228、EP-A-0, 271, 144 和 EP-A-0, 386, 833 披露了一些优选的催化剂，包括由钯化合物、配体（例如单齿或双齿膦配体）和弱或非配位酸的阴离子组成的催化剂。

这类催化剂的具体实例包括将（a）乙酸钯；（b）三苯基膦、二苯基-2-吡啶基膦或二苯基（6-甲基-2-吡啶基）膦；和（c）对甲苯磺酸、甲磺酸或三氟乙酸组合。

本方法羰基化步骤的反应中所用醇可以是任何羟基取代的烃，其它取代基可有可无。优选醇为 20 个碳原子以内，优选 1 到 4 个碳原子的链烷醇。醇的实例是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇和叔丁醇。最优选的醇是甲醇，从而得到产物是甲基丙烯酸甲酯。

本方法羰基化步骤的反应中所用一氧化碳可以从任何来源获得，优选以基本纯粹的形式使用。可存在少量惰性气体或氢气，但若其浓度过高，则需要增加排出料流量，并需要提纯最终的产品，因此而减少了本方法的收率。

丙炔、醇和一氧化碳间的反应优选在从 20 到 200℃ 范围，更优选 20 到 80℃ 的温度，和从 5 到 70 巴（表）的压力范围下实施。虽然可另外使用溶剂，但为便于提纯，优选不用溶剂，因为醇原料和甲基丙烯酸酯产物就构成了适合羰基化反应的介质。

反应物优选基本按化学计量送入过程，即除任何循环料流外，基本以等摩尔量送入。催化剂体系适合以相应于其活性的浓度使用，例如，每小时每克钨生产 25 kg 或以上的甲基丙烯酸甲酯。

羰基化装置的设计和操作及进一步的设备安装都是从事本领域工作的技术人员份内之事，无须进一步解释。

通过附图将进一步例示说明本发明。图 1 示出本发明方法的流程图，其中丙炔在装有内冷器的蒸馏塔中汽提，还示出某些代表优选实施方案的任选改进部分。图 2 示出所说明的本发明最优选实施方案的流程图。

图 1 中，包括 92.9% (重) DMF 和 7.1% (重) 丙炔的典型溶剂料流 1 在蒸馏塔 2 中汽提，蒸馏塔的操作条件为进料速度 $42\text{m}^3/\text{小时}$ ，回流速度 $5.4\text{m}^3/\text{小时}$ ，压力约 1.2 巴 (表)，温度 -6.5 和 180°C 。蒸馏塔装有内冷器 2a，使塔顶蒸气料流的约三分之二冷凝下来 (516 kw)。该塔塔底包括 DMF，通过管线 3 移出再用。塔顶蒸气料流通过管线 4 进入全冷凝器 5，丙炔冷凝下来并收集到产品收集罐 6 中。丙炔通过泵 7 和管线 8 送入储存设备或反应器 (未示出)。如图 1 所示，罐 6 或管线 8 可任选装有加醇管线 9。

图 2 中，示出一个类似图 1 的流程图，但不同处是塔顶蒸气料流与含有丙炔冷凝液 (再循环) 和醇混合物的管线 13 合并。该料流通过管线 10 从罐 6 抽出，与管线 11 中的醇合并，在热交换器 12 中冷却到 -35°C 。

图 1

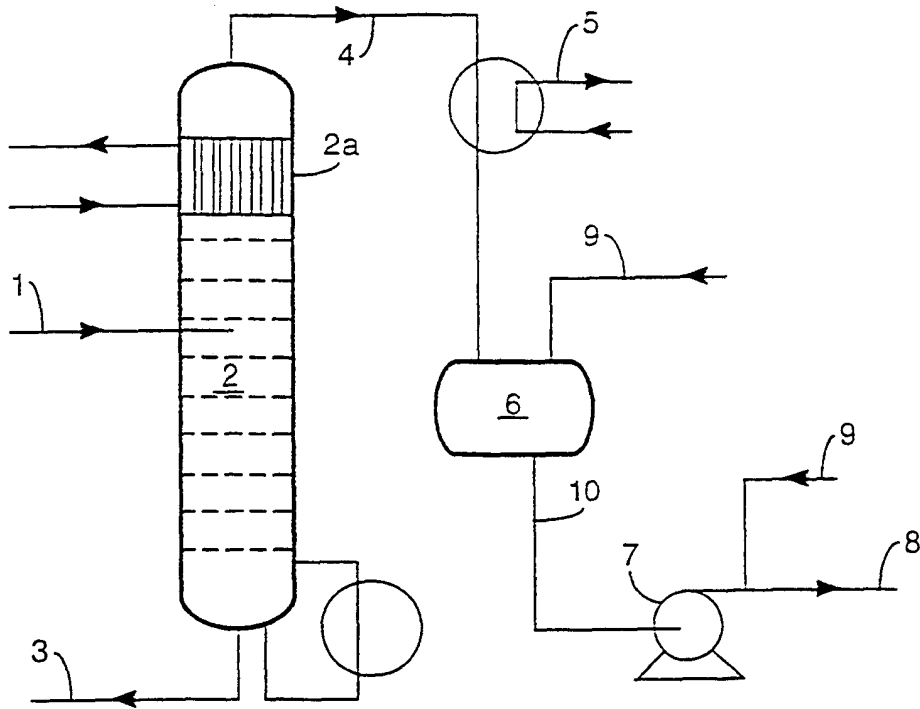


图 2

