



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103254062 A

(43) 申请公布日 2013.08.21

(21) 申请号 201310176156.0

C07C 51/38 (2006.01)

(22) 申请日 2008.07.29

(30) 优先权数据

60/969,215 2007.08.31 US

(62) 分案原申请数据

200880105564.4 2008.07.29

(71) 申请人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 O·S·弗鲁奇 C·T·里夫斯

W·C·布鲁克斯 E·J·杨

R·L·朗蒂

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 郭辉

(51) Int. Cl.

C07C 57/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

在丙烯酸和丙烯酸酯工艺中抑制聚合和结垢的方法

(57) 摘要

一种在丙烯酸和丙烯酸酯工艺中抑制聚合和结垢的方法。一种抑制单烯键式不饱和的羧酸、酯、或者中和或部分中和的盐在水溶液中和在氧存在下发生聚合反应的方法,该方法包括将水溶液与抑制剂混合的步骤,该抑制剂包含:(i)至少50ppm的N-羟氧基化合物,如4-羟基-PEMPO,和(ii)锰离子,以单烯键式不饱和的羧酸、酐、酯、或盐为基准,N-羟氧基化合物和锰离子以N-羟氧基化合物与锰离子的重量比值为50:1至小于100:1存在。

1. 一种将马来酸脱羧为丙烯酸的方法,该方法包括使包含马来酸的溶液与至少 500ppm 的 N- 烃氧基化合物在至少 120℃ 接触的步骤。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于, N- 烃氧基化合物是 4- 羟基 -TEMPO。
3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,马来酸溶液与组合有 Mn(II) 和 Cu(II) 中至少一种的 4- 羟基 -TEMPO 接触。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,接触包含马来酸的溶液的步骤在后处理塔底部和 / 或再沸器中进行。
5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,接触包含马来酸的溶液的步骤在二聚物裂解器中进行。
6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,接触包含马来酸的溶液的步骤在装有二聚物裂解器的后处理塔的再沸器中进行。
7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述 N- 烃氧基化合物包括 N- 烃氧基化合物的反应产物。

在丙烯酸和丙烯酸酯工艺中抑制聚合和结垢的方法

[0001] 本申请是国际申请号为 PCT/US2008/071474, 国际申请日为 2008 年 7 月 29 日的 PCT 国际申请进入中国国家阶段后的申请, 申请号为 200880105564.4, 发明名称为“在丙烯酸和丙烯酸酯工艺中抑制聚合和结垢的方法”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的参考

[0003] 本申请要求于 2007 年 8 月 31 日提交的 USSN60/969,215 权益, 该 USSN60/969,215 全文参考结合于本文。

技术领域

[0004] 本发明涉及丙烯酸和丙烯酸酯工艺。在一个方面, 本发明涉及抑制不希望有的丙烯酸和丙烯酸酯聚合以及在工艺设备中产生的结垢, 而在另一个方面, 本发明涉及抑制剂在丙烯酸和丙烯酸酯工艺中的应用, 所述抑制剂包含 N- 羟氧基 (oxyl) 化合物和锰离子。在另一个方面, 本发明涉及包含 N- 羟氧基化合物与锰离子比值高的抑制剂。

背景技术

[0005] 在由丙烯和空气气相制备丙烯酸中, 气态产物流在进行纯化之前用冷的工艺液体进行骤冷。该骤冷过程产生含至少 25 重量% (wt%) 液体丙烯酸, 最多 75 重量% 水, 和少量各种液体副产物的液体物流。大部分的冷工艺液体通常包含从骤冷塔底部获取的含水丙烯酸, 并被泵送至该骤冷塔顶部。因为与气态丙烯酸相比, 液体丙烯酸明显更易于发生不希望有的乙烯基聚合, 因此, 通常在该泵环路的物流中加入阻聚剂。

[0006] 一类常用的抑制剂包括单独的氢醌或与金属离子如锰或铜的离子组合的氢醌。虽然这些抑制剂是有效的, 但是, 如果将反应水循环至反应器, 它们还导致在工艺设备中结垢, 通常是纯化设备例如蒸汽发生器中结垢。例如, 氢醌与甲醛 (丙烯酸工艺的副产物) 反应, 形成线型酚醛清漆型聚合物, 该聚合物会附着在设备侧壁和阀上。然后, 该聚合结垢物影响设备侧壁上的热交换以及阀的操作。而聚合结垢物又可能需要经常清除并使设备停工。

[0007] 这种线型酚醛清漆型聚合物结垢可以通过用另一种不与甲醛反应的水溶性抑制剂替代氢醌得到消除。例如, 美国专利第 5,504,243 号描述一种使用抑制剂来抑制 (甲基) 丙烯酸及其酯聚合的方法, 所述抑制剂包含 N- 羟氧基化合物, 如 4- 羟基 TEMPO (4-HT), 与锰盐、铜盐、2,2,6,6- 四甲基哌啶和亚硝基化合物中的两种或更多种组合。该专利的欧洲同族专利 EP0685447 描述类似的抑制剂, 但是这是一种包含与锰盐、铜盐、2,2,6,6- 四甲基哌啶和亚硝基化合物中的两种或更多种组合的 N- 羟氧基化合物。但是, 在该同族专利中, 4-HT 与锰盐的组合, 当 4-HT 与锰的重量比值为 1.33:1 至 1:1 时, 在 100℃ 仅提供 4 小时的抑制作用。而且, 只使用极少量的抑制剂 (各组分约为 10ppm), 在工业蒸馏塔中, 为使抑制剂良好分布在塔板上, 抑制剂总量通常要求为至少 100ppm。此外, 相对大量的锰离子 (金属) 成为来自焚烧炉的灰分的不希望的来源, 在焚烧炉 (对抑制剂的最终储器) 中处理工艺废弃物流。此外, 该参考文献没有任何有关氧是抑制剂混合剂中的主要组分的揭示内容。

发明内容

[0008] 在一个实施方式中,本发明提供抑制单烯键式不饱和的羧酸、酯、或者中和或部分中和的盐,优选(甲基)丙烯酸或其酯在水溶液中在氧存在(通常以空气送入)下的聚合的方法,该方法包括将该水溶液与抑制剂混合的步骤,所述抑制剂包含:(i)至少50ppm的N-羟氧基化合物,和(ii)锰离子,以单烯键式不饱和的羧酸、酐、酯或盐为基准,所述N-羟氧基化合物和锰离子以N-羟氧基化合物与锰离子的重量比值为50:1至小于100:1而存在。送入该塔的空气量应使氧气至少占塔内气体的0.1摩尔%(mol%)。

[0009] 在另一个实施方式中,本发明提供一种用于使单烯键式不饱和的羧酸、酯、或者中和或部分中和的盐在氧存在下稳定以防止聚合的抑制剂,该抑制剂包含N-羟氧基化合物和锰离子,它们的重量比值为50:1至小于100:1。

[0010] 在另一个实施方式中,本发明提供在氧存在下使单烯键式不饱和的羧酸、酯、或者中和或部分中和的盐稳定的水溶液,该水溶液包含:(i)单烯键式不饱和的羧酸、酐、酯、或者中和或部分中和的盐,(ii)水,和(iii)抑制剂,该抑制剂包含N-羟氧基化合物和锰离子,它们的重量比值为50:1至小于100:1。

[0011] 在又一个实施方式中,马来酸分子是由丙烯氧化制备丙烯酸的副产物,在升高温度和在被4-羟基-TEMPO催化下发生分解(或脱羧基化)为一个分子丙烯酸。这种马来酸分解通常可以在丙烯酸设备系列的再沸器或二聚物裂解器中在通常至少120℃发生。

具体实施方式

[0012] 本揭示内容中的数字范围包括以一个单位的增量从下限至上限并包括下限和上限的所有值,只要在任意下位值和任意上位值之间有至少两个单位的间隔。作为例子,如果组成,物理性质或其他性质例如分子量、粘度、熔体指数等为100-1,000,则本发明人的意图是清楚列举所有各个值,例如100,101,102等,以及子范围,例如100-144,155-170,197-200等。对包含小于1的值或者包含大于1的分数值的范围(例如,1.1,1.5,等),适当时可以认为一个单位是0.0001,0.001,0.01或0.1。对包含小于10的一位数字的范围(如1-5),通常将一个单位考虑为0.1。这些仅只是具体列出的例子,并认为在本说明书中清楚指出在列举的最小值和最大值之间的数字的所有可能的组合。

[0013] 其中,在本说明书中提供各种数字范围,N-羟氧基化合物与锰离子的比值,溶液中(甲基)丙烯酸或酯的量,各种工艺参数如温度、压力等。

[0014] “聚合物”表示通过聚合无论是相同还是不同类型的单体制备的聚合化合物。因此,一般术语聚合物包括术语均聚物,通常用于表示由仅一种单体制备的聚合物,和如下面定义的术语共聚物和互聚物。

[0015] “共聚物”、“互聚物”等术语表示通过将至少两种不同单体聚合制备的聚合物。这些一般术语包括对共聚物,即由两种不同单体制备的聚合物的传统定义,和对共聚物,即由两种以上不同单体制备的聚合物的扩展定义,例如三元共聚物和四元共聚物等。

[0016] 一般术语例如“丙烯酸”或“丙烯酸酯”的前缀“(甲基)”将该基本术语或词根术语扩展到包括丙烯酸和甲基丙烯酸,以及丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯物质。因此,术语“(甲基)丙烯酸”包括丙烯酸和甲基丙烯酸,术语“(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯和甲基丙

烯酸酯物质。

[0017] “聚合反应”和类似术语表示大量较简单分子结合形成链状大分子即聚合物的化学反应。结合的单元称作单体。

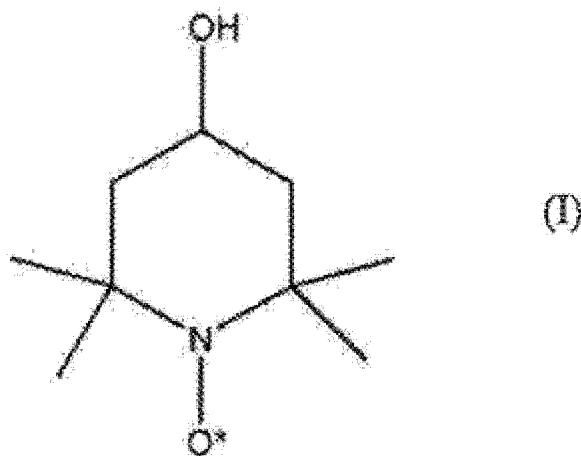
[0018] “抑制剂”，“阻聚剂”，“稳定剂”，“聚合稳定剂”和类似的术语表示一种能阻止或延迟乙烯基单体在其否则会聚合的条件下发生聚合反应的物质。一个丙烯酸或丙烯酸酯分子与另一个分子丙烯酸或丙烯酸酯的迈克尔加成反应并不是丙烯酸或丙烯酸酯分子的聚合反应。

[0019] “溶液”和类似术语表示一种或多种物质（溶质）在一种或多种其他物质（溶剂）中分子或离子水平的均匀分散的混合物。在有关丙烯酸或丙烯酸酯水溶液的内容中，丙烯酸是溶质，水是溶剂，以溶液的重量为基准，水的存在量可高达并超过 75 重量%。如本揭示内容中所用，溶液还包含水性组合物，其中，以溶液的重量为基准，水的存在量仅是痕量，即小于 0.01 重量%。

[0020] 虽然在（甲基）丙烯酸及其酯的内容中描述了本发明，但是本发明可应用于其他单烯键式不饱和羧酸及其酐、酯、中和和部分中和的盐。能够通过本发明而稳定以防止聚合反应的（ α ， β ）-单烯键式不饱和羧酸及其酯的例子包括：丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、乙基丙烯酸（ethacrylic acid）、 α -氯代丙烯酸、 α -氰基丙烯酸、 β -甲基丙烯酸（巴豆酸）、 α -苯基丙烯酸、 β -丙烯酰氧基丙酸、当归酸（angelic acid）、肉桂酸、对氯肉桂酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、富马酸、马来酸酐、衣康酸酐、马来酸、富马酸和衣康酸的半酯或半酰胺、巴豆酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺与它们的含 1-18 个碳原子烷基的 N-烷基和 N,N-二烷基衍生物、含 1-18 个碳原子烷基的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯（如，丙烯酸和甲基丙烯酸的甲酯、乙酯、丙酯），等等。

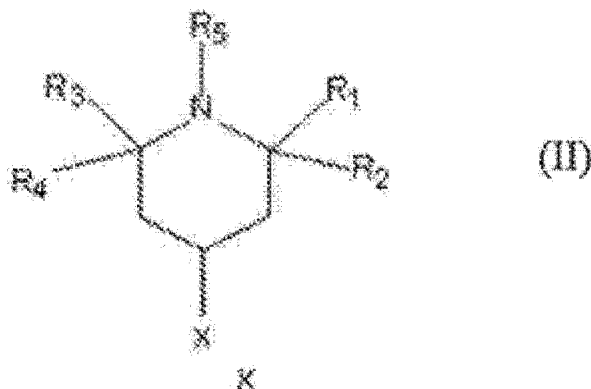
[0021] 在本发明实施中使用的自由基阻聚剂类是基于 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基，也称作硝酰基 2，或者 NR1，或者 4-氧代哌啶醇（4-oxypiperidol），或 tanol，或 tempol，或 tmpn，或大概最常用的 4-羟基-TEMPO，或 h-TEMPO，或者更简化为 4-HT。这些 TEMPO 化合物也称作 N-羟基，或更简单地称为羟基化合物或者稳定剂，或者 HART（受阻胺自由基捕获剂），或者 HALS（受阻胺光稳定剂）。TEMPO 族成员可以由该环 4 位上的各基团区分。该族公知的成员是 4-羟基 TEMPO（4-HT），一种优选用于本发明的 N-羟基化合物，其中的羟基位于该环的 4 位（参见通式（I））：

[0022]



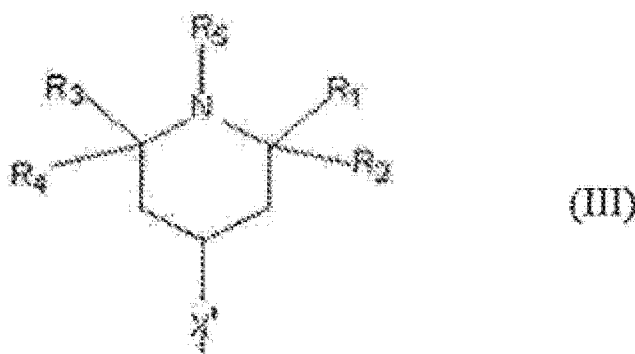
[0023] TEMPO 化合物是通式 (II) 的化合物, 由该化合物可以制备衍生物, 特别是醚、酯和氨基甲酸酯衍生物:

[0024]



[0025] 可以在本发明实施中用作阻聚剂组分的 TEMPO 化合物的醚、酯和氨基甲酸酯衍生物具有化学结构通式 (III):

[0026]



[0027] 其中,

[0028] 通式 II 中的 X 是能与另一种化合物, 如醇、羧酸、硫酸烷基酯、异氰酸酯等反应形成通式 III 的醚、酯和氨基甲酸酯基 (或相应的硫、磷或胺衍生物) 的任何基团, 优选 X 是羟基、胺、硫醇、膦基 ($\text{H}_2\text{P}-$)、氧膦基 ($\text{H}_2\text{P}(\text{O})-$) 或甲硅烷基 ($\text{H}_3\text{Si}-$), 更优选 X 是羟基;

[0029] 通式 III 的 X' 至少是二价原子, 优选氧原子、硫原子、氮原子、磷原子或硅原子, 更优选氧原子或硫原子, 最优选氧原子;

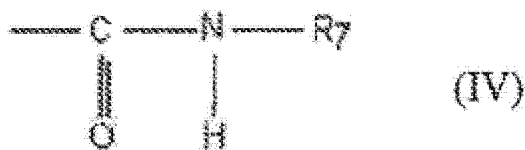
[0030] 对于通式 II 和 III,

[0031] R_1-R_4 各自独立地是 C_{1-12} 烷基, 或者 R_1-R_4 基团中的任一个可以与其余 R_1-R_4 基团中的一个或多个连接, 形成一个或多个烃环, 烃环优选有至少 5 个碳原子;

[0032] R_5 是烷氧基 ($\text{O}\cdot$) 自由基;

[0033] R_6 是氢或 C_{1-12} 烷基或者羧基, 或者下面通式的氨基甲酸酯基:

[0034]



[0035] 前提是, 如果 R_1-R_4 基团是甲基, 则 R_6 不是氢; 和

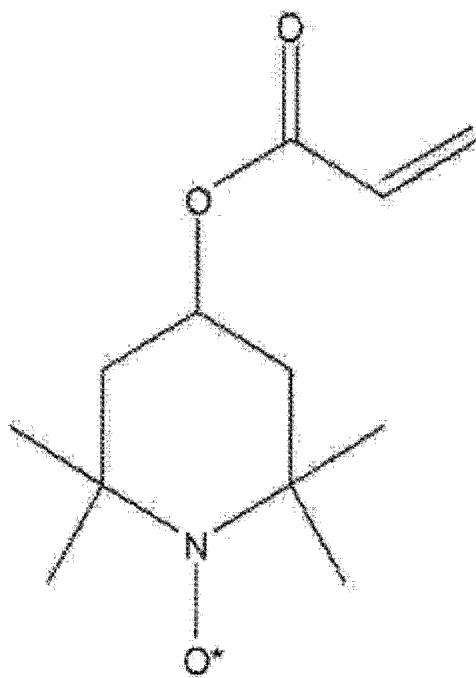
[0036] R_7 是 C_{2-30} 烃基。

[0037] 如本文中所示,“醚、酯和氨基甲酸酯衍生物”是通式 III 的化合物,其中, X' 是二价氧基。 R_1-R_7 的烃基包括但不限于:烷基、芳基、芳烷基、环烷基、烯基等,优选, R_1-R_4 各自独立地是 C_{1-4} 烷基,更优选 R_1-R_4 各自独立地是甲基。优选 R_6 是 C_{1-12} 烷基或 C_{1-12} 烷基羧基或芳基羧基,或者氨基甲酸酯基,更优选是 C_{1-8} 烷基,或苯甲酸基,或者氨基甲酸酯基。优选, R_7 是 C_{5-30} 烷基,更优选 C_{5-20} 烷基。4-羟基-TEMPO 的代表性醚和氨基甲酸酯衍生物包括甲基醚 TEMPO、丁基醚 TEMPO、己基醚 TEMPO、烯丙基醚 TEMPO 和硬脂基氨基甲酸酯 TRMPO。

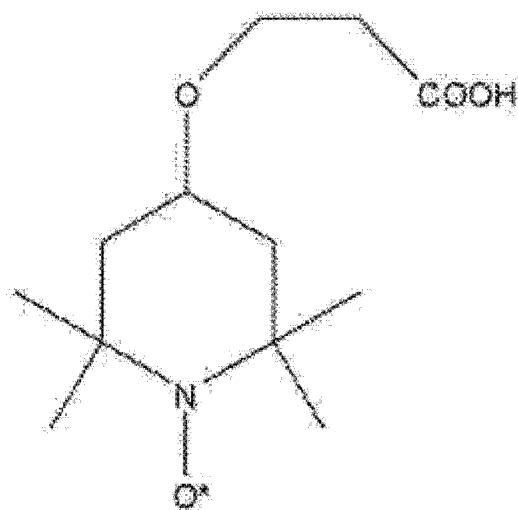
[0038] 如在本发明中实施的,可将 4-HT 和 Mn(II) 加入含丙烯酸的物流中。在蒸馏系统条件下,4-HT 与丙烯酸反应形成 4-HT 丙烯酸酯(下面式 V,即,由 4-HT 的醇官能团与丙烯酸的羧酸官能团反应形成的酯),或者迈克尔加成物 β -(4-氧代 TEMPO) 丙酸(下面式 VI,即,当 4-HT 的醇官能团通过丙烯酸的双键加成时形成的迈克尔加成物)。这些是形成的两种主要的产物,在所有情况下,衍生物仍有活性硝酰自由基(radical)存在。这表明它们仍是有效的抑制剂。

[0039] 此外,4-HT 可与乙酸反应和与丙烯酸二聚物反应至较低程度(因为这些物质在混合物中的浓度较低),与乙酸形成 4-HT 乙酸酯(下面 VII),与丙烯酸二聚物反应形成相应的酯(下面 VIII)和迈克尔加成物(下面 IX)。因此,对所有实施来说,在丙烯酸蒸馏中真正的抑制剂体系是这些 4-HT 衍生物与 Mn(II) 离子的结合。虽然蒸馏物流的气相色谱(GC)和高压液相色谱(HPLC)的分析并没有显示存在 4-HT,但是发现这些衍生物和其他可能的衍生物。这表明抑制剂混合剂(即,活性硝酰基衍生物与锰离子的结合)可以通过在该过程直接添加 4-HT 和锰离子原位形成,或者可以通过与丙烯酸的外部反应预先形成然后与锰离子一起加入该过程。

[0040]

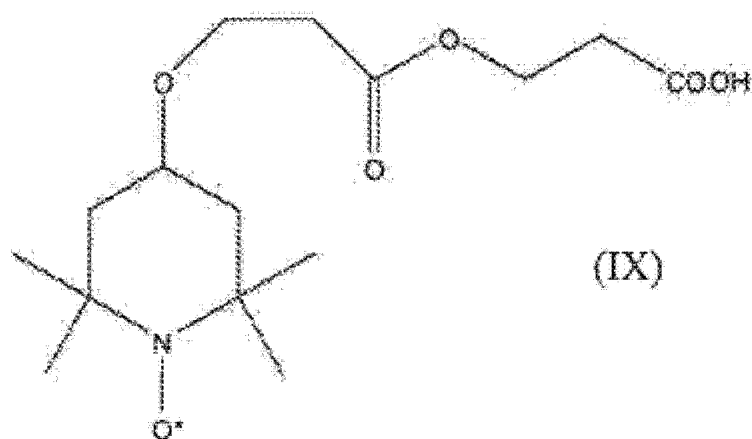
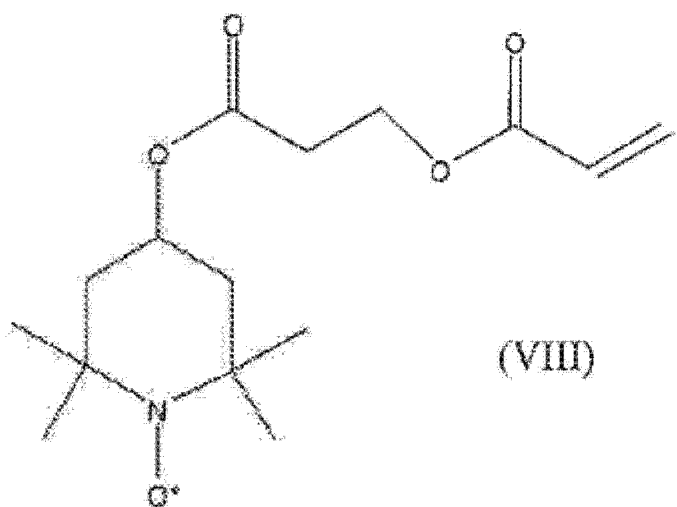
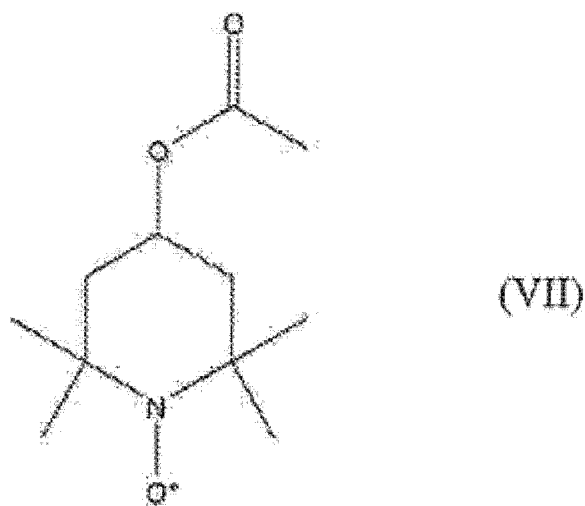


(V)



(VI)

[0041]



[0042] 在本发明实施中使用的锰离子优选是 +2 价, 通常源自锰盐, 例如, 二烷基二硫代氨基甲酸锰 (其中烷基选自甲基、乙基、丙基和丁基, 所述烷基彼此可以相同或不同)、二苯基二硫代氨基甲酸锰、甲酸锰、乙酸锰、辛酸锰、环烷酸锰、乙二胺四乙酸锰等。可以使用它们中的一种或多种。

[0043] 以 (甲基) 丙烯酸或酯和水的水溶液为基准, N- 烃氧基化合物与锰离子的重量比值为 50:1 至小于 100:1, 优选至小于 75:1, 更优选至小于 60:1。在这些比值和具有至少 50ppm 4-HT 的最低量下, 向 (甲基) 丙烯酸水溶液提供优异的稳定作用, 即, 在会发生乙烯基聚合反应之前, 大部分 (如 >50%) (甲基) 丙烯酸会通过迈克尔加成发生二聚反应。如果

液体丙烯酸保持在升高温度（如，113℃保持 72 小时），大部分的丙烯酸转变为二聚物，只保留很少量（如 <10%）游离丙烯酸。单独的 N- 羟氧基化合物或锰离子都不能达到这一结果，而使用更多锰离子，如本领域揭示 N- 羟氧基化合物与锰离子比值为 1:1，增加了最终焚烧的废物流中的金属含量。焚烧产生的灰分中金属内含物要求以符合环境的但通常高费用的方式进行处置。

[0044] 抑制剂的组分，即 N- 羟氧基化合物和锰离子前体（如，盐）可以和（甲基）丙烯酸或其酯的水溶液预混合，或者独立加入到该水溶液。抑制剂（N- 羟氧基化合物加锰离子前体）或者可以加到所用的水中制备（甲基）丙烯酸或其酯的水溶液，或者加入到其本身溶液中，加入量至少为 50ppm，优选至少 100ppm，更优选至少 200ppm。在有关（甲基）丙烯酸或其酯的气相制备工艺的内容中，抑制剂通常在该工艺的骤冷步骤加入。如果抑制剂进行预混合，则通常在冷的工艺液体进入使气态（甲基）丙烯酸或其酯骤冷的塔顶之前或之时将抑制剂加入这些液体中。这些工艺液体的温度通常在 15-30℃之间。如果将抑制剂的组分相互独立地加入该工艺，则通常将它们加入骤冷液体，然后该液体加入骤冷塔，并在骤冷塔的不同部分加入另外量的抑制剂组分，以保证组分在整个纯化过程中的协同相互作用。

[0045] 抑制剂溶液可以通过向商业可得的 10% 4- 羟基 -TEMPO 水溶液中加入乙酸锰固体或溶液而方便地制备。在优选的实施方式中，然后将该溶液直接送入吸收器（骤冷）塔的泵送回路，或者通过回流方式送入蒸馏塔，即，将一部分冷凝的塔顶蒸气返回塔顶塔板。抑制剂溶液还可以加入塔的冷凝器，例如，骤冷冷凝器，和 / 或加入简单闪蒸器，即一段的蒸馏装置。

[0046] 在本发明的一个实施方式中，组合使用 N- 羟氧基化合物和锰离子的抑制剂和能溶解于有机介质的抑制剂。N- 羟氧基化合物，特别是 4- 羟基 TEMPO，和锰盐都是高水溶性的，因此，仅部分分配到萃取和 / 或蒸馏塔中的有机相中。而这本身又只能使有机相中包含的（甲基）丙烯酸或酯对乙烯基聚合反应部分稳定。为防止有机相中的乙烯基聚合反应，抑制剂可包含一种或多种能提供这种功能的附加组分，如吩噻嗪。如果存在这种附加组分或组分的掺混物，则其含量通常为 50ppm，优选 100ppm，更优选 200ppm。

[0047] 4- 羟基 -TEMPO 本身作为抑制剂按化学计量消耗，不需要存在氧来起抑制剂的作用。Mn(II) 和氧的存在能够使已捕获自由基的 4- 羟基 -TEMPO 再生，因此使其为催化抑制剂。通过向再沸器或者塔底注入空气的方式向塔提供氧。Mn(II) 起两个作用。一个作用是用作为已捕获自由基的 4- 羟基 -TEMPO 再生的氧化催化剂。另一个作用是当 Mn(II) 氧化为 Mn(III) 时，通过一个电子从形成碳 - 阳离子的碳中心自由基转移用作为抑制剂，因此可防止聚合反应。

[0048] 以适当的水平和比值，与 Mn(II) 结合的 4-HT 可提供丙烯酸在 113℃的优异稳定性。对用于这种协同抑制剂混合物的丙烯酸蒸馏的优选抑制剂比值为 100/1 (4-HT/Mn(II))，更优选 50/1。在蒸馏塔中，各塔板上抑制剂的浓度应至少为 50ppm 4-HT/1ppm Mn(II)，更优选浓度为至少 100ppm 4-HT/2ppm Mn(II)，最优选的浓度是至少 200ppm 4-HT/4ppm Mn(II)。塔板上低水平抑制剂分布可能是一个关注问题，并可能因为工业规模设备中差的分布而导致结垢。抑制剂混合物中较高比值的 Mn(II) 将提供抑制作用，但是导致处置问题。也就是说，在 [4-HT/Mn(II)] 比值为 1/1 且最小 50ppm 4-HT 条件下，用于工艺重质尾部馏分处置的焚烧炉中产生的灰分量将存在环境问题。在 50/1 比值条件下

这就不成为问题。

[0049] 4-HT 在丙烯酸纯化中的一个惊奇的优点是其对在后处理塔底部和 / 或再沸器中催化马来酸的分解,更有效地是在二聚物裂解器中催化马来酸的分解。4-HT 用作马来酸通过脱羧分解产生丙烯酸的催化剂。对该反应二聚物裂解器优选高温(通常高于 150℃),但是该反应可以在低至 120℃ 的温度很好进行。对其它非 TEMPO 的丙烯酸抑制剂如 PTZ 或 HQ 未观察到这种 4-HT 的特性。这表明 4-HT 不仅能防止纯化系统中的结垢,而且能在纯化系统中将反应器副产物转化为产物,因此使产率达到最大。4-HT 在后处理塔再沸器中或者在二聚物裂解器中的典型浓度至少为 500ppm,优选至少 1,000ppm,更优选至少 2,000ppm。因为 4-HT 是高沸点物质(high boiler),其会在后处理塔的再沸器中浓缩,该后处理塔装有二聚物裂解器。在 4-HT 存在下裂解二聚物的典型温度至少为 150℃,优选至少 170℃,更优选至少 200℃。

[0050] 以下实施例进一步说明本发明,除非另外指出,所有份数和百分数都是以重量计。

[0051] 具体实施方式

[0052] 试验步骤

[0053] 标准诱导时间测量:

[0054] 将 10 毫升经过纯化的丙烯酸样品(含已知量的抑制剂)放置在 DOT(输送部分(Department of Transportation))管中,该 DOT 管是 10 毫升玻璃安瓿,具有 6 英寸长,直径 1/4 英寸的玻璃管颈,装有 1/4 英寸 Swagelok™ 尼龙盖。使用所述盖来支承所述管从直径 6 英寸的圆形塑料块中的 12 个 3/8 英寸孔中穿过,该塑料块厚度约为 1 英寸。该塑料块用偏心支承棒连接到上面的搅拌器上。然后将管的球形部分浸在恒温硅油浴中,于 113℃ 保持 72 小时,同时以约 50rpm 旋转(通过上面的搅拌器)。肉眼监测该阶段中管中形成聚合物的迹象(即,混浊、存在固体或粘度增大)。直到出现形成聚合物的第一迹象的时间量定义为诱导时间(或开始反应时间)。每个试验包括 6 个重复试验的 DOT 管,诱导时间是这 6 个重复试验的平均值。

[0055] 费歇尔和波特(Fischer&Porter)压力管试验:

[0056] 在两个费歇尔和波特压力管(80 毫升体积)中加入 50 毫升以下水溶液:

[0057] a) 10% 乙酸 /5% 丙烯酸 /1000ppm HQ/10ppm Mn(II)/ 余量水

[0058] b) 10% 乙酸 /5% 丙烯酸 /500ppm 4-HT/10ppm Mn(II)/ 余量水。

[0059] 压力管用压力头密封,压力头上装有压力计。固定该压力头后,将管浸在 149℃ 的恒温油浴中保持 4 小时(仅覆盖管中的液面),自生压力为 25psig。肉眼监测该阶段中管中聚合物的存在。

[0060] 丙烯酸通过熔体结晶纯化:

[0061] 将 3 升 Aldrich 冰丙烯酸(用 200ppm MeHQ(氢醌单甲基醚)抑制)置于塑料烧杯中,然后在 6℃ 冷藏室中冷冻过夜。第二天,从冷藏室中取出冷冻的丙烯酸,从该物料切割包含其约 1/4 体积的中心部分,并从烧杯中取出。使留在烧杯中的内容物在 20℃ 水浴中温热,融化该冷冻物料。融化后,使该内容物打旋以均匀混合保留的抑制剂,然后再次置于冷藏室中进行二次结晶。重复该步骤达到总的三次结晶,产生约 1 千克纯化的丙烯酸,该丙烯酸中包含约 50ppm MeHQ 抑制剂。将该物料用于部分的诱导时间研究。

[0062] 丙烯酸通过旋转蒸发器纯化:

[0063] 在 1 升圆底烧瓶中加入约 400 毫升 Aldrich 冰丙烯酸（用 200 ppm MeHQ 抑制）。该烧瓶与旋转蒸发器连接，该蒸发器装有 50°C 水浴并抽真空（约 20 mm Hg 绝对压力）。在冰-水冷却的接受器中收集 250 毫升馏出的丙烯酸。将其融化然后再进行旋转蒸发，产生的物料含有小于 1 ppm MeHQ，可用于其余的诱导时间研究。

[0064] 使用的化学品：

[0065] 在这些实施例中使用以下物料（均来自 Aldrich Chemical Co.）。

[0066] 丙烯酸 (99%)

[0067] 乙酸铜 (II) (97%)

[0068] 氢醌 (HQ) (99%)

[0069] 乙酸锰 (II)（四水合物）

[0070] 吩噻嗪 (PTZ) (>98%)

[0071] 4-羟基 TEMPO (4-HT)（固体）

[0072] 结果和讨论

[0073] 标准诱导时间试验结果：

[0074] 测试 4-HT 以确定其作为对丙烯酸的阻聚剂的效力。还评价 4-HT 与其他抑制剂的可能的抑制相互作用。由标准实验室诱导时间测试得到的结果列于表 1I 中。所有测试都在 113°C（在溶剂去除塔中预期的再沸器最高壁温）下进行。所有测试也在上部空气空间的条件下进行。

[0075] 表 1

[0076] 抑制剂诱导时间

[0077]

4-HT (ppm)	HQ (ppm)	PTZ (ppm)	MeHQ (ppm)	Mn(II) ^d (ppm)	Cu(II) ^e (ppm)	温度 (°C)	诱导时间 (小时)
50	0	0	0	0	0	113	30-46 ^b
50	0	0	0	1	0	113	>72 ^a
50	0	0	50	0	0	113	30-46 ^b
50	0	0	50	1	0	113	>72 ^a
50	0	0	0	1	1	113	>72 ^a
50	0	0	50	1	1	113	>72 ^a
50	0	0	50	0	1	113	30
50	100	0	50	10	0	113	>72 ^a
50	100	100	50	1	0	113	>72 ^a
100	0	0	50	0	0	113	54

[0078]

0	100	0	50	0	0	113	1.5
0	0	100	50	0	0	113	30-46 ^b
100	0	100	50	0	0	113	51
100	100	0	50	0	0	113	55-70 ^c
100	0	0	50	10	0	113	>72 ^a
100	100	100	50	0	0	113	55-70 ^c
0	100	0	50	10	0	113	>72 ^a
3000	3000	0	50	0	0	113	>72 ^a
0	0	0	0	1	0	113	4.5

[0079] a) 优异稳定的, >90% 丙烯酸发生迈克尔加成反应

[0080] b) 在 30-46 小时之间所有样品聚合过夜

[0081] c) 在 55-70 小时之间所有样品聚合过夜

[0082] d) 溶液中 Mn(II) 离子浓度 (按乙酸锰添加)

[0083] e) 溶液中 Cu(II) 离子浓度 (按乙酸铜添加)

[0084] 诱导时间直接与抑制剂的效力相关 (即, 对好的抑制剂观察到更长的诱导时间)。

表 I 中数据清楚地显示, 以每磅为基准, 4-HT 明显优于 HQ。实际上, 至少比 HQ 好一个数量级。而且, 4-HT 看来好于 PTZ (常用的丙烯酸工艺抑制剂)。惊奇的是, 证实在氧存在下 4-HT 和 Mn(II) 之间存在协同效应。在公开的文献中没有报道这种效应。包括 50ppm 4-HT 和 1ppm Mn(II) 的抑制剂混合剂在氧存在下提供优异的稳定性; 即, 丙烯酸包含足够的抑制剂使在发生乙烯基聚合反应之前大部分丙烯酸发生二聚。也就是说, 该诱导时间超出 >90% 丙烯酸发生迈克尔加成反应所需要的时间量 (这意味着在 113°C 下 72 小时后只存在很少量游离丙烯酸)。但是, 如果继续加热一段较长的时间, 丙烯酸二聚物还可以聚合, 获得透明的玻璃态固体。

[0085] 4-HT 和 Mn(II) 之间这种协同效应类似于已报道的 HQ (或 MeHQ) 和 Mn(II) 的协同效应。以前的研究工作显示, 100ppm HQ 和 1ppm Mn(II) 也能提供对丙烯酸的优异稳定作用。但是, 本发明的抑制剂中 4-HT 的量在 1ppm Mn(II) 的水平下仅为 HQ 的一半就能达到优异的稳定作用。这意味着 50ppm 4-HT 和 1ppm Mn(II) 抑制剂混合剂可以替代商业的 HQ/Mn 混合剂而没有降低效力。

[0086] 表 1 中的数据还表明不存在不利的相互作用, 即不存在 4-HT 与优选工艺的助抑制剂 (PTZ) 之间的抑制剂能力损失, 因此, 可以根据需要将它们混合。这可能导致对塔中可能发生分相 (phasing) 的区域的改进, 因为与较低溶解性的 HQ (在 14 份水中溶解 1 份 HQ) 相比, 提高了 4-HT 在水中的溶解性 (在 1 份水中溶解 1 份 4-HT)。

[0087] 费歇尔和波特压力管试验结果;

[0088] 费歇尔和波特压力管试验是模拟预期在蒸汽发生器中的条件。于 149°C 下 4 小时后, 合成反应的水 (85% 水 / 10% 乙酸 / 5% 丙烯酸) 显示对 4-HT/Mn(II) 或 HQ/Mn(II) 抑制的溶液没有乙烯基聚合反应的迹象。这表明两种抑制剂混合剂都提供了对乙烯基聚合反应的防止作用, 其时间明显大于工业蒸汽发生器的停留时间。在这两种情况, 如果用 50ppm 4-HT/1ppm Mn(II) 抑制剂混合剂替代 100ppm HQ/1ppm Mn(II) 的抑制剂混合剂, 使用的抑制剂浓度 (1000ppm HQ/10ppm Mn⁺² 和 500ppm 4-HT/10ppm Mn⁺²) 是预期的浓度 (基于单位质量平衡)。该试验模拟蒸汽发生器的残余物, 并反映抑制剂在这种物流中浓缩的事实。

[0089] 马来酸脱羧作用

[0090] 为证实 4-HT 对马来酸脱羧为丙烯酸的催化能力,将马来酸在丙酸中的 1% 溶液于 135℃ 加热 4 小时。4-HT 本身,或与 Mn(II) 或 Cu(II) 的组合(样品 1-3) 的组合,与不存在 4-HT(样品 4) 时马来酸相比,成功地减少马来酸量。

[0091] 表 2

[0092]

样品	4-HT (ppm)	Mn(II) (ppm)	Cu(II) (ppm)	%MA 在时间=0 小时	%MA 在时间=4 小时
1	2000	0	0	1.008	0.797
2	2000	0	700	0.962	0.677
3	2000	40	0	1.005	0.87
4(比较)	0	0	0	0.986	0.985

[0093] 虽然相当详细地描述了本发明,但是该详细描述是为了说明,不应被视为对待审批的权利要求书中描述的本发明范围的限制。所有上面列出的美国专利和公开的专利申请都通过参考结合于本文。