



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109715596 B

(45) 授权公告日 2022.05.17

(21) 申请号 201780056765.9

(73) 专利权人 庄信万丰戴维科技有限公司

(22) 申请日 2017.09.15

地址 英国伦敦

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 D·罗伯茨 D·J·沃特森

申请公布号 CN 109715596 A

J·史文妮

(43) 申请公布日 2019.05.03

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

(30) 优先权数据

专利代理人 王长青

1615762.0 2016.09.16 GB

(51) Int.CI.

C07C 51/09 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 51/12 (2006.01)

2019.03.15

C07C 59/06 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C07C 67/08 (2006.01)

PCT/GB2017/052740 2017.09.15

C07C 67/54 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C07C 69/675 (2006.01)

W02018/051115 EN 2018.03.22

审查员 陈瑜

权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

生产羟基乙酸的方法

(57) 摘要

生产羟基乙酸或其衍生物的方法,包括:在硫催化剂存在下在羧基化反应器中使甲醛与一氧化碳和水反应,所述反应器在合适条件下操作,从而形成羟基乙酸;在羧基化反应器中回收包含羟基乙酸、杂质和硫物质的第一产物流;使第一产物流流入酯化反应器,在其中经历酯化反应以形成羟基乙酸烷基酯,和其中所述酯化反应被第一产物流中回收的硫物质催化;由酯化反应器回收包含羟基乙酸烷基酯、硫物质和杂质的第二产物流;由第二产物流中分离硫物质并将其循环回步骤(a)中的羧基化反应器以形成贫硫的第二产物流;在精馏区从贫硫的第二产物流中分离出羟基乙酸烷基酯;和回收羟基乙酸烷基酯并将羟基乙酸烷基酯转化为羟基乙酸。

1. 生产羟基乙酸或其衍生物的方法,包括:

(a) 在硫催化剂存在下在羰基化反应器中使甲醛与一氧化碳和水反应,所述反应器在合适条件下操作,从而形成羟基乙酸;

(b) 在羰基化反应器中回收包含羟基乙酸、杂质和硫物质的第一产物流;

(c) 使第一产物流流入酯化反应器,在其中经历酯化反应以形成羟基乙酸烷基酯,和其中所述酯化反应被第一产物流中回收的硫物质催化;

(d) 由酯化反应器回收包含羟基乙酸烷基酯、硫物质和杂质的第二产物流;

(e) 由第二产物流中同时分离出硫物质和羟基乙酸烷基酯,或者由第二产物流中分离出硫物质以形成贫硫的第二产物流和在精馏区从贫硫的第二产物流中分离出羟基乙酸烷基酯;

(f) 将硫物质循环回步骤(a)中的羰基化反应器;和

(g) 将羟基乙酸烷基酯转化为羟基乙酸。

2. 权利要求1的方法,其中水:甲醛的摩尔比为4:1。

3. 权利要求1的方法,其中在所述羰基化反应器中应用溶剂。

4. 权利要求3的方法,其中所述溶剂为丙酸或砜。

5. 权利要求4的方法,其中所述溶剂为2,3,4,5-四氢噻吩-1,1-二氧化物。

6. 权利要求1-5任一项的方法,其中所述羰基化反应器在50-400℃的温度范围和1-1000bara的压力范围内操作。

7. 权利要求1-5任一项的方法,其中所述羰基化反应器在100-250℃的温度范围和10-200bara的压力范围内操作。

8. 权利要求1-5任一项的方法,其中将所述第一产物流首先送至轻组分分离区和然后送至酯化反应器。

9. 权利要求8的方法,其中所述轻组分分离区在再沸器温度140-160℃和塔顶温度75-85℃和压力1.8-2.2bara下操作。

10. 权利要求9的方法,其中所述轻组分分离区在再沸器温度150℃和塔顶温度80℃和压力2bara下操作。

11. 权利要求8的方法,其中为轻组分分离区提供低沸点烷醇。

12. 权利要求8的方法,其中将由轻组分分离区回收的顶部产品送至水分离区。

13. 权利要求12的方法,其中将来自水分离区的顶部产品进料至甲醛分离塔。

14. 权利要求1-5任一项的方法,其中所述酯化反应在90-150℃的温度下实施。

15. 权利要求1-5任一项的方法,其中所述酯化反应在110-140℃的温度下实施。

16. 权利要求1-5任一项的方法,其中所述酯化反应在115-130℃的温度下实施。

17. 权利要求1-5任一项的方法,其中所述酯化反应在120-125℃的温度下实施。

18. 权利要求1-5任一项的方法,其中所述酯化反应器在3-7bara的压力下实施。

19. 权利要求1-5任一项的方法,其中所述酯化反应器在4-6bara的压力下实施。

20. 权利要求1-5任一项的方法,其中所述酯化反应器在5bara的压力下实施。

21. 权利要求1-5任一项的方法,其中所述硫物质在酯化反应闪蒸罐中分离并在硫物质物流中回收。

22. 权利要求21的方法,其中所述酯化反应闪蒸罐在140-160℃的温度和1.5-2.0bara

的压力下操作。

23. 权利要求22的方法,其中所述酯化反应闪蒸罐在145-155℃的温度和1.7-1.8bara的压力下操作。

24. 权利要求23的方法,其中所述酯化反应闪蒸罐在150℃的温度下操作。

25. 权利要求21的方法,其中将所述硫物质物流送至循环塔。

26. 权利要求25的方法,其中向循环塔的底部加入水。

27. 权利要求1-5任一项的方法,其中将第二产物流或贫硫的第二产物流送至酯精馏塔。

28. 权利要求27的方法,其中酯精馏塔在0.2-0.4bara的压力下操作。

29. 权利要求28的方法,其中酯精馏塔在0.3bara的压力下操作。

30. 权利要求27的方法,其中酯精馏塔的顶部温度为60-65℃和其底部温度为130-140℃。

31. 权利要求30的方法,其中酯精馏塔的顶部温度为62℃和其底部温度为134-135℃。

32. 权利要求1-5任一项的方法,其中在水解反应器中将羟基乙酸烷基酯转化为羟基乙酸。

33. 权利要求32的方法,其中所述水解反应器为反应精馏塔。

34. 权利要求33的方法,其中向所述反应精馏塔加入催化剂。

35. 权利要求1-5任一项的方法,其中通过离子交换将羟基乙酸烷基酯转化为羟基乙酸。

生产羟基乙酸的方法

[0001] 本发明涉及羟基酸、更具体羟基乙酸或其衍生物的生产方法。更具体地，本发明涉及纯度至少约70%的羟基酸如羟基乙酸或其衍生物的生产方法。

[0002] 应用强酸催化剂通过甲醛与一氧化碳的羰基化反应形成羟基乙酸是公知的。基本方法首先由DuPont在US 2152852中公开。所述方法为在均相酸催化剂存在下在50-350°C的温度和5-1500atma的压力下使甲醛、水和一氧化碳在液相中反应制备羟基乙酸。硫酸、盐酸、磷酸、氟化硼、甲酸和羟基乙酸作为合适的催化剂描述。

[0003] DuPont继续获得了生产羟基乙酸的进一步专利，如US 2285444公开了羟基乙酸加氢为乙二醇的连续方法和US 2443482公开了甲醛羰基化的连续方法。

[0004] 这种生产乙二醇的方法由DuPont工业化并得以实施，直到20世纪60年代后期这种乙二醇生产路线变得没有竞争力。然后操作所述装置生产羟基乙酸，其中在200°C的温度和400-700bar的压力下应用硫酸作为催化剂。

[0005] 在这些早期工况中所描述的方法存在多种问题。这些问题包括那些与需要在极高压力下操作有关的问题。另外，其选择性不好。还必须对付高腐蚀性反应混合物以及由反应产品中脱除均相酸催化剂如硫酸的难处。

[0006] 已有各种建议来处理部分或全部这些问题。例如，在US 3859349中提议来处理与分离硫酸催化剂相关的问题和建议应用离子交换树脂来替代之前的手段即用碳酸钙中和。但离子交换树脂在含水环境中的热稳定性有限，导致酸基团的损失。

[0007] 另一个建议在US 4431486中有述，其中提出应用粗羟基乙酸的共沸精馏来减少循环回羰基化反应器的水含量，从而减少副产品的形成和增加原料甲醛的产率。

[0008] 另一个方法考虑替代催化剂体系来减小反应器操作压力。在US 3911003、US 4016208、US 4087470、US 4136112和US 4188494中建议将氟化氢用作合适的催化剂。建议应用氟化氢替代硫酸作为催化剂的方法的操作压力为1-275bar。

[0009] 另一个替代方法在US 4052452中公开，其中建议用浓硫酸中的Cu (I) 或Ag盐来增加一氧化碳的溶解度，并且建议这能使操作压力降低至0.1-30atma。虽然这样可以解决操作压力问题，但这种系统对水中毒极敏感，并且分离和循环金属催化剂很难。

[0010] GB 1595231描述了应用磺酸催化剂在醇存在下使甲醛或者它的一种直链或环状聚合物与一氧化碳反应获得羟基乙酸的方法。但原位酯化反应的问题是系统效率不高，这是因为形成了大量的副产品。例如当醇为甲醇时，形成了甲氧基乙酸。

[0011] 另一种原位方法在US 2013/261328中有述，其中应用了一氧化碳、含水甲醛、均相酸催化剂和含3-6个碳原子的羧酸。同样，羧酸的存在可能导致副产品形成问题。

[0012] 在US 6376723中，提出所述反应应该在砜作为调节反应条件的手段存在下利用pKa值小于-1的酸催化剂实施。其中还建议可以应用非均相催化剂。

[0013] US 4140866关注与从甲醛羰基化产生的羟基乙酸中脱除硫酸催化剂相关的问题。所提出的方案是首先用碱金属氢氧化物处理反应混合物形成溶解的硫酸盐，和然后在用亚乙基二氧化物使羟基乙酸酯化和脱除水时沉淀所述硫酸盐。

[0014] 克服与从反应混合物中分离均相催化剂相关的问题时广泛采用的策略是用可容

易地机械分离的非均相催化剂替代均相催化剂。已经提出几种固体酸材料用作甲醛羧基化反应中合适的催化剂。这些包括磺酸离子交换树脂、铝硅酸盐沸石、多金属氧酸盐和烷基磺酸聚硅氧烷。

[0015] 应用氢离子交换能力超过0.1毫当量/克的固体不溶性颗粒状酸性催化剂起初在GB 1499245中有述。磺酸基离子交换树脂、酸性粘土和沸石被列为甲醛羧基化合适的催化剂。这些包括磺酸离子交换树脂、铝硅酸盐沸石、多金属氧酸盐和烷基磺酸聚硅氧烷。

[0016] 应用氢离子交换能力超过0.1毫当量/克的固体不溶性颗粒状酸性催化剂起初在GB 1499245中有述。磺酸基离子交换树脂、酸性粘土和沸石被列为合适的催化剂。在JP 56073042A2中建议在反应溶剂如乙酸中的强酸性阳离子交换树脂, 和在EP 0114657中应用FZ-1和ZSM类沸石。

[0017] 制备羟基乙酸或其酯的一种替代方法在DE 3133353C2中进行了公开。在这种方法中, 在两个反应步骤中甲醛与一氧化碳和水或醇在惰性稀释剂中反应。在第一步中, 在30-200℃的温度和10-325bar的压力下, 应用酸性固体不溶性且细分散的催化剂使甲醛与一氧化碳反应, 其中催化剂的氢离子交换能力与甲醛摩尔量的比为1:1-5:1。在第二步中, 在20-200℃的温度和1-325bar的压力下, 加入水或含1-20个碳原子的醇。随后由反应介质中机械分离出催化剂。

[0018] KR 19950013078B1涉及生产羟基乙酸的方法, 其中在水或水-甲醇混合物存在下应用非均相固体催化剂使甲醛和一氧化碳反应, 所述催化剂为在水溶性惰性溶剂中用5-40wt%第IB族的单价金属离子交换的聚合强酸催化剂。二噁烷用作水溶性惰性溶剂。

[0019] 在KR 19950013079B1中描述了类似方法, 其中在水或水-甲醇混合物存在下在水溶性惰性溶剂中应用聚合强酸催化剂使甲醛和一氧化碳反应。

[0020] 在KR 19950009480B1中描述了由甲醛、碳氧化物和甲醇连续生产羟基乙酸甲酯的方法, 其中应用填充有聚合强酸催化剂的流动反应器。将甲醛、水和惰性溶剂的反应物混合物及一氧化碳提供给反应器的上部, 和将甲醇提供给下部。在反应器上部, 通过酸催化生产羟基乙酸。在反应器下部, 由甲醇和形成的羟基乙酸制备羟基乙酸甲酯。一氧化碳的压力为500-6,000psig和温度为80-200℃。对于该一步程序所建议的选择性相对较高。

[0021] KR 0124821B1涉及从酸性溶液中分离羟基乙酸甲酯。在这种情况下, 羧基化反应和酯化反应形成的反应溶液包含羟基乙酸甲酯、二噁烷、水、甲醇和氢离子。将该反应溶液送至中和反应器, 和加入碱中和得到盐。精馏含盐的反应溶液以将甲醇、水和二噁烷与羟基乙酸甲酯、盐和二噁烷分离。与二噁烷分离的甲醇再循环回羧基化反应器。由精馏塔下部分离的溶液包含羟基乙酸甲酯、盐和二噁烷。该溶液被送至固-液分离器以使羟基乙酸甲酯与溶剂分离。

[0022] 在KR 19950011114B1中描述了生产羟基乙酸甲酯的另一种方法。在该方法中, 甲醛与一氧化碳反应生成羟基乙酸。然后羟基乙酸与甲醇反应生成羟基乙酸甲酯。然后残余的甲醛与甲醇反应生成甲缩醛。然后通过精馏使羟基乙酸甲酯和甲缩醛分离。甲缩醛与Fe-Mo催化剂反应以恢复为甲醛, 该甲醛然后被回收和浓缩和之后再循环。

[0023] 在US 6376723中描述了用于甲醛羧基化反应的一种替代的非均相酸催化剂。提到磺酸基离子交换树脂如Amberlyst 38W和Nafion SAC13为合适的可商购催化剂。Deloxan

ASP 1/9 (一种烷基磺酸聚硅氧烷) 也被列为合适的催化剂。这种材料通过丙基 (3-磺酸) 硅氧烷和SiO₂ 共缩聚形成。

[0024] He等,Catalysis Today,51 (1999) ,127-134公开了应用杂多酸作为甲醛和甲酸甲酯缩合的均相催化剂。

[0025] 在JP 2503178中公开了另一种方法。在这种方法中,羟基乙酸通过在固体杂多酸存在下由甲醛和一氧化碳制备的聚乙交酯的水解形成。

[0026] WO 2009/140787、WO 2009/140788和WO 2009/140850涉及应用不溶性多金属氧酸盐化合物的方法。作为固体酸催化剂,这些化合物具有特定的酸性能或者包封在沸石笼格内,从而由一氧化碳和甲醛生产羟基乙酸。但金属盐易于沥滤出金属组分,这将减少活性酸位点数。当应用被多金属氧酸盐浸渍的沸石时,酸沥滤将影响沸石基质和盐本身。

[0027] 还有多种工况涉及各种取代的有机聚硅氧烷化合物和它们的应用。这些工况可分为五组来覆盖各种不同类聚硅氧烷化合物。这五组可以由如下专利代表:EP1360222、EP1786850、W02006/013080、W02007/090676和US2010/0290962,它们分别公开了各类化合物。这些文献建议所述化合物可用于羧基化反应,但其中没有详细教导这些化合物通常如何用于羧基化反应中或它们是否可以或者如何用于甲醛的羧基化。

[0028] 已有建议应用非均相催化剂将减少反应系统的腐蚀。但在现有技术中提出的非均相催化剂还没有在工业上应用。

[0029] 虽然已经有众多专利和出版物涉及由甲醛羧基化形成的羟基乙酸生产乙二醇,但仍需要可以与已建立的工业生产路线在经济上竞争的改进方法。

[0030] 尝试解决与该反应相关的问题的各种手段可以概括为两类。第一类涉及对均相催化剂体系的研究,这类催化剂体系在比以前可获得的更低的压力和更低的酸浓度下操作。

[0031] 第二类涉及对非均相固体酸催化剂的研究,因为它们受益于更容易分离催化剂和减小的反应器腐蚀。但也已经证实目前提出的固体催化剂具有多个缺点和尚未在工业上应用。这些催化剂通常缺乏承受苛刻反应条件所需要的热和化学稳定性。

[0032] 例如,铝硅酸盐沸石在强酸性条件下不稳定,因为铝从其结构中沥滤出来造成所述结构坍塌。这导致催化剂活性损失和最终完全分解 (Pan等,1994, Studies in Surface Science and Catalysis)。为了避免这种问题,在EP 0114657中提出应该操作反应使所形成的酸量有限,但这降低了反应器效率且恶化了分离问题。

[0033] 公知的是磺酸基离子交换树脂在含水环境中具有有限的热稳定性,导致酸基团损失。另外,已经发现甲醛攻击苯乙烯/二乙烯基苯基树脂内的芳环,造成溶胀和进一步损失酸基团。

[0034] 已经证明可以应用取代的有机聚硅氧烷化合物如Deloxan ASP1/9、QuadraSil-SA 和Silicycle (SCX-2) 以及烷基磺酸聚硅氧烷,但已经发现这些化合物在有效的工艺条件下会迅速失去催化能力。这归因于由于水解造成的链接有机酸基团的损失。

[0035] 因此,仍需要提供经济可行的生产羟基乙酸的方法。

[0036] 在研究甲醛羧基化环境中固体酸催化剂的稳定性问题时,已测试了大量材料。在该测试过程中,观察到官能化催化二氧化硅材料的初始活性随时间降低。在此‘官能化’指二氧化硅材料具有链接于二氧化硅载体上的酸基团例如烷基磺酸基团。已经发现活性降低是链接的官能化基团脱除的函数。

[0037] 在WO2016/162663中描述了醛羰基化形成羧酸或其衍生物的替代催化剂和方法，其中公开的催化剂包括均相酸催化剂组分和多孔固体组分。

[0038] 在WO 2016/162662中描述了生产羟基乙酸的替代改进方法。与该方法相关的发现是在少量均相烷基甲硅烷基磺酸存在下实施反应时，可以恢复或避免二氧化硅材料的活性降低。在一些情况下可以增强活性。因此，WO 2016/162662涉及由甲醛生产羟基乙酸或其衍生物的方法，包括在二氧化硅催化剂存在下使甲醛与一氧化碳和水反应，其中向反应中提供约200-1000ppm的烷基甲硅烷基磺酸。

[0039] 无论应用那种方法生产酸如羟基乙酸，都会有杂质引入到最终产品中。例如，在酸催化剂存在下通过甲醛在水中羰基化获得的羟基乙酸包含通过羟基乙酸的酯形成脱氢缩合形成的羟基乙酸二聚物和/或低聚物。也可能存在二羟基乙酸。另外，通常也存在催化剂残余物。

[0040] 所需的羟基乙酸与这些杂质的分离是困难的，因为所述酸是非挥发性的，即使在减压下也不容易被精馏。也不希望羟基乙酸被加热，因为在较高温度下，可能会发生自酯化反应，导致聚羟基乙酸交酯和水的形成。

[0041] 通常，所形成的任何多酸均可以通过水解脱除，其中通过用水稀释70%的羟基乙酸至约20%或更低并回流来实现水解。这种水解速率可以通过加入碱来提高。虽然该稀释过程可以用于转化羟基乙酸二聚物为单体，但仍存在其它杂质。

[0042] 因此，仍需要经济可行且优选可用于大规模工业环境的生产纯度提高的羟基乙酸或其衍生物的方法。所述方法也适合通过羰基化反应生产其它酸或其衍生物，并将解决与这些反应相关的相应问题。

[0043] 正如WO 2016/162662中所讨论的，用作羟基羰基化反应催化剂的一些酸性聚硅氧烷容易损失官能基团。由催化剂表面释放的物质是具有连接至碳链上的三羟基甲硅烷基基团的磺酸。据认为水可能催化这种失活。

[0044] 现在已经发现在羰基化反应中硫物质的这种损失可以在催化随后的酯化反应时提供好处。所述硫物质可以由酯化反应器回收并循环至羰基化反应器。形成酯提供可以更容易与杂质分离的产品，因为与分离酸相关的问题不再适用于酯和因此可能更容易与杂质分离。当所需产品为酯时，可以容易地获得所需产品。但在所需产品为酸（可能为羟基乙酸）的情况下，分离和因此纯化的酯可以容易地水解为酸，从而提供具有所需纯度水平的酸。

[0045] 因此，按照本发明，提供一种生产羟基乙酸或其衍生物的方法，包括：

[0046] (a) 在硫催化剂存在下在羰基化反应器中使甲醛与一氧化碳和水反应，所述反应器在合适条件下操作，从而形成羟基乙酸；

[0047] (b) 在羰基化反应器中回收包含羟基乙酸、杂质和硫物质的第一产物流；

[0048] (c) 使第一产物流流入酯化反应器，在其中经历酯化反应以形成羟基乙酸烷基酯，和其中所述酯化反应被第一产物流中回收的硫物质催化；

[0049] (d) 由酯化反应器回收包含羟基乙酸烷基酯、硫物质和杂质的第二产物流；

[0050] (e) 由第二产物流中分离硫物质并将其循环回步骤(a)中的羰基化反应器以形成贫硫的第二产物流；

[0051] (f) 在精馏区从贫硫的第二产物流中分离出羟基乙酸烷基酯；和

[0052] (g) 回收羟基乙酸烷基酯并将羟基乙酸烷基酯转化为羟基乙酸。

[0053] 羟基乙酸烷基酯转化为羟基乙酸优选在水解反应器中实施。

[0054] 在本发明中由羟基乙酸形成羟基乙酸烷基酯使得可实施精馏分离酯与杂质,从而在没有与分离羟基乙酸与杂质的相关缺点下实现有效分离。具体地,因为羟基乙酸的羟基基团被酯化反应保护,在精馏过程中形成二聚物或低聚物的能力被除去。

[0055] 因为酯化反应被来自步骤(a)中羰基化反应的硫物质催化,不需要加入附加的催化剂,并因而避免了与之相关的成本。

[0056] 一旦实施了酯化反应,可以很容易地使硫物质与酯分离并返回羰基化反应器,和这样酯化反应中硫物质的应用不代表系统的损失。将硫物质返回第一羰基化反应器能够使其中应用的催化剂的活性得以维持或甚至增强。

[0057] 因为在步骤(a)中不存在醇和羧酸,避免了与羰基化步骤期间与副产品形成相关的问题。

[0058] 可以通过任何合适的方式实施步骤(a)中甲醛与一氧化碳和水的反应。

[0059] 水可以以任何合适量存在。例如,可以以化学计量量至约4:1的水:甲醛的摩尔比应用水。

[0060] 水可以附加地用作羰基化反应的溶剂。当水用作溶剂时,其用量通常过量于上述比值。可以将水单独提供给羰基化反应区或替代地可以在甲醛原料中和/或与其它溶剂一起提供。

[0061] 替代地,水的存在量可以足够用于反应和可以使用单独的溶剂。

[0062] 当应用溶剂时,其可以是在反应中形成的羟基乙酸或者可以是单独的溶剂。合适的单独溶剂包括羧酸或砜。合适的溶剂包括丙酸或砜。2,3,4,5-四氢噻吩-1,1-二氧化物可以是合适的砜。

[0063] 甲醛可以作为在水中的溶液提供,或者其可以在羰基化反应区内原位产生。例如,在一种设计中,可以将低聚甲醛用作反应剂。低聚甲醛是甲醛的聚合物,其在极性分子如水或醇溶剂存在下转化为单体甲醛。

[0064] 一氧化碳可以为纯的一氧化碳源,任选包含少量杂质如一种或多种轻烷烃、二氧化碳或氢。替代地,一氧化碳源可以为气态混合物的组分,例如合成气,其是氢和一氧化碳的混合物。

[0065] 可以应用任何合适的硫催化剂。所述催化剂可以是均相或者非均相的。当催化剂为非均相催化剂时,第一产物流中存在的硫物质可以为催化剂分解形成的硫物质。

[0066] 在一个实例中,所述硫催化剂可以为硫酸。

[0067] 在一个替代设计中,可以应用酸性聚硅氧烷催化剂。合适的催化剂包括在EP 1360222、EP 1786850、WO 2006/013080、WO 2007/090676和US 2010/0290962中详细描述的那些,它们的内容在这里作为参考引入。可以应用取代的有机聚硅氧烷化合物(如Deloxan ASP 1/9, QuadraSil-SA和Silicycle (SCX-2))和烷基磺酸聚硅氧烷。

[0068] 聚硅氧烷催化剂可以单独应用或与其它化合物组合应用,所述其它化合物本身可以用作羰基化反应催化剂,或者其存在可以有助于稳定聚硅氧烷催化剂。在一个设计中,硫酸可以附加地用作助催化剂。

[0069] 在另一个设计中,所述催化剂可以为WO 2016/162663中描述的催化剂体系,其内容在这里作为参考引入。具体地,所述催化剂体系可以包含均相酸催化剂组分和多孔固体

组分。

[0070] 任何合适的均相酸催化剂均可以在该系统中用作催化剂体系的组分。实施包括硫酸、三氟甲磺酸、磺酸如甲基磺酸、乙烷磺酸、对-甲苯磺酸和全氟辛烷磺酸以及磷基酸如膦酸和乙基膦酸。另外，可以应用用基团改性的组合物以增强与固体组分的相互作用。实施包括三羟基甲硅烷基丙烷磺酸、烷基膦酸和三羟基甲硅烷基乙基磺酸。在另一个设计中，可以应用甲酸。

[0071] 在催化剂体系中可以应用任何合适的固体组分，只要它是多孔的和对反应环境来说是稳定的。可以应用任何合适的孔径。在一个设计中，其可以具有约250-900m²/g的表面积。可以应用约400-750m²/g或约500-600m²/g的表面积。催化剂体系的孔体积可以为约0.2-1.2cc/g。在一种设计中，可以应用约0.5-1.0cc/g的孔体积。

[0072] 虽然可以选择固体组分以在不存在均相组分时具有一些催化活性，但固体组分和均相催化剂的组合催化效果令人惊奇地大于基于各组分的预期值。

[0073] 在这个系统的一个设计中，所述固体组分可以为非官能化的。在此“非官能化”指其表面尚未进行特定改性以添加催化活性部分。在一个设计中，非官能化的固体组分可以具有位于其表面上的羟基。

[0074] 在该系统的一个替代设计中，所述固体组分可以为官能化材料。在此“官能化”指已对材料进行改性以增强其活性。在一种设计中，官能化可以是向材料的表面、固体组分的孔内或者表面和孔内都加入烷基磺酸基团、羟基或烷基磺酸基团和羟基两者。

[0075] 合适固体组分的实例包括二氧化硅、活性炭、有序介孔碳、纳米多孔碳、一些二氧化钛和氧化锆。二氧化硅可以为Johnson Matthey QuadraSil范围内包括SA、TA、AP或MP的那些或由Sigma Aldrich商购的QuadraSil PHI的那些。其它合适的载体包含具有有序二氧化硅骨架的合成有序介孔(或纳米多孔)碳如MCM-41、MCM-48、SBA-51、KIT-6和IITM-56作模板。

[0076] 在催化剂体系中可以存在任何合适量的均相酸催化剂组分。在一个设计中，其可以为：约10ppm-约25wt%；约50ppm-约20wt%；约1-15wt%或约2-10wt%。溶液中的ppm为酸重量的ppm。

[0077] 可以应用的一个替代催化剂体系为在WO 2016/162662中描述的催化剂，其内容在这里作为参考引入。在这个设计中，在二氧化硅催化剂和约200-5000ppm的烷基甲硅烷基磺酸存在下实施反应。

[0078] 在该催化剂体系中可以应用任何合适的二氧化硅催化剂。其可以是无孔的或多孔的。在催化剂为多孔的设计中，其表面积可以为约250-500m²/g和其孔体积可以为约0.2-1.2cc/g。可以应用约0.5-1.0cc/g的孔体积。当提供给反应器时，其可以是官能化的或非官能化的。合适二氧化硅的实例包括Johnson Matthey QuadraSil范围内包括SA、TA、AP或MP的那些或由Sigma Aldrich商购的QuadraSil PHI的那些。

[0079] 在这个系统的一个设计中，固体组分可以是非官能化的。在此“非官能化”指其表面尚未进行特定改性来添加催化活性部分。

[0080] 在这个系统的第二个设计中，固体组分可以是官能化材料。在此“官能化”指已经对材料进行改性以增强其活性。在一种设计中，官能化可以是向材料表面添加烷基甲硅烷基磺酸基团、羟基或烷基甲硅烷基磺酸基团和羟基两者。

[0081] 在该催化剂体系中可以应用任何合适的烷基甲硅烷基磺酸。合适的酸包括三羟基甲硅烷基烷基磺酸如三羟基甲硅烷基丙基磺酸或三羟基甲硅烷基乙基磺酸。

[0082] 烷基甲硅烷基磺酸可以是新鲜的烷基甲硅烷基磺酸,或者它的加入可以通过循环部分由反应器回收的包含烷基甲硅烷基磺酸的产品物流来实现。

[0083] 所述羰基化反应器通常在约50-400°C的温度、例如约100-250°C下操作。所述反应器通常在约1-1000bara (约0.1-100MPa) 如10-200bara (约0.1-约20MPa) 的压力下操作。

[0084] 可以以任何合适的方式实施羰基化反应。在一个设计中,其可以以连续流方式实施,其中将一氧化碳、水、甲醛和任选的溶剂(预先混合的或者单独的)引入羰基化反应器中含酸性聚硅氧烷催化剂的固定床或浆液床反应器,从而可以从反应器连续抽出所产生的羟基乙酸。反应可以在单个或多个反应器中实施,其中所述多个反应器可以为不同类型。可以串联或并联排布所述反应器。随反应进展,可以在单个点或顺序地加入一种或多种原料。

[0085] 在一个替代设计中,可以间歇实施反应。这包括在包含溶剂和甲醛的液体反应组合物中悬浮和搅拌催化剂,和在压力下向反应器进料一氧化碳。然后可以作为第一产物流定期从反应器脱除所得的产品组合物。

[0086] 不管如何,所形成的羟基乙酸将在第一产物流中从羰基化反应器脱除。然后可以处理这种第一产物流,以分出一种或多种所谓的“轻组分”。“轻组分”指沸点低于羟基乙酸的化合物。这些轻组分可以包括溶剂、未反应的甲醛和未反应的一氧化碳中的一种或多种。因此,在一种设计中,可以使第一产物流流至轻组分分离区。其它杂质如甲酸烷基酯,例如甲酸甲酯和二烷氧基甲烷如二甲氧基甲烷(其也称为甲缩醛)也可以通过这种分离脱除。

[0087] 第一产物流也附加地包含硫物质以及一种或多种所谓的“重组分”。它们是沸点高于羟基乙酸的化合物。可能在羰基化反应器中形成的羟基乙酸的任何二聚物和低聚物均包含在这些重组分中。

[0088] 正如如下更为详细地讨论的,可以将酯化反应后回收的物流循环至羰基化反应器。虽然该循环通常主要包含硫物质,但也可以包含少量的羟基乙酸酯和/或羰基化反应器中形成的重组分以及它们的反应产品(如果存在的话),所述反应产品可能在酯化反应器中形成。然后在第一产物流中从羰基化反应器脱除酯和任意的酯化反应产品,和形成部分重组分。

[0089] 可以通过任何合适的方式实施轻组分的分离,但轻组分分离区通常为闪蒸塔。因为其只是待分离的轻组分,可以保持轻组分分离区的温度足够低,从而不再发生上面讨论的与精馏羟基乙酸相关的缺点。

[0090] 轻组分分离区将在实现其结果的任何合适温度下操作。在一种设计中,轻组分分离区可以在如下条件下操作:再沸器温度为约140-160°C或约150°C,和其顶部温度为约75-85°C或约80°C,和其压力为约1.8-2.2bara或约2bara。在这些条件下,可以避免顶部水的明显损失。

[0091] 可以将第一产物流进料至轻组分分离区的任何合适位置。当轻组分分离区包括闪蒸塔时,可以将第一产物流进料至闪蒸塔顶部区域。

[0092] 可以向轻组分分离区提供低沸点烷醇如甲醇以促进分离。烷醇可以从界区外运来。它可以进料至轻组分分离区的任何合适位置。当轻组分分离区包括闪蒸塔时,通常将烷醇进料至塔的底部区域。

[0093] 该塔的主要功能是从第一产物流中分离未反应的甲醛和副产品甲酸。烷醇如甲醇与甲醛反应形成二烷氧基甲烷如二甲氧基甲烷,和甲酸与烷醇如甲醇反应以形成甲酸烷基酯如甲酸甲酯。

[0094] 轻组分从轻组分分离区顶部脱除,和可以包含甲酸烷基酯、烷醇和二烷氧基甲烷。因此当烷醇为甲醇时,轻组分分离区顶部可能主要包含甲酸甲酯、甲醇和二烷氧基甲烷。当操作轻组分分离区以防止在顶部明显损失水时,一些水仍可能在顶部物流中存在。因此可以将该顶部物流送至水分离区,其通常为水分离塔,在其中将所存在的水作为底部产品分离出来。

[0095] 水分离塔的顶部通常包含甲酸烷基酯、烷醇和二烷氧基甲烷。因此当烷醇为甲醇时,顶部将包含甲酸甲酯、甲醇和二甲氧基甲烷。可以将水分离塔的顶部物流进料至甲醛分离塔。在该塔中甲酸烷基酯、烷醇和二烷氧基甲烷从顶部分离,而烷醇在底部回收。通常将顶部物流作为原料物流进料至生产甲醛的甲醛装置,而底部的烷醇物流可以用作烷醇原料进料至酯化反应器,在其中烷醇用于酯化反应。

[0096] 在一个替代设计中,可以处理顶部物流从而可以分离和回收甲酸烷基酯和二烷氧基甲烷的一种或两种。

[0097] 有可能的是轻组分分离区中的一些羟基乙酸可以与烷醇反应形成烷基酯如羟基乙酸甲酯。因此轻组分分离区通常包含足够的分离级以防止顶部的羟基乙酸甲酯损失。

[0098] 当存在轻组分分离区时,由轻组分分离区回收贫轻组分的第一产物流。这种回收可以发生在轻组分分离区的任何合适位置处,但其通常从塔底或接近塔底抽出,特别是当轻组分分离区为闪蒸塔时。

[0099] 将第一产物流或当第一产物流流过轻组分分离区时的贫轻组分的第一产物流送至酯化反应器,其在其中反应从而形成羟基乙酸酯。

[0100] 通常进料至酯化反应器的物流会与烷醇接触以实施酯化反应。对于酯化反应可以应用任何合适的烷醇。合适的烷醇包括甲醇、乙醇、丙醇或丁醇。但通常应用甲醇。

[0101] 在一个替代设计中,进料至酯化反应器的物流与二元醇接触。对于酯化反应可以应用任何合适二元醇。一种合适的二元醇为乙二醇。

[0102] 提供给酯化反应器的烷醇或二元醇通常以足够量提供,以摩尔表示,其基本完全酯化羟基乙酸以形成羟基乙酸烷基酯。另外,可以提供足够的烷醇或二元醇以附加地酯化在第一产物流中可能存在且没有在轻组分分离区脱除的甲酸。另外,通常提供足够的烷醇或二元醇,从而与在酯化反应器的原料中可能存在的任何残余甲醛反应以形成二烷氧基甲烷。

[0103] 酯化反应可以在任何合适的反应器中实施。虽然可以应用搅拌釜反应器或反应塔,但通常应用活塞流反应器。该酯化反应被第一产物流中回收的硫物质催化。将应理解在酯化反应中也产生水。

[0104] 酯化反应可以在任何合适的温度和压力下实施。在一个设计中,反应在约90-150°C、约100-140°C、约115-130°C或约120-125°C的温度下实施。酯化反应器可以在约3-7bara、或约4-6bara和可以为约5bara的压力下操作。

[0105] 除了形成羟基乙酸烷基酯的所需酯化反应,也可以发生其它酯化反应和转酯反应,从而产生更重的酯。

[0106] 因为在酯化反应器中发生的反应是平衡反应,因此第二产物流除了硫物质和其它杂质外通常包含羟基乙酸烷基酯、其它酯、羟基乙酸和水。第二产物流也包含任意未反应的酯化反应剂。因此当用烷醇实施酯化反应时,第二产物流将包含烷醇。类似地,当酯化反应用二元醇实施时,第二产物流将包含二元醇。

[0107] 然后处理第二产物流以脱除硫物质。在一种设计中,可以在分离羟基乙酸烷基酯的同时分离出硫物质。在一个替代设计中,可以脱除硫物质,之后处理贫硫物质的第二产物流以回收羟基乙酸烷基酯。

[0108] 当在回收羟基乙酸烷基酯之前分离硫物质时,可以应用任何合适的分离方法。在一种设计中,硫物质分离方法为酯化反应闪蒸罐。酯化反应闪蒸罐可以在任何合适的条件下操作。在一种设计中,所述闪蒸罐可以在略高于常压下操作。例如,它可以在约140-160°C或约145-155°C或约150°C的温度和约1.5-2.0bara或约1.7-1.8bara的压力下操作。

[0109] 硫物质通常从酯化反应闪蒸罐底部或底部附近回收和循环至羧基化反应器。从酯化反应闪蒸罐底部回收的物流可以包含一些重羟基乙酸酯物质。

[0110] 可以将这种硫物质物流送至循环塔。循环塔的目的是防止烷醇如甲醇随羟基乙酸烷基酯被循环至羧基化反应器。当存在循环塔时,可以在循环塔底部附近加入水。水的目的是水解任何的羟基乙酸烷基酯为烷醇和羟基乙酸,和防止羟基乙酸低聚和变粘或成为固体。可以回收循环塔中分离出的任何羟基乙酸。循环塔的顶部物流通常主要包含烷醇如甲醇,可以将该物流返回水分离塔(如果存在)。循环塔的底部物流包含一些羟基乙酸、水和硫物质,可以将该物流循环至发生羧基化的反应器。

[0111] 将第二产物流或已经脱除硫物质的贫硫的第二产物流送至酯精馏塔。所述精馏可以在任何合适的温度和压力下实施。但应理解可以应用比精馏羟基乙酸所用温度更高的温度。在一个设计中,可以应用约0.2-0.4bara或约0.3bara下的真空反应精馏。在这个设计中,顶部温度可以为约60-65°C或约62°C和底部温度可以为约130-140°C或约134-135°C。在酯精馏塔中分离第二产物流。所需的羟基乙酸烷基酯如羟基乙酸甲酯可以作为侧线采出从酯精馏塔底部或其附近回收。比羟基乙酸烷基酯沸点更高的重质杂质如二烷基二羟基乙酸酯通常由酯精馏塔底部或其附近脱除,条件是其低于脱除羟基乙酸烷基酯的侧线采出的位置。沸点低于羟基乙酸烷基酯的轻质杂质如水、烷醇和其它轻质副产品通常从酯精馏塔顶部或其附近脱除。

[0112] 虽然羟基乙酸烷基酯可以作为产品回收,用于应用或随后转化为羟基乙酸,但其可以送至水解反应器转化为羟基乙酸。可以应用任何合适的水解反应器。通常羟基乙酸烷基酯与水接触实施水解。水通常作为单独的物流进料。一旦已实施了水解,通常使羟基乙酸与水和所形成的烷醇分离。

[0113] 在一个设计中,水解反应器可以为反应精馏塔。在这种设计中,羟基乙酸可以作为底部产品回收,而水和烷醇可以作为轻组分顶部物流脱除。可以将所述轻组分顶部物流循环至上游处理。

[0114] 当将反应精馏塔用于水解时,其可以在任何合适的条件下操作。在一个设计中,该塔在约1.0-1.5bara或约1.2bara的压力下操作。在这个设计中,顶部温度可以为约75-85°C或约79-80°C,和底部温度可以为约130-140°C或约134-135°C。

[0115] 当水解在反应精馏塔中实施时可能需要催化剂。在一个设计中,羟基乙酸可以用

作催化剂。但可以应用附加的催化剂。当应用催化剂时,其可以是均相催化剂如硫酸或其可以是位于塔内塔板上的合适的固体催化剂。如果应用均相催化剂,将需要将其从羟基乙酸产品中脱除。

[0116] 在一个替代设计中,水解反应器可以通过离子交换反应器实施。可以应用任何合适的设备或离子交换材料。

[0117] 羟基乙酸可以具有约70wt%的所需纯度水平。任选地,从水解反应器回收的羟基乙酸可以被进一步纯化,例如使其流过离子交换纯化系统以脱除任何的残余硫酸。当通过离子交换实施水解时,可能不需要这种进一步纯化步骤。

[0118] 下面通过实施例参考附图描述本发明,其中:

[0119] 图1为本发明方法的示意性描述;和

[0120] 图2是本发明替代方案的示意性描述。

[0121] 本领域熟练技术人员将会理解所述附图是示意图,和对工业装置来说可能需要其它设备元件如原料罐、泵、真空泵、压缩机、气体循环压缩机、温度传感器、压力传感器、压力泄放阀、控制阀、流量控制器、液位控制器、持液罐、贮罐等。这些辅助设备的提供不构成本发明的部分,和遵循常规的化学工程实践。

[0122] 现具体针对羟基乙酸甲酯的形成描述本发明,但应理解可以应用其它烷基酯。

[0123] 如图1所示,将甲醛如55wt%的含水甲醛在管线1中送至混合罐2,在其中与经管线3加入的硫催化剂混合。将混合的甲醛在管线4中送至羧基化反应器5,在其中与经管线6提供给反应器的一氧化碳反应。

[0124] 第一产物流在管线7中回收。该物流包含羟基乙酸、硫物质和可能选自如下的杂质:甲酸甲酯、甲酸、甲缩醛、甲醇和甲醛。将其送至轻组分分离区8,在其中可能包括甲酸甲酯、甲缩醛、甲醇和甲醛的轻组分经管线9脱除。可以经管线10加入甲醇以有利于分离。

[0125] 包含羟基乙酸的物流在底部或接近底部的管线11中抽出。它通常在低于甲醇进料的位置抽出。然后将该物流送至酯化反应器12,在其中与经管线13加入的甲醇接触。所述酯化反应器可以为活塞流反应器。经管线14从该反应器回收包含羟基乙酸甲酯、硫物质和杂质的第二产物流,和将其送至酯化反应闪蒸罐15,在其中分离出硫物质。

[0126] 硫物质在管线16中回收。泵17辅助硫物质返回,和任何重循环物可以返回羧基化反应器5。可以将重循环物直接进料至反应器或可以将其进料至管线4。

[0127] 羟基乙酸甲酯经管线18在第二产物流中回收。该物流也包含水和杂质。将该物流进料至酯分离塔19,其中轻质杂质如水、甲醇和轻质副产品作为塔顶物流20脱除,而重杂质如二羟基乙酸二甲酯在管线21中回收。

[0128] 羟基乙酸甲酯可以作为侧线采出在管线22中回收。这通常在低于原料添加的位置抽出。当所需产品为羟基乙酸时,可以将所回收的羟基乙酸甲酯送至水解反应器23。羟基乙酸甲酯可以任选作为排放物流在管线24中抽出。经管线25为水解反应器23提供水。也可能必须的是向水解反应器23加入催化剂。当为非均相催化剂时,其将提供在反应器23内的塔板上。当为均相催化剂时,在将羟基乙酸甲酯提供给水解反应器之前可以将其加入到管线22中。羟基乙酸在管线26中从水解反应器23脱除,其可以任选地流过离子交换纯化器27,然后在管线28中回收。甲醇和水作为顶部物在管线29中由水解反应器回收。在一个替代方案中,水解反应器被离子交换系统替代。

[0129] 在图2中描述了一个替代方案。其中很多设置与图1中的相同。在这个设计中,将从酯化反应闪蒸罐15底部回收的物流在管线30中送至循环塔31。可以在管线38中为循环塔加入水。将来自循环塔31的底部物流在管线16中进料至羧基化反应器5。

[0130] 来自循环塔31的顶部物流在管线32中送至水分离塔33。来自轻组分分离区8的顶部物流9也可以送至水分离塔33。其可以单独提供或在送至水分离塔33之前与物流32混合。水在管线34中从水分离塔底部脱除。

[0131] 将水分离塔的顶部物流在管线35中送至甲醛分离塔36。在管线38中回收甲醇。顶部物通常在管线37中回收和送至甲醛装置。

[0132] 下面参考如下实施例描述本发明。

[0133] 实施例1

[0134] 应用模拟平台Aspen Plus V8.8来模拟酯化反应和水解塔。模拟中所应用的物理性质源自应用Aspen plus数据库和性质估算方法的组合。

[0135] 酯分离和水解塔的工艺条件应用如下条件,其中水解塔为反应精馏塔:

| | 酯分离塔 | 水解塔 |
|--------------------|-------|-------|
| [0136] 塔顶 P (bara) | 0.3 | 1.2 |
| 塔顶 T (°C) | 61.9 | 79.2 |
| 塔底 T (°C) | 133.8 | 134.0 |

[0137] 模拟中包括的反应主要为羟基乙酸(GA)、甲氧基乙酸(MAA)、二羟基乙酸(DGA)与甲醇的酯化反应,以及所得酯即羟基乙酸甲酯(MG)、甲氧基乙酸甲酯(MMA)、二羟基乙酸甲酯(M-DG)和二羟基乙酸二甲酯的水解(M-DG-M)。酯化反应被H₂SO₄催化。

[0138] 模拟得到的物流组成在下表中给出。物流编号对应于图1中所示的物流。

| 组成 wt% | 18 | 20 | 21 | 22 | 提供至管线 22 的催化剂 | 25 | 29 | 26 | 28 |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|---------------|-------|--------|--------|--------|
| 轻组分 | 0.271 | 0.492 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 水 | 25.415 | 46.626 | 0 | 0 | 7.0 | 100.0 | 15.508 | 25.005 | 25.161 |
| GA | 0.926 | 0 | 13.25 | 0.507 | 0 | 0 | 0 | 73.999 | 74.46 |
| MeOH | 25.056 | 46.013 | 0 | 0 | 0 | 0 | 84.387 | 0.007 | 0.007 |
| DGA | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.208 | 0.21 |
| MG | 43.921 | 0.1 | 76.852 | 99.077 | 0 | 0 | 0.104 | 0.052 | 0.052 |
| MAA | 0.165 | 0 | 2.276 | 0.095 | 0 | 0 | 0 | 0.109 | 0.11 |
| MMA | 3.703 | 6.77 | 0.001 | 0.034 | 0 | 0 | 0.001 | 0 | 0 |
| M-DG | 0.006 | 0 | 0.083 | 0.003 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| M-DG-M | 0.535 | 0 | 7.509 | 0.283 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 硫酸 | 0.002 | 0 | 0.028 | 0.001 | 93.0 | 0 | 0 | 0.618 | 0 |
| 质量流量 (kg/hr) | 6501 | 3542 | 365 | 2594 | 20 | 1419 | 1086 | 2947 | 2928 |

[0140] 轻组分由甲醛、甲酸、甲酸甲酯和甲缩醛组成。

[0141] 在这里所示的实例中,通过向水解反应器的原料中加入均相催化剂(H₂SO₄)增加羟基乙酸甲酯的水解速率。通过非均相催化和/或在更高压力下操作塔也可能实现此效果。

[0142] 应理解在流程图中的多个部分需要催化剂。当应用均相催化剂如硫酸时,催化剂

会通过整个流程和因此可以应用相同的催化剂。但对于产品最终的水解来说,通常需要单独的催化剂。

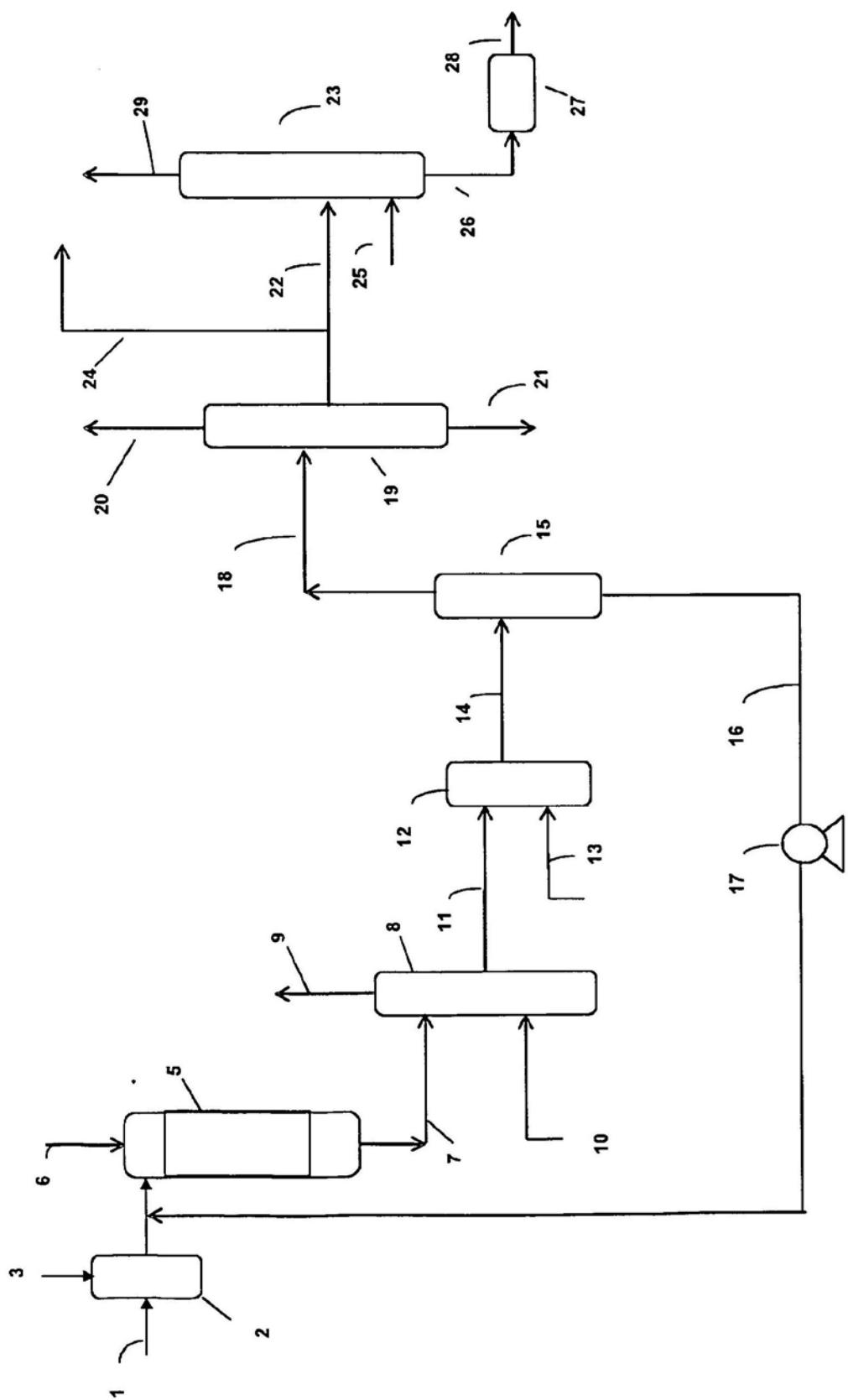


图1

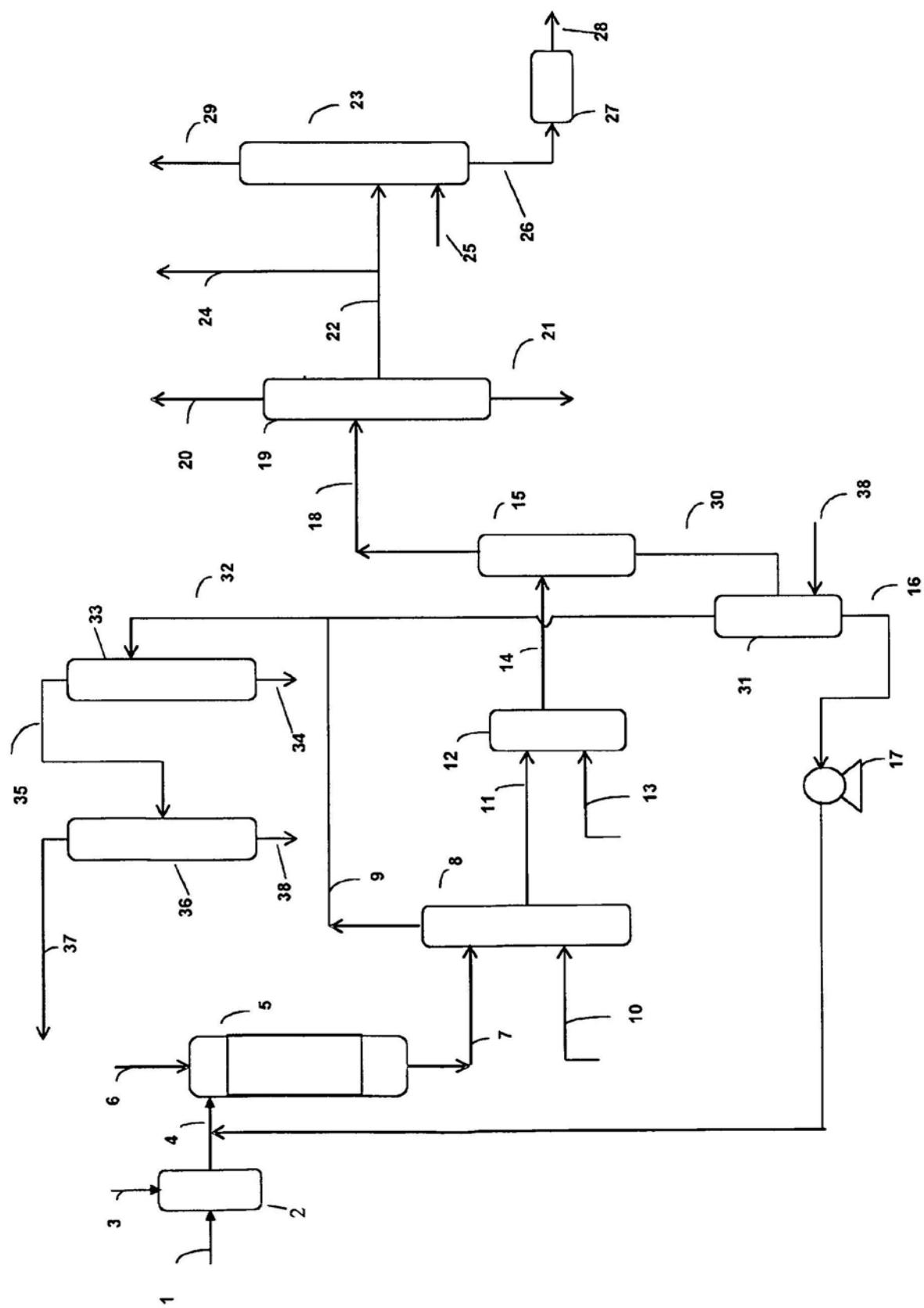


图2