(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201400449 A
(43)公開日： 中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102110871 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 03 月 27 日
(51)Int. Cl.： *C07C67/20 (2006.01)* *C07C51/08 (2006.01)*
C07C69/54 (2006.01) *C07C57/04 (2006.01)*
C07C255/16 (2006.01)
(30)優先權：2012/03/30 德國 102012205257.7
(71)申請人：贏創羅恩有限責任公司 (德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)
德國
(72)發明人：西爾貝奇 安德特 SELBACH, ARNDT (DE)；沙多羅里 羅倫莎 SARTORELLI, LORENZA (IT)；普爾 安卓斯 PERL, ANDREAS (DE)；戴肯 喬金 DEINKEN, JOACHIM (DE)；索尼曼 史戴芬尼 SOHNEMANN, STEFANIE (DE)；尼奇 諾伯特 MNICH, NORBERT (DE)；葛羅安平 馬薩斯 GROEMPING, MATTHIAS (DE)；葛洛普 優多 GROPP, UDO (DE)；梅茲 湯瑪士 MERTZ, THOMAS (DE)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：3 共 19 頁

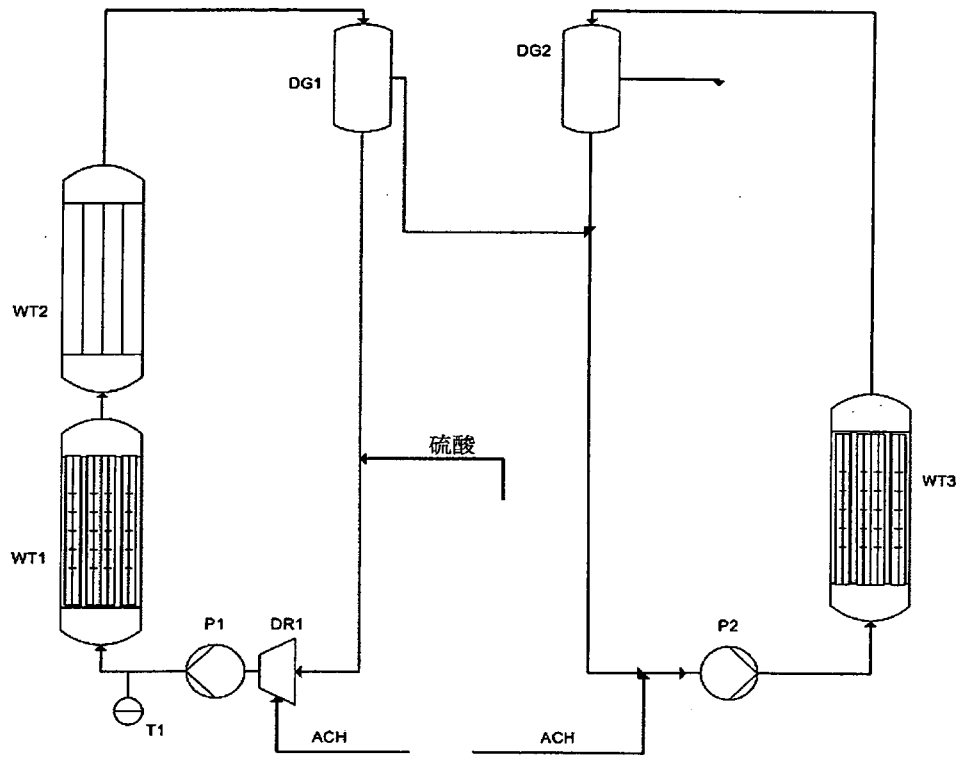
(54)名稱

丙酮氰醇之水解方法

PROCESS FOR HYDROLYSIS OF ACETONE CYANOHYDRIN

(57)摘要

本發明係關於在製備甲基丙烯酸(MAA)或甲基丙烯酸甲酯(MMA)之 ACH 硫酸程序中利用硫酸的丙酮氰醇(ACH)之水解方法。



ACH：丙酮氰醇
DG1：除氣容器
DG2：除氣容器
DR1：計量環
P1：泵
P2：泵
T1：溫度測量點
WT1：熱交換器
WT2：熱交換器
WT3：熱交換器

圖 3

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201400449 A
(43)公開日： 中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102110871 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 03 月 27 日
(51)Int. Cl.： *C07C67/20 (2006.01)* *C07C51/08 (2006.01)*
C07C69/54 (2006.01) *C07C57/04 (2006.01)*
C07C255/16 (2006.01)
(30)優先權：2012/03/30 德國 102012205257.7
(71)申請人：贏創羅恩有限責任公司 (德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)
德國
(72)發明人：西爾貝奇 安德特 SELBACH, ARNDT (DE)；沙多羅里 羅倫莎 SARTORELLI, LORENZA (IT)；普爾 安卓斯 PERL, ANDREAS (DE)；戴肯 喬金 DEINKEN, JOACHIM (DE)；索尼曼 史戴芬尼 SOHNEMANN, STEFANIE (DE)；尼奇 諾伯特 MNICH, NORBERT (DE)；葛羅安平 馬薩斯 GROEMPING, MATTHIAS (DE)；葛洛普 優多 GROPP, UDO (DE)；梅茲 湯瑪士 MERTZ, THOMAS (DE)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：3 共 19 頁

(54)名稱

丙酮氰醇之水解方法

PROCESS FOR HYDROLYSIS OF ACETONE CYANOHYDRIN

(57)摘要

本發明係關於在製備甲基丙烯酸(MAA)或甲基丙烯酸甲酯(MMA)之 ACH 硫酸程序中利用硫酸的丙酮氰醇(ACH)之水解方法。

201400449

發明摘要

※申請案號：102110871

※申請日：102 年 03 月 27 日　　※IPC 分類：

C07C 67/60 (2006.01)
51/64 (2006.01)
69/54 (2006.01)
57/04 (2006.01)
455/16 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

丙酮氰醇之水解方法

Process for hydrolysis of acetone cyanohydrin

【中文】

本發明係關於在製備甲基丙烯酸(MAA)或甲基丙烯酸甲酯(MMA)之 ACH 硫酸程序中利用硫酸的丙酮氰醇(ACH)之水解方法。

【英文】

The present invention relates to a process for hydrolysis of acetone cyanohydrin (ACH) by means of sulphuric acid within the ACH sulpho process for preparation of methacrylic acid (MAA) or methyl methacrylate (MMA).

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(3)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

ACH：丙酮氰醇

DR1：計量環

T1：溫度測量點

P1，P2：泵

DG1，DG2：除氣容器

WT1，WT2，WT3：熱交換器

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

丙酮氰醇之水解方法

Process for hydrolysis of acetone cyanohydrin

【技術領域】

[0001] 本發明係關於在製備甲基丙烯酸(MAA)或甲基丙烯酸甲酯(MMA)之 ACH 硫酸程序中利用硫酸的丙酮氰醇(ACH)之水解方法。

【先前技術】

[0002] 藉由 ACH 硫酸程序製備 MAA 或 MMA 係常識且描述於例如 EP 2054370 中。從氰化氫及丙酮開始進行，在第一步驟中製備 ACH，然後將之轉化成甲基丙烯醯胺(MAAm)。該等步驟尤其描述於 US 7,253,307、EP 1666451 或 EP 2007059092。爲了製備 MAAm，對丙酮氰醇進行水解。此在一系列反應之後於各種溫度水準下形成所需之 MAAm。該轉化係以熟悉本技術之人士習知之方式，藉由濃硫酸與 ACH 之間的反應發生。該反應爲放熱反應，因此從該系統移除反應熱較爲有利。

[0003] 該反應可以分批方法或以連續方法進行。已發現後者在許多例中較爲有利。若轉化係以連續方法進行，已發現可使用迴路反應器。在該專門領域中已知迴路

反應器。該等迴路反應器尤其可組態爲具有再循環之管式反應器。該反應可例如於只有一個迴路反應器中進行。然而，當該反應係在二或多個迴路反應器之級聯中進行時可能有利。

[0004] 在所述方法的內容中，適用之迴路反應器具有一或多個 ACH 之進料點、一或多個濃硫酸之進料點、一或多個氣體分離器、一或多個熱交換器及一或多個混合器。該迴路反應器可包含其他組件，諸如輸送工具、泵、控制元件等。

[0005] 以硫酸水解 ACH 爲放熱反應。與該主要反應並行發生數個導致降低產率之副反應。在較佳溫度範圍內，同樣爲放熱及迅速反應之 ACH 的分解扮演重要角色。然而，由於該產率隨著操作溫度提高及滯留時間增加而降低，必須至少實質上去除於該反應過程中發生的反應熱。原則上，以適當熱交換器可能獲致迅速且全面的反應熱移除。然而，由於混合與有效率熱移除二者均需要高度湍流，故亦可能不利的是在計量加入 ACH 之前過度冷卻該混合物。由於反應混合物之黏度隨著溫度降低而顯著升高，因此流動湍流降低，在許多情況下降至層流範圍，其導致在熱交換器中熱移除效率較低及在計量添加 ACH 時混合較緩慢及較不均勻。由於 ACH 因加熱而分解之前即反應，故需要的是迅速混合 ACH 與反應混合物。

[0006] 例如，US 7,582,790 主張具有各種內部混合單元之迴路反應器，該等內部混合單元可由靜態混合器、

孔口板、文氏管、噴射混合器、引入器、多孔板、噴布器、攪拌器、旋轉混合器、高速循環迴路或噴嘴所組成。所有該等混合元件具有的共同缺點係彼等顯著提高該迴路反應器中之流動阻力並導致相當可觀的壓降。後者造成降低之流率及較無效之熱交換，此導致因熱敏感性反應中之溫度峰值而使產率損失。此外，反應成分之混合發生在配置於熱交換器外部的混合單元中。

【發明內容】

[0007] 因此，本發明目的係消除或至少最小化上述缺點。

[0008] 該目的係藉由在迴路反應器利用硫酸水解ACH作爲MAA或MMA之前驅物的方法而獲致，該方法特徵在於(a)將存在於該迴路反應器中之至少一個熱交換器中配備湍流器，及(b)利用計量環將至少一種反應成分送入該迴路反應器。

[0009] 本發明之湍流器係描述並因此揭示於EP 061154。由於該等湍流器係安裝於熱交換器之管子中，因其減少形成層流的傾向，故其具有主要能進行良好熱交換的優點。該等湍流器之用途係描述於例如WO 2007/075064中，用於不勻氣相氧化。本發明人意外的是，該等湍流器雖然實體構造簡單(見圖 1)，但在具有較高黏度之現有複合三相混合物中仍確使改善熱交換，同時具有低壓降。

[0010] 根據本發明，如 EP 061154 所述，湍流器係安裝在殼管式熱交換器的反應介質導入管子中。該等管子之至少 50 至 70%，較佳爲 70 至 90%，且更佳爲該等管子之 100%配備湍流器。此種類型之湍流器爲市售產品，例如得自 Cal Gavin, Alcester, GB，商品名爲「hiTRAN Thermal Systems」。每公尺之圈數爲 100 至 1200 圈/公尺，較佳爲 300 至 900 圈/公尺，更佳爲 500 至 750 圈/公尺。湍流器之長度取決於各例中所使用之殼管式熱交換器中的管子長度。該等湍流器應覆蓋該等熱交換器管子的整個長度。

[0011] 不僅該等如此界定之湍流器，亦可能安裝其他阻礙殼管式熱交換器之管子開口的物件，例如螺旋錐狀或管刷狀結構及具有適當寬度之螺旋纏繞金屬帶。所有例中該等內部零件的目的均在於防止於該管子表面的層流，同時只產生最小壓降。

[0012] 經如此修改之熱交換器原則上可位在迴路反應器中的任何處，但較佳係位在流動方向中於硫酸及 ACH 計量添加的下游。

[0013] 本發明之計量環係描述並因此揭示於 EP 2421637。然而，在其中所述之用途用於本利用硫酸之 ACH 水解時，起始點僅爲存在靜態混合器之先前技術。

[0014] 本發明計量環可具有各種具體實例。例如，可將許多小型計量點導入該環，或可導入少許大型計量點。該等計量點亦經由小型管子(在特別具體實例中亦可

爲具有不同長度之小管子)突出至迴路反應器內部。在從管壁移除之點計量添加之特別定位使反應物定位，以使得在輸送泵內於隨後湍流中進行最佳混合。突出至該迴路反應器之管子直徑的小型計量管子可假設與該管壁呈各種角度，較佳爲除 90°以外之角度，更佳爲於流動方向中傾斜。其效果係將反應物以受控制方式引入該流管內部區域而不只是沿著管壁分布；後者沿著管壁分布對於在輸送泵內經由湍流而迅速且徹底混合具有負面影響。

[0015] 根據計量任務，該計量環可經冷卻或加熱。與必然突出至該管子內之計量探針相反的，此處具有該外部環不受周圍介質加熱的其他優點。特別具體實例係計量環，其中該計量添加係在升高之壓力下進行。該裝置可假設爲任何適用三維形狀，且較佳係構成環形。此處亦可能使用雙重或多重環。

[0016] 可利用泵將反應物引入管式反應器。爲了避免與維護相關之操作停機，亦可能提供可並聯之二或多個泵。以流動方向來看，以計量環混合反應物可適當地在泵之上游，即在泵吸入側。然而，該計量環亦可爲該泵的一部分且整合於該泵外殼。

[0017] 與腐蝕性物質接觸之設備的組件(尤其是管式反應器、泵、相分離器、計量環及熱交換器)及安裝於其中之湍流器係從適當材料形成，例如耐酸性金屬，例如鋯、鈦或不鏽鋼，或從具有例如搪瓷層或鋯英石層之經塗覆金屬形成。此外，亦可能使用聚合物，例如包覆 PTFE

之成分、石墨化成分或從石墨製成之工作件，尤其是用於泵中。

[0018] 在該方法之一組態中，將 ACH 流之體積流量的一部分(較佳爲約三分之二或約四分之三)引入第一迴路反應器。較佳地，第一迴路反應器具有一或多個熱交換器，其中湍流器安裝於至少一個、一或多個泵及一或多個氣體分離器中。通過該第一迴路反應器之循環流率較佳係在 50 至 650 m^3/h 之範圍內，更佳係在 100 至 500 m^3/h 之範圍內，另外較佳係在 150 至 450 m^3/h 之範圍內。在順著該第一迴路反應器下游之至少一個其他迴路反應器中，循環流率較佳係在 40 至 650 m^3/h 之範圍內，更佳係在 50 至 500 m^3/h 之範圍內，另外較佳係在 60 至 350 m^3/h 之範圍內。

[0019] 此外，在熱交換器上之較佳溫差爲約 1 至 20℃，更佳爲約 2 至 7℃。

[0020] 根據本發明經由計量環將 ACH 進料至迴路反應器中原則上可在任何點進行。然而，已發現當進料在泵的吸入側直接進行時較有利。因此，使用在泵外殼中高度湍流之流來混合反應物，及因此同時使用輸送機器作爲額外混合機器。有利的是在添加 ACH 的上游進行硫酸之進料。然而，此外同樣可能在任一點將硫酸導入該迴路反應器。

[0021] 迴路反應器中之反應物的比率係受控制以使得存在過量硫酸。根據成分之莫耳比計，過量硫酸在第一

迴路反應器中爲約 1.8:1 至約 3:1 及在最後迴路反應器中可爲約 1.1:1 至約 2:1。

[0022] 在某些例中，已發現有利的是在迴路反應器中以此種過量硫酸來進行該反應。硫酸可用作例如溶劑，且使反應混合物保持低黏度，因此可確保更迅速之反應熱移除及較低之反應混合物溫度。此可意指顯著之產率優點。反應混合物中之溫度爲約 85 至 150℃。

[0023] 藉由迴路反應器中之一或多個熱交換器而確保熱移除。將該等熱交換器中之至少一者配備本發明湍流器。已發現當熱交換器具有適用之用於調整冷卻性能的感測器系統時是有利的，以基於上述原因防止過度冷卻反應混合物。例如，可能有利的是間歇或連續測量該或該等熱交換器中之熱轉移，及調整該等熱交換器之冷卻性能。此可藉由例如冷卻劑本身完成。同樣可能經由適當變化反應物之添加或經由添加更多反應熱來獲致對應之加熱該反應混合物。亦可預期此二選項的組合。

[0024] 迴路反應器較佳係另外具有至少一個氣體分離器。該氣體分離器可首先用於取出從該迴路反應器持續地形成之產物。其次，如此可從反應空間移除該反應過程中所形成的氣體。所形成之氣體主要爲一氧化碳。從迴路反應器取出之產物較佳係轉移至第二迴路反應器。在該第二迴路反應器中，包含硫酸及甲基丙烯醯胺的反應混合物係在該第二迴路反應器中以經由在該第一迴路反應器中所獲得之狀態與 ACH 之剩餘子流反應。在該情況下，來自

第一迴路反應器的過量硫酸或至少一部分該過量硫酸於此處與 ACH 反應，以進一步形成其他次硫酸異丁醯胺(sulphoxyisobutyramide，SIBA)。二或多個迴路反應器中之反應的性能具有因在第一迴路反應器中之過量硫酸而使反應混合物的可泵性改善，因而使熱轉移以及最終之產率改善的優點。再次，至少一個熱交換器及至少一個氣體分離器係配置在該第二迴路反應器中。於此處計量加入之第二 ACH 子流同樣可利用計量環來計量。該第二迴路反應器中之至少一個熱交換器中亦較佳係配備湍流器。第二迴路反應器中之反應溫度同樣爲 90 至 120℃。

[0025] 每一其他迴路反應器中存在的反應混合物之可泵性、熱轉移及最小反應溫度的問題與第一迴路反應器中一樣多。因此，該第二迴路反應器中之熱交換器有利地亦具有用於控制冷卻性能的對應感測器系統。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示湍流器之構造。

圖 2 顯示進行關於先前技術之比較實例 1 至 4 的兩階段迴路反應器。

圖 3 顯示進行實施例 1 至 4 之與圖 2 基本上相同但其中所有靜態混合器已移除的構造。

【實施方式】

[0026] 以下實例目的在於描述但完全不限制本發

明。

[0027] 關於先前技術之比較實例 1 至 4 係於流程圖 2 所示之設備中進行，而發明實施例 1 至 4 類似地於圖 3 所示之設備中進行。表 1 列出個別程序參數又對應產率。

[0028] 圖 2 顯示兩階段迴路反應器。將 ACH 總量的約三分之二計量加入靜態混合器 SM1 之第一線路上游。之後，將反應溶液通過除氣容器 DG1。在靜態混合器 SM2 之上游添加全部數量之濃硫酸。泵 P1 將該反應溶液輸送通過兩個殼管式熱交換器 WT1 及 WT2。在溫度測量點 T1 處測量該第一線路的溫度。將該反應溶液從除氣容器 DG1 轉移至該迴路反應器的第二線路。泵 P2 將該反應溶液輸送通過第三殼管式熱交換器 WT3。之後，在靜態混合器 SM3 上游計量加入剩餘量之 ACH。最後將該反應溶液從第二除氣容器 DG2 移出送至下一處理階段。

[0029] 圖 3 顯示基本上相同之構造。然而，已移除所有靜態混合器。在該泵 P1 之緊鄰上游處經由本發明計量環 DR1 將 ACH 計量加入該第一線路。在熱交換器 WT1 中，安裝具有圈數爲 550 圈/公尺且長度爲 2 公尺之本發明湍流器，而在熱交換器 WT3 中安裝圈數爲 700 圈/公尺且長度爲 1 公尺之本發明湍流器。

[0030] 表 1 顯示實驗結果。實施例 1 及比較實例 1 係以線路 1 中爲中等 ACH 負載、低硫酸對 ACH 莫耳比與中等溫度水準下進行，而實驗系列 2 同樣在中等 ACH 負載但在中等莫耳比及高溫度水準下進行。實驗系列 3 同樣

展現中等 ACH 負載及中等莫耳比，但爲最低溫度水準。最後，實驗系列 4 係在最大 ACH 負載、最高莫耳比及最高溫度水準下進行。在所有實例系列中，在熱交換器 WT3 外測量之第二線路中的溫度保持在約 112℃。

表1： 程序參數及產率

	ACH [kg/h]	H_2SO_4 [kg/h]	T1 [°C]	整體 MR	階段 1 MR	產率 [%]		產率 [%]
實施例 1	4500	7255	101.8	1.41	2.2	92.2	比較實例 1	90.5
實施例 2	4201	7013	107.1	1.46	2.2	93.2	比較實例 2	90.0
實施例 3	4200	7013	95.4	1.46	2.2	93.4	比較實例 3	90.4
實施例 4	6001	10364	107.1	1.51	1.8	93.3	比較實例 4	92.1

如表 1 可看出，本發明實施例之產率較比較實例高 2 至 3%。

【符號說明】

ACH：丙酮氰醇

DR1：計量環

T1：溫度測量點

P1，P2：泵

DG1，DG2：除氣容器

SM1，SM2，SM3：靜態混合器

WT1，WT2，WT3：熱交換器

申請專利範圍

1. 一種在迴路反應器中利用硫酸水解丙酮氰醇作爲製備甲基丙烯酸甲酯之前驅物的方法，其特徵在於

a. 將存在於該迴路反應器中之至少一個熱交換器配備湍流器，及

b. 利用計量環將至少一種反應成分送入該迴路反應器。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該計量環係安裝在該迴路反應器中之泵的緊鄰上游處。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該計量環係整合至該泵外殼中。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在至少一個熱交換器中安裝螺旋錐狀或管刷狀結構作爲湍流器。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該迴路反應器中之湍流器上使用各種結構。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將經修改之殼管式熱交換器之至少 50 至 70%的管子配備湍流器。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用具有 500 至 750 圈/公尺之湍流器。

圖式

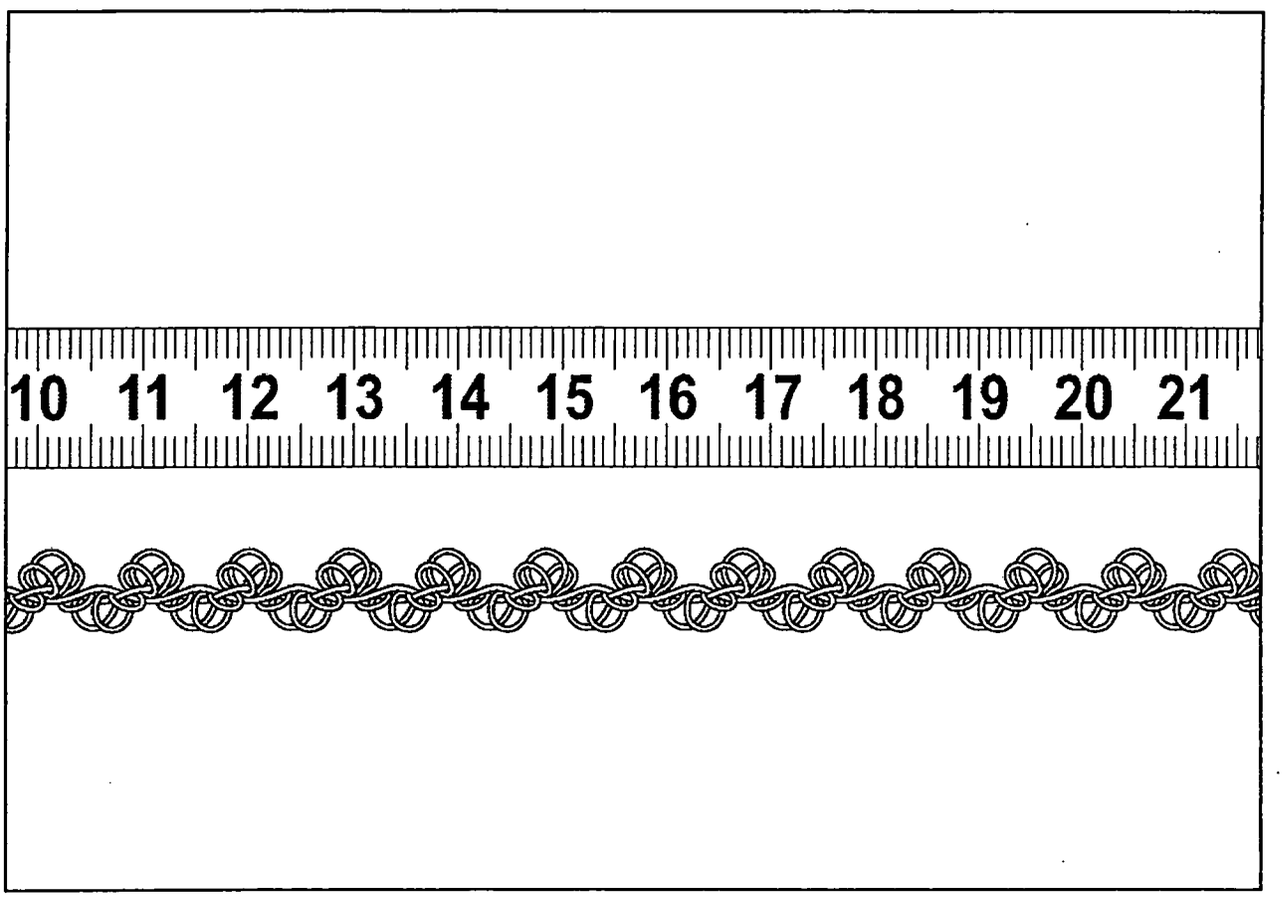


圖 1

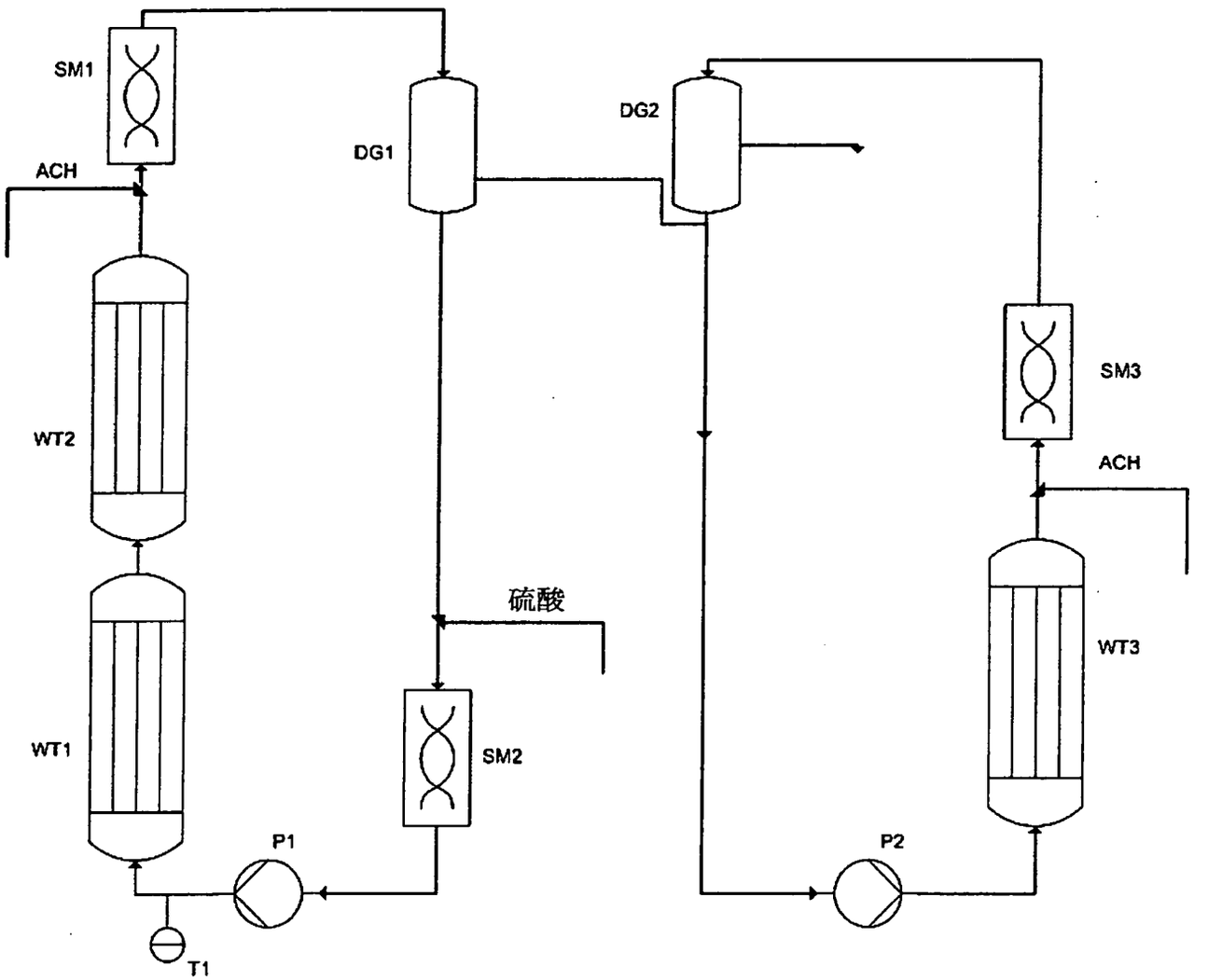


圖 2

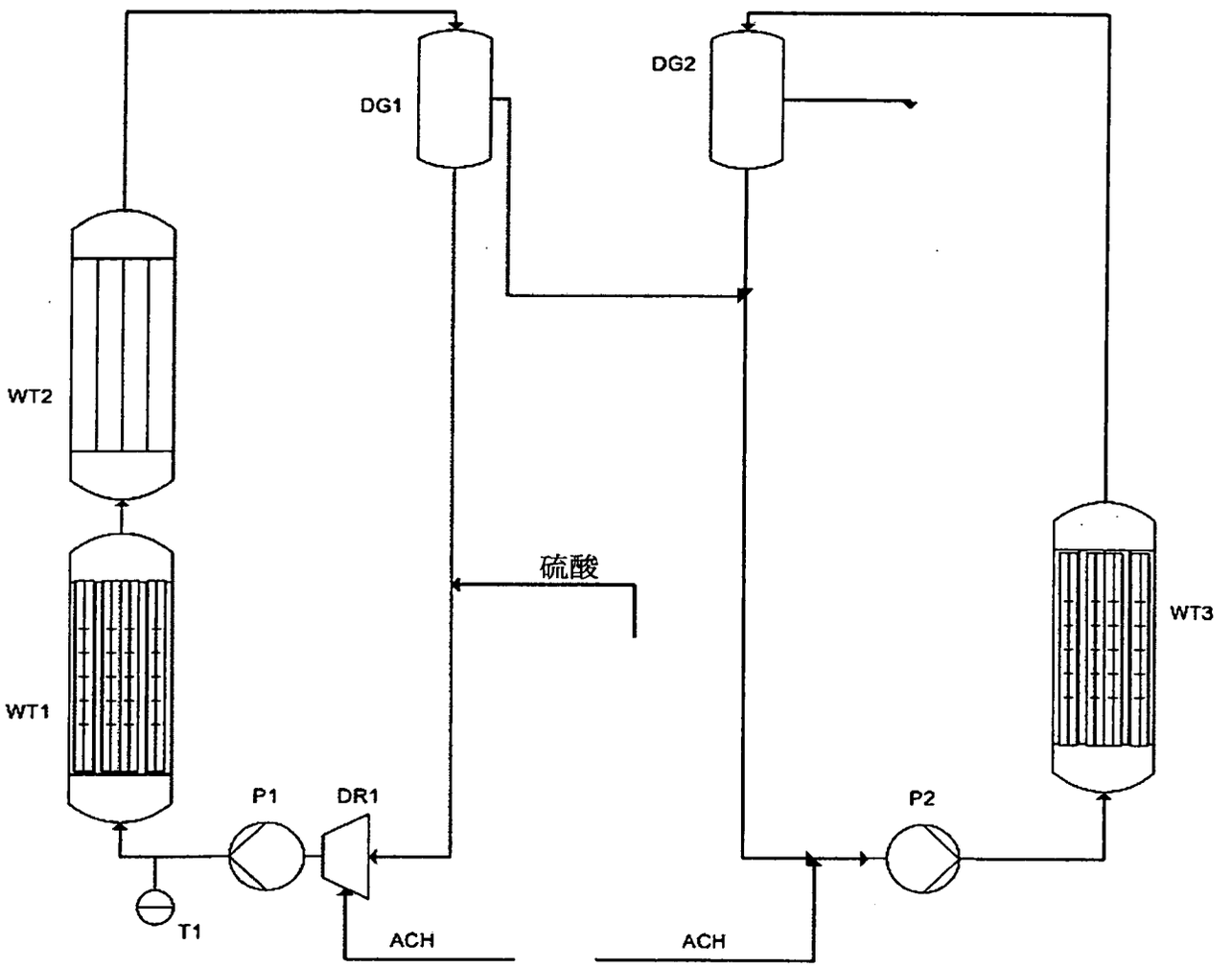


圖 3