

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 45/84
C07C 47/04



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 99807062.9

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1223570C

[22] 申请日 1999. 6. 1 [21] 申请号 99807062. 9
[30] 优先权
[32] 1998. 6. 5 [33] GB [31] 9812083. 5
[86] 国际申请 PCT/GB1999/001724 1999. 6. 1
[87] 国际公布 WO1999/064387 英 1999. 12. 16
[85] 进入国家阶段日期 2000. 12. 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 W · D · 帕滕
审查员 宗 绮

[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 黄淑辉

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称 脱水方法
[57] 摘要

从含有甲醛、水和甲醇的福尔马林溶液中分离含甲醛产品的方法，其中该含甲醛产品含有比该福尔马林溶液少得多的水，包括在水共沸化合物特别是丙酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯存在下蒸馏该福尔马林溶液。含甲醛产品适用于需要含有较少量水的甲醛原料的另外过程。这种过程的一个实例为在催化剂上丙酸甲酯与甲醛和甲醇反应、生产甲基丙烯酸甲酯的过程。

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

1. 从含有甲醛、水和甲醇的甲醛溶液中分离含甲醛的产品的的方法，其中该含甲醛的产品含有比该甲醛溶液少得多的水，该方法包括在水共沸化合物存在下蒸馏该甲醛溶液，使含甲醛的产品以与甲醇的复合物的形式回收。

2. 权利要求1的方法，其中该甲醛溶液含有甲醇，甲醇与甲醛的摩尔比为0.3-1.5:1。

3. 权利要求2的方法，其中蒸馏过程前，甲醛溶液与一定量的甲醇预混合，使甲醇与甲醛的摩尔比在0.3-1.5:1的范围内。

4. 权利要求1的方法，其中水共沸化合物含有饱和或不饱和羧酸或酯或羰基化合物。

5. 权利要求4的方法，其中水共沸化合物含有丙酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯。

6. 权利要求1的方法，其中塔底水共沸化合物与甲醛的质量比在5:1-20:1的范围内。

7. 权利要求1的方法，其中把含有该甲醛溶液中所含的大部分水的液体侧流从蒸馏过程中采出。

8. 通过权利要求1的方法得到的含甲醛产品用于需要甲醛的另外过程的用途，其中把所述含甲醛的产品直接供应给该另外过程。

9. 权利要求8的用途，其中该另外过程为生产甲基丙烯酸甲酯的过程。

10. 通过权利要求1的方法得到的含甲醛产品。

11. 权利要求10的含甲醛产品，其中水共沸化合物含有饱和或不饱和羧酸或酯或羰基化合物。

12. 权利要求11的含甲醛产品，其中水共沸化合物包括丙酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯。

13. 生产甲基丙烯酸甲酯的方法，包括使通过权利要求1的方法获得的含甲醛产品在甲醇及适当催化剂存在下与丙酸甲酯反应生成甲基丙烯酸甲酯，其中在权利要求1的方法中水共沸化合物为丙酸甲酯。

脱水方法

本发明涉及从含有甲醛的溶液中脱除水分以生产甲醛的方法。

甲醛为商品化学药品，可以方便地生产并以福尔马林溶液的形式运输。福尔马林溶液一般含有 30% 到 60% 的甲醛，溶液的其余成分主要为水，通常还有一些甲醇。甲醛主要与水或甲醇形成复合物，以乙二醇或半缩甲醛的形式存在。专利文献中介绍了许多甲醛溶液脱水以得到干单体甲醛流的方法。例如 US 4, 962, 235 介绍了在聚烷撑氧存在下通过蒸馏提纯甲醛/水/甲醇混合物的方法，在塔顶得到甲醛蒸气，聚烷撑氧、水和甲醇从塔底采出。

NL-A-6814946 介绍了从含水甲醛流中回收甲醛的方法，通过使甲醛流与 C_6-C_{10} 脂肪醇接触，与甲醛反应生成半缩甲醛，半缩甲醛可以从水中分离出来，随后分解回到醇和甲醛组分。

US-A-3174912 介绍了在丙酮存在下、通过蒸馏从稀含水甲醛混合物中除去水和有色有机杂质的方法。含有丙酮和甲醛及少量水的混合物从塔顶采出，通过部分冷凝，分成丙酮中含有较少量甲醛的物流和丙酮中含有大部分甲醛的物流。

但是，理想地应避免在需要纯甲醛的过程中引入另外的化合物，因为在随后步骤中需要把另外的化合物从过程中除去。

在甲醇中通过丙酸甲酯与甲醛反应生产甲基丙烯酸甲酯的过程中使用了甲醛。以易得到的福尔马林溶液作为甲醛来源，在反应中引入了水，对催化剂会产生有害作用，而且可能促进丙酸甲酯反应物和甲基丙烯酸甲酯产物的水解反应。水为甲基丙烯酸酯合成反应的副产物，因此理想地应把随进料引入到反应区的水量减到最小，以使反应器中的水量保持尽可能的低。US-3535371、US-4336403、GB-A-1107234、JP-A-63002951 中公开了生产甲基丙烯酸甲酯的方法，其中在甲醇存在下，丙酸或其甲酯与甲醛或甲缩醛反应。但是这些参考资料中没有

介绍对于所需反应如何制备原料,尤其是甲醛。

US4,040,913 公开了水共沸化合物的应用,如苯、甲苯或甲基异丁基酮,和 FR-A-2409975 公开了饱和 C_4-C_6 烃的应用。GB-A1301533 公开了为 C_3-C_6 化合物的烷醇的应用,但该烷酮不用作水共沸化合物。

因此本发明的目的是提供由含甲醛的溶液制备甲醛原料产品的方法。

本发明的另一个目的是提供处理含甲醛溶液以得到适用于甲基丙烯酸甲酯生产过程的甲醛原料的方法,与最初的含甲醛的溶液相比,甲醛原料含有较少量的水。

依照本发明,从含有甲醛、水和甲醇的甲醛溶液中分离含甲醛的产品的方法,其中该含甲醛的产品含有比该甲醛溶液少得多的水,包括在水共沸化合物存在下蒸馏该甲醛溶液。

选取的水共沸化合物能够溶解水、甲醛、甲醇和甲醛与甲醇反应生成的半缩甲醛化合物。水共沸化合物优选地为饱和或不饱和的羧酸或酯或羰基化合物,它在蒸馏条件下基本上不与甲醛反应,而且优选地通过与水形成最低共沸混合物,能够夹带水。优选地水共沸化合物与水形成多相最低共沸混合物。适当的化合物包括 C_4-C_8 链烷酸及其低级烷基如 C_1-C_6 酯,及含有至少 4 个碳原子的酮如二乙酮。特别优选的化合物为酯,已发现丙酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯在某些过程中特别有效。使用脱水甲醛产品的过程中引入的化合物是极为优选的。

用于福尔马林溶液脱水以生产甲醛的特别优选的化合物为丙酸甲酯,其中得到的甲醛适用于在甲醇中使甲醛与丙酸甲酯反应的过程。因此,在本发明的一个优选形式中,我们提供从含有甲醛、水和非必需的甲醇的甲醛溶液中分离含甲醛的产品的方法,其中该含甲醛的产品含有比该福尔马林溶液少得多的水,包括在丙酸甲酯存在下蒸馏该甲醛溶液。

依照本发明的另一个方面,我们提供在甲醇和适当的催化剂存在下、通过甲醛与丙酸甲酯反应生产甲基丙烯酸甲酯的方法,其中该甲醛是通过在丙酸甲酯存在下蒸馏该甲醛溶液由甲醛溶液制备的。本领域技术人员熟知适当的催化剂,包括具有碱金属位的二氧化硅催化剂。

本发明这一方面的方法是有利的,因为甲醛进料在富丙酸甲酯物流中与甲醇形成复合物而被回收,水从过程中被移出,基本上不含有

机物。本发明生产甲醛的过程与所述的生产甲基丙烯酸甲酯过程的结合具有更多的优势，与其它甲醛脱水方法相比，结合方法所需的总能量有所减少。

虽然我们已发现本发明的方法特别适于提供随后反应生产甲基丙烯酸甲酯的甲醛原料，本发明不限于生产用于这一过程的甲醛，也适于生产用于其它应用的脱水甲醛。

甲醛溶液优选地为标准福尔马林溶液，其中通常含有大约相同含量的水和甲醛，通常含有少量的甲醇。至少有一些甲醛以各种水-甲醛或甲醇-甲醛的加合物形式存在。通常术语“甲醛”在这里用来指全部甲醛，无论是游离甲醛还是以这些加合物形式存在的甲醛。福尔马林溶液的组成会有所不同，本发明的方法可适用于各种不同组成的福尔马林溶液。

在蒸馏过程前优选地把甲醛溶液与甲醇预混合。优选地使甲醇/福尔马林混合物平衡以促进生成甲醇-甲醛加合物，举例来说，通过足够长的时间使混合物平衡，或通过搅拌或调节混合物的温度。优选地甲醇的适宜用量为使甲醇与甲醛的摩尔比为 0.3-1.5:1，更优选地为 0.5-1.2:1，特别优选地为 0.8-1.1:1。甲醇可以以与丙酸甲酯的混合物的形式供应，例如用来自蒸馏的再循环甲醇或来自相关过程或过程步骤的甲醇。

引入蒸馏的水共沸化合物的量为相对于与水以及优选地与存在的甲醇形成共沸混合物的量过量，使混合物中的水比甲醛加合物更易挥发。丙酸甲酯与水形成含有 92% 丙酸甲酯和 8% 水的共沸混合物。甲基丙烯酸甲酯/水的共沸混合物含有约 14% 的水(质量)，二乙酮/水的共沸混合物含有约 84% 质量的二乙酮。优选地塔底水共沸化合物与甲醛的相对比例在 5:1-20:1 的范围内，如质量比约为 10:1。但是，回流水共沸化合物时，进料到塔中的量应随需要调整。

大部分的水以与水共沸化合物形成的混合物移出。含有大部分水的物流可以方便地以液体侧流从蒸馏过程移出，如通过在塔中适当位置用升气管塔板(chimney tray)或类似的装置。可通过本领域已知

的方法，考虑全塔液相的组成，确定采出这一侧流的适当位置。丙酸甲酯和水形成含有 92% 重量/重量丙酸甲酯的多相共沸混合物。可在倾析器中分离这一共沸混合物，得到有机相，其中主要含有丙酸甲酯，可使其回流进入蒸馏过程。从倾析器中产生的水相可在第二个蒸馏单元中进一步处理，优选地在高压下操作，得到基本上不含甲醇、甲醛和丙酸甲酯的水流。第二个蒸馏单元的塔顶馏出物可再循环回到主塔或倾析器或如果有预处理单元，回甲醛溶液预处理单元。

大部分甲醛以与水共沸化合物形成的混合物作为塔底产物采出。如果需要，该混合物可以直接用于两种化合物都参加的进一步反应，如甲基丙烯酸甲酯的合成。这一含甲醛的混合物含有比过程进料的甲醛溶液少得多的水。例如，本发明的典型方法中，用丙酸甲酯作水共沸剂，由含有重量比约为 1:1 的甲醛和水的福尔马林溶液，可以得到含有重量比约为 10:1 的甲醛和水的脱水甲醛物流。

优选如此进行本发明的过程，以使纯化的甲醛产品可用于需要甲醛的另外的过程。优选地把本发明的过程与这一另外过程结合在一起，以把纯化的甲醛产品直接供应给另外的过程。来自本发明的过程的甲醛产品与水共沸化合物一起用作另外过程的原料时，如把丙酸甲酯用作水共沸化合物时由甲醛和丙酸甲酯生产甲基丙烯酸甲酯的过程，本发明的过程和丙酸甲酯的生产就可与另外的过程连接或结合，有利地操作。

在优选的方案中，生产丙酸甲酯的过程可提供丙酸甲酯与甲醇和非必需的水混合的物料。可把这一混合物进料到本发明的蒸馏过程中，以从福尔马林溶液中提取甲醛。这样可避免产生丙酸甲酯的过程中丙酸甲酯的分离。所用的原料中含有所述的甲醇时，丙酸甲酯和未与甲醛复合的甲醇的共沸混合物可以从蒸馏塔顶采出。该混合物可以再循环或移到储罐或另外的过程。

当把来自本发明的过程的甲醛用于与丙酸甲酯和甲醇反应以生产甲基丙烯酸甲酯时，本发明的过程尤为方便，特别是与上述生产丙酸甲酯的过程联合操作时。因而，第二个优选方案中，把脱水甲醛与丙酸甲酯的混合物直接地或经中间处理后，用于甲基丙烯酸甲酯的生产

过程。同样地，来自于生产丙酸甲酯的过程并用于本发明的丙酸甲酯-甲醇物流，也可在结合过程中用于生产甲基丙烯酸甲酯。

现在将仅通过实施例，并参考附带的工艺流程图，进一步说明本发明的实施方案。

把福尔马林溶液与甲醇混合并作为进料 22 引入蒸馏塔 10。蒸馏单元 10 包括把一些或全部液体从进料 22 上面的位置取出的升汽管塔板装置。升汽管塔板上引入另一股进料 21，其中含有可来自于前面过程的甲醇、水和丙酸甲酯。从升汽管塔板处采出侧流 40，它可以代表塔中和倾析器 12 中相分离的全部液流。有机相物流 43 返回升汽管塔板下面的蒸馏塔部分，同时水相物流 41 进入塔 11 进行进一步处理。塔 10 的典型操作为大部分甲醛与甲醇复合的物流 31 从塔底出来，游离甲醇与丙酸甲酯的共沸混合物物流 30 从塔顶采出，同时水经侧流和倾析器系统采出。

运转塔 11 以从塔顶采出甲醛、甲醇和丙酸甲酯与一些水的物流 42。这最好在一般为 3 到 20 巴的高压下实现。塔底产品为净化水物流 31，它可以在过程中再利用或移出。图示物流 42 返回倾析器 12，但它可直接返回塔 11 或与物流 22 混合并因而再循环进入塔 10。

实施例 1

把含有质量百分比 28.5% 甲醛、30.7% 甲醇和 40.8% 水的福尔马林与丙酸甲酯混合，使丙酸甲酯在混合物中的质量百分比为 43.5%。静置几小时使混合物平衡，然后以 150 毫升/小时的流量，进料到 40 块塔板的 Oldershaw 塔中从塔底向上数第 15 块塔板处。塔配有水冷式冷凝器和倾析器。把纯丙酸甲酯以 360 毫升/小时的流量加入倾析器中。来自倾析器的有机相回流到塔中，同时收集水相并分析。

塔底采出物流中回收了 90% 的甲醛进料，塔顶的水相物流中回收了 95% 的水进料。塔底物流含有的甲醛与水的比为 1:0.076，而最初的福尔马林中含有的甲醛与水的比为 1:1.4。

实施例 2

本发明的连续操作过程的实施例中，把含有 55% 水、35% 甲醛和

10% 甲醇的福尔马林与丙酸甲酯和甲醇的共沸混合物混合, 得到含有质量百分比为 20% 丙酸甲酯、23% 甲醇、35% 水和 22% 甲醛的混合物。混合物静置至少 12 小时使甲醛加合物平衡。然后以 18 毫升/小时的流量, 把混合物进料到 100 级的 Oldershaw 塔中第 30 级(从塔底向上数)处。以 162 毫升/小时的流量, 把含有 86% 丙酸甲酯、9% 甲醇、3% 水和 2% 甲醛的第二股原料进料到塔中第 80 级处。把含有全塔液流的侧流从第 60 级采出, 进料到水冷式倾析器中, 在倾析器中进行相分离。有机相作为回流返回塔中, 水相被移出。

塔连续操作 12 小时后, 分析从塔顶和塔底物流收集的全部产品。塔顶产品为甲醇和丙酸甲酯的共沸混合物。塔底产品含有约 0.3% 水、4.75% 甲醛, 其余为丙酸甲酯。因此, 水与甲醛的质量比由福尔马林溶液中的 1.57:1 减到了塔底产品物流中的 0.06:1。

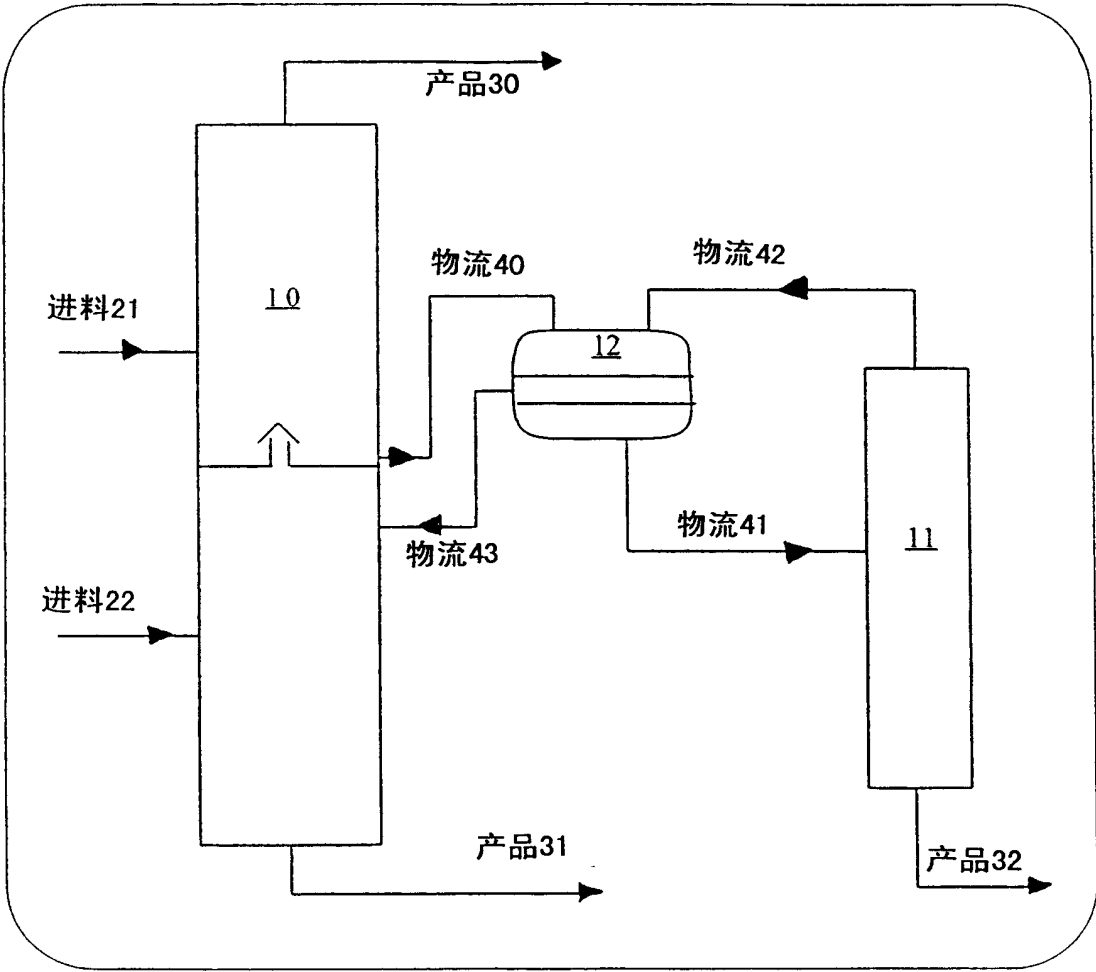


图 1