



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90106519.6

[51] Int.Cl⁵
C07C 69/24

[43] 公开日 1991年2月20日

[22] 申请日 90.7.30

[30] 优先权

[32] 89.8.1 [33] GB [31] 8917579.8

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 威廉姆·乔治·里曼

杰本·伯林德·约翰尼斯

西蒙·阿德里安乌斯·约瑟福

阿东尼·那维森

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 王 杰

C07C 67/36

说明书页数: 7 附图页数: 1

[54] 发明名称 丙酸烷基酯的制备方法

[57] 摘要

一种制备丙酸烷基酯的连续方法,其中包括使液相链烷醇与乙烯和一氧化碳在反应器中于羰基化催化剂存在下反应,脱除反应器内气流中的丙酸烷基酯。

权 利 要 求 书

1. 一种制备丙酸烷基酯的连续方法,其中包括使液相链烷醇与乙烯和一氧化碳在反应器中于羰基化催化剂存在下反应,脱除反应器内气流中的丙酸烷基酯。

2. 按照权利要求1所述的方法,其中乙烯和一氧化碳鼓泡通过液相。

3. 按照权利要求1或2所述的方法,其中羰基化催化剂包含钌化合物、配位体和质子酸。

4. 按照权利要求3所述的方法,其中配位体为其用量以每克原子钌为基准计至少为5摩尔的三芳基膦。

5. 按照权利要求3或4所述的方法,其中质子酸选自硫酸、磺酸、全卤代酸、2,6-二取代苯甲酸、磷酸、膦酸、砷酸和HF与含氟Lewis酸的配合物。

6. 按照权利要求3~5中任何一项所述的方法,其中膦与质子酸被连续地导入反应器中。

7. 按照权利要求1~6中任意一项所述的方法,其中反应器内的压力取值范围为8~12巴。

8. 按照权利要求1~7中任意一项所述的方法,其中反应温度范围为90~120℃。

9. 按照权利要求1~8中任意一项所述的方法,其中链烷醇为甲醇、2-丙醇或1-丁醇。

10. 按照权利要求9所述的方法,其中链烷醇为甲醇。

1 1. 按照权利要求 **1 0** 所述的方法，其中蒸汽流被冷却为气相和液相，气相循环回到反应器中，蒸除液相中甲醇与丙酸甲酯的共沸混合物，冷凝后循环回到反应器中。

丙酸烷基酯的制备方法

本发明涉及丙酸烷基酯的连续制备方法。

丙酸烷基酯是令人感兴趣的溶剂、调味剂和香料。举例来说，正如欧洲专利申请公开No. 0 1 0 6 3 7 9、0 2 3 5 8 6 4 和 0 2 7 9 4 7 7 所述，它们可以通过液相链烷醇与乙烯和一氧化碳在羰基化催化剂存在下于反应器中发生反应而制得。

由于羰基化催化剂的组分昂贵，所以重要的是最大限度地减少生产每吨丙酸烷基酯所消耗的组分量。因此，EP-A-0279477所述的连续法包括使于回收丙酸烷基酯期间由反应容器中脱除的催化剂循环回到反应器的步骤。

EP-A-0279477所述的连续法则较为复杂，尽管采取了催化剂循环步骤，但是生产每一吨丙酸烷基酯仍然消耗了相当多的催化剂组分。

令人惊奇的是业已发现可以借助其中消耗较少量催化剂组分的羰基化方法制备丙酸烷基酯。

因此，本发明提供一种制备丙酸烷基酯的连续方法，其中包括使液相链烷醇与乙烯-一氧化碳在羰基化催化剂存在下于反应器中进行反应并且脱除反应器内气流中的丙酸烷基酯。

令人惊奇的是业已发现本发明方法与EP-A-0279477所述的方法相比生产每吨丙酸烷基酯所消耗的催化剂组分数较少。

通过使气体通过反应器便可以形成蒸汽流。该气体由反应器的液相中汽提出丙酸烷基酯从而形成了气流。任何存在于液相中的其它挥发材料，例如醇，同样会被气流脱除。因此，蒸汽流包含丙酸烷基酯、气体和链烷醇。

气体通过反应器的速度须足以汽提液相中的丙酸烷基酯，其数值可以借助简单的实验来确定。

用于形成蒸汽流的气体可以被吹到液相的表面，但是以鼓泡通过液相为佳。当气体被鼓泡通过液相时，气体便会产生搅拌作用。这样，通常不需要机械搅拌器。乙烯和一氧化碳以鼓泡通过液相为佳。

用于形成蒸汽流的气体包含乙烯、一氧化碳和/或一种或多种惰性气体例如氮、二氧化碳和诸如氩之类的稀有气体。该气体以基本上由乙烯和一氧化碳组成为佳。

乙烯与一氧化碳的摩尔比以 $9 : 1 \sim 1 : 9$ 为佳，以 $2 : 1 \sim 1 : 2$ 为更佳，以大约 $1 : 1$ 为最佳。

该方法可以在溶剂存在下进行，不过以无溶剂存在为佳。

羰基化催化剂可以是在反应器中通常的条件下能够使反应速率达到可接受数值的任何一种羰基化催化剂。适宜的催化剂的实例披露于欧洲专利申请公开No. 0 1 0 6 3 7 9, 0 2 3 5 8 6 4 和 0 2 7 9 4 7 7。

作为优选的一类羰基化催化剂，其中含有钌化合物、配位体和质子酸。

钌化合物可以是钌盐，例如与硝酸、硫酸、氢卤酸或诸如乙酸之类羧酸所形成的盐，或者是钌的配合物如乙酰丙酮化钌、四(三苯膦)合钌、乙酸二一三一邻一甲基膦合钌或硫酸二一三苯膦合钌。

相对于每摩尔乙烯所用的钪的克原子数并非至关重要。其取值范围以 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ 为佳。

配位体可以是含磷、砷或锑的配位体，并且以磷为佳。特别优选的配位体为三芳基磷，例如其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自代表芳基（例如苯基）的通式 $PR^1R^2R^3$ 所示的磷，上述芳基可视具体情况而被一种或多种选自卤素原子、烷基、芳基、烷氧基、羧基、酰基、三卤代甲基、氰基、二烷基氨基、磺酰基烷基和链烷酰氧基的取代基所取代。适宜的磷的实例为三对甲苯基磷、三对甲氧基磷和三苯磷。

当选用磷配位体时，以每克原子钪为基准计其用量以至少为 5 摩尔为佳，以至少为 10 摩尔为更佳。磷的浓度以至少为 10 毫摩尔/升为佳，以至少为 20 毫摩尔/升为更佳。

质子酸以具有非配位阴离子为佳，这一点意味着在钪与阴离子之间几乎没有或完全没有发生共价相互作用。这类阴离子的典型实例为 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 和 ClO_4^- 。

质子酸最好是选自硫酸、磺酸如氟代磺酸、氯磺酸、2-羟基丙基-2-磺酸、对甲苯磺酸、甲磺酸和三氟甲基磺酸、全卤酸如高氯酸、2,6-二取代苯甲酸如 2,6-二氯苯甲酸、磷酸、膦酸如苯膦酸和 2-溴苯膦酸、砷酸以及 HF 与诸如 BF_3 、 SiF_4 、 SbF_5 、 PF_5 、 TaF_5 和 NbF_5 之类含氟 Lewis 酸所形成的配合物。

这类酸的优选用量以每克原子钪为基准计在 1~50 摩尔的范围内。

当含有钪化合物、磷和质子酸的催化催化剂被用于本发明方法时，磷与质子酸以间歇方式被提供为佳，以连续地被供给反应器为更佳，这样便可以保持恒定的催化剂活性。

在反应期间被加入的配位体与酸的摩尔比适宜为 $0.5 \sim 1.0$ ，以 $0.75 \sim 5$ 为佳，以 $0.25 \sim 3.5$ 为更佳。反应开始时，该摩尔比的取值范围通常为 $0.5 \sim 1.0$ ，以 $0.75 \sim 5$ 为佳，以 $1 \sim 3.5$ 为更佳，反应期间，所加入的配位体与酸的摩尔比适宜取值范围为 $0.75 \sim 1.25$ ，以大约 1 为佳。

所选择的反应器内的压力和温度须保持反应器的液相中具有足够链烷醇，并且使得丙酸烷基酯被蒸汽流脱除。一般情况下，反应器中的温度范围为 $80 \sim 125^\circ\text{C}$ ，以 $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 为佳，以 110°C 为更佳。反应器中的压力取值范围适宜为 $5 \sim 20$ 巴，以 $8 \sim 12$ 巴为佳。

用于本发明的醇类以 C_{1-6} 链烷醇为佳，以 C_{1-4} 链烷醇为更佳。其具体实例为甲醇、2-丙醇和 1-丁醇。当所需的丙酸烷基酯为丙酸甲酯时，以选用甲醇为佳。

可以将留存在反应器中的蒸汽流冷却为气相与液相。气相可以方便地循环回到反应器中。通过蒸馏可以回收液相中的丙酸烷基酯。由液相中回收得到的未反应的链烷醇循环回到反应器中。

在蒸馏丙酸甲酯与甲醇的混合物时，会形成丙酸甲酯与甲醇的共沸混合物。该混合物很适宜循环回到反应器中。

下面参照作为简化的制备丙酸烷基酯的流程图的附图（图 1）通过实施例来详细描述本发明。

图 1 表示出反应器（1）、冷凝器（2）、气/液分离器（3）、第一和第二蒸馏塔（4 和 5）、气体压缩机（6）和流送管线（10 ~ 24）。

反应器（1）包含液相（7）和气相（8）。反应器的容积为

600 ml。借助液位控制装置（未标示）将反应器中的液相体积控制在400 ml恒定值。

液相中含有链烷醇、丙酸烷基酯以及包括醋酸钨、三苯膦和甲磺酸的碳化催化剂。

经过管线（10）和（13）提供的乙烯、经过管线（11）和（13）提供的一氧化碳以及经过管线（12）和（13）提供的循环气体通过分布器（9）进入反应器（1）的液相（7）之中并且鼓泡通过进入气相（8）。气泡在上升之时对液相产生搅拌作用。

经过管线（14）和（15）提供的新鲜与循环链烷醇经过管线（16）进入反应器。三苯膦与甲磺酸经过管线（17）以足以保持催化剂活性恒定的速率被连续地供给反应器。经管线（18）排放少量重尾馏分。经过管线（17）同时将非常少量的醋酸钨连续地加入反应器中以便弥补排放时所造成的损失。

包含丙酸烷基酯和链烷醇的蒸汽流借助管线（19）通过冷凝器（2）到达气/液分离器（3）。分离的气体经管线（20）到达压缩机（6），随后经管线（12）回到反应器。

分离的液体经管线（21）到达第一蒸馏塔（4）。包含未反应的链烷醇的塔顶产物经管线（15）循环回到反应器。当链烷醇为甲醇时，塔顶产物为甲醇与丙酸甲酯的共沸混合物。

第一蒸馏塔（4）的塔底产物经管线（22）进入第二蒸馏塔（5），纯丙酸烷基酯作为塔顶产物经管线（23）被排出，而作为塔底产物的重尾馏分则经管线（24）被排出。

下列表1详细介绍了方法条件和采用甲醇作为链烷醇进行500小时试验所得到的结果。

表 I

温度	100 °C
压力	1 巴
气体流量 (CO 与 乙烯, 摩尔比为 1 : 1)	110 ml / h
每次通过时的气体转化率	10 ~ 15 %
甲醇浓度	18 % (重)
每次通过时的甲醇转化率	25 ~ 30 %
汽提效率	100 %
初浓度: 醋酸钨	2.2 mmol / l
三苯膦	4.5 mmol / l
甲磺酸	1.3 mmol / l
三苯膦消耗量	1.6 kg / 吨

由表 I 可以看出, 配位体的消耗量为 1.6 kg / 吨。这与由欧洲专利申请公开 No. 0 2 7 9 4 7 7 所给数据计算的数值 2.9 kg / 吨形成对照。所以与已知方法相比该方法的配位体消耗量减少了 40 % 以上。

采用与上述相类似的方法由 2-丙醇和 1-丁醇可以制备丙酸 2-丙基酯和丙酸 1-丁酯。在这两种情况下, 试验时间为 7.5 小时。试验表明可以借助本发明方法制备不同于丙酸甲酯的其它丙酸烷基酯, 但是未进行方法条件的优化过程。表 II 给出了详细的方法条件与结果。

表 II

链烷醇	2-丙醇	1-丁醇
温度	115-120 °C	110-115 °C

压力	11 巴	7 巴
气体流量 (CO 与 乙烯, 摩尔比为 1 : 1)	30 ~ 25 NL/h	40 NL/h
链烷醇浓度	20 % (重)	20 % (重)
汽提效率	95 %	93 %
初浓度: 醋酸钨	1 mmol/l	2 mmol/l
三苯膦	50 mmol/l	50 mmol/l
甲磺酸	20 mmol/l	20 mmol/l
三苯膦消耗量	5.5 Kg/吨	3.3 Kg/吨
		(0 ~ 19 小时)
		6.8 Kg/吨
		(19 ~ 43 小时)
丙酸烷基酯的生产速率	约 350 mol/mol 钨/小时 由开始时的 500 mol/mol 钨/小时在前 20 小时内降 至 100 mol/mol 钨/小时, 随后基本已保持恒定不变	

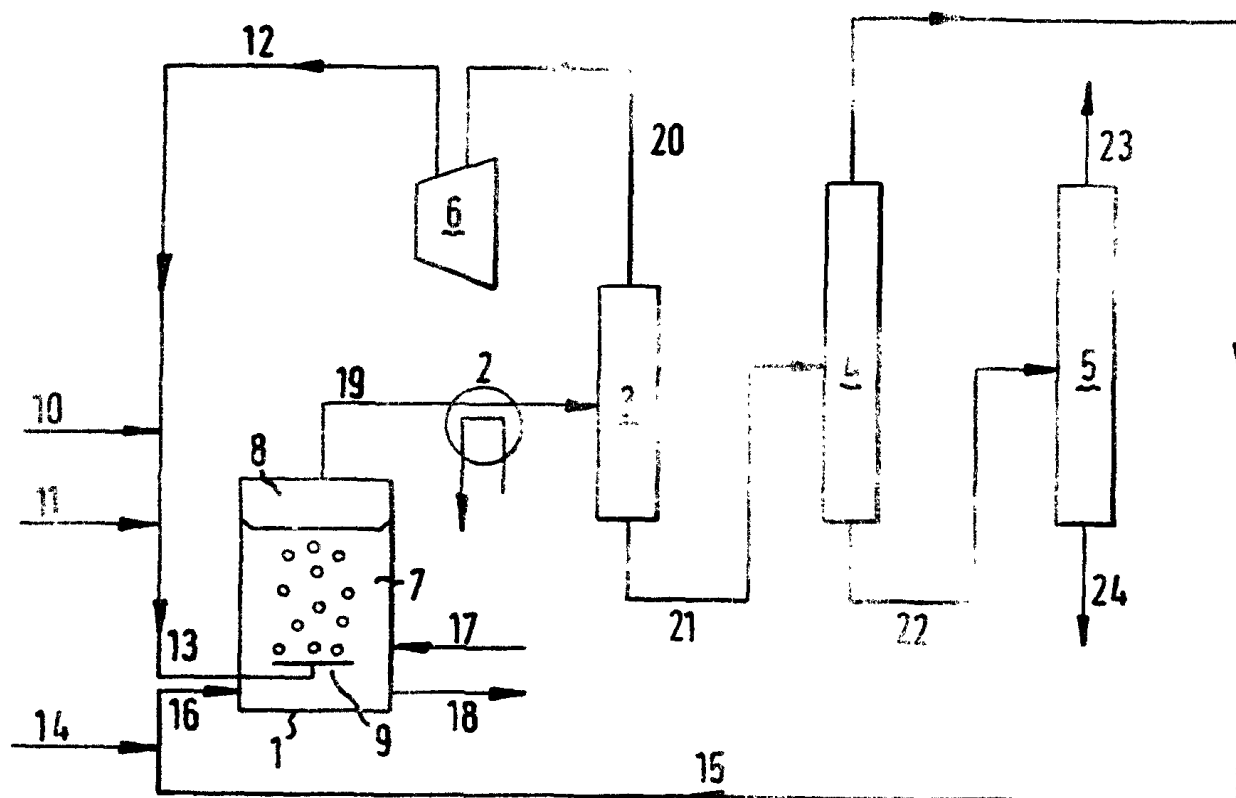


图 1