



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107074728 B

(45)授权公告日 2020.04.24

(21)申请号 201580056608.9

(22)申请日 2015.10.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107074728 A

(43)申请公布日 2017.08.18

(30)优先权数据
62/073321 2014.10.31 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.04.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/053678 2015.10.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/069200 EN 2016.05.06

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
专利权人 罗门哈斯公司

(72)发明人 Z·B·卡瓦迪亚 K·W·林巴赫
D·A·克拉普特切特夫
M·A·斯瓦诺

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 钱文字 陈哲锋

(51)Int.Cl.
C07C 67/39(2006.01)
C07C 67/54(2006.01)
C07C 69/54(2006.01)

(56)对比文件
US 6107515 A, 2000.08.22,
EP 0890569 A1, 1999.01.13,
CN 103420835 A, 2013.12.04,
Baohu Wang, et al..Preparation and
characterization of mono-/multi-metallic
hydrophobic catalysts for the oxidative
esterification of methacrolein to methyl
methacrylate.《Journal of Molecular
Catalysis A: Chemical》.2013,第379卷第322-
326页.

审查员 彭英桂

权利要求书1页 说明书10页 附图1页

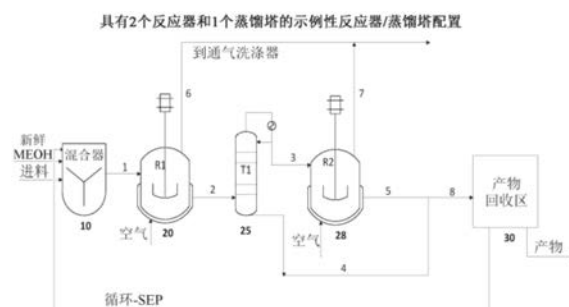
(54)发明名称

使用耦合反应器蒸馏体系从氧化酯化反应
中原位水移除的方法

(57)摘要

一种用于从氧化酯化反应原位连续地移除
水的方法包括:(a)在第一反应器或反应区中
进行第一氧化酯化反应,其中反应器或反应区的
总数为n并且n为至少2;(b)从第一反应器或反应区
移除粗产物流;(c)将粗产物流引入到蒸馏塔以
产生塔顶产物流和塔底产物流;(d)将塔底产物流
的至少一部分传送到产物回收区;以及(e)将
塔顶产物流的至少一部分传送到后续反应器或
反应区;以及(f)对于每一后续反应器或反应区
重复步骤(a)至(e),使得蒸馏塔的数目小于n,并
且其中塔顶产物流的至少一部分含有以塔顶产
物流的至少一部分的总重量计小于1重量%

(wt%)的水。



1. 一种用于制备(甲基)丙烯酸酯、用于从氧化酯化反应原位连续地移除水的方法,所述方法包含:(a)在第一反应器或反应区中进行第一氧化酯化反应,其中反应器或反应区的总数为 n 并且 n 为至少2;(b)从所述第一反应器或反应区移除包含(甲基)丙烯酸酯的粗产物流;(c)将所述粗产物流引入到蒸馏塔以产生塔顶产物流和塔底产物流;(d)将所述塔底产物流的至少一部分传送到产物回收区;以及(e)将所述塔顶产物流的至少一部分传送到后续反应器或反应区;以及(f)对于每一后续反应器或反应区重复步骤(a)至(e),使得所述蒸馏塔的数目小于 n ,并且其中所述塔顶产物流的所述至少一部分含有以所述塔顶产物流的所述至少一部分的总重量计小于1重量%(wt%)的水。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述蒸馏塔的数目为 $n-1$ 。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述在第一反应器或反应区中进行氧化酯化反应包含在第一反应器或反应区中进行氧化酯化反应,直到所述第一反应器或反应区中的水浓度达到至少0.5wt%。

4. 根据权利要求3所述的方法,其包含控制选自自由滞留时间、氧分压、催化剂浓度、操作温度及其组合组成的群组的所述第一反应器或反应区的方法参数,以维持所述第一反应器或反应区中小于3wt%的水浓度。

5. 一种用于制备(甲基)丙烯酸酯、用于控制氧化酯化反应器中水的量的方法,所述方法包含:(a)在第一反应器或反应区中进行氧化酯化反应,其中所述反应器或反应区的总数为 n 并且 n 为至少2;(b)从所述第一反应器或反应区中移除包含(甲基)丙烯酸酯的粗产物流;(d)将所述粗产物流引入到蒸馏塔以产生包含1wt%或更少的水的塔顶产物流和塔底产物流;(d)将所述塔底产物流的至少一部分传送到产物回收区;(e)将所述塔顶产物流的至少一部分传送到后续反应器或反应区;以及(f)对于每一后续反应器或反应区重复步骤(a)至(e),使得所述蒸馏塔的总数小于 n 。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述蒸馏塔的数目为 $n-1$ 。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中在所述第一反应器或反应区中进行氧化酯化反应的所述步骤包含在所述第一反应器或反应区中进行所述氧化酯化反应,直到所述第一反应器或反应区中的水浓度达到至少0.5wt%。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述方法进一步包含控制选自自由滞留时间、氧分压、催化剂浓度、操作温度及其组合组成的群组的所述第一反应器或反应区的至少一个方法参数,使得所述第一反应器或反应区中的所述水浓度不超过3wt%。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中控制所述第一反应器的所述至少一个方法参数的所述步骤包含缩短所述第一反应器或反应区的所述滞留时间以降低所述水浓度。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中控制所述第一反应器或反应区的所述至少一个方法参数的所述步骤包含增加所述第一反应器或反应区的所述滞留时间以增加所述水浓度。

使用耦合反应器蒸馏体系从氧化酯化反应中原位水移除的方法

背景技术

[0001] 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 为一种重要的化学物质,其在尤其包括丙烯酸塑料的各种产品的生产中用作起始材料。生产MMA的一种有成本效益的方法开始于将乙烯转化成丙醛,接着缩合以形成甲基丙烯醛 (MAL),且随后进行氧化酯化以形成MMA,其中在氧化酯化期间水作为副产物产生。对于氧化酯化,MAL通常在含Pd催化剂存在下在醇(如甲醇)中与分子氧反应。

[0002] 在甲基丙烯醛到MMA的氧化酯化期间在反应器中产生的水被认为通过与用于氧化性酯化反应的含Pd催化剂相互作用,对转化率和选择性具有不利影响,如在U.S.6,107,515中所表明。产生的部分水与甲醇竞争以与MAL反应,由此影响选择性。另外,水具有吸附在催化剂活性位点上的倾向,由此随着水浓度增加而降低反应速率(转化率降低)。关于用于MAL氧化酯化的多孔苯乙烯-二乙烯基苯共聚物催化剂载体(具有大表面积 of 疏水性材料)的当前研究还表明水移除对于氧化酯化反应器性能是至关重要的。(参见,Wang,B.等人,《分子催化杂志A:化学(Journal of Molecular Catalysis A:Chemical)》,2013,379(0),第322-326页;以及Wang B.等人,《工业与工程化学研究(Ind.Eng.Chem.Res.)》,2012,51(10),第3932-3938页。)

[0003] 为了从氧化酯化反应中移除水,公开的方法(如U.S.6,107,515中所描述的方法)使用膜从反应体系中连续地移除水。然而,膜由于低分离通量(因为低进料浓度和温度)以及将需要的极高膜面积而不实用。因此,通过亲水性膜连续移除水最佳适合于小型分批反应器但不适合于商业规模。

[0004] 期望开发一种通过MAL的氧化酯化来商业生产MMA的方法,其中从反应原位连续地移除水。

发明内容

[0005] 在实施例中,用于从氧化酯化反应中原位连续地移除水的方法包括:(a)在第一反应器或反应区中进行第一氧化酯化反应,其中反应器或反应区的总数为n并且n为至少2;(b)从第一反应器或反应区移除粗产物流;(c)将粗产物流引入到蒸馏塔以产生塔顶产物流和塔底产物流;(d)将塔底产物流的至少一部分传送到产物回收区;以及(e)将塔顶产物流的至少一部分传送到后续反应器或反应区;以及(f)对于每一后续反应器或反应区重复步骤(a)至(e),使得蒸馏塔的数目小于n,并且其中塔顶产物流的至少一部分含有以塔顶产物流的至少一部分的总重量计小于1重量%(wt%)的水。

附图说明

[0006] 图1示出具有2个反应器和1个蒸馏塔的示例性反应器/蒸馏塔配置。

[0007] 图2示出具有3个反应器和2个蒸馏塔的示例性反应器/蒸馏塔配置。

具体实施方式

[0008] 如本文所用,“一种/个(a/an)”、“所述”、“至少一种/个”以及“一种/个或多个/个”可互换使用。术语“包含”、“包括”以及其变体在这些术语在说明书和权利要求中出现时不具有限制意义。因此,举例来说,包括“一种”疏水性聚合物的颗粒的水性组合物可解释为意指组合物包括“一种或多种”疏水性聚合物的颗粒。

[0009] 此外在本文中,通过端点对数值范围进行的叙述包括所述范围中所包含的所有数字(例如,1到5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。应理解,与本领域的普通技术人员将理解的一致,数值范围旨在包括且支持包括于该范围中的所有可能的子范围。举例来说,范围1到100旨在表达1.01到100、1到99.99、1.01到99.99、40到60、1到55等。对于含有确切值的范围(例如,1或2或3到5或6或7),任何两个确切值之间的任何子范围都包括在内(例如,1到2;2到6;5到7;3到7;5到6等)。

[0010] 此外在本文中,数值范围和/或数值的叙述(包括权利要求书中的此类叙述)可解读为包括术语“约”。在此类情况下,术语“约”是指与本文所列举的那些数值范围和/或数值基本上相同的数值范围和/或数值。

[0011] 如本文所用,使用术语“(甲基)”后接如丙烯酸酯的另一术语是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两者。举例来说,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;术语“(甲基)丙烯酸的”是指丙烯酸的或甲基丙烯酸的;并且术语“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0012] 除非相反陈述或上下文暗示,否则所有份数和百分比都是按重量计且所有测试方法都是本申请案申请日期的现行方法。出于美国专利实践的目的,任何所参考的专利、专利申请案或公开的内容都以全文引用的方式并入(或其等效美国版本如此以引用的方式并入),尤其在本领域中的定义(在不会与本公开具体提供的任何定义不一致的程度上)和常识的公开方面。

[0013] 醇

[0014] 在本发明方法中可使用一种或多种醇。通常醇为脂肪醇、芳香族醇或这些醇的混合物。在丙烯酸酯的生产中,醇可选自由甲醇、乙醇、正丁醇、2-乙基己醇及其组合组成的群组。分别获得对应的酯,例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯。具体地说,在甲基丙烯酸酯的生产中,使用甲醇。

[0015] 在实施例中,醇为甲醇(MeOH)。

[0016] 醛

[0017] 用于本发明方法的醛选自由甲基丙烯醛、丙烯醛及其组合组成的群组。在实施例中,醛选自由甲基丙烯醛和丙烯醛组成的群组。

[0018] 在实施例中,醛为甲基丙烯醛(MAL)。

[0019] 氧气

[0020] 用于本发明方法的氧气可呈分子氧形式或作为其中氧气用对反应惰性的第二气体稀释的混合气体。稀释剂气体的实例包括氮气、碳酸气体和空气。含氧气体可为氧浓度比空气高的富氧空气,或可为纯氧气。反应体系中所存在的氧气的量有利地不小于反应所需的化学计量,且优选地不小于所述化学计量的1.2倍。在一个实施例中,存在的氧气的量为所需化学计量的1.2到2倍。可将过氧化氢作为氧化剂引入到体系中。可通过如本领域的技

术人员已知的任何适合方法将含氧气体引入反应体系。举例来说,可经由鼓泡器或管道将含氧气体引入反应器中。可采用将含氧气体吹入反应体系中的简单方法。

[0021] 催化剂

[0022] 用于本发明方法的催化剂为通常用于氧化酯化反应中的那些催化剂,如含钯(Pd)催化剂,包括含钯负载型催化剂。在实施例中,催化剂为负载型含钯和含铅(Pb)催化剂。可包括于含钯催化剂中的额外元素包括(但不限于)Hg、Tl、Bi、Te、Ni、Cr、Co、Cd、In、Ta、Cu、Zn、Zr、Hf、W、Mn、Ag、Re、Sb、Sn、Rh、Ru、Ir、Pt、Au、Ti、Al、B和Si。

[0023] 在实施例中,催化剂载体选自自由以下各者组成的群组:二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、沸石、氧化镁、氢氧化镁、二氧化钛、碳酸钙和活性碳。

[0024] 方法

[0025] 在实施例中,本发明方法包括在第一反应器中进行氧化酯化反应,或如果使用具有多于一个反应区的单个反应器,那么在第一反应区中进行氧化酯化反应。氧化酯化方法是熟知的。参见,例如U.S.5,969,178;U.S.6,107,515;U.S.6,040,472;U.S.5,892,102;U.S.4,249,019;以及U.S.4,518,796。

[0026] 在本发明方法中可使用各种类型的反应器,如例如连续搅拌槽反应器(CSTR)、气泡塔反应器或固定床反应器。反应器可经搅拌或不经搅拌,且可具有通常与反应液体一起移动的移动式催化剂,或可含有反应流体流动穿过的催化剂固定床。反应流体穿过反应器的再循环可以这些配置中的任一种配置中进行。反应可以分批、半分批或连续方式进行。

[0027] 在实施例中,反应在浆液相中进行。催化剂可随后例如通过过滤或倾析而与产物混合物分离。在各种实施例中,可为非均相催化剂(例如,浆液)的“反应流体”或反应流体的至少一部分可在方法期间接触催化剂固定床。

[0028] 在实施例中,方法包括通过在MAL和甲醇之间的酯化反应来产生甲基丙烯酸甲酯。用于通过在MAL和甲醇之间的酯化反应来产生MMA的方法不受特别限制,且可包含合适的气相或液相或浆液相反应中的任一者。如何进行反应也不受特定限制,且反应可以连续或分批方式中的任一种进行。举例来说,可指定一种方法,其包含使用钯基催化剂、以连续方式、在液相中进行反应。

[0029] 在实施例中,可使用催化剂在反应器或反应区的液相中的浆液进行反应。

[0030] 在实施例中,在本发明方法中使用n个反应器或反应区,其中n为至少2,且方法包括在第一反应器或反应区中进行氧化酯化反应。

[0031] 在实施例中,在本发明方法中使用n个反应器或反应区,其中n为至少2,且方法包括在第一反应器或反应区和至少一个后续反应器或反应区中进行氧化酯化反应。

[0032] 在实施例中,本发明方法中使用n个反应器,其中n为至少2,且方法包括在第一反应器和至少一个后续反应器中进行氧化酯化反应。

[0033] 在实施例中,至少一个反应器为连续搅拌槽反应器(CSTR)。在实施例中,至少第一反应器为CSTR。

[0034] 在实施例中,氧化酯化反应在氧化反应条件下运行。氧化反应条件包括例如适合于产生期望反应产物的氧气分压、反应总压、温度、反应物浓度、pH和反应时间。用于该方法的任何反应器的具体条件不受特别限制,且基于具体反应物和使用该方法产生的产物来选择。

[0035] 在实施例中,氧气分压根据反应物、反应条件和反应器类型而变化。在实施例中,反应器的出口侧的氧气分压为小于或等于 $0.4\text{kg}/\text{cm}^2$ (5psia)的正压。在实施例中,反应器出口侧的氧气分压为小于或等于 $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ (28psia)的正压。当氧气分压过低时,醛转化率降低,导致副产物增加。

[0036] 在实施例中,反应可在减压下、在大气压下或在超大气压下进行。通常在催化剂对氧化酯化反应具有活性的范围内选择氧化酯化反应的反应总压。然而,通常,反应压力在 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 到 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ (7psia到280psia),优选地 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 到 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ (14psia到140psia)的范围内。

[0037] 在实施例中,反应可在 0°C 到 120°C 或 40°C 到 90°C 的温度下进行。

[0038] 在实施例中,反应的pH维持在6到9的范围内。如果需要维持pH,那么可将碱金属化合物或碱土金属化合物添加到反应。示例性碱土金属化合物包括(但不限于)氧化物、氢氧化物、碳酸盐和羧酸盐。

[0039] 反应时间根据反应条件、反应物和可影响反应的其它因素而变化。然而,通常,反应时间为0.5到20小时。对于连续方法,如在使用CSTR的实施例中,反应时间(滞留时间)由如通过所用压力、温度和催化剂所确定的体系的动力学决定。

[0040] 在实施例中,进料到反应中的醇(例如,甲醇)与进料到反应中的醛(例如,甲基丙烯醛)的比率不受特定限制。反应可在广泛范围的醇与醛摩尔比内进行,如1:10到1,000:1,优选地1:2到50:1,更优选地2:1到15:1。在实施例中,醇为甲醇,醛为甲基丙烯醛,并且进料到反应中的甲醇与进料到反应中的甲基丙烯醛的摩尔比为1:10到1,000:1,或1:2到50:1,或21:1到15:1。

[0041] 以催化量使用催化剂。催化剂的量通常根据确切反应物、制备催化剂的方法、催化剂的组成、方法操作条件、反应器类型等而变化,但催化剂与起始醛的重量比一般为1:1000到20:1。有利的是,催化剂与醛的比率为1:100到4:1。然而,催化剂可以在这些范围之外的量使用。

[0042] 在实施例中,当产物为可聚合化合物时,可在方法中采用聚合抑制剂。多种抑制剂为已知且市售的。抑制剂的实例包括对苯二酚(HQ)、吩噻嗪(PTZ)、对苯二酚的甲酯(MEHQ)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基(4-羟基TEMPO或4HT)、亚甲基蓝、水杨酸铜、二烷基二硫代氨基甲酸铜等。

[0043] 在实施例中,本发明方法包括从第一反应器或反应区中移除粗产物流。粗产物通常含有目标产物((甲基)丙烯酸酯)以及未反应的起始材料(例如,醇、醛)和副产物(包括水)。在实施例中,粗产物流包含MMA(目标产物)以及未反应的甲醇和甲基丙烯醛以及作为第一反应区中副产物的所产生的一定量的水。在MMA的形成中还产生了作为副产物的甲基丙烯酸(MAA)。当碱性化合物(如NaOH)用于维持反应的pH时,MMA也可以其盐形式(如NaMAA)存在。在实施例中,额外副产物可以低浓度存在于产物流中(次要组分,如甲酸甲酯(Me-Form))。在实施例中,本发明方法包括将来自第一反应区的粗产物流引入到第一蒸馏塔以产生塔顶产物流和塔底产物流。

[0044] 在实施例中,蒸馏塔与反应器流体连通使得其可直接或间接地接收粗产物流。在实施例中,第一反应器为连续搅拌槽反应器,并且蒸馏塔连接到反应器,使得蒸馏塔的进料为反应器出口流的一部分,且塔的塔顶产物连接到后续反应器的输入进料。蒸馏塔因此耦

合到(一个或多个)反应器,这意味着蒸馏塔参数影响后续(一个或多个)反应器中的反应的动力学。

[0045] 蒸馏塔可在视具体氧化酯化反应而定的不同条件(例如,起始材料、反应条件)下操作,且不应解释为限制性的。举例来说,在实施例1中,蒸馏塔可在不同压力、回流比及馏出物与进料比率下操作,以便最大化从塔顶产物流中移除水。

[0046] 在用于MAL到MMA的氧化酯化的实施例1中,蒸馏塔在约1巴到10巴或1巴到4巴下操作。在实施例1中,操作回流比为0.1到10,或0.5到3,或接近1。在实施例1中,操作回流比可大于1以对组分实现更好的分流分数;然而,较高的回流比需要更多的能量。在实施例1中,塔顶产物流主要含有未反应的甲醇和甲基丙烯醛与极少(小于或等于1wt%)的水。由于形成共沸物(如例如MeOH-MMA共沸物(甲醇-MMA共沸物)),一定量的MMA与工艺流中过量的甲醇一起也存在于塔顶产物流中。

[0047] 在实施例1中,底部产物流主要含有MMA。来自进料到蒸馏塔中的粗产物流的大部分水被分流到底部产物流。底部产物流可为单一相或可进一步分流成有机相和水性相的两相流。在实施例1中,本发明方法包括将塔底产物流的至少一部分传送到产物回收区并将塔顶产物流的至少一部分传送到后续反应器或反应区。

[0048] 在实施例1中,传送到后续反应器或反应区的塔顶产物流的部分含有以塔顶产物流的部分的总重量计小于或等于1wt%的水、或小于1wt%的水。通常再循环流中残留一定量的水。在实施例1中,再循环流含有以塔顶产物流的部分的总重量计大于0wt%到小于或等于1wt%水,或大于0wt%到小于1wt%的水。

[0049] ,回流比)来控制(1)反应器中的滞留时间/转化率以及(2)传送到后续反应器或反应区中的塔顶产物流的量,控制存在于后续(一个或多个)反应器或(一个或多个)反应区中的水的量。在实施例1中,通过控制(1)反应器中的滞留时间/转化率以及(2)传送到后续反应器或反应区中的塔顶产物流的量,使得相比于在与第一反应器相同的起始材料和条件但无蒸馏的单个反应器体系中的水量,后续(一个或多个)反应器或(一个或多个)反应区中的每一个中存在的水量减少。

[0050] 在实施例1中,后续(一个或多个)反应器/(一个或多个)反应区的水含量被控制为以后续反应器或反应区的总内容物计不超过3重量%(wt%)。在不蒸馏的情况下,后续反应器或反应区中的水浓度通常大于3wt%。使用本发明方法,后续反应器或反应区中的水浓度维持在小于或等于2.5wt%,或小于或等于2wt%,或小于或等于1.5wt%,或小于或等于1wt%。在实施例1中,后续反应器或反应区中的水浓度在1wt%和1.5wt%之间。水含量降低引起转化率和选择性增加。

[0051] 在实施例1中,方法包括通过改变第一反应器/反应区的滞留时间/转化率来控制第一反应器或反应区中的水浓度。举例来说,较长滞留时间及/或较大转化率产生较多的水,而较短滞留时间产生较少的水。还可调整初始蒸馏设置以优化从转至蒸馏塔的粗产物的水移除。举例来说,应了解主要设计变量(例如,回流比、温度、塔板数、馏出物占进料分数、底部产物占进料分数和/或塔压力)中的任一者可根据优化分流的已知方法而变化以优化分流。

[0052] 在实施例1中,控制第一反应器/反应区中的滞留时间/转化率以允许第一反应器/反应区中的水浓度在第一反应器的液相中为至少0.5wt%到至多3wt%。随着粗产物流离开

第一反应器/反应区,通过蒸馏几乎从粗产物流中完全移除水(1wt%或更少,以粗产物流的总重量计)。含有来自粗产物流的大部分水的底部产物被流传送到产物回收区以回收存在于底部产物流中的MMA。含有小于或等于1wt%水、通常大于0wt%到1wt%水的干燥塔顶产物流接着被传送到下一个(或后续)反应器或反应区。

[0053] 当使用连续搅拌槽反应器体系时,整个反应器中的水浓度与反应器出口处的水浓度相同。因此,水浓度可使用通用浓度分析方法来监测,包括(但不限于)卡尔费歇尔滴定(Karl Fischer titration)或气相色谱法(GC)。

[0054] 在实施例中,方法包括在后续反应器或反应区中重复上述步骤。举例来说,在实施例中,在塔顶产物流传送到后续反应器或反应区中之后,本发明方法包括对每一后续反应器或反应区重复以下步骤:移除粗产物流,将粗产物流引入到蒸馏塔,将塔底产物流传送到产物回收区,以及将塔顶产物流传送到另一后续反应器或反应区,使得蒸馏塔的总数等于 $n-1$ (反应器或反应区数目减去1)。

[0055] 尽管上文关于第一反应器或反应区和后续反应器或反应区描述本发明方法的步骤,但应理解该描述应用于如关于每一后续反应器或反应区所重复的步骤。

[0056] 蒸馏由于存在多种共沸物而通常不与氧化酯化反应一起用于移除水。然而,出乎意料地发现,粗产物流的至少一部分的蒸馏成功地从粗产物流中移除至少一定量的水,使得当所得塔顶产物流的至少一部分传送到后续反应器或反应区时,后续反应器/反应区的总体水浓度成功地降低到以反应器内容物的总重量计小于或等于3wt%。换句话说,使用蒸馏以及将一部分所蒸馏粗产物装回到体系中,在氧化酯化期间产生的水出人意料地在其产生同时(原位)基本上移除。在不受任何附加理论束缚的情况下,降低的水含量降低有利地提高催化剂的总体转化率和选择性。

[0057] 图1示出如用于本发明方法的示例性反应器/蒸馏塔配置,其中 n (反应器数目)为2且蒸馏塔数目为 $n-1$ 。在所示实施例中,将新鲜反应物(例如,醇、醛和催化剂)引入到任选的混合器10,随后经由路径1传送到第一反应器20。将氧气(例如,空气)引入到第一反应器20,且第一反应器20可经路径6通气至洗涤器。粗产物经由路径2引入到第一蒸馏塔25。将塔底产物流的至少一部分经由路径4/8发送到产物回收区30。将塔顶产物流的至少一部分经由路径3引入到第二(后续)反应器28。第二(后续)反应器28还可经路径7通气至洗涤器。将来自第二(后续)反应器28的粗产物流经由路径5/8传送到产物回收区30。在产物回收区30处与产物分离的未反应的起始材料可再循环回到混合器10。

[0058] 图2示出用于本发明方法的示例性反应器/蒸馏塔配置,其中 n (反应器数目)为3且蒸馏塔数目为 $n-1$ 。如图1中,将新鲜反应物(例如,醇、醛和催化剂)引入到任选的混合器10,随后经由路径1传送到第一反应器20。将氧气(例如,空气)引入到第一反应器20。粗产物经由路径2引入到第一蒸馏塔25。将塔底产物流的至少一部分经由路径4发送到产物回收区30。将塔顶产物流的至少一部分经由路径3引入到第二(后续)反应器27。将来自第二(后续)反应器27的粗产物经由路径5引入到第二蒸馏塔28。将塔底产物流的至少一部分经由路径7发送到产物回收区30。将塔顶产物流的至少一部分经由路径6引入到第三(后续)反应器29。将来自第三(后续)反应器29的粗产物经由路径8发送到产物回收区30。在产物回收区30处与产物分离的未反应的起始材料可再循环回到混合器10,并且第一反应器20、第二反应器27和第三反应器29中的每一个可分别经由路径9、10和11通过路径通气至洗涤器。

[0059] 产物

[0060] 本发明方法用于制备(甲基)丙烯酸酯,如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯及其组合。

[0061] 在实施例中,本发明方法用于制备MMA。

[0062] 本发明的具体实施例

[0063] 给出以下实例来说明本发明并且不应将其理解为限制其范围。

[0064] 共沸物鉴别

[0065] 在大气压下的共沸温度和组成使用用于物理特性评估的非随机两种液体(NRTL)活性系数模型的回归蒸气液体平衡(VLE)参数获得在大气压下的共沸温度和组成,以确定从反应体系移除水的蒸馏可行性。相平衡的准确表示通过对文献相平衡数据(包括二元及三元体系的数据集)的回归使用非随机两种液体活性系数(NRTL)相平衡模型产生。对此工作,来自多个来源(Dortmund数据库数据集[4245、6118、19710]及Asahi专利U.S.5,969,178)的体系的所报导共沸物用于在可商购的Aspen Plus 8.0中使用特性数据回归模块来回归VLE二元参数。将使用回归模型参数计算的共沸数据与下表1中所提供的所报导共沸数据相比。表显示出所预测与所报导的共沸数据之间的良好一致。

[0066] 表1:共沸温度和组成

所预测的摩尔分数							所报导的摩尔分数/温度				
温度(°C)	类型	组成数	H ₂ O	MeOH	MAL	MMA	温度(°C)	H ₂ O	MeOH	MAL	MMA
59.15	均相	2		0.50	0.50		58.0		0.46	0.54	
63.25	非均相	2	0.23		0.77		63.8	0.24		0.76	
64.51	均相	2		0.98		0.02	64.3		0.97		0.03
81.64	非均相	2	0.50			0.50	81.6	0.5			0.5

[0067] 针对多种情形进行相对于塔板数、回流比及底部物与进料比的蒸馏优化。模型的实施例可在Aspen Plus™模拟软件中构筑,但可使用其它模拟软件,如CHEMCAD、ProSim、VMG等。ASPEN Plus为化学加工行业中最广泛使用的模拟软件。软件具有期望特征,包括用于模拟反应性蒸馏工艺的内置模块RADFRAC。在ASPEN Plus内,RStoic模型用于模拟具有指定反应程度或转化率的化学计量反应器。当反应动力学未知或不重要并且已知每一反应的化学计量和摩尔程度或转化率时,RStoic用于对反应器进行建模。RStoic可对同时或依序发生的反应进行建模。另外,RStoic可执行产物选择性以及反应热量计算。

[0069] 用于蒸馏的RADFRAC模块具有同时模拟相平衡与化学平衡或结合反应动力数据的能力。用于模拟反应性蒸馏体系的RADFRAC算法的细节由Venkataraman等人,《使用ASPEN Plus的反应性蒸馏(Reactive Distillation using ASPEN Plus.)》,《化学工程进展(Chem.Eng.Prog.)》,(1990),69,45-54详细地描述。ASPEN Plus由强物理及化学特性数据库进一步支持,包括塔填充物的流体动力学以及预测不存在于数据库中的组分特性的能力。

[0070] 作为一个实例,对于图1中示出的配置,对于70%净反应器(MAL)转化率(2个CSTR的组合)以及85%选择性的蒸馏塔的典型分流分数在表2中示出。平衡塔板数为约16-20个,

且回流比为2,且底部产物与进料比率为0.2。底部产物与进料比率为蒸馏底部产物流(输出质量流率)与蒸馏塔进料质量流率的质量比。塔在2巴压力下操作以将再沸器温度限制为约95℃(以避免在较高温度下形成二聚体/聚合物)。进料流、塔顶产物流和底部产物流的流组成在表3中示出。如由分流分数可看出,在合理的塔操作条件下从底部移除大量水和合理量的产物MMA。将底部产物流发送到分离塔系列(产物回收区)用于进一步精炼和纯化,而将塔顶干燥流进料到后续反应器。

[0071] 表2:对于OER流出物液体流的蒸馏塔的组分分流分数

组分	塔顶产物流	底部产物流
H ₂ O	0.029	0.971
MeOH	0.945	0.055
MAL	0.999	0.000
MAA	0.000	1.000
MMA	0.281	0.719

[0073] 表3:图1中示出的蒸馏塔的进料及出口流的组成

组成-质量分数			
	进料	塔顶产物流	底部产物流
H ₂ O	0.029	0.001	0.102
MeOH	0.572	0.752	0.112
MAL	0.097	0.134	ppm
MAA	0.014	trace	0.05
MMA	0.281	0.11	0.722

[0075] 为了测定蒸馏效率,在具有如下表4中所描述的组成的进料组合物的情况下使用50塔盘蒸馏装置。回流比为0.95,其中馏出物与进料比率为0.71。塔在大气压下运行,其中塔顶温度为61℃且底部温度为77.55℃下。

[0076] 表4:进料组成(wt%)

H ₂ O	4.5wt%
MeOH	51.0wt%
Me-Form	1.0wt%
MAL	10.0wt%
MMA	32.5wt%
NaMAA	1.0wt%

[0078] 塔顶物流的组成在下表5中示出。底部物流分流成有机流和水性流,其组成在下表6和表7中描述。

[0079] 表5:塔顶产物流组成(wt%)

H ₂ O	0.15wt%
MeOH	70.95wt%
Me-Form	1.0wt%
MAL	12.5wt%
MMA	15.4wt%

	NaMAA	0wt %
[0081]	表6:有机底部产物流组成 (wt %)	
[0082]	H ₂ O	1.16wt %
	MeOH	0.70wt %
	Me-Form	0wt %
	MAL	0.03wt %
	MMA	97.60wt %
	NaMAA	0wt %

[0083] 表7:水性底部产物流组成 (wt %)

[0084]	H ₂ O	76.87wt %
	MeOH	4.42wt %
	Me-Form	0wt %
	MAL	0wt %
	MMA	1.22wt %
	NaMAA	17.43wt %

[0085] 塔顶产物流含有非常少的水并且因此可进料到后续反应器。有机底部产物流含有多数量 (97.60wt %) 的最终产物 (MMA)。水性底部产物流含有多数量 (76.87wt %) 的水。因此,移除底部产物流到回收区中 (1) 回收一部分最终产物 (MMA) 以及 (2) 防止一部分水到达后续 (一个或多个) 反应器/ (一个或多个) 反应区。

[0086] 作为另一实施例,假设ASPEN模拟的总MAL转化率为76%,以便实现85%的净MAL到MMA选择性。存在可实现此转化率/选择性目标的单独CSTR MAL转化率的多个组合。下表8示出ASPEN情况所假设的情形。对于所有情况,进入第一反应器阶段的MeOH/MA的质量比为3:1 (摩尔比为约6.5:1)。反应器的RSTOIC区块用于ASPEN中,并且需要基于单独化学反应的化学计算量平衡的输入。

[0087] 假设每一反应器对MMA的选择性为85% (U.S. 6,107,515)。其余竞争反应在单个代表反应中集总在一起,得到甲基丙烯酸MAA,如表9中示出。

[0088] 表8:针对用于2个串联CSTR的ASPEN模拟假设的情形

[0089]	编号	转化率 1	转化率 2	净转化率	浓度 H ₂ O, 第一反应器输出	浓度 H ₂ O, 第二反应器输出
	1	30%	66%	76%	1.9 wt%	3.1 wt%
	2	40%	60%	76%	2.3 wt%	2.6 wt%
	3	50%	52%	76%	2.8 wt%	2.1 wt%
	4	60%	40%	76%	3.1 wt%	1.6 wt%

[0090] 表9:具有MA转化率和MA到MMA选择性的ASPEN RSTOIC反应

[0091]	编号	化学计量	限制性反应物 (基础)	转化率
	1	MAL + .5 O ₂ + MeOH -> MMA + H ₂ O	MAL	64.60%
[0092]	2	MA + .5 O ₂ -> MAA	MAL	11.40%
	3	2 MeOH + O ₂ -> Me FORM	MeOH	0.50%

[0093] 在每一CSTR中期望小于3wt %的水浓度作为目标变量,以便维持氧化酯化反应器

转化率和选择性。因此,情形2(反应器1和反应器2中40%和60%转化率)以及情形3(反应器1和反应器2中50%和52%转化率)似乎为有利的目标,如上表8中示出。类似分析显示出,对于涉及串联的3个CSTR与其间2个蒸馏塔的情况下,对于87%净转化率的40/40/60或50/50/48的转化方案可为有利的。

具有2个反应器和1个蒸馏塔的示例性反应器/蒸馏塔配置

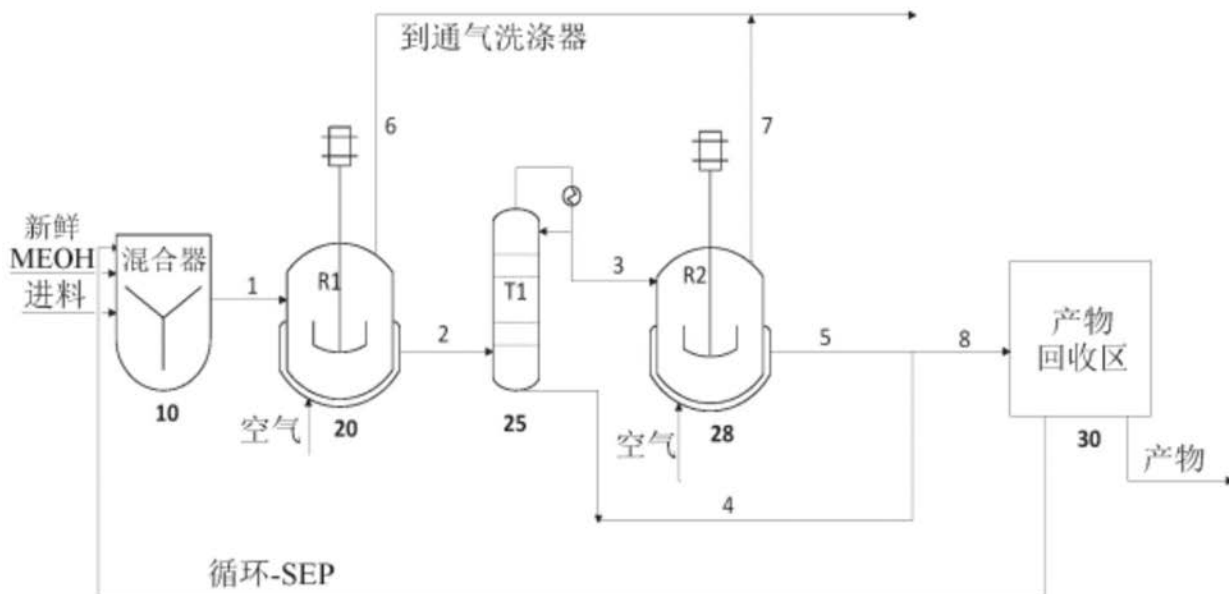


图1

具有3个反应器和2个蒸馏塔的示例性反应器/蒸馏塔配置

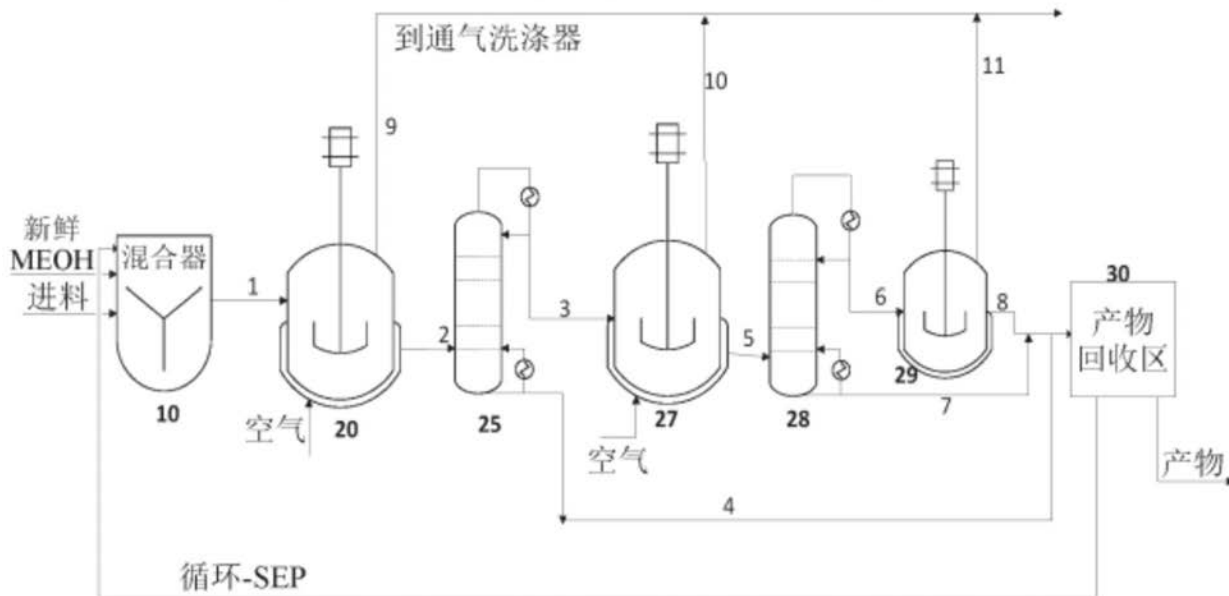


图2