

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 51/48

C07C 51/09 C07C 51/44

C07C 53/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00816435.5

[43] 公开日 2003 年 3 月 12 日

[11] 公开号 CN 1402701A

[22] 申请日 2000.11.8 [21] 申请号 00816435.5

[30] 优先权

[32] 1999.11.9 [33] DE [31] 19953832.8

[86] 国际申请 PCT/EP00/11046 2000.11.8

[87] 国际公布 WO01/34545 德 2001.5.17

[85] 进入国家阶段日期 2002.5.29

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 S·赫拉迪 M·斯塔尔切夫斯基

Y·帕兹德尔斯基

Y·拉什拖夫亚克

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 隗永良 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称 甲酸的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备甲酸的方法，包括以下步骤：
a) 水解甲酸甲酯得到包含水、甲酸、甲醇和过量甲酸甲酯的混合物；
b) 通过蒸馏将甲醇和过量的甲酸甲酯从上述水、甲酸、甲醇与过量甲酸甲酯的混合物中分出得到含水甲酸；
c) 用至少一种甲酸酯萃取上述含水甲酸得到包含至少一种甲酸酯和甲酸的混合物；
d) 通过蒸馏将至少一种甲酸酯和甲酸分离。依照本发明的方法可以温和地制备甲酸。甲酸仅出现非常少量的分解，在依照本发明的反应条件下甲酸仅显示出微弱的腐蚀作用。

ISSN 1008-4274

1. 一种制备甲酸的方法，包括以下步骤：
 - a) 水解甲酸甲酯得到包含水、甲酸、甲醇和过量甲酸甲酯的混合物；
 - b) 通过蒸馏将甲醇和过量的甲酸甲酯从上述水、甲酸、甲醇与过量甲酸甲酯的混合物中分出得到含水甲酸；
 - c) 用至少一种甲酸酯萃取上述含水甲酸得到包含至少一种甲酸酯和甲酸的混合物；
 - d) 通过蒸馏将至少一种甲酸酯和甲酸分离。
2. 权利要求1的方法，其中甲酸酯由含有1-10个碳原子的醇生成，这些碳原子形成一个或多个其碳链中可以含有一个或多个氧原子的烷基或芳基，上述醇还含有1-3个、至少部分与甲酸生成酯的羟基。
3. 权利要求1或2的方法，其中至少一种甲酸酯选自乙二醇二甲酸酯，二乙二醇二甲酸酯，丙烷-1,2-二醇二甲酸酯，丙烷-2,3-二醇二甲酸酯，二丙二醇二甲酸酯，丁烷-2,3-二醇二甲酸酯，丁烷-1,4-二醇二甲酸酯，甲酸苄酯，甲酸环己酯，甲酸2-苯酯，甲酸2-乙基己酯。
4. 权利要求1-3任一要求的方法，其中萃取在蒸馏条件下，在萃取蒸馏塔中进行。
5. 权利要求1-4任一要求的方法，其中的甲酸酯是由醇和甲酸在萃取蒸馏塔生成。
6. 权利要求1-5任一要求的方法，其中的萃取蒸馏塔在环境压力下操作。
7. 权利要求1-6任一要求的方法，其中的甲酸酯在或接近萃取蒸馏塔

的顶部引入。

8. 权利要求 1-7 任一要求的方法，其中在萃取蒸馏塔的顶部提供相分离器。

9. 权利要求 1-8 任一要求的方法，其中甲酸酯与甲酸混合物在减压条件下于真空塔中分离。

10. 权利要求 1-9 任一要求的方法，其中甲酸苄酯在萃取蒸馏塔和真空塔间循环。

甲酸的制备方法

本发明涉及一种制备甲酸的方法。

最新的工业规模制备甲酸的方法以甲酸甲酯为起始原料，甲酸甲酯可以容易地通过羰基化甲醇得到。接着甲酸甲酯在甲酸催化下发生水解。由于水解和再-酯化都得到催化，所以建立了这样一种平衡，即甲酸甲酯、水、甲酸和甲醇全部四个组分以高比例存在。

这给反应的进行带来了难题。由于甲酸甲酯的沸点(32℃)显著低于甲醇(沸点:65℃)和甲酸(沸点:101℃)的沸点，所以通过蒸馏分离想得到的加工产物来改变平衡是不可能的。因此，通过水过量使平衡转换到甲酸一边将是有益的。

另一个难题出现在含水甲酸的处理上。甲酸与水形成了一个共沸混合物，该混合物含有77.5%(重量)的HCCOH，在101.3kPa压力下的沸点为107.1℃。甲酸甲酯水解过程中形成的含水甲酸的酸含量为约20~60%(重量)。所以这些稀释的含水甲酸不能够轻易地通过蒸馏被回收为纯或高浓度甲酸。

US2,160,064 建议通过不同压力下的蒸馏分离上述共沸混合物。为此目的，这种含水甲酸首先在较高压力下被分离成塔顶产物—水和塔底产物—富甲酸共沸混合物。接着这一共沸混合物在操作压力相对较低的第二个蒸馏塔中再次蒸馏，得到了塔顶产物—甲酸和塔底产物—酸含量低于一次蒸馏塔底产物的共沸混合物。再次蒸馏得到的共沸混合物被送回第一步骤。

在实际操作中，蒸馏在202.6~303.9kPa的压力之间进行。这样能促使共沸混合物的组成朝着高酸含量转移。理论上来说，在253.2kPa的压力下，该共沸混合物应该含有84~85%重量的甲酸。在实际蒸馏处理中，一次蒸馏塔中的甲酸含量从未超过81~82%(重量)的比例。二次蒸馏在大气压或略低于大气压的压力下进行。这就意味着蒸馏出的甲酸的数量可以与两个共沸混合物的组成差别相对应。由于差别小，所以蒸馏塔必须有非常高的理论塔板数并且在非常高的回流比下运行。当回流比 $R=2.3$ ，第一蒸馏塔的

理论塔板数是 15。回流比 $R=10$ 时，第二蒸馏塔具有 18 个理论塔板。此外，所形成的作为第二蒸馏塔底部产物的共沸混合物必须送回到第一蒸馏步骤。

基于第一蒸馏塔底部温度较高 ($125\text{--}135\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和甲酸滞留时间长两个因素，因甲酸分解造成的产量的高损耗必须接受。此外，含水甲酸的侵蚀性属性意味着必须使用特殊材料的蒸馏塔以避免过度腐蚀。由于产品循环流动大和能耗高，所以上面叙述的方法不适合工业规模使用。

因此，转而通过萃取将甲酸同其与水的混合物分离，萃取剂和甲酸在下一步通过蒸馏分离。这种类型的方法例如在 EP0017866B1 中已有建议，其中甲酸甲酯首先被水解，然后甲醇和过量的甲酸甲酯通过蒸馏从水解产物中分离。蒸馏塔底部产物由甲酸和水组成，用主要提取甲酸的萃取剂进行液体萃取。建议的优选萃取剂是羧酰胺，特别优选 N-二正丁基甲酰胺，N-二正丁基乙酰胺，N-甲基-N-2-庚基甲酰胺，N-正丁基-N-2-乙基己基甲酰胺，N-正丁基-N-环己基甲酰胺，N-乙基甲酰苯胺及其这些化合物的混合物。提及的其它合适萃取剂包括异丙基醚，甲基异丁基酮，乙酸乙酯，磷酸三丁酯和丁二醇甲酸酯。萃取得到的混合物包含甲酸、萃取剂和水，要作进一步的蒸馏处理。包含引入到蒸馏中的全部或部分水和一些甲酸的产物从塔顶取出，然后以蒸汽形式送回到第一蒸馏塔的下部。塔底产物是包含萃取剂，可能有一些水，主要是甲酸的混合物。该混合物进一步在第三蒸馏塔中分离成无水或基本上无水的甲酸和萃取剂。萃取剂循环使用。在一个优选具体实施方案中，第一和第二步蒸馏在一个蒸馏塔中联合进行。但是，从含水混合物中萃取甲酸的操作仍在单独的萃取器中进行。为此目的，甲酸与水的混合物通过蒸馏塔的侧线出口分离，然后进入萃取器。由甲酸、萃取剂和可能的水组成的混合物从萃取器排出后，再从蒸馏塔侧线出口的下面部位重新进入。甲酸、萃取剂和可能的水组成的混合物从塔底分出后进入下一个蒸馏塔，与上述具体实施方案的第三蒸馏塔相应。

大规模工业化合成的设计很大程度上取决于经济因素。因此，本发明的目的就是提供一种制备甲酸的方法，该方法使用价格便宜、可大规模工业化获得、对环境无害的化学制品，并且与已有技术方法相比，在相同产

在萃取蒸馏塔中，萃取可在蒸馏条件下方便地进行。因此不需要单独的萃取器。主要包含水、很少甲酸和少量甲酸苄酯萃取剂的混合物在塔顶取出。该混合物重新送入甲酸甲酯在其中发生水解的水解反应器。少量水、主要量甲酸和主要量萃取剂的混合物在塔底排出。

甲酸酯也不必以甲酸酯的形式引入。使用相应的醇也很方便有利。它们在萃取蒸馏条件下与甲酸就地发生反应生成甲酸酯。甲酸酯与醇之间的反应平衡意味着在反应过程中反应混合物中始终存在着少量的醇。但是特别是在使用苄基醇的情况下，由于苄基醇的物理性能与甲酸苄酯类似，所以醇的存在不会产生进一步的干扰。苄基醇的密度是 1.04g/cm^3 ，沸点是 205.3°C 。与水形成水含量 91%（重量）、沸点 99.9°C 的共沸混合物。在本方法的实际操作过程中，由于甲酸苄酯与苄基醇的物理性能相似而且两者之间反应迅速，所以甲酸苄酯和苄基乙醇的混合物被认为是一种物质。

甲酸苄酯有利的是在萃取蒸馏塔的顶部引入。

萃取蒸馏塔可有利地在环境压力下操作。

在一个有利的具体实施方案中，在萃取蒸馏塔的顶部提供一个相分离器。水、少量甲酸和少量萃取剂组成的混合物在塔顶馏出后可以进入相分离器，分离成含水相和萃取剂相，然后萃取剂重新进入萃取蒸馏塔。

从萃取蒸馏塔排出的包含甲酸、甲酸苄酯和可能少量的水的混合物通过蒸馏处理。已经证明减压条件下，在真空塔中可以方便地进行甲酸苄酯和甲酸混合物的分离。这样就降低了甲酸上的热应力，进而减少了分解造成的损耗。此外，较低的蒸馏温度对能量平衡以及本方法的成本都产生了有利影响。

甲酸酯可以在萃取蒸馏塔和真空塔之间循环，这意味着仅需要弥补少量的、不可避免的萃取剂损耗。

萃取蒸馏塔底部产物混合物的水含量通过甲酸酯含量，例如甲酸苄酯的含量加以确定。所以依照本发明的方法允许制备无水甲酸和含有一定水的含水甲酸。因此根据要制备甲酸的水含量，可以方便地选择甲酸酯的量。

萃取蒸馏塔可有利地在低回流比下操作。

下面根据实施例和图对本发明作更详细的说明，其中：

率条件下，本方法可以较小规模的装置实施。

我们发现，通过包括下面步骤的制备甲酸的方法可实现上述目的：

- a) 水解甲酸甲酯得到包含水、甲酸、甲醇和过量甲酸甲酯的混合物；
- b) 通过蒸馏将甲醇和过量的甲酸甲酯从上述水、甲酸、甲醇与过量甲酸甲酯的混合物中分出得到含水甲酸；
- c) 用至少一种甲酸酯萃取上述含水甲酸得到包含至少一种甲酸酯和甲酸的混合物；
- d) 通过蒸馏将至少一种甲酸酯和甲酸分离。

在工业规模的实际操作中优选使用下列至少一种甲酸酯：乙二醇二甲酸酯，二乙二醇二甲酸酯，丙烷-1, 2 二醇二甲酸酯，丙烷-2, 3 二醇二甲酸酯，二丙二醇二甲酸酯，丁烷-2, 3 二醇二甲酸酯，丁烷-1, 4 二醇二甲酸酯，甲酸苄酯，甲酸环己酯，甲酸 2-苯酯，甲酸 2-乙基己酯。这些甲酸酯都是大规模生产，所以能够低成本大量获得。最优选甲酸苄酯。

甲酸苄酯是一种略带肉桂气味的无色液体。密度为 1.04g/cm^3 ，沸点为 202.3°C 。甲酸苄酯与水混合形成水含量为 80%（重量）、沸点为 99.2°C 的共沸混合物。甲酸苄酯具有作为萃取剂的理想性能。由于沸点足够高，所以容许利用蒸馏简单有效地分离甲酸。与此同时，在必需的温度下观察不到明显的甲酸分解。所以在依照本发明的方法中甲酸仅处于非常低的热应力下，并且只存在轻微的甲酸分解。此外，甲酸在水溶液和萃取剂中的浓度都相当的低。加之本发明方法需要的温度较低，结果甲酸只产生极小的腐蚀作用。除了作为最后步骤的蒸馏分离甲酸和萃取剂之外，生产装置可以使用低耐腐蚀性的、因此价格便宜的材料建造。甲酸苄酯是一种在本发明方法反应条件下稳定的化合物。因此在生产过程中没有必要分离萃取剂的分解产物。此外，甲酸苄酯与本发明方法使用的其它化合物不发生反应。进一步的优点是甲酸苄酯没有毒性。自然界中，这种酯以各种水果中的芳香物质的形式大量存在。它们还用于香料和用作食品中的芳香物质。最后，甲酸苄酯还可用苄基醇制备，苄基醇是一种价格低廉、可大量获得的散装化学制品。对甲酸苄酯存在的优点，当然也或多或少地适用于上述其它甲酸酯。

图 1 给出了依照本发明方法的反应设施的示意图。

在图 1 中，1 代表萃取蒸馏塔，从水解反应器（未显示）出来的甲酸和水的混合物，分离出甲醇和过量的甲酸甲酯后，通过管道 2 进入 1 代表的萃取蒸馏塔。如要反应完成适当，上述混合物中可以含有少量的甲酸苄酯萃取剂。水解混合物在萃取蒸馏塔中间部位进入。萃取剂甲酸苄酯通过管道 3 在靠近塔顶的区域进入。在装置的连续运行过程中，仅有不可避免的萃取剂损耗需要补偿。主要量的萃取剂循环使用。包含水和少量甲酸与萃取剂的混合物通过输出管道 4 从萃取蒸馏塔的顶部馏出。如果需要，萃取剂可以在相分离器中（未显示）分出。该混合物再重新投入水解反应器（未显示）。主要包含甲酸和萃取剂与可能的少量水的混合物通过管道 5 在萃取蒸馏塔 1 的底部排出。管道 5 进入真空塔 6，进料大致在塔高的中心部位。可能含有少量水的甲酸通过输出管道 7 在塔顶馏出。基本上无甲酸和水的萃取剂在塔底馏出后通过循环管道 8 和输入管道 3 回到萃取蒸馏塔 1。

在所示条件下，没有观察到萃取剂分解。

实施萃取蒸馏和甲酸苄酯与甲酸混合物分离的条件，将根据下面的实施例进行更详细地解释。

1. 蒸馏

1.1 蒸馏塔

内径 20mm 的玻璃柱用玻璃环（4mm）填充至高度 1.470m。

用苯/二氯甲烷标准混合物确定理论塔板高度为 84mm。输入物流在第 11 个理论塔板的高度处引入。萃取剂在塔顶引入。相分离器安装在塔顶，馏出混合物在其中分离成萃取剂和含水甲酸。该塔的蒸馏能力是 500cm³。

1.2 萃取蒸馏的工艺条件

该塔在大气压力下工作。引入含有不同水和甲酸含量的混合物，在工艺参数已经建立后，对塔顶馏出产物和塔底馏出的萃取物的组成进行实验研究。塔中的工艺条件如下：

位置	输入管道	塔顶	塔底
温度 (°C)	101-105	98-99	115-145

塔顶馏出产物含有：99°C时，98.8%（重量）的H₂O，0.6%（重量）甲酸和0.6%（重量）甲酸苄酯。

对于不同摩尔比的甲酸苄酯和甲酸的结果列于表1。

表 1:

高摩尔比甲酸苄酯和甲酸的萃取蒸馏

HCOOH 在进料物流中的比例 (%重量)	进料 (F) g/h	摩尔比 E/F	HCOOH 在输出物流中的含量, % (重量)		
			馏出物	萃取物	相对于 H ₂ O
35.0	50	3.00	0.3	12.2	92.4
50.0	50	2.50	0.4	11.7	94.3
50.0	50	3.40	0.3	8.8	95.3
70.0	50	1.31	0.5	23.0	89.9
70.0	37.5	1.74	0.5	20.7	90.4
70.0	37.5	2.32	0.4	17.6	91.8

E: 甲酸苄酯

F: 甲酸

1.3 甲酸和甲酸苄酯混合物的真空蒸馏

蒸馏在与1.1叙述相同的塔中进行。在13.3~14.7kPa压力下进行蒸馏。

塔中的温度如下:

位置	输入管道	顶	底
温度 (°C)	101-105	50-52	143-145

由蒸馏获得的数据列于表2。

表 2:
由萃取物中蒸馏甲酸

物流	含量 (%重量)		
	HCOOH	H ₂ O	甲酸苄酯
进料物流	9.0	0.4	90.6
馏出物	94.3	5.7	-0.01
底部流	0.3	-0.01	99.7

2. 液/汽平衡对 H₂O/HCOOH/甲酸苄酯组成的依赖性

各种情况下, 将水、甲酸和甲酸苄酯的限定混合物放入 500ml 的、装配有回流冷凝器和蒸馏桥的烧瓶中并加热到沸腾。当达到平衡后, 每种情况都取出 1ml 的馏出物进行成分分析。烧瓶中混合物的成分变化方式是: 每种情况下甲酸苄酯的起始比例保持不变, 水/甲酸比例发生变化。

在第一系列实验中, 甲酸苄酯的比例选择为 30% (摩尔)。表 3 给出了各种情况下, 液相 (X) 和汽相 (Y) 中水相对于甲酸的含量。

表 3
液相和汽相 (30%摩尔的甲酸苄酯) 中的 H₂O 含量 (摩尔%)

X	9.31	18.41	24.52	33.20	41.59	50.05	61.71	69.90	83.75	92.50
Y	4.53	19.52	32.27	42.93	58.46	63.03	73.85	82.45	92.55	97.12

当甲酸苄酯的比例为 30% 摩尔时, H₂O/甲酸共沸混合物的组成中含有 17.5% (摩尔) 的 H₂O。

在第二系列实验中, 甲酸苄酯的比例定在 45.0% (摩尔)。水在液相和汽相中的比例示于表 4。

表 4
液相和汽相 (45.0%摩尔的甲酸苄酯) 中的 H₂O 含量 (摩尔%)

X	2.11	5.16	7.36	12.87	16.99	25.35	27.12
Y	2.66	6.73	10.62	16.30	22.97	39.90	36.56

X	31.82	40.18	46.63	51.30	70.80	88.44	94.50
Y	45.56	58.42	64.71	68.12	85.22	96.35	38.08

当甲酸苄酯比例为 45% (摩尔) 时, H₂O 和甲酸的混合物不再形成共沸混合物。平衡数据可以用来确定必需的最小回流比和萃取蒸馏塔的理论塔板数。在这种情况下, 必需的最小回流比 $R_{min}=0.6$ 。萃取蒸馏塔的理论塔板数下半部分是 9, 上半部分是 4。

3. 液相中水/甲酸/甲酸苄酯体系中的平衡分布

各种情况下, 都将水 (10.0061g) 与甲酸苄酯 (E, 10.7949g) 的混合物引入恒温的玻璃容器中, 并在 20.0 (± 0.2) °C 下搅拌。各种情况下都向上述混合物中加入少量甲酸。在强力混合后停止搅拌, 等待相分离。各种情况下, 分别从水相和甲酸苄酯相取样, 分析甲酸含量。测得的数值列于表 5。

表 5

20°C 时, 甲酸在水和甲酸苄酯间的分布

HCCOH g	甲酸苄酯 (%重量)				水 (%重量)			
	E	HCOOH	H ₂ O	BA	H ₂ O	HCOOH	E	BA
0	92.9	0	1.5	5.6	99.1	0	0.5	0.4
0.5861	88.4	0.8	2.1	8.7	89.0	9.8	0.7	0.5
1.5912	86.9	2.1	2.3	8.7	82.9	15.2	1.2	0.7
2.1897	84.2	3.0	2.7	10.1	79.2	18.1	1.5	1.2
3.2370	79.9	4.7	3.3	12.1	73.4	23.3	1.8	1.5
4.3963	73.9	7.1	4.7	14.3	65.8	30.3	2.1	1.8

E: 甲酸苄酯

BA: 苄基醇

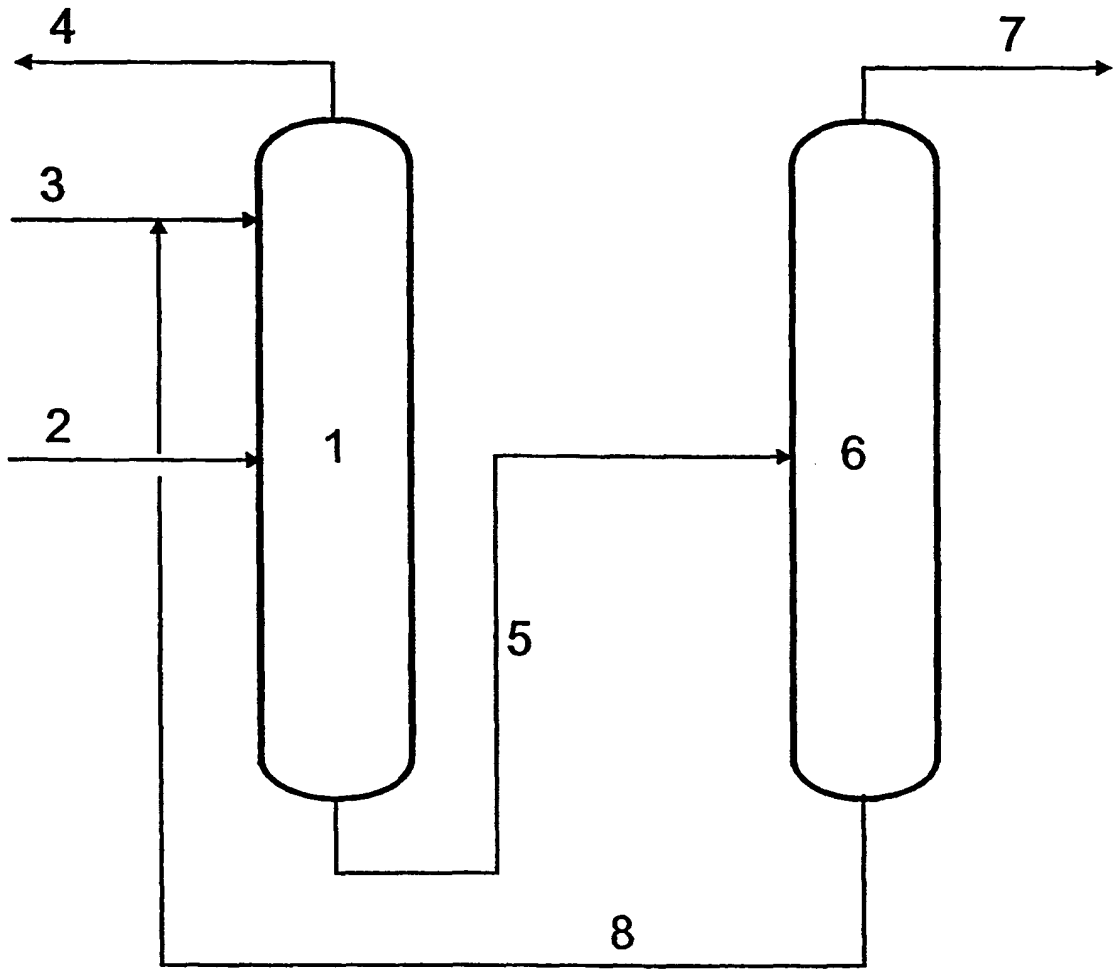


图 1