

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 67/48 (2006.01)

C07C 69/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610008903.X

[43] 公开日 2006年8月16日

[11] 公开号 CN 1817847A

[22] 申请日 2006.2.9

[21] 申请号 200610008903.X

[30] 优先权

[32] 2005.2.10 [33] EP [31] 05405063.8

[71] 申请人 苏舍化学技术有限公司

地址 瑞士温特图尔

[72] 发明人 L·祖伯 O·拜勒 S·桑德尔

H·梅尔霍菲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 胡强

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

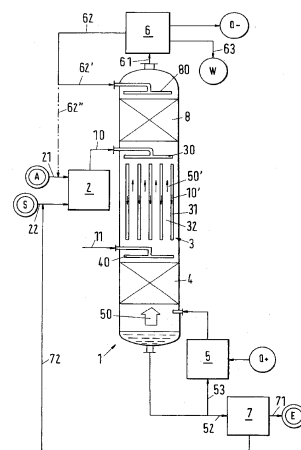
[54] 发明名称

通过反应蒸馏生产羧酸酯的方法

[57] 摘要

通过酯化来生产羧酸酯(E)的方法是在第一塔(1)中通过反应蒸馏进行的。该羧酸酯比离析物羧酸(S)和醇(A)在较高温度下沸腾。在该酯化反应中使用固体物质催化剂。酯化和蒸馏分离发生于三个区中,即反应区(3),上部分离区(8)以及下部分离区(4)中。生产了第一初产物(61)和第一塔底产物(52)。从第一初产物中将水相(63)从有机相(62)中分离。在蒸发的塔底产物中设置不超过环境压力的压力,在满足这样压力的温度下供应推动反应蒸馏所需要的热量(Q₊)。通过除去痕量的羧酸和醇残留物从第一塔底产物中获得羧酸酯。从所生成的第一塔底产物中除去羧酸和醇是在第二塔(71)中通过蒸馏进行的。在该方案中,在蒸发的塔底产物中设置了高于环境压力的压力,在满足这样压力的温度下,向第二塔底产物(71),即,向主

要包括羧酸酯和少量另外的物质的第二塔的塔底产物供应热量。



1.一种通过在第一塔(1)中并且使用固体材料催化剂反应蒸馏来生产比离析物羧酸(S)和醇(A)在更高的温度下沸腾的羧酸酯(E)的方法,其中

-在反应区(3)、上部分离区(8)以及下部分离区(4)三个区中进行酯化和蒸馏分离,

-生产第一初产物(61)和第一塔底产物(52),

-从第一初产物中的有机相(62)中分离水相(63),

-在特定的温度下提供推动反应蒸馏所需要的热量(Q_+),使得在蒸发的塔底产物中提供一个不大于环境压力的压力,

并且

-通过除去羧酸和醇残留物从第一塔底产物中获得羧酸酯,

其特征在于

在第二塔(70)中通过蒸馏,从所生成的第一塔底产物中除去羧酸和醇,其中在蒸发的塔底产物中提供一个高于环境压力的压力,在满足这样压力的温度下,向第二塔底产物(71),也就是,向主要包括羧酸酯和少量另外的物质的第二塔的塔底产物供应热量。

2.根据权利要求1所述的方法,其特征在于该羧酸酯(E)是乙酸丁酯或者乙酸异丁酯,该醇(A)是丁醇或者异丁醇并且羧酸(S)是乙酸。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于插入物(70)被布置在第二塔(70)中用于蒸馏并且相对于蒸馏分离效果,该压力是尽可能的大,在插入物下边缘的绝对压力等于至少1.5巴并且最好超过5巴。

4.根据权利要求1-3任一项所述的方法,其特征在于第二初产物(72),即,第二塔的馏分,被直接或者通过预反应器被间接地供给到第一塔(1)中和以便这可以与从第一初产物(61)的有机相(62)的返回一起发生。

5.根据权利要求1-4任一项所述的方法,其特征在于将摩尔比为5:1至1:20的羧酸(S)和醇(A)单独地或者以混合物供给到第一塔(1)中,其中还可能供入酯(E)和/或水(W)并且,特别是,该羧酸是乙酸,乙酸酐或者这些物质的混合物。

6.根据权利要求1-5任一项所述的方法,其特征在于将来自第一初产物

(61)的有机相(62)直接或者间接地供回到反应区中,其中对于新供入的醇(A, 21)和返回的有机相之间的质量比选择5:1至1:20的之间的值,并且其中分离的有机相的总量的60%-100%被用于返回。

7.根据权利要求1-6任一项所述的方法,其特征在于该反应蒸馏是使用在其上或其内固定了催化剂的塔插入物(31)进行的,并且通过这些插入物不仅使得液相(10')与催化剂之间而且使得液相和气相(50')之间形成良好的接触,其中这些相在塔插入物的逆流中移动。

8.根据权利要求7所述的方法,其特征在于作为催化剂的支承结构的塔插入物(31)是使用实质上已知的形状设计的,其中这些塔插入物还可以结合不同的形状,即至少一个蒸馏基底和/或至少一个结构化的填料元件的结合,该填料元件由形成交叉通道结构的之字形层或者波纹形层和/或至少一个散料填充体区构成。

9.使用根据权利要求1-8中任一项的方法通过反应蒸馏生产羧酸酯(E)的设备,其特征在于预反应器(2)在第一塔(1)的上游而在第二塔(70)的下游,没有物料分离的第一酯化阶段可以在该预反应器中进行,并且通过回管,即通过用于第一初产物(61)的有机相的回管(62'')或者还通过用于第二初产物馏分的回管(72)将预反应器的一个入口连接到第一塔和/或第二塔上。

10.根据权利要求9所述的设备,其特征在于设备部件(9)被安置在第二塔(70)的塔底的下游,其中剩余的羧酸(S)可以用碱(B)中和并且在该方法中形成的盐(C)可以通过清洗和相分离从酯(E)中除去,其中化学化合物的水溶液可以被用作该碱,其至多不过导致了与酯的痕量皂化,而盐的使用量降低到少于0.05mol%。

11.根据权利要求9或者权利要求1所述的设备,其特征在于第一塔(1)是为用于真空操作而设计的并且第二塔(70)是为用于增压操作而设计的,其中第二塔优选能够机械承载绝对值5巴的最大内压。

通过反应蒸馏生产羧酸酯的方法

技术领域

本发明涉及通过权利要求 1 的前序部分的反应蒸馏，生产羧酸酯的方法。在该方法中，羧酸酯必需在高于离析物羧酸和醇的温度下沸腾。本发明具体涉及用来生产乙酸丁酯或者乙酸异丁酯的方法，即通过用丁醇或者异丁醇酯化乙酸。其还涉及用于实施根据本发明的方法的设备。

背景技术

这种使用反应蒸馏的酯化方法公开于 WO-A99 4855 中。乙酸丁酯或者乙酸异丁酯是作为塔中较高沸点的塔底产物 (sump product) 获得的，在该塔中通过反应蒸馏用正丁醇或者异丁醇催化进行乙酸的酯化，其中该催化是在两个分离区之间的反应区进行的。在下文中，丁醇 (BuOH) 还将被理解为意味着异丁醇或者另外的醇 (A) 并且相应地乙酸丁酯 (BuOAc) 也将被理解为乙酸异丁酯或者另外的酯 (E)。将有机部分 (BuOH+BuOAc 或者 A+E) 从该塔的初产物中分离出来并且使其返回到上部分离区。由于这些分离区，在塔底产物或者在初产物中基本上没有乙酸 (S) 出现。由于这两个分离区，从反应区 2 向上和向下逸出的乙酸被运送回到反应区，在反应区乙酸被最终完全或者至少几乎完全地转化。乙酸和不希望有的副产物只是少量地作为乙酸丁酯中的污染物出现的。可以使用乙酸酐(CH₃-CO)₂O (或者混合物) 来代替乙酸 (CH₃-COOH) 作为离析物。通过水将乙酸酐转变成乙酸-这发生于酯化的过程中。

乙酸丁酯的生产商通过 WO-A 99 48855 中描述的已知方法中的技术方案，通过使用特定的固体催化剂能够降低不希望有的副产物 (二丁醚) 对乙酸丁酯的污染，成功取得了产物质量的改进。然而该改进导致了乙酸在产物中的比例的增加。其中的原因好象是新使用的固体催化剂仅仅在低于已知方法所描述的例子中的温度下是稳定的，并且由于该原因，反应蒸馏必需在相应地较低的温度下以及，由此，在较低的压力-例如，真空系统中进行的。

在反应蒸馏后，从设备部件中的塔底产物中除去乙酸。在该方案中，其是根据在用于生产乙酸丁酯的较老的方法中已知的方法用碱中和的，其中使用了

液体催化剂代替固体催化剂（参见 WO-A 99 48855，在该文献中评价了较老的现有技术）。通过洗涤和相分离，从乙酸丁酯中除去在用碱中和的过程中形成的盐。该方法的缺点是必需使用特定的碱并且将严重污染环境的分离出来的盐进行是非常昂贵的。因此，能够设法不使用指定的中和将是有利的。

发明内容

本发明的目的是对于生产羧酸酯的方法提供进一步的改进，其中不使用碱中和就解决了通过已知的反应蒸馏所生产的羧酸酯（乙酸丁酯）中包含羧酸（特别是乙酸）所带来的问题。该目的是通过权利要求 1 中所定义的方法实现的。

通过酯化生产羧酸酯（E）的方法是在第一塔（first column）中通过反应蒸馏进行的。羧酸酯在高于离析物羧酸（S）和醇（A）的温度下沸腾。在酯化中使用了固体催化剂。酯化和蒸馏分离发生于三个区中，即反应区，上部分离区以及下部分离区。生产了第一初产物和第一塔底产物。从第一初产物的有机相中分离出水相。在蒸发塔底产物中设置不高于环境压力的压力，以这样压力下的温度供应推动反应蒸馏所需要的热。羧酸酯是通过从第一塔底产物中除去羧酸和醇的残留物获得的。从第一塔底产物中除去羧酸和醇是在第二塔中通过蒸馏进行的。在该方案中，以高于蒸发塔底产物中所设置的环境压力的压力下的温度，将热量供应到第二塔底产物，也就是，由大部分羧酸酯和少量其它的材料构成的第二塔的塔底产物上。

在该课题的分析中，开始假设通过增加下部分离区中的理论分离阶段的数量能够降低乙酸在第一塔底产物中的比例。根据经验假设在真空条件下的分离效果好于环境压力的分离效果。还已知通过增加压力，使得组分在混合物中的相对挥发性降低，以至于该混合物在增加的压力下更加难以分离。使得通过蒸馏分离混合物更加容易的第一选择的方法，是在较低的压力下，尤其是在真空而不是在环境压力下进行分离工艺。基于这些考虑，人们决定研究是否在较低压力下的蒸馏确实获得了希望的分离效果。基于现有的操作数据，人们不得不在这些条件下，并没有获得更好的分离。与通常认识到的经验相反，决定分析在较高压力下实验性地分离。

获得了与经验规则不相符的令人惊讶的结果：在增加的压力下分离更好。该结果使得本发明目的得以实现。这样，该蒸馏是在第二塔中并且在增加的压

力下进行的。

从属权利要求 2-6 涉及根据本发明方法的优选实施方式，通过反应蒸馏生产羧酸酯的设备是权利要求 9-11 的主题。

附图说明

以下借助于附图解释了本发明，其中：

图 1 一种具有塔的设备，其用于实施根据本发明的方法，

图 2 来自催化反应区的一部分，

图 3 根据本发明的方法所规定的，用于清洁所生产的羧酸酯的设备部分，
和

图 4 根据本发明的方法所使用的特定的完整设备的方框图。

具体实施方式

图 1 中所描述的设备包括在其中通过反应蒸馏进行酯化的第一塔 1。该方法具体用于生产乙酸丁酯。该方法适用于其它的羧酸酯。从该设备的塔底提取含有乙酸的乙酸丁酯。通过管路 71 将质量不足的该产物供应到设备部件 7 中以进行清洗。

根据本发明的方法，供给原料是丁醇，在下文中被称为醇 A 和乙酸 S。第一塔 1 的塔底产物，在下文中被称为第一塔底产物，在设备部件 7 中并且使用第二塔 70（参见图 3）进一步处理，以便能够最终获得乙酸的重量含量为 100ppm 以下的乙酸丁酯 E（酯）。通过管路 71 取出清洗了的产物。将在第二塔中分离的初产物，即第二初产物，通过管路 72 返回到反应蒸馏工序中。

在第一塔 1 中，以 5: 1 至 1: 10 范围的摩尔比供应乙酸（S）（流 22）和醇 A（流 21），优选醇 A 的余量不超过 100%（摩尔比 1: 2）。这些供给原料可以分别地或者以混合物供应。

塔 1 包含形成反应区 3 的填料部件并且在该填料部件中利用多相催化进行酯化。通过管路 10 并且使用布料器 30 将醇 A 和乙酸 S（与可能在预反应器中产生的或者通过回路带回的并且部分反应的产物混合物一起）供应到反应区 3 的填料上。布料器 40 和第二填料，下部分离区 4，分别或结合设置在该填料下面。可以用来供应另外的醇 A 的管路 11 以及布料器 40 是任选的。

构成反应区 3 的插入物和下部分离区 4 用作拆卸部件。需要热量 Q_+ 来推进反应蒸馏。在塔底中含有醇 A, 乙酸 S 和小比例乙酸丁酯的蒸汽流是通过供应该热量 Q_+ 生产的。蒸汽流 50 形成了在填充物上流动的滴流膜的逆流并且一方面将乙酸返回到反应区。另一方面, 其形成了作为汽提气的用来从反应区 3 中除去水 W 的蒸汽流 50', 从而反应动力学受到酯形成的效益的影响。在装置 5 中向支流 53 供应蒸发需要的热量 Q_+ 。在下部分离区 4 中, 通过从反应区 3 离开的蒸汽流从液体混合物中吸收水 W 和, 此外还有醇 A。

在第一塔 1 中, 另外的填料 (packing), 即上部分离区 8 和布料器 80 被安装在反应区 3 上面。在装置 6 中液化 (放热 Q_-) 从塔头排出的蒸汽流 (箭头 61) 并且, 例如, 通过倾析将该初产物, 即, 第一初产物, 分成两个馏分 62 和 63。第一初产物的馏分 63 基本上是液体水 W, 其中溶解了残留的有机部分。馏分 62 是液体有机相。其作为回流 62' 返回到上部分离区 62 上。通过蒸汽流 50 运载的乙酸 S 被上部分离区 8 拦截。在外壳(package)上流动的滴流膜再次将拦截的乙酸运载回到反应区 3 中。

来自第一初产物的有机相 62 被直接 (回流 62') 或者间接 (作为虚线显示的连线 62'') 返回到反应区 3 中。对于新供应的醇 (流 21) 和返回的有机相 62 之间的质量比, 选择 5: 1 至 1: 20 之间的值。分离的有机相 62 总量的 60%-100% 用作返回的 62'。

在显示了催化反应的例子中, 区 3 是由垂直层 31 构成的, 在垂直层之间存在作为汽提气的蒸汽流 50' 的流道 32。含有供给原料 A 和 S 的混合物 10' 存在于层 31 之中以及之上。关于反应区 3 的细节描述于图 2 的截面图中, 其中显示了层 31 的边缘区; 该边缘区包括具有蒸汽流 50' 的流道 32 部分以及还包括包含催化剂颗粒 310 的层 31 的部分。由耐用材料构成的织物 311 形成盛放颗粒 310 的容器。混合物 10' 在该容器内部并且在织物 311 的外侧流动, 其在容器内部形成弯曲流细丝并且在容器外侧作为滴流膜 10''。由于滴流膜 10'' 的自由表面的结果, 水 W 进入蒸汽流 50' 中, 这是因为其内存在的水只有相对低的分压。醇 A 的分压相对较高以至于在滴流膜 10'' 的表面主要存在释放和吸收醇 A 的分子的平衡。

使用在其上或者其中固定了催化剂的塔插入物进行反应蒸馏, 并且通过该塔插入物, 使得在液相和催化剂之间以及液相和气相之间可能获得良好的接

触。作为催化剂支撑结构的塔插入物是使用实质上已知的形状形成的。这些塔插入物还可以结合不同的形状，即至少一个蒸馏基底和 / 或至少一个结构化的填料元件的结合，该填料元件由形成交叉通道结构的之字形层或者波纹形层和 / 或至少一个散料填充体区构成。用于反应区 3 的适当种类的填料描述于 EP-A-0 396 650 或者 EP-A-0 631 813 中。其它已知的反应蒸馏装置可以用于此目的，在其它情况下，还可以基于特定的装置（参见 US-A-5 914 011）。

离子交换树脂可以用作催化剂，其优选是以强酸的形式出现的并且是大孔的。该催化剂必须可以使用于 80°C-120°C 的温度下；其在该温度范围内只能适中地失去活性。

供给物料醇 A 和乙酸 S 已经在预反应器 2 中反应达到其中 10%-75% 的乙酸 S 被转变成酯 E 的平衡状态，这是有利的。由此醇 A，乙酸 S，酯 E 和水 W 的混合物进入第一塔 1 中。然后剩余的乙酸 S 在反应区 3 中被进一步转变以至于供给到预反应器 2 中的乙酸达到了超过 95% 的总转化率。

从第一塔底产物中除去乙酸 S 和醇 A，根据本发明这是在设备部件 7 中-参见附图 3-进行的，该除去是在第二塔 70 中在其填料上通过蒸馏进行的。该塔中填充了物料交换装置，例如散装填充体，结构化的填料或者基底。在该装置中，热量（加热装置 73）是在与环境压力相比的过压下，被供应到第二塔底产物，也就是，第二塔 70 的塔底产物上的，其中第二塔底产物主要由酯 E（例如乙酸丁酯或者乙酸异丁酯）和少量的另外的物质（例如 50ppm 乙酸）构成的。

在第二塔 70 中，以这样的方式预先确定操作环境：通过蒸馏分离的压力尽可能的大，即插入物下边缘的绝对压力等于至少 1.5 巴并且优选高于 2 巴-如果可能的话优选考虑超过 2 巴。由于增加的压力还意味着增加的温度，所以由于腐蚀和强度的问题，第二塔 70 中的压力优选最高限为 3 巴。

第二初产物，也就是，第二塔 70 的馏分，在液化（在冷凝器 75 中）后被直接-或者通过预反应器 2 被间接地供入到第一塔 1 中。这可以与第一初产物的有机相 62 的返回一起发生。

使用根据本发明的解决方案已经探寻并且发现了中和第一塔底产物中的乙酸的替代方案。然而，如果在第二塔 7 的塔底之后-参见图 4 连接上用以除去乙酸残留物的中和阶段，从而作为将要改进的方法的最后阶段，这将是有益的。图 4 在方块图中显示了具体的完整的设备，在该设备中合并了所有上面命名的设

备部件：预反应器 2，第一塔 1，第二塔 7 和中和阶段 9。用碱 B 中和依然含有残留乙酸的第二塔 7 的第二塔底产物。在该方法中所形成的盐 C 是通过清洗以及通过相分离从酯 E 中除去的。然而，与已知的方法相比，不可能完全避免的含盐量被相当大地降低了；通常所产生的盐减少了 100-500 倍。盐的消耗量-以 mol 当量表示-能够被降低到少于 0.05mol%。例如，为了生产 1162kg/h BuOAc（或 10000mol/h），只需要中和 0.12kg/h 乙酸而不是 12kg/h。因此盐的消耗量可以从 1.9mol%降低到 0.019mol%。

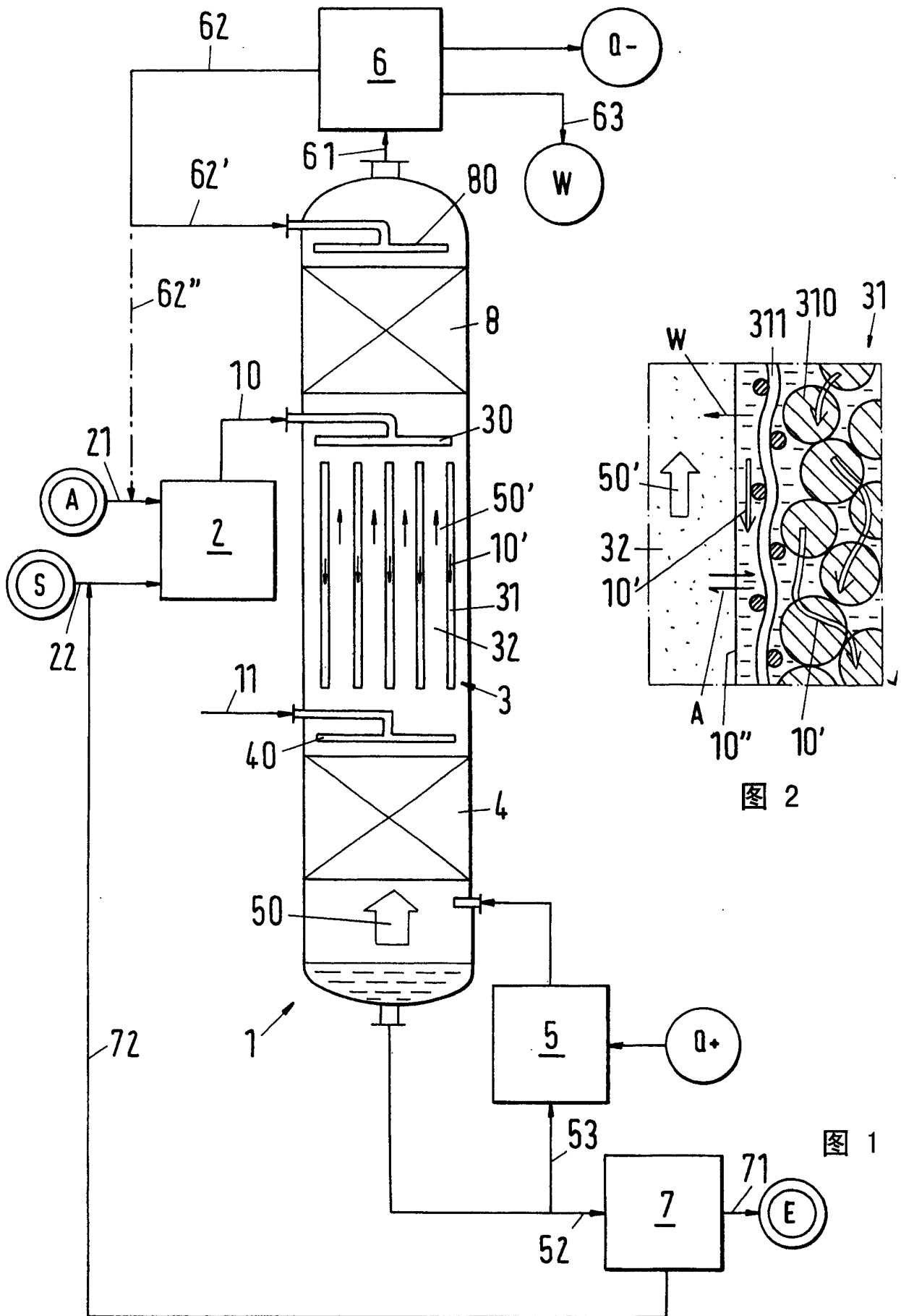


图 2

图 1

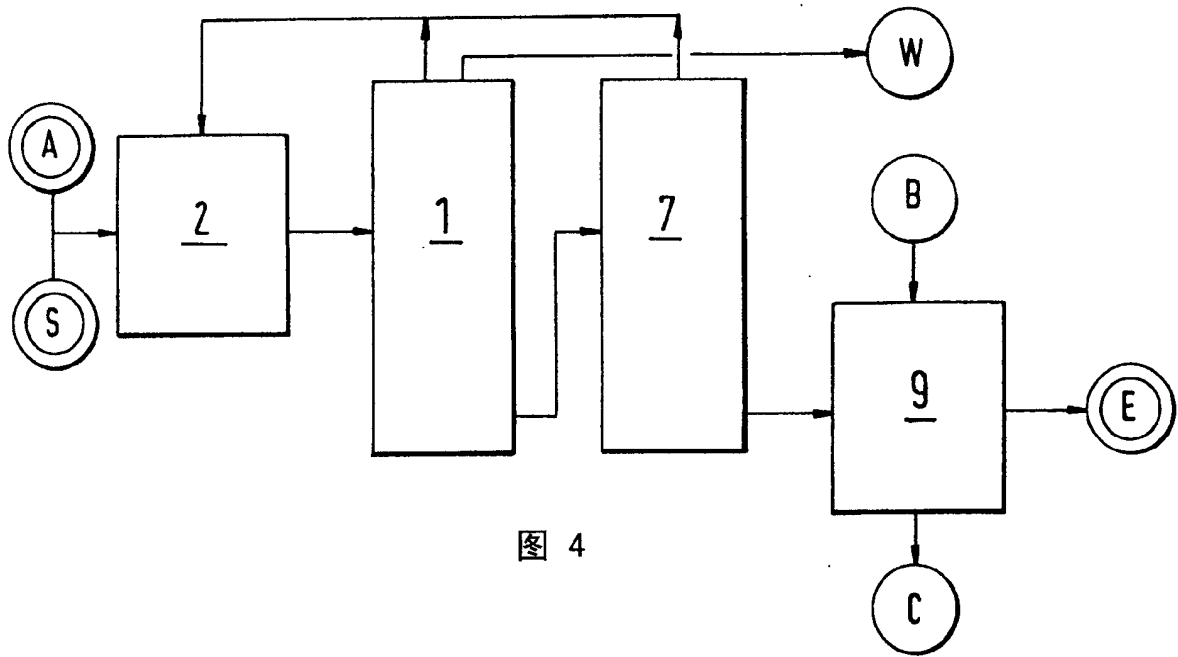


图 4

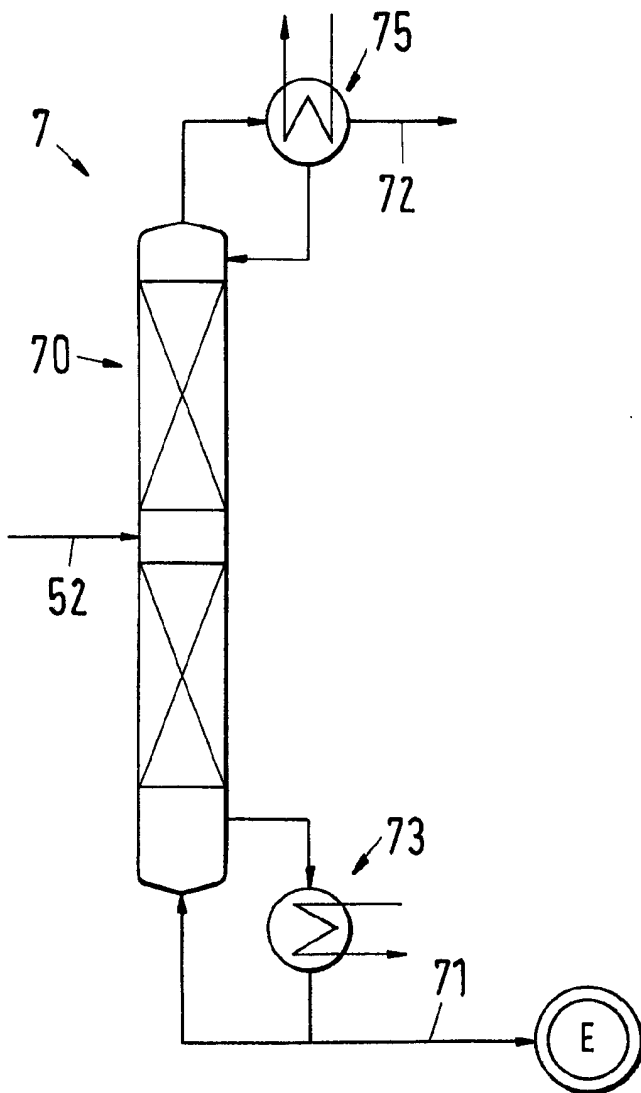


图 3