



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110382454 B

(45) 授权公告日 2023. 05. 30

| | |
|---|--|
| (21) 申请号 201780077831.0 | (51) Int. Cl . C07C 67/343 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01) |
| (22) 申请日 2017.10.11 | |
| (65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 110382454 A | (56) 对比文件 GB 785100 A,1957.10.23 CN 1566057 A,2005.01.19 WO 0058298 A2,2000.10.05 Michael Beaumont. "Towards a Low Temperature, Liquid Phase Methyl Methacrylate Process through Mechanism-Guided Process Design".《The University of Liverpool Repository》.https://livrepository.liverpool.ac.uk/2037982/, 2016,第1-160页及第i-xvi页. Michael Beaumont. "Towards a Low Temperature, Liquid Phase Methyl Methacrylate Process through Mechanism-Guided Process Design".《The University of Liverpool Repository》.https://livrepository.liverpool.ac.uk/2037982/, 2016,第1-160页及第i-xvi页. |
| (43) 申请公布日 2019.10.25 | |
| (30) 优先权数据 1617534.1 2016.10.14 GB | |
| (85) PCT国际申请进入国家阶段日 2019.06.14 | |
| (86) PCT国际申请的申请数据 PCT/GB2017/053075 2017.10.11 | |
| (87) PCT国际申请的公布数据 W02018/069702 EN 2018.04.19 | |
| (73) 专利权人 三菱化学英国有限公司 地址 英国白金汉 | |
| (72) 发明人 格雷厄姆·罗纳德·伊斯特汉 乔纳森·安斯利·艾戈 迈克尔·博蒙特 | |
| (74) 专利代理机构 华进联合专利商标代理有限公司 44224 专利代理师 刘培培 黄爱娇 | 审查员 安艳妮 权利要求书2页 说明书17页 附图3页 |

(54) 发明名称
用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法及其催化劑

(57) 摘要
描述了用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,所述烯属不饱和羧酸酯优选为 α , β 烯属不饱和羧酸酯。该方法在碱性金属甲基碳酸盐共反应物的存在下,通过甲醛或合适的甲醛源与羧酸酯的反应来进行,其中该方法产生第二碱性金属盐,并且其中该方法包括使第二碱性金属盐与a) 二氧化碳(CO₂) 和任选地的甲醇、和/或b) 碳酸二甲酯接触的步驟,以使碱性金属甲基碳酸盐共反应物再生。本发明包括二氧化碳和/或碳酸二甲酯用于使碱性金属甲基碳酸盐再生的用途。

CN 110382454 B

1. 一种用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,所述方法在碱性金属甲基碳酸盐共反应物的存在下通过甲醛或合适的甲醛源与羧酸酯的反应来进行,其中,所述方法产生第二碱性金属盐,并且所述方法包括使第二碱性金属盐与如下物质接触的步骤,以再生碱性金属甲基碳酸盐共反应物:

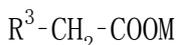
a) 二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇,和/或

b) 碳酸二甲酯,

其中,将甲醛或合适的甲醛源以一定的速率添加至容纳有包含羧酸酯以及溶解的碱性金属盐的液相的反应器中,所述速率适合于使羧酸酯相对于所述甲醛或其合适的甲醛源保持摩尔过量,

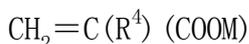
其中,所述碱性金属甲基碳酸盐共反应物是第I族或第II族金属甲基碳酸盐,

其中,所述第二碱性金属盐是具有下式的金属羧酸盐:



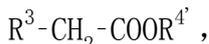
其中M为碱性金属甲基碳酸盐共反应物中的金属,并且R³为氢或C₁至C₄烷基基团,

或具有下式的金属羧酸盐:



其中M是碱性金属甲基碳酸盐共反应物中的金属,并且R⁴是氢或C₁至C₄烷基基团,

其中,所述羧酸酯反应物具有下式:



其中R⁴为C₁至C₁₂烷基基团,并且R³为氢或C₁至C₄烷基基团,

其中,所述烯属不饱和羧酸酯是α,β-烯属不饱和羧酸酯。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述二氧化碳(CO₂)的至少一些是副产物二氧化碳(CO₂)。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,当使用二氧化碳(CO₂)时,使所述第二碱性金属盐与二氧化碳(CO₂)接触的步骤在甲醇存在下进行。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述甲醇的至少一些是副产物甲醇。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法是连续方法。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反应应用溶解在液相中的反应物和共反应物进行。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碱性金属甲基碳酸盐共反应物是甲基碳酸铯。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第二碱性金属盐是第I族或第II族金属盐。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述第二碱性金属盐是第I族或第II族金属丙酸盐和/或第I族或第II族金属甲基丙烯酸盐。

10. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述第二碱性金属盐是丙酸铯和/或甲基丙烯酸铯。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,使第二碱性金属盐与a) 二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或b) 碳酸二甲酯接触的步骤在低于250°C的温度下进行。

12. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,使第二碱性金属盐与a) 二氧化碳(CO₂)和

任选的甲醇、和/或b)碳酸二甲酯接触的步骤在大气压至2000psi的压力下进行。

13. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述合适的甲醛源选自福尔马林、低分子量聚甲醛、气态甲醛、甲醛半缩醛、三噁烷或无水甲醛,或来自蒸馏干燥方法的甲醛。

14. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于,所述来自蒸馏干燥方法的甲醛是含甲醛的产物,所述含甲醛的产物通过包括在带水化合物的存在下蒸馏甲醛溶液的方法来获得,以使所述含甲醛的产物与甲醇一起作为复合物而被回收。

15. 根据权利要求14所述的方法,其特征在于,所述含甲醛的产物包括带水化合物。

16. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,所述带水化合物为丙酸甲酯。

17. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法还包括一种或多种溶剂。

18. 根据权利要求17所述的方法,其特征在于,所述溶剂是非质子的。

19. 根据权利要求17所述的方法,其特征在于,所述溶剂是非质子的亲质子溶剂或非质子避光溶剂。

20. 根据权利要求19所述的方法,其特征在于,所述溶剂选自二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺、二甲基乙酰胺(DMAc)、二乙基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、六甲基磷酰三胺、吡啶、四甲基脒、二甲基亚砷、乙腈、丙腈、苄腈、丙酮、2-丁酮、3-戊酮、苯乙酮、硝基甲烷、硝基苯、四氢噻吩-1,1-二氧化物(环丁砜)、二乙醚、二异丙醚、1,4-二噁烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、苯、环己烷、二甲苯或甲苯。

21. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法还包括脱水步骤。

22. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于,所述脱水步骤在第二碱性金属盐与a)二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或b)碳酸二甲酯接触的步骤之前进行。

23. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于,所述脱水步骤在第二碱性金属盐与a)二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或b)碳酸二甲酯接触的步骤之后进行。

24. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于,所述脱水步骤是通过将液相溶解在甲醇中,随后使所得溶液通过分子筛或通过闪蒸所述液相来进行的。

25. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述羧酸酯是非环状的。

用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法及其催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于一种生产烯属不饱和羧酸酯的方法,所述烯属不饱和羧酸酯特别是 α,β 不饱和羧酸酯,更特别是丙烯酸酯如(烷基)丙烯酸烷基酯,特别是(甲基)丙烯酸烷基酯(例如在碱的存在下通过羧酸酯与甲醛或甲醛源缩合得到的(甲基)丙烯酸甲酯),特别地,但不排他地,本发明涉及一种生产(甲基)丙烯酸的烷基酯(例如甲基丙烯酸甲酯)的方法,该方法通过在这样的碱的存在下使丙酸烷基酯(例如丙酸甲酯)与甲醛或甲醛源缩合来进行。特别地,本发明与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的生产有关。

背景技术

[0002] 这样的酯可以通过使具有式 $R^3-CH_2-COOR^4$ 的烷酸酯(alkanoic ester)与合适的亚甲基源(例如甲醛)反应来制得,其中, R^3 和 R^4 各自独立地为丙烯酸化合物领域中已知的合适的取代基,例如烷基基团,特别是包含例如1至4个碳原子的低级烷基基团。因此,例如,甲基丙烯酸的烷基酯、特别是甲基丙烯酸甲酯可以通过丙酸甲酯与作为亚甲基源的甲醛的催化反应来制得。

[0003] 如上所述,已知的MMA的生产方法是利用甲醛将丙酸甲酯(MEP)催化转化为MMA。US6544924描述了在二氧化硅负载的催化剂存在下,通过烷酸酯、特别是丙酸甲酯与甲醛的催化反应来生产烯属不饱和酸酯。使用这些催化剂在 350°C 下由丙酸甲酯、甲醇和福尔马林生产甲基丙烯酸甲酯(MMA),得到MMA和MA的产率为3%至12%,MMA和MA的选择性为88%至97%。

[0004] 已知用于生产烯属不饱和羧酸酯的催化剂的催化效率经过一段时间可能会降低。

[0005] W000/58298描述了在碱存在下通过加热内酯和甲醛来生产 α -亚甲基内酯和 α -取代的亚烃基内酯(hydrocarbylidenes)的方法。碱可以通过在高达 500°C 的高温下与氧气(O_2)接触而再生。使用高温在经济上是不利的。

发明内容

[0006] 根据本发明的第一个方面,提供了一种生产烯属不饱和羧酸酯的方法,所述烯属不饱和羧酸酯优选为 α,β 烯属不饱和羧酸酯,该方法在碱性金属甲基碳酸盐共反应物的存在下通过甲醛或合适的甲醛源与羧酸酯的反应来进行,其中,该方法产生第二碱性金属盐,并且其中,该方法包括使第二碱性金属盐与如下物质接触的步骤,以使碱性金属甲基碳酸盐共反应物再生:

[0007] a) 二氧化碳(CO_2)和任选的甲醇,和/或

[0008] b) 碳酸二甲酯。

[0009] 有利地,上述在碱性金属甲基碳酸盐共反应物存在下甲醛或合适的甲醛源与羧酸酯的反应产生二氧化碳(CO_2)作为副产物。因此,适当地,在第一方面中使用的二氧化碳(CO_2)的至少一些是副产物二氧化碳(CO_2)。

[0010] 优选地,当使用二氧化碳(CO_2)时,使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO_2)接触的步骤

可以在甲醇存在下进行。当CO₂与碳酸二甲酯一起使用时,甲醇的使用是任选的,因为在反应碳酸二甲酯后用作甲醇源。因此,本发明的方法包括使第二碱性金属盐与如下物质接触的步骤,以使碱性金属甲基碳酸盐共反应物再生:

[0011] a) 二氧化碳(CO₂) 和

[0012] b) 碳酸二甲酯,任选在甲醇的存在下。

[0013] 有利地,在碱性金属甲基碳酸盐共反应物存在下,甲醛或合适的甲醛源与羧酸酯的上述反应产生甲醇作为副产物。因此,适当地,甲醇的至少一些(当使用时)是这样的副产物甲醇。

[0014] 本发明的用于生产烯属不饱和羧酸酯、优选 α, β 烯属不饱和羧酸酯的方法可以是间歇方法或连续方法。优选地,该方法为连续方法。

[0015] 反应可以在固/液相、液相、液/气相或其组合中进行。优选地,反应在液相中进行。因此,烯属不饱和羧酸酯、甲醛或合适的甲醛源、羧酸酯、碱性金属甲基碳酸盐共反应物和第二碱性金属盐中的任何一种或多种可以溶解在液相中,通常,至少甲醛或合适的甲醛源、羧酸酯和碱性金属甲基碳酸盐共反应物溶解在液相中,更通常地,每种或任何上述组分的至少80%w/w溶解在其中,最通常地,每种或任何上述组分的至少90%w/w溶解在其中,特别地,每种或任何上述组分的至少95%w/w溶解在其中,最特别地,每种或任何上述组分完全溶解在液相中。

[0016] 碱性金属甲基碳酸盐共反应物

[0017] 优选地,本文中用于产生烯属不饱和羧酸酯的碱性金属甲基碳酸盐共反应物可以是碱性足以使羧酸酯(例如丙酸甲酯)去质子化的任何这样的共反应物。更优选地,共反应物在反应温度下能够在液相中。通常地,碱性金属甲基碳酸盐共反应物是第I族或第II族金属甲基碳酸盐。为避免疑义,本文所用的第I族金属是指锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)以及铯(Cs)。为避免疑义,如本文所用的第II族金属是指铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)。优选地,第I族或第II族金属选自钾(K)、铯(Cs)、铷(Rb)或钡(Ba),更优选地,选自铯(Cs)或铷(Rb)。最优选地,第I族或第II族金属选自铯(Cs)。

[0018] 优选地,碱性金属甲基碳酸盐共反应物可以选自甲基碳酸钾、甲基碳酸钠、甲基碳酸铯、甲基碳酸铷或甲基碳酸钡,更优选地,选自甲基碳酸铯或甲基碳酸铷,最优选地,选自甲基碳酸铯。

[0019] 合适的碱性金属甲基碳酸盐共反应物包括铯(Cs)或铷(Rb)的甲基碳酸盐。有利地,本发明的碱性金属甲基碳酸盐共反应物针对本发明的反应产物具有非常高的转化率和选择性。

[0020] 合适的碱性第I族或第II族金属甲基碳酸盐共反应物是在高至300°C的温度、更通常地,在高至250°C的温度、最优选地,在高至200°C的温度下在液相中至少部分可溶的那些第I族或第II族金属甲基碳酸盐。

[0021] 在生产烯属不饱和羧酸酯期间,碱性金属甲基碳酸盐共反应物可以以任何合适的形式存在于液相中。优选地,碱性金属甲基碳酸盐共反应物可以溶解,通常可以基本上完全溶解在液相中,或液相和碱性金属甲基碳酸盐共反应物一起可以呈浆液的形式,其中碱性金属甲基碳酸盐共反应物的一部分溶解在液相中,而一部分不溶解并因此保持固体形式。更优选地,碱性金属甲基碳酸盐共反应物基本上完全溶解在液相中。

[0022] 用于生产烯属不饱和羧酸酯的连续反应可以在反应物中的一些为固相或气相的情况下进行,但优选地在反应物溶解在液相中的情况下进行。

[0023] 用于生产烯属不饱和羧酸酯的间歇反应可以在反应物中的一些为固相或气相的情况下进行,但优选地在反应物溶解在液相中的情况下进行。在不受理论所束缚的情况下,在间歇反应中,在生产烯属不饱和羧酸酯开始时,液相和碱性金属甲基碳酸盐共反应物一起可以呈浆液的形式,但随着反应的进展由于甲醇的形成而使更多的碱性金属甲基碳酸盐共反应物可以溶解在液相中,其中碱性金属甲基碳酸盐共反应物可以是更可溶的,使得在反应结束时碱性金属甲基碳酸盐共反应物可以在液相中有较高的浓度。为避免疑义,提到的溶解在液相中的碱性金属甲基碳酸盐共反应物的量是当碱性金属甲基碳酸盐共反应物处于将要进行生产烯属不饱和羧酸酯的温度时溶解在液相中的量。

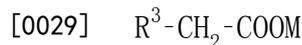
[0024] 在一个实施方式中,用于生产烯属不饱和羧酸酯的碱性金属甲基碳酸盐共反应物在液相中完全饱和。优选地,当碱性金属甲基碳酸盐共反应物在液相中完全饱和时,以不溶解的形式存在的任何碱性金属甲基碳酸盐共反应物可以随着溶解的碱性金属甲基碳酸盐共反应物的反应而能够溶解在液相中。

[0025] 优选地,在产生烯属不饱和羧酸酯期间,碱性金属甲基碳酸盐共反应物的至少一部分溶解在液相中。

[0026] 第二碱性金属盐

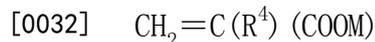
[0027] 本发明的方法产生第二碱性金属盐。第二碱性金属盐通常是羧酸酯反应物的相应金属盐和/或烯属不饱和羧酸酯产物的相应金属盐,优选为 α , β 烯属不饱和羧酸酯产物的相应金属盐。为避免疑义,第二碱性金属盐可包括反应中存在的任何金属,例如以碱性金属甲基碳酸盐共反应物的形式被引入的任何金属。第二碱性金属盐可包括一种或多种金属。第二碱性金属盐可包括羧酸酯反应物的金属盐和烯属不饱和羧酸酯产物的金属盐中的一种或两种,更优选地,本文中的第二碱性金属盐包括羧酸酯反应物的金属盐和烯属不饱和羧酸酯产物的金属盐。

[0028] 因此,当第二碱性金属盐是羧酸酯反应物的相应金属盐时,该第二碱性金属盐通常是具有下式的金属羧酸盐:



[0030] 其中M是金属甲基碳酸盐共反应物中的金属,并且 R^3 是氢或 C_1 至 C_4 烷基,优选为甲基。

[0031] 因此,当第二碱性金属盐是烯属不饱和羧酸酯产物的相应金属盐,优选为 α , β 烯属不饱和羧酸酯产物的相应金属盐时,该第二碱性金属盐通常是具有下式的金属羧酸盐:



[0033] 其中M是碱性金属甲基碳酸盐共反应物中的金属,并且 R^4 是氢或 C_1 至 C_4 烷基,优选为甲基。

[0034] 优选地,第二碱性金属盐是第I族或第II族碱性金属盐。更优选地,第二碱性金属盐是第I族或第II族金属丙酸盐和/或第I族或第II族金属甲基丙烯酸盐。为避免疑义,第I族和第II族金属被定义为与碱性金属甲基碳酸盐共反应物有关。优选地,第二碱性金属盐选自丙酸钾、丙酸铯、丙酸铷、丙酸钡、甲基丙烯酸钾、甲基丙烯酸铯、甲基丙烯酸铷或甲基丙烯酸钡,更优选地,选自丙酸铯、丙酸铷、甲基丙烯酸铯或甲基丙烯酸铷。最优选地,第二

碱性金属盐选自丙酸铯和/或甲基丙烯酸铯。

[0035] 通常,第二碱性金属盐的金属与碱性金属甲基碳酸盐共反应物的金属相同。

[0036] 在生产烯属不饱和羧酸酯期间,第二碱性金属盐可以以任何合适的形式存在于液相中。优选地,第二碱性金属盐可以溶解,通常可以基本上完全溶解在液相中,或液相和第二碱性金属盐一起可以呈浆液的形式,其中第二碱性金属盐的一部分溶解在液相中,而一部分不溶解并因此保持固体形式。更优选地,第二碱性金属盐基本上完全溶解在液相中。

[0037] 优选地,第二碱性金属盐的至少一部分在液相中。

[0038] 在反应中,第二碱性金属盐也可以用作共反应物。然而,碱性金属羧酸盐(例如第I族或第II族金属羧酸盐)对于本发明的方法来说是相对较差的碱,并且不能使羧酸酯反应物充分地去质子化以允许可接受的反应速率,特别是在工业规模上。因此,本发明的方法包括使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触的步骤,以使碱性金属甲基碳酸盐共反应物再生。由于碱性金属甲基碳酸盐共反应物的碱性比第二碱性金属盐更强,因此能够使羧酸酯反应物充分地去质子化以允许可接受的反应速率。因此,令人惊讶地发现,本发明的方法使得能够通过甲醛或合适的甲醛源与羧酸酯的反应来生产烯属不饱和羧酸酯,优选 α , β 烯属不饱和羧酸酯,从而变得更具商业可行性。

[0039] 使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触的步骤导致碱性金属甲基碳酸盐共反应物再生。因此,于是,再生的碱性金属甲基碳酸盐共反应物与碱性金属甲基碳酸盐共反应物相同。

[0040] 优选地,再生的碱性金属甲基碳酸盐共反应物是第I族或第II族金属甲基碳酸盐。优选地,再生的碱性金属甲基碳酸盐共反应物可选自甲基碳酸钾、甲基碳酸钠、甲基碳酸铯、甲基碳酸铷或甲基碳酸钡,更优选地,选自甲基碳酸铯或甲基碳酸铷,最优选地,选自甲基碳酸铯。

[0041] 优选地,再生的碱性金属甲基碳酸盐共反应物是甲基碳酸铯。

[0042] 在生产烯属不饱和羧酸酯期间,再生的碱性金属甲基碳酸盐共反应物可以以任何合适的形式存在于液相中。优选地,再生的碱性金属甲基碳酸盐共反应物可以溶解,通常可以基本上完全溶解在液相中,或液相和再生的碱性金属甲基碳酸盐共反应物一起可以呈浆液的形式,其中再生的碱性金属甲基碳酸盐共反应物的一部分溶解在液相中,而一部分不溶解并因此保持固体形式。更优选地,再生的碱性金属甲基碳酸盐共反应物基本上完全溶解在液相中。

[0043] 优选地,再生的碱性金属甲基碳酸盐共反应物的至少一部分在液相中。

[0044] 有利地,本文中定义的通过使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触的步骤所产生的再生的碱性金属甲基碳酸盐共反应物的碱性比第二碱性金属盐更强,因此能够更好地实现羧酸酯反应物的去质子化。因此,本发明人惊讶地发现,通过使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触的步骤所产生的再生的碱性金属甲基碳酸盐共反应物的碱性足以使羧酸酯反应物充分地去质子化。优选地,在连续方法期间,本文的碱性金属中的至少30%是碱性金属甲基碳酸盐的形式,以便将酸酯进一步转化为产物。

[0045] 优选地,使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触的步骤在低于约250°C的温度下进行。优选地,使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO₂)和任

选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触的步骤在约100℃至250℃、更优选约130℃至220℃、最优选约150℃至200℃的温度下进行。

[0046] 优选地,使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触的步骤在压力下进行。优选地,使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO₂)和/或碳酸二甲酯接触的步骤在约大气压至2000psi、更优选约100psi至1000psi、最优选约200psi至750psi的压力下进行。

[0047] 当存在甲醇时,可以将其额外添加到反应器中或由于烯属不饱和羧酸酯生产期间形成甲醇而可能存在于液相中,或由于使用甲醛半缩醛(醇甲醛(alcoform))作为甲醛源而可能存在于液相中。

[0048] 有利地,使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触的步骤可导致羧酸酯反应物的产生。例如,当在甲醇存在下使用二氧化碳(CO₂)时,可以产生相应的甲酯反应物。例如,当使用碳酸二甲酯时,可以产生相应的甲酯反应物。例如,当使用二氧化碳(CO₂)和碳酸二甲酯时,可以产生相应的甲酯反应物。

[0049] 有利地,通过使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触的步骤而产生的羧酸酯可以再循环回到反应中。

[0050] 当存在甲醇时,其量通常为每摩尔碱性金属甲基碳酸盐共反应物0.5至500mol甲醇,优选地,为每摩尔碱性金属甲基碳酸盐共反应物1至50mol甲醇,更优选地,为每摩尔碱性金属甲基碳酸盐共反应物2至10mol甲醇,每摩尔碱性金属甲基碳酸盐共反应物5至10mol甲醇。

[0051] 优选地,使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触的步骤可在约5分钟至24小时、更优选地在约30分钟至12小时、最优选地在约1小时至3小时的时间内进行。

[0052] 使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触的步骤可以在方法期间进行一次或多次。例如,在用于生产烯属不饱和羧酸酯的间歇反应中,在反应结束时,第二碱性金属盐可以与二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触一次。在使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触的步骤之后,在间歇反应结束时,可以从液相中提取和/或纯化所得的再生碱性金属甲基碳酸盐共反应物,并且例如用于进一步的方法。在用于生产烯属不饱和羧酸酯的连续反应中,第二碱性金属盐可以与二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触任何合适的次数并以适合于使反应以可接受的速率进行的时间间隔接触。可选择地,或另外地,在用于生产烯属不饱和羧酸酯的连续反应中,第二碱性金属盐可以与二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯连续地接触。

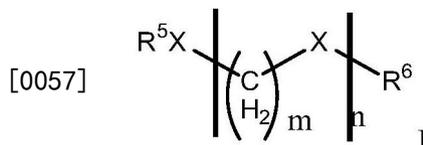
[0053] 碱性金属甲基碳酸盐共反应物与再生的碱性金属甲基碳酸盐共反应物相同。因此,本发明的共反应物可以起到催化作用,因为碱性金属甲基碳酸盐共反应物可以通过与二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触而从第二碱性金属盐中再生。因此,本发明人惊讶地发现该方法可以催化地进行。能够催化地运行方法在连续方法中是特别有利的,其中碱性金属甲基碳酸盐共反应物的再生使得该方法连续地进行。

[0054] 基于液相中存在的金属的总固体重量,所述碱性金属甲基碳酸盐共反应物、第二碱性金属盐和/或再生的碱性金属甲基碳酸盐可以占液相中存在的总金属的90wt%至

100wt%，例如占液相中存在的总金属的95wt%、99wt%、99.5wt%或99.9wt%，更优选地，占液相中存在的总金属的基本上100wt%。通常，除了如本文定义的碱性金属盐，没有其他金属类型以高于痕量水平存在于用于生产烯属不饱和羧酸酯的液相中，特别地，除了第I族或第II族的金属盐，没有其他金属类型存在于液相中，更特别地，除了如本文更特别地定义的第I族或第II族的金属盐，没有其他金属类型存在于液相中。

[0055] 甲醛

[0056] 合适的甲醛源可以是式I的化合物



[0058] 其中R⁵和R⁶独立地选自C₁至C₁₂烃或H，X是O，n是从1至100的整数，并且m是1。

[0059] 优选地，R⁵和R⁶独立地选自如本文所定义的C₁至C₁₂烷基、烯基或芳基、或H，更优选地，选自C₁至C₁₀烷基或H，最优选地，选自C₁至C₆烷基或H，特别选自甲基或H。优选地，n是1至10的整数，更优选是1至5的整数，特别是1至3的整数。然而，可以使用其他甲醛源，包括三噁烷。

[0060] 因此，合适的甲醛源包括可以提供甲醛源的任何平衡组合物 (equilibrium composition)。这样的实例包括但不限于甲缩醛 (1,1-二甲氧基甲烷)、三噁烷、聚甲醛R¹-O-(CH₂-O)_i-R² (其中R¹和/或R²是烷基或氢，i=1至100)、多聚甲醛、福尔马林 (甲醛、甲醇、水) 以及其他平衡组合物例如甲醛、甲醇和丙酸甲酯的混合物。然而，反应中不使用包含多于30%水的甲醛源，或至少优选不使用包含多于30%水的甲醛源。

[0061] 通常，聚甲醛是甲醛和甲醇的高级缩甲醛或半缩甲醛，即CH₃-O-(CH₂-O)_i-CH₃ (“缩甲醛-i”) 或CH₃-O-(CH₂-O)_i-H (“半缩甲醛-i”)，其中i=1至100，优选地i=1至5，特别地i=1至3，或具有至少一个非甲基末端基团的其他聚甲醛。因此，甲醛源还可以是式R³¹-O-(CH₂-O)_i-R³²的聚甲醛，其中R³¹和R³²可以是相同的或不同的基团，并且至少一个选自C₂至C₁₀烷基基团，例如R³¹=异丁基并且R³²=甲基。

[0062] 福尔马林可以用作甲醛的原料，但通常在用于反应中之前被脱水。优选地，术语福尔马林是指重量比为25%至65%:0.01%至25%:25%至70%的甲醛:甲醇:水的混合物。更优选地，术语福尔马林是指重量比为30%至60%:0.03%至20%:35%至60%的甲醛:甲醇:水的混合物。最优选地，术语福尔马林是指重量比为35%至55%:0.05%至18%:42%至53%的甲醛:甲醇:水的混合物。

[0063] 优选地，合适的甲醛源可以选自福尔马林 (甲醛、甲醇、水)、低分子量聚甲醛 (多聚甲醛)、气态甲醛、甲醛半缩醛 (醇甲醛)、三噁烷、无水甲醛，或来自蒸馏干燥方法的甲醛，或按重量计水含量<30%、更优选地<20%甲醛含量的其它甲醛源，更优选地，选自低分子量聚甲醛 (多聚甲醛)、甲醛半缩醛 (醇甲醛) 或无水甲醛，最优选地，选自甲醛半缩醛 (醇甲醛) 或无水甲醛，特别地，合适的甲醛源可以是甲醛半缩醛 (醇甲醛)。使用多聚甲醛、三噁烷、无水甲醛和甲醛半缩醛 (醇甲醛) 是优选的，特别地，使用甲醛半缩醛 (醇甲醛) 是优选的，因为这减少了从该方法中除去水的需要。合适的甲醛源可以通过例如W09964387中所描述的蒸馏干燥方法生产，在这种情况下，除了甲醛、甲醇和低含量的水之外，合适的甲醛源还可以

含有溶剂,最合适的是用于辅助蒸馏脱水的丙酸甲酯。

[0064] W09964387中所描述的并且适合作为本发明的甲醛源的含甲醛的产物是从包含甲醛、水和甲醇的甲醛溶液中获得,其中所述含甲醛的产物含有比所述甲醛溶液少得多的水。含甲醛的产物通过以下方法获得,该方法包括在夹水化合物(例如丙酸甲酯)的存在下蒸馏甲醛溶液,以使含甲醛的产物与甲醇一起作为复合物而被回收,并且含甲醛的产物通常还包括夹水化合物。蒸馏甲醛的方法可以与本发明的方法结合,以便将含甲醛的产物直接供应给本发明的方法。有利地,丙酸甲酯也可以存在于该甲醛源中,以使丙酸甲酯和甲醛和甲醇都可以由这种反应性蒸馏产物流供应。

[0065] 优选地,反应混合物(例如包含甲醛或合适的甲醛源和羧酸酯的混合物)包含按重量计小于约5%w/w的水。更优选地,反应混合物(例如包含甲醛或其合适的甲醛源和羧酸酯的混合物)包含按重量计小于约2%的水。最优选地,反应混合物(例如包含甲醛或其合适的甲醛源和羧酸酯的混合物)可以包含按重量计约从0.1%至1.0%的水。

[0066] 优选地,甲醛或合适的甲醛源的含水量可以为按重量计小于约15%w/w,更优选为按重量计小于约5%w/w,最优选为按重量计小于约1%w/w。优选地,甲醛或合适的甲醛源是基本上无水的。

[0067] 在某些实施方式中,甲醛或合适的甲醛源是甲醛半缩醛(醇甲醛)。有利地,使用甲醛半缩醛(醇甲醛)提供无水甲醛。

[0068] 溶剂

[0069] 如上详述,优选地将甲醛或合适的甲醛源和羧酸酯以及第一碱性金属盐共反应物、第二碱性金属盐和/或增加的碱性金属盐共反应物溶解在液相中。该液相可以包括用于反应的溶剂。

[0070] 因此,本发明的方法还可以任选地包括一种或多种溶剂。

[0071] 优选地,溶剂是完全或基本上非质子的。合适的非质子溶剂列表在Topics in Current Chemistry,第111卷,第33页,1983,来自Josef BaRthel,Heiner-J,Gores,Georg Schmeer和Rudolf Wachter,的“Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology”,表A-1,pp112-114中,在标题“Aprotic protophilic solvents”、“Aprotic protophobic solvents”、“Low permittivity electron donor solvents”以及“Inert solvents”下。优选地,溶剂是非质子的亲质子溶剂(aprotic protophilic solvent)或非质子避光溶剂(aprotic photophobic solvent),更优选是非质子的亲质子溶剂。优选地,溶剂选自二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺、二甲基乙酰胺(DMAc)、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮(DMPU)、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮(DMEU或DMI)、3-甲基-2-噁唑烷酮、碳酸丙烯酯、二乙基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、六甲基磷酰三胺、吡啶、四甲基脒、二甲基亚砷、乙腈、丙腈、苄腈、丙酮、2-丁酮、3-戊酮、苯乙酮、硝基甲烷、硝基苯、四氢噻吩-1,1-二氧化物(环丁砜)、二乙醚、二异丙醚、1,4-二噁烷、碳酸二甲酯、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、苯、环己烷、二甲苯或甲苯。更优选地,溶剂选自二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺、二甲基乙酰胺(DMAc)、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮(DMPU)、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮(DMEU或DMI)、3-甲基-2-噁唑烷酮、二乙基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、六甲基磷酰三胺、吡啶、四甲基脒、二甲基亚砷、乙腈、丙腈、苄腈、丙酮、2-丁酮、3-戊酮、苯乙酮、硝基甲烷、硝基苯、四氢噻吩-1,1-二氧化物(环丁砜)、二乙醚、二异

丙醚、1,4-二噁烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷或二甘醇二甲醚。最优选地,溶剂选自二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺、二甲基乙酰胺(DMAc)、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮(DMPU)、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮(DMEU或DMI)、3-甲基-2-噁唑烷酮、二乙基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、六甲基磷酰三胺、吡啶、四甲基脲、二甲基亚砷、乙腈、丙腈、硝基甲烷或四氢噻吩-1,1-二氧化物(环丁砜)。

[0072] 当存在甲醇时,其可以从甲醛源引入至反应混合物中。然而,这些醇通常应当与如上详述的溶剂结合使用,并且基于液相的总重量,这些醇在液相中的存在量应当小于约50wt%,优选小于约45wt%,更优选小于约20wt%。

[0073] 有利地,使用如本文描述的溶剂可以提高反应速率。

[0074] 反应物

[0075] 羧酸酯反应物可以是环状或非环状的。优选地,羧酸酯反应物是非环状的。优选地,羧酸酯反应物具有下式:

[0076] $R^3-CH_2-COOR^4$,

[0077] 其中 R^4 为烷基基团,优选为 C_1 至 C_4 烷基基团,更优选为甲基基团,并且 R^3 为氢或 C_1 至 C_4 烷基,优选为甲基基团。

[0078] 因此,根据本发明的第二个方面,提供了一种生产烯属不饱和羧酸酯的方法,所述烯属不饱和羧酸酯优选为 α,β 烯属不饱和羧酸酯,该方法在碱性金属甲基碳酸盐共反应物的存在下通过甲醛或合适的甲醛源与非环状羧酸酯的反应来进行,其中该方法产生第二碱性金属盐,并且其中该方法包括使第二碱性金属盐与如下物质接触以使碱性金属甲基碳酸盐共反应物再生的步骤:

[0079] a) 二氧化碳(CO_2)和任选的甲醇,和/或

[0080] b) 碳酸二甲酯。

[0081] 优选地,根据本发明的任一方面的羧酸酯是丙酸甲酯。

[0082] 产物

[0083] 优选地,通过本发明的方法生产的烯属不饱和羧酸酯选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯或甲基丙烯酸丁酯、或甲基丙烯酸的金属盐,最优选地,选自甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸的金属盐。

[0084] 本发明的方法特别适合于生产甲基丙烯酸的烷基酯。合适地,甲基丙烯酸的酯是甲基丙烯酸(C_1 至 C_4)烷基酯,其通常由在碱性金属盐的存在下相应的丙酸酯与甲醛或合适的甲醛源的反应生产,优选地,由从丙酸甲酯产生甲基丙烯酸甲酯(MMA)来生产。

[0085] 有利地,已经发现本发明的方法在用于生产烯属不饱和羧酸酯的甲醛或合适的甲醛源与非环状羧酸酯的反应中产生显著低水平的不需要的副产物。

[0086] 有利地,已经显示,本发明的方法的烯属不饱和羧酸酯产物的选择性基本上不会随着如通常预计的转化率升高而降低。通常,在现有技术的方法中,在不受理论所束缚的情况下,由于在以较高的转化率进行反应期间产生更多不需要的副产物,随着转化率升高,选择性降低。然而,在本发明的方法中,产生了显著低水平的不需要的副产物,并且因此已经令人惊讶地发现本发明的方法产生提高的转化率,同时保持或提高烯属不饱和羧酸酯产物的选择性。

[0087] 此外,本发明的主要副产物是甲醇与甲基丙烯酸酯的加合物(3-甲氧基异丁酸甲

酯)或甲醇与甲基丙烯酸的加合物的碱金属盐(金属3-甲氧基异丁酸盐(metal 3-methoxyisobutyrate))。这些可以通过碱催化的方法(原位或以单独的方法)容易地转化成相应的甲基丙烯酸酯。因此,这些副产物不会导致不可逆的选择性损失,并且当计算总的反应选择性时必然可以不被考虑。

[0088] 可以通过本领域已知的任何合适的方法从未反应的羧酸酯反应物中分离和/或纯化烯属不饱和羧酸酯、优选 α,β 烯属不饱和羧酸酯。

[0089] 优选地,在间歇方法中,除去烯属不饱和羧酸酯、优选 α,β 烯属不饱和羧酸酯的步骤在反应结束时进行。

[0090] 优选地,在连续反应中,除去烯属不饱和羧酸酯、优选 α,β 烯属不饱和羧酸酯的步骤可以在整个过程中的任何合适的时间进行,或者可以以连续的方式进行。

[0091] 反应条件

[0092] 本发明的方法可任选地包括在碱性金属甲基碳酸盐共反应物存在下甲醛或合适的甲醛源与羧酸酯反应之前的初始步骤。优选地,本发明的方法可任选地包括在根据本发明的第一或第二方面的方法之前在第一碱性金属盐共反应物存在下使甲醛或合适的甲醛源与羧酸酯反应的初始步骤。

[0093] 优选地,第一碱性金属盐共反应物可以是第I族或第II族金属盐。优选地,第一碱性金属盐共反应物可以选自第I族或第II族金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、甲基碳酸盐、醇盐(例如甲醇盐和叔丁醇盐)、氟化物和磷酸盐,更优选地,第一碱性金属盐共反应物选自第I族或第II族金属的甲醇盐、碳酸盐或甲基碳酸盐。为避免疑义,如本文所用的第I族金属是指锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)以及铯(Cs)。为避免疑义,如本文所用的第II族金属是指铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)。优选地,第I族或第II族金属选自钾(K)、铯(Cs)、铷(Rb)或钡(Ba),更优选地,选自铯(Cs)或铷(Rb)。最优选地,第I族或第II族金属选自铯(Cs)。

[0094] 优选地,第一碱性金属盐共反应物可以选自氧化钾、氧化铯、氧化钠、氧化铷、氧化钡、氢氧化钾、氢氧化铯、氢氧化钠、氢氧化铷、氢氧化钡、磷酸钾、磷酸铯、磷酸钠、磷酸铷、磷酸钡、甲醇钠、甲醇钾、甲醇铷、叔丁醇钠、叔丁醇钾、叔丁醇铷、叔丁醇钡、氟化钠、氟化钾、氟化铷、氟化铯、碳酸钾、碳酸铯、碳酸钠、碳酸铷、碳酸钡、碳酸氢钾、碳酸氢钠、碳酸氢铷、碳酸氢铯、碳酸氢钡,更优选地,选自甲醇铯、甲醇铷、碳酸铯、碳酸铷,最优选地,选自碳酸铯。

[0095] 优选地,烯属不饱和羧酸酯、优选地 α,β 烯属不饱和羧酸酯的生产可以在低于约300°C、更优选地低于约280°C、最优选地低于约240°C、特别是低于约190°C的温度下进行,例如在约80°C至250°C、更优选地约100°C至200°C、特别是约120°C至190°C的温度下进行。有利地,本发明的方法可以在比通常描述气相反应的现有技术所预计的更低的温度下进行。考虑到在工业过程(industrial process)中,丙酸甲酯(MeP)在与甲醛的反应中的去质子化在高温下发生,这特别令人惊讶。

[0096] 优选地,烯属不饱和羧酸酯、优选地 α,β 烯属不饱和羧酸酯的生产可以在约5psi至2000psi、更优选约10psi至1000psi、最优选约大气压或14psi至500psi的压力下进行。通常,可以选择压力,使得反应物在给定的温度下保持溶解在液相中。

[0097] 可以使试剂独立地或在预先混合之后进料至反应器。

[0098] 可以将甲醛或合适的甲醛源以任何合适的速率添加至容纳有包含羧酸酯以及溶解的碱性金属盐的液相的反应器中。通常,在间歇方法中,将甲醛或合适的甲醛源以一定的速率添加至容纳有包含羧酸酯以及溶解的碱性金属盐的液相的反应器中,所述速率适合于使羧酸酯相对于所述甲醛或其合适的甲醛源保持摩尔过量(molar excess)。

[0099] 除非另外说明,否则如本文使用的“摩尔过量”是指,基于在液相中存在的甲醛或合适的甲醛源和羧酸酯的总量,甲醛或合适的甲醛源的存在量比羧酸酯的量低至少1mol%、优选低至少5mol%、更优选低至少10mol%。

[0100] 例如,在间歇方法中,甲醛或合适的甲醛源可以以相对于羧酸酯的约1mol%/分钟至10mol%/分钟的速率添加至反应器中。

[0101] 优选地,在整个该方法的持续时间中,甲醛或合适的甲醛源与羧酸酯的摩尔比保持在约1:100至1:2,更优选保持在约1:50至1:5。

[0102] 优选地,在间歇反应中,添加至液相中的碱性金属盐与羧酸酯的摩尔比为约5:1至0.2:1,更优选地,摩尔比为约2:1至0.4:1,最优选地,摩尔比为约2:1至0.5:1。

[0103] 优选地,在添加甲醛或合适的甲醛源之前,将包含羧酸酯、碱性金属盐和任选的溶剂的液相加热至将要进行反应的温度附近。优选地,在与液相混合之前,将甲醛或合适的甲醛源加热至将要进行反应的温度附近。本领域技术人员将理解,可以将包含羧酸酯、碱性金属盐和任选的溶剂的液相加热至比将要进行反应的温度高30°C或低30°C的温度。

[0104] 通常,在连续方法期间,将甲醛或合适的甲醛源以一定的速率添加至容纳有包含羧酸酯以及溶解的碱性金属盐的液相的反应器,所述速率使羧酸酯相对于所述甲醛或合适的甲醛源保持摩尔过量。在连续反应中,甲醛或其合适的甲醛源可以进料至包含羧酸酯和溶解的碱性金属盐以及另外的羧酸酯反应物和/或碱性金属盐的液相中。

[0105] 为避免疑义,如关于连续反应使用的术语“摩尔过量”具有与上文对于间歇反应所描述的相同的含义。

[0106] 优选地,在连续反应中,碱性金属盐与羧酸酯的摩尔比可以在液相中保持在5:1至0.2:1,更优选地保持在约2:1至0.4:1,最优选地保持在约0.5:1至0.5:1。

[0107] 有利地,在间歇反应或连续反应中,以上文定义的方式将甲醛或合适的甲醛源添加至反应器令人惊讶地得到提高的转化率。有利地,以如上文定义的方式将甲醛或合适的甲醛源添加至反应器令人惊讶地限制甲醛的累积,从而减少产生不需要的副产物的不需要的副反应。

[0108] 有利地,在不受理论所束缚的情况下,将甲醛或合适的甲醛源添加至包含羧酸酯以及溶解的碱性金属甲基碳酸盐共反应物和任选的溶剂的液相中能够使甲醛被加热至反应温度,而没有由碱性金属甲基碳酸盐共反应物催化的分解的任何风险。

[0109] 在间歇反应中,在碱性金属甲基碳酸盐共反应物的存在下反应物的接触时间取决于温度、压力以及碱性金属盐的浓度,但反应物的接触时间通常是2分钟至12小时、更优选是5分钟至8小时、最优选是10分钟至4小时之间。

[0110] 在连续反应中,反应器中的平均停留时间可以对应于在如上文陈述的间歇反应中的接触时间。

[0111] 在本发明的方法中使用的碱性金属甲基碳酸盐共反应物的量不一定是关键的,并且将由所采用的方法的实际情况来确定。然而,通常会选择碱的量以实现最优的选择性和

产率。虽然如此,本领域技术人员将理解,最小量的碱应当足以引起羧酸酯的充分去质子化以允许可接受的反应速率。

[0112] 本发明的方法所使用的或进料至本发明的方法的试剂的相对量可以在宽的限度内变化。最优的比例将取决于甲醛的形式和碱将甲醛从甲醛类物质中释放出的能力。因此, $R^{31}O-(CH_2-O)_iR^{32}$ 中的 R^{31} 和 R^{32} 中的一个或两个为H的反应性高的甲醛物质需要相对低的比例,通常在此情况下,甲醛或合适的甲醛源与羧酸酯的摩尔比为1:9至1:1。在甲醛类物质的反应性低的情况下,例如在 R^{31} 和 R^{32} 均不是H的情况下,例如在 $CH_3O-CH_2-OCH_3$ 中或在三噁烷中,较高的比例是最优选的。

[0113] 根据本发明的任一方面的方法还可以任选地包括一种或多种醇。优选地,用于本发明碱性反应的任选的醇是甲醇。甲醇的量并不重要。通常,除非还选择甲醇作为反应溶剂,否则使用量为实际上允许甲醇存在于某些甲醛源中的尽可能低的含量,但是如果需要,也可以使用单独的或另外的溶剂。

[0114] 当在反应中存在醇时,醇与羧酸酯的摩尔比通常为20:1至1:20,优选为3:1至1:10、最优选为2:1至1:5。

[0115] 当在反应中存在甲醇时,甲醇与羧酸酯的摩尔比通常为20:1至1:20,优选为3:1至1:10、最优选为2:1至1:5。

[0116] 干燥剂

[0117] 如上所述,由于甲醛源,水还可以在反应混合物中存在。取决于甲醛源,可能需要在反应之前从其除去一些或全部的水。如上所述,保持比在甲醛源中更低水平的水可以有利于反应效率和/或随后的产物纯化。

[0118] 因此,本发明的方法还可以任选地包括一种或多种干燥剂。合适的干燥剂包括无水硫酸钠、无水硫酸镁、分子筛(各种孔径)、氧化钙、氯化钙、碳酸钾、噁唑烷、通式 $RC(OR')_3$ 的原酸酯、氧化铝、硅胶、活性炭、蒙脱石及其混合物。

[0119] 可选择地,或另外地,本发明的方法可任选地包括脱水步骤。优选地,任选的脱水步骤可以在使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO_2)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触的步骤之前或在使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO_2)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触的步骤之后进行,更优选地,在使第二碱性金属盐与二氧化碳(CO_2)和任选的甲醇、和/或碳酸二甲酯接触的步骤之前进行。

[0120] 脱水步骤(当使用时)可以通过任何合适的方法进行。在一个实施方式中,脱水步骤(当使用时)可以通过将液相溶解在甲醇中,随后使所得溶液通过分子筛来进行。在另一个实施方式中,脱水步骤(当使用时)可以通过闪蒸进行。

[0121] 在连续方法中,脱水步骤(当使用时)可任选地包括二氧化碳(CO_2)捕获的步骤。有利地,使用二氧化碳(CO_2)捕获步骤意味着捕获的二氧化碳(CO_2)可以再循环到本发明的方法中。例如,当使用闪蒸时,可以在进行闪蒸之后包括二氧化碳(CO_2)捕获的步骤。

[0122] 定义

[0123] 除非另外说明,否则当在本文中使用时,术语“烷基”是指 C_1 至 C_{12} 烷基,并且包括甲基基团、乙基基团、乙烯基基团、丙基基团、丙烯基基团、丁基基团、丁烯基基团、戊基基团、戊烯基基团、己基基团、己烯基及庚基基团,优选地甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基。除非另外说明,否则当存在足够数目的碳原子时,烷基基团可以是直链或支链的,可以是环状

的、非环的或部分环状的/非环的,可以未被取代、或者被选自卤素、氰基、硝基、 $-OR^{19}$ 、 $-OC(O)R^{20}$ 、 $-C(O)R^{21}$ 、 $-C(O)OR^{22}$ 、 $-NR^{23}R^{24}$ 、 $-C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 $-SR^{29}$ 、 $-C(O)SR^{30}$ 、 $-C(S)NR^{27}R^{28}$ 、未被取代的或被取代的芳基、或未被取代或被取代的Het中的一种或多种取代基取代或终止(其中此处以及通常在本文中的 R^{19} 至 R^{30} 各自独立地代表氢、卤素、未被取代或被取代的芳基、或未被取代或被取代的烷基,或在 R^{21} 的情况下,代表卤素、硝基、氰基和氨基),和/或可以被一个或多个(优选小于4个)氧原子、硫原子、硅原子或被硅醇基(silano)或二烷基硅基(dialkylsilcon)或其混合物中断(interrupted)。优选地,烷基基团是未被取代的,优选是直链的,并且优选是饱和的。

[0124] 术语“烯基”应当被理解为上文的“烷基”,除了其中至少一个碳碳键是不饱和的,并且因此该术语涉及 C_2 至 C_{12} 烯基基团。

[0125] 在不存在相反的信息下,术语“烷(alk)”或类似术语应当被认为与上文“烷基”的定义一致。

[0126] 当在本文中使用时,术语“芳基”包括五至十元的,优选五至八元的芳族基团或假芳族基团(pseudo aromatic group),例如苯基、环戊二烯基和茛基阴离子以及萘基,这些基团可以未被取代或被选自以下的一种或多种取代基取代:未被取代或被取代的芳基、烷基(该基团自身可以未被取代或被取代或被终止,如本文定义的)、Het(该基团自身可以未被取代或被取代或被终止,如本文定义的)、卤素、氰基、硝基、 OR^{19} 、 $OC(O)R^{20}$ 、 $C(O)R^{21}$ 、 $C(O)OR^{22}$ 、 $NR^{23}R^{24}$ 、 $C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 SR^{29} 、 $C(O)SR^{30}$ 或 $C(S)NR^{27}R^{28}$,其中 R^{19} 至 R^{30} 各自独立地代表氢、未被取代或被取代的芳基或烷基(该烷基基团自身可以未被取代或被取代或被终止,如本文定义的),或在 R^{21} 的情况下,代表卤素、硝基、氰基或氨基。

[0127] 当在本文中使用时,术语“卤素”是指氯、溴、碘或氟,优选是指氯或氟。

[0128] 当在本文中使用时,术语“Het”包括四至十二元的环体系,优选包括四元至十元的环体系,这些环包含一个或多个选自氮、氧、硫及其混合物的杂原子,并且这些环不包含双键或包含一个或多个双键,或在特性上可以是非芳族的、部分芳族的或完全芳族的。环体系可以是单环的、双环的或稠合的。本文确定的每个“Het”基团可以未被取代或被选自以下的一种或更多种取代基取代:卤素、氰基、硝基、氧代、烷基(该烷基自身可以未被取代或被取代或被终止,如本文定义的)、 $-OR^{19}$ 、 $-OC(O)R^{20}$ 、 $-C(O)R^{21}$ 、 $-C(O)OR^{22}$ 、 $-N(R^{23})R^{24}$ 、 $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ 、 $-SR^{29}$ 、 $-C(O)SR^{30}$ 或 $-C(S)N(R^{27})R^{28}$,其中 R^{19} 至 R^{30} 各自独立地代表氢、未被取代或被取代的芳基或烷基(该烷基基团自身可以是未被取代的或被取代或被终止的,如本文定义的),或在 R^{21} 的情况下,代表卤素、硝基、氨基或氰基。因此,术语“Het”包括如下基团,例如任选地被取代的氮杂环丁基、吡咯烷基、咪唑基、吡啶基、咪唑基、呋喃基、噁唑基、异噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噻二唑基、三唑基、噁三唑基(oxatriazolyl)、噻三唑基(thiatriazolyl)、哒嗪基、吗啉基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、哌啶基、吡啶基以及哌嗪基。在Het处的取代可以在Het环的碳原子处,或在合适的情况下在杂原子的一个或多个处。

[0129] “Het”基团还可以呈N氧化物的形式。

[0130] 除非另外说明,否则当在本文中使用时,术语“碱”或“碱性”是指具有至少一个可用电子对的化学物质或分子实体,该可用电子对能够与氢(质子)或与另一种物质的空轨道形成共价键。碱可以是布朗斯特碱(Brønsted base)或路易斯碱(Lewis base)。为了避免疑义,布朗斯特碱是能够从酸或对应的分子实体或化学物质接受氢(质子)的化学物质或分子

实体(即,氢受体)。为了避免疑义,路易斯碱是能够提供一对电子并且因此能够与路易斯酸配位从而产生路易斯加合物的化学物质或分子实体。

[0131] 除非另外说明,否则如本文使用的术语“均相”是指其中所有组分例如反应物、碱性金属盐和溶剂(当存在时)在相同的相中的方法。

[0132] 除非另外说明,否则如本文使用的术语“非均相”是指其中组分例如反应物、碱性金属盐和溶剂(当存在时)中的一种或更多种与其余的组分在不同的相中的方法。

[0133] 除非另外说明,否则如本文使用的术语“间歇方法”是指其中在反应条件下,使指定量的反应物反应以获得产物的方法。反应通常持续到反应物用完。

[0134] 除非另外说明,否则如本文使用的术语“连续方法”是指其中将反应物进料到反应器中并且在反应开始之后和在方法期间将产物从反应器取出的方法。反应通常持续到关闭反应器。

[0135] 除非另外说明,否则如本文使用的术语“共反应物”是指在反应过程中与其它反应物一起被消耗的组分。

[0136] 根据本发明的另一方面,提供了a)二氧化碳(CO₂)和任选的甲醇,和/或b)碳酸二甲酯用于从第二碱性金属盐中使碱性金属甲基碳酸盐共反应物再生的用途,所述第二碱性金属盐在碱性金属甲基碳酸盐共反应物的存在下通过甲醛或合适的甲醛源与羧酸酯的反应来生产烯属不饱和羧酸酯、优选 α,β 烯属不饱和羧酸酯的期间产生。

附图说明

[0137] 现在将参考以下非限制性实施例和附图并且通过仅例证的方式来描述本发明的实施方式,其中:

[0138] 图1示出了丙酸铯的转化率随温度变化的图;

[0139] 图2示出了丙酸铯的转化率随二氧化碳压力变化的图;

[0140] 图3示出了甲基丙烯酸铯的转化率随温度变化的图;

[0141] 图4示出了铯盐的转化率随温度变化的图;

[0142] 图5示出了甲基丙烯酸铯的转化率随二氧化碳压力变化的图;

[0143] 图6示出了铯盐的转化率随二氧化碳压力变化的图。

具体实施方式

[0144] 实施例

[0145] 实施例1

[0146] 将在甲基碳酸铯存在下由甲醛和丙酸甲酯反应而得到的非挥发性盐的出口混合物(包含约57%的丙酸铯、22%的甲基丙烯酸铯和21%的甲基碳酸铯)装入高压釜中。用二氧化碳将高压釜缓慢加压至40巴的压力,然后密封。将混合物加热至180°C的反应温度反应2小时,然后冷却至室温。将残余的压力缓慢地释放。使用¹H和¹³C {¹H} NMR光谱在d₄-甲醇中分析出口混合物。

[0147] 结果如表1所示。

[0148] 表1

[0149]

| 运行编号 | 入口 | 甲基碳酸铯/% | 丙酸铯/% | 甲基丙烯酸铯/% |
|------|----|---------|-------|----------|
|------|----|---------|-------|----------|

| | | | | |
|---|-------|----|----|----|
| 1 | 非挥发性盐 | 21 | 57 | 22 |
| 2 | 运行1结束 | 64 | 17 | 20 |
| 3 | 运行2结束 | 81 | 5 | 14 |
| 4 | 运行3结束 | 87 | 1 | 12 |
| 5 | 运行4结束 | 93 | 痕量 | 7 |

[0150] 结果表明,在五(5)次再生运行后,基本上所有的丙酸铯都转化为甲基碳酸铯。

[0151] 实施例2

[0152] 将丙酸铯溶解在9ml甲醇中,形成5mmol溶液并添加到反应器中。然后向反应器中充入CO₂至15巴的压力并密封。将反应混合物在1小时的时间内加热至160°C的温度(以2°C/min的速度升温)。一旦反应混合物达到该温度,使反应进行2小时。测量转化为甲基碳酸铯的转化率。

[0153] 实施例3-9

[0154] 重复实施例2,不同的是根据表2使用不同的碱性金属盐、CO₂压力和温度。

[0155] 表2

| 实施例 编号 | 反应开始 时的碱性 金属盐 | CO ₂ 压力/ 巴 | 温度/ °C | 反应时间/ 小时 | 转化为金属 甲基碳酸盐 的转化率/% |
|-----------|---------------------|--------------------------|-----------|-------------|--------------------------|
| [0156] 2 | CsP | 15 | 160 | 2 | 36 |
| 3 | CsP | 40 | 160 | 2 | 43 |
| 4 | CsP | 40 | 180 | 2 | 71 |
| 5 | CsP [†] | 40 | 200 | 2 | 88 |
| 6 | RbP | 40 | 200 | 2 | 81 |
| [0157] 7 | KP | 40 | 200 | 2 | 88 |
| 8 | CsMA | 40 | 200 | 2 | 63 |
| 9 | CsP* | 40 | 160 | 2 | 29 |

[0158] *用2ml DMAc进行反应

[0159] 所有实施例都表明,碱性金属盐的再活化,即由金属丙酸盐或金属甲基丙烯酸盐形成金属甲基碳酸盐是可能的。

[0160] 用丙酸铯进行的再生实验

[0161] 对甲醇中的丙酸铯样品进行进一步的再生反应

[0162] 针对对反应转化率的影响而被检测的反应变量是:

[0163] 1. 反应温度,和

[0164] 2. CO₂压力。

[0165] 对于每组数据,记录的转化率是基于反应取出的溶液的NMR分析。

[0166] 实施例10

[0167] 检测反应温度对CsP转化为CsMC的转化率的影响(运行1-6)

[0168] 检测了CsP转化为CsMC的转化率对反应温度的依赖性。所有反应均在25巴CO₂压力、摩尔比为1:50的CsP:MeOH和2小时反应时间下进行。每次运行的温度是变化的,其中反应各自在120℃、140℃、160℃、180℃、200℃和220℃(分别为运行1-6)下进行。结果如图1所示。

[0169] 如图1所示,在120℃时没有发生转化,但随着反应温度的升高,转化率稳定增加,在180℃时转化率达到72%。当温度升至高于180℃时,转化率会降低。

[0170] 实施例11

[0171] 检测CO₂压力对CsP至CsMC转化率的影响(运行7-13)

[0172] 考虑的下一个变量是在反应开始时充入高压釜中的CO₂压力。所有反应均在摩尔比为1:50的CsP:MeOH、160℃的反应温度和2小时的反应时间下进行。每次运行的压力是变化的,其中反应各自在10巴、15巴、20巴、25巴、30巴、35和39巴(分别为运行7-13)下进行。添加CO₂后,由于气体溶解在甲醇溶剂中,所以压力一直下降。随着反应混合物的温度的升高,反应器压力如预期的那样增加。所有记录的二氧化碳压力值都是在实验开始时当内容物处于室温时充入高压釜中的压力值。结果如图2所示。

[0173] 如图2所示,当CO₂充入压力增加时,获得的丙酸铯转化为甲基碳酸铯的转化率更大。

[0174] 转化率总体呈上升趋势。在CsP实验中将压力从10巴提高到40巴使转化率提高了10%。

[0175] 用甲基丙烯酸铯的再生实验

[0176] 对于甲基丙烯酸铯的转化率,也测试了针对对丙酸铯的反应转化率的影响而被检测的反应变量。

[0177] 对于每组数据,记录的转化率基于反应出口溶液的NMR分析。

[0178] 实施例12

[0179] 检测温度对甲基丙烯酸铯的甲醇溶液的反应的影响(运行14-19)

[0180] CsMA转化为CsMC的转化率对反应温度的依赖性是要检测的第一个变量。所有反应均在25巴CO₂压力、摩尔比为1:50的CsMA:MeOH和2小时反应时间下进行。每次运行的温度是变化的,其中反应各自在120℃、140℃、160℃、180℃、200℃和220℃(分别为运行14-19)下进行。结果如图3所示。

[0181] 如图3所示,在120℃时没有发生转化,但随着反应温度的升高,转化率稳定增加,在200℃时转化率达到60%。当温度升至200℃以上时,转化率会降低。

[0182] 图4中比较温度对两种铯盐(甲基丙烯酸铯和丙酸铯)的转化程度的影响。

[0183] 实施例13

[0184] 检测CO₂压力对甲基丙烯酸铯的甲醇溶液的反应的影响(运行20-22)

[0185] 考虑的下一个变量是在反应开始时加入高压釜中的CO₂压力。所有反应均在摩尔比为1:50的CsMA:MeOH、160℃的反应温度和2小时的反应时间下进行。每次运行的压力是变化的,其中反应各自在10巴、15巴、20巴、25巴、30巴、35和39巴(分别为运行20-22)下进行。所有记录的二氧化碳的压力值都是在实验开始时当内容物处于室温时充入高压釜中的压力值。结果如图5所示。

[0186] 如图5所示,对于在实验开始时添加的三种CO₂压力(25巴、35巴和39巴),观察到甲

基丙烯酸铯的转化程度几乎没有变化。

[0187] 二氧化碳压力对铯盐,即丙酸铯和甲基丙烯酸铯的转化率的影响的比较如图6所示。

[0188] 实施例14

[0189] 用多种铯盐进行再生实验(运行23-24)

[0190] 来自使用CsMC作为反应催化剂的MeP和甲醛的缩合反应的实际出口混合物将含有需要被转化回CsMC的Cs盐的混合物。

[0191] 使用丙酸铯和甲基丙烯酸铯的混合物进行实验,以确定它们是否在再生反应中竞争可用的甲醇和二氧化碳。CsP和CsMA向CsMC的%转化率用含有1:1摩尔的CsP和CsMA混合物的甲醇溶液进行。实验在25巴CO₂下进行,并且反应时间为2小时。实验在160°C和180°C下进行。从这些实验中得到的结果如表3所示。

[0192] 表3

| | | 运行 23 和 24 得到的混合物 | | 单组分实验 | | |
|--------|------|-------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| [0193] | 运行次数 | 温度/°C | CsMA 的 转化率% | CsP 的 转化率% | CsMA 的 转化率% | CsP 的 转化率% |
| | 23 | 160 | 20% | 48% | 17% | 51% |
| | 24 | 180 | 37% | 75% | 42% | 71% |

[0194] 表3中的结果显示,在实验误差内,丙酸铯和甲基丙烯酸铯盐的转化水平是混合盐实验,类似于在单种盐实验中所观察到的。

[0195] 实施例15

[0196] 使用碳酸二甲酯的再生实验

[0197] 将丙酸甲酯(62.04g,0.70mol)、甲氧基碳酸铯(56.57g,0.27mol)、N,N-二甲基乙酰胺(127.10g,1.46mol)和碳酸二甲酯(68.47g,0.76mol)添加到1L哈斯特洛伊高压釜(Hastelloy autoclave)中。然后将高压釜密封,进行压力测试,然后加热至160°C。在此温度下,以1.23ml/min的速率添加甲基醇甲醛(methyl alcoform)(55wt%甲醛,36.90ml,0.68mol),持续30分钟。然后将高压釜再加热90分钟,然后冷却至室温。

[0198] 然后真空蒸馏高压釜中的内容物以除去沸点低于二甲基乙酰胺的所有挥发性化合物。这留下二甲基乙酰胺和铯盐作为反应残余物。称量挥发性化合物并使用Agilent GC来分析。这样可以确定挥发性化合物中甲基丙烯酸甲酯的摩尔数。

[0199] 将来自真空蒸馏的残余物悬浮在丙酸甲酯(62.04g,0.70mol)和碳酸二甲酯(68.47g,0.76mol)的混合物中,并且该混合物是高压釜的进料。然后以与初始实验相同的方式用该混合物进行高压釜实验。

[0200] 以这种方式进行总共七次实验(运行1-7),并且在每次循环中产生的MMA的摩尔数和累积摩尔数在表4中显示。

[0201] 表4

| 循环次数 | 产生的 MMA 的 摩尔数 |
|---------------------------|------------------|
| 1 | 0.08 |
| 2 | 0.12 |
| 3 | 0.06 |
| 4 | 0.13 |
| 5 | 0.13 |
| 6 | 0.14 |
| 7 | 0.13 |
| 产生 MMA 的 累积摩尔数 | 0.79 |

[0202] 从表4中可以观察到,以0.27mol的铯催化剂,即甲氧基碳酸铯开始,在这些再循环实验中已经生产了0.79mol的MMA。这表明在七次再循环实验中,催化剂完全再循环三次,并且随着循环次数的增加,每次循环中产生的MMA量没有明显下降。

[0204] 结论

[0205] 使用含有丙酸铯和甲基丙烯酸铯的单组分和多组分体系进行了若干甲基碳酸铯再生实验。从实验结果中可以得出若干结论。

[0206] 在使用丙酸铯和甲基丙烯酸铯的两个实验中,增加反应温度提高转化水平,直至转化水平降低的平台温度。

[0207] 在使用丙酸铯和甲基丙烯酸铯的两个实验中,增加在实验开始时添加的二氧化碳的压力导致转化率增加。

[0208] 当它们作为混合体系的一部分再生时,丙酸铯和甲基丙烯酸铯没有显示出对反应溶液中存在的二氧化碳和甲醇具有竞争性的迹象。

[0209] 需要注意与本说明书同时或在本说明书之前提交的与本申请相关的以及与本说明书一起公开供公众查阅的所有论文和文献,所有这些论文和文献的内容通过引用并入本文。

[0210] 本说明书(包括所附权利要求书、摘要和附图)公开的所有特征,和/或公开的任意方法或过程的所有步骤,除了这些特征和/或步骤中的至少一些互相排斥的组合之外,可以以任意组合的方式组合。

[0211] 除非另有明确说明,否则本说明书(包括任何所附权利要求、摘要和附图)中公开的每个特征可以由用于相同、等同或类似目的的替代特征替换。因此,除非另有明确说明,所公开的每个特征仅是等同或类似特征的广泛系列的一个示例。

[0212] 本发明不限于前述实施方式的细节。本发明的范围涵盖本说明书(包括任何所附权利要求、摘要和附图)中公开的任何新颖特征或任何新颖组合,或涵盖由此公开的任何方法或过程的任何新颖步骤或任何新颖组合。

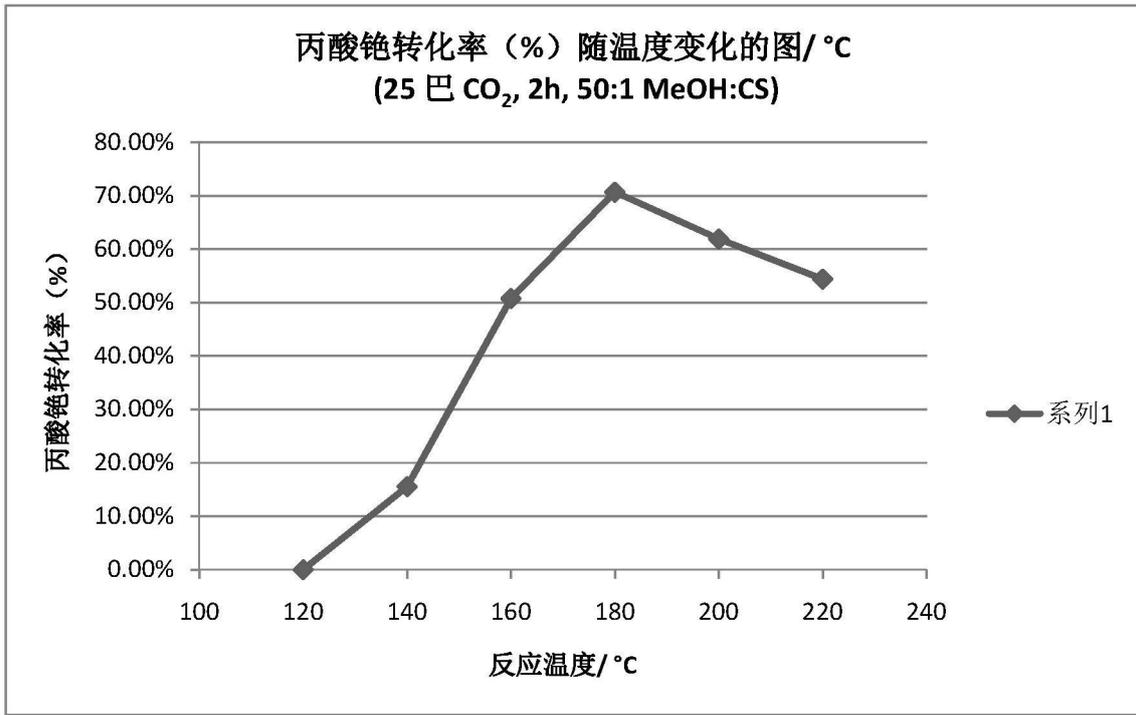


图1

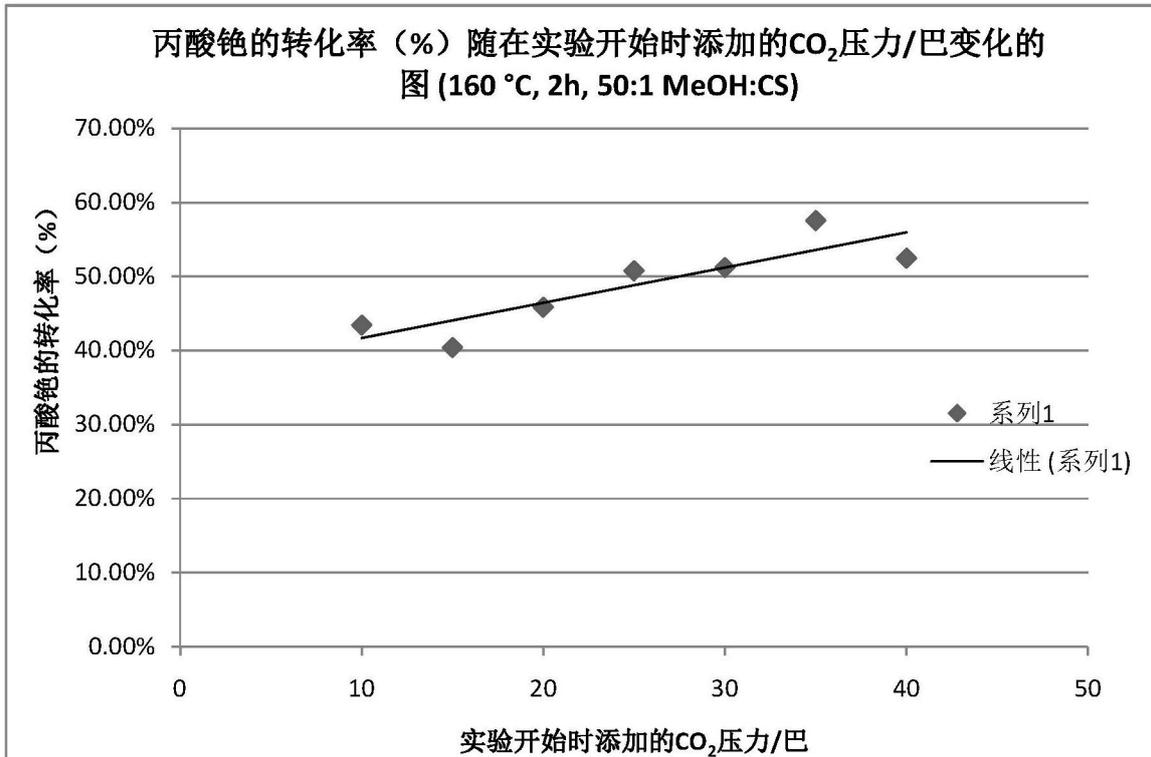


图2

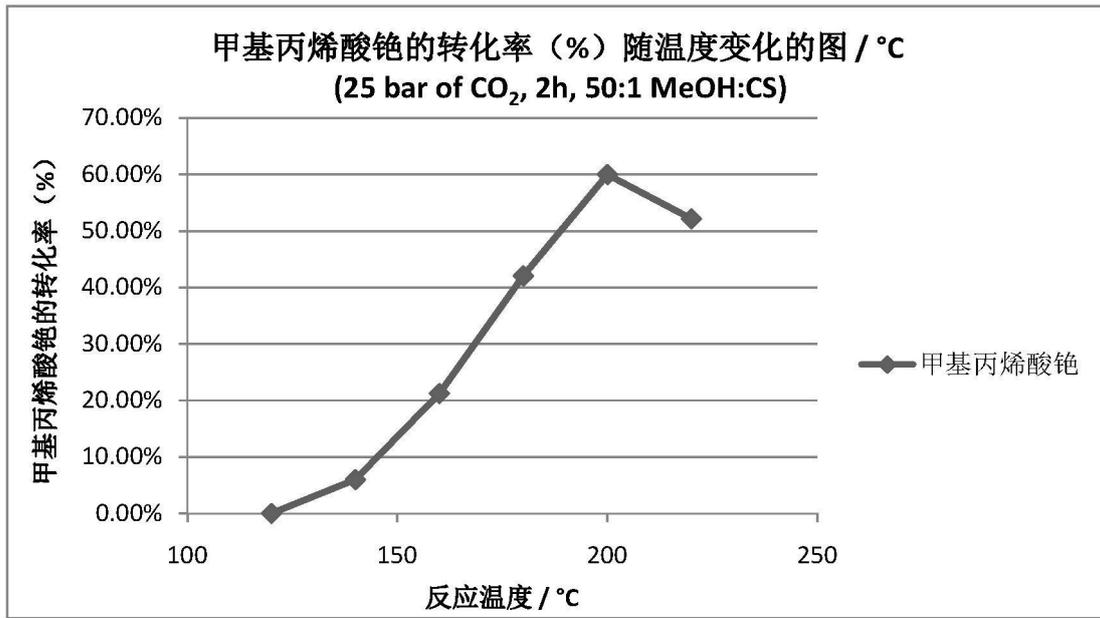


图3

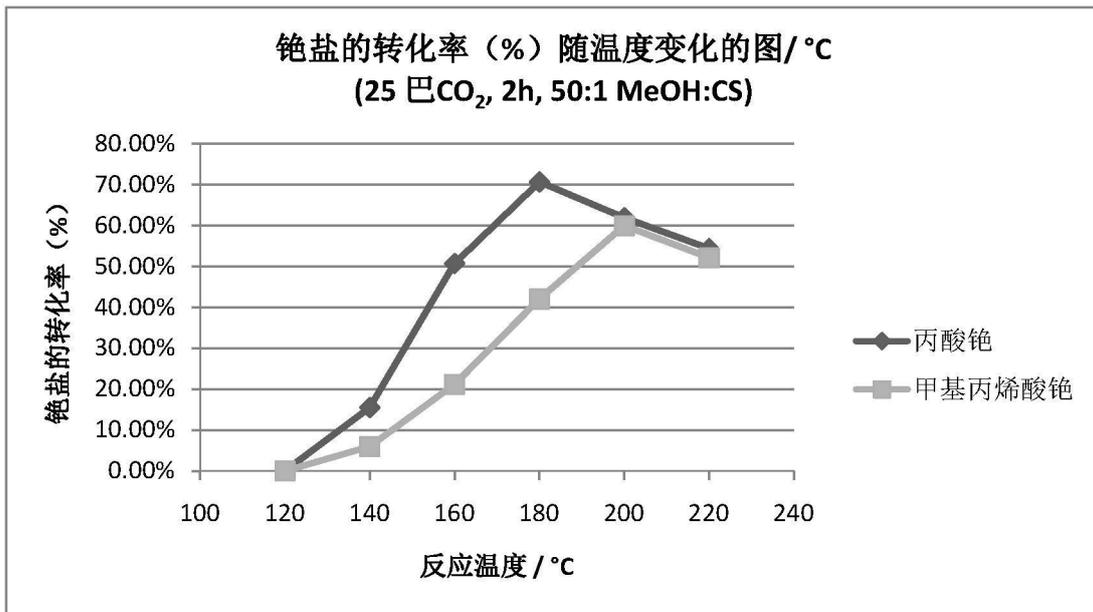


图4

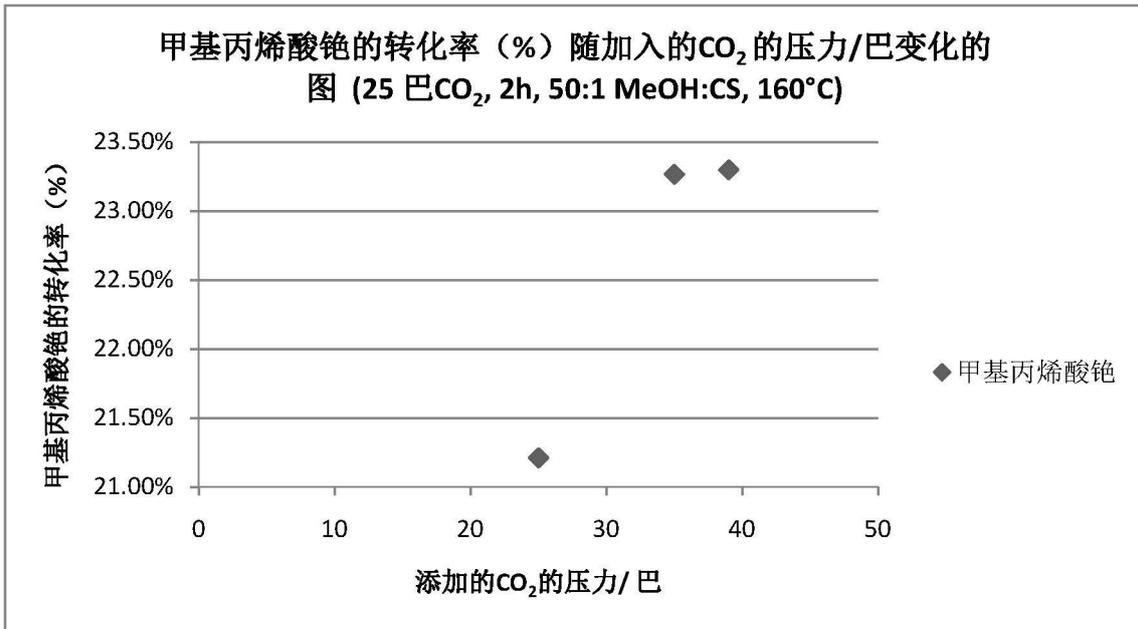


图5

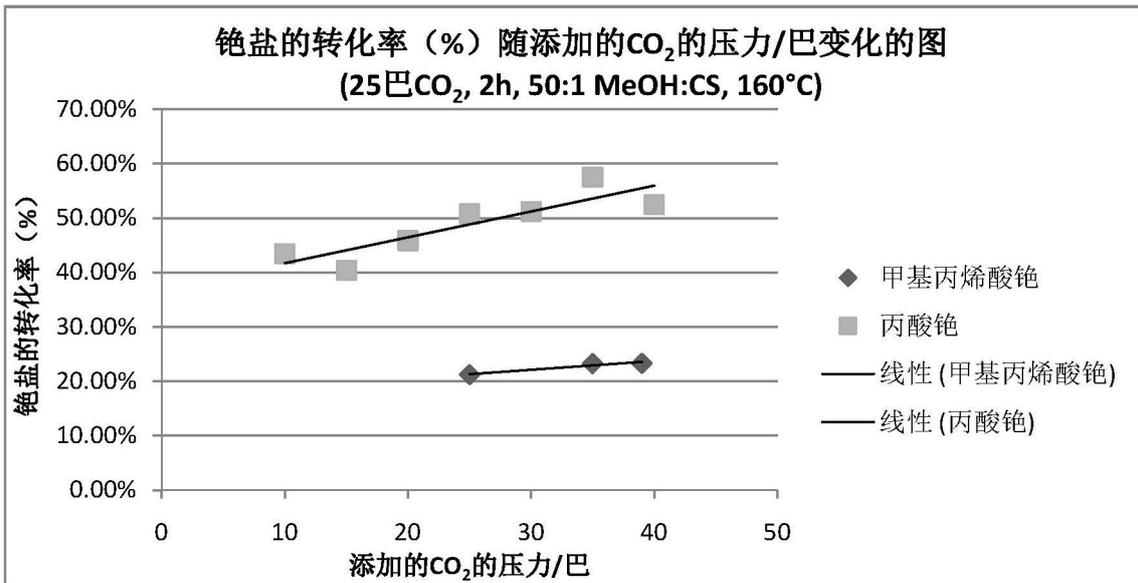


图6