



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104254549 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 31

(21) 申请号 201380021690. 2

代理人 牟静芳 郑霞

(22) 申请日 2013. 04. 26

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08F 20/06 (2006. 01)

1207388. 8 2012. 04. 27 GB

C07C 51/38 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 10. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2013/051080 2013. 04. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/160702 EN 2013. 10. 31

(71) 申请人 璐彩特国际英国有限公司

地址 英国汉普郡

(72) 发明人 格雷厄姆·罗纳德·伊斯特汉

大卫·威廉·约翰逊 马克·沃

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

权利要求书3页 说明书13页

(54) 发明名称

用于生产甲基丙烯酸及其衍生物的工艺以及
由该工艺生产的聚合物

(57) 摘要

本发明描述一种用于通过在含水反应介质中使至少一种二羧酸碱催化脱羧来生产甲基丙烯酸或其酯的工艺,所述至少一种二羧酸选自衣康酸、柠康酸或中康酸或其混合物。所述脱羧在从200℃和高至239℃的范围中的温度下进行。所述甲基丙烯酸通过纯化工艺从所述含水反应介质中分离,所述纯化工艺不包括把有机溶剂引入到所述含水反应介质以用于把所述甲基丙烯酸溶剂萃取到有机相内。还描述一种制备甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯的聚合物或共聚物的方法。

1. 一种用于通过在含水反应介质中使至少一种二羧酸碱催化脱羧来生产甲基丙烯酸或其酯的工艺,所述至少一种二羧酸选自衣康酸、柠康酸或中康酸或其混合物,其中所述脱羧在从 200℃ 和高至 239℃ 的范围中的温度下进行并且其中所述甲基丙烯酸通过纯化工艺从所述含水反应介质中分离,所述纯化工艺不包括把有机溶剂引入到所述含水反应介质以用于把所述甲基丙烯酸溶剂萃取到有机相内。

2. 根据任一权利要求 1 所述的方法或工艺,其中所述二羧酸反应物或其前体酸来源经受所述反应条件持续在约 75 秒和 3000 秒之间的时间段。

3. 一种用于通过使至少一种二羧酸碱催化脱羧来生产甲基丙烯酸的工艺,所述至少一种二羧酸选自衣康酸、柠康酸或中康酸或其混合物,其中所述脱羧在 200℃ 到 239℃ 之间的温度范围中进行并且所述二羧酸反应物经受所述反应条件持续至少 80 秒的时间段。

4. 根据任一前述权利要求所述的工艺,其中所述脱羧反应在约 225psia 和 10000psia 之间的压力下进行。

5. 根据权利要求 1、2 或 4 所述的工艺,其中把所述甲基丙烯酸从所述含水反应介质中分离的适当的工艺选自蒸馏和分步结晶,其中结晶可以包括游离酸的结晶或所述酸的盐比如 I 族和 II 族的金属盐例如钙盐的结晶,随后酸化以使所述游离 MAA 再生,其中结晶可以在适当的分离比如离子交换色谱之后,其中结晶可以包括双极膜电渗析 (BPMD) 以增加结晶之前所述 MAA 的纯度,例如通过从甲基丙烯酸钠形成 MAA 和 NaOH,并且其中所述分离技术可以包括酯化成烷基酯,随后蒸馏以及任选的随后水解以使所述 MAA 再生。

6. 根据任一前述权利要求所述的工艺,其中所述催化剂包含 OH⁻ 离子来源。

7. 根据任一前述权利要求所述的工艺,其中所述碱催化剂选自由以下组成的组:金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐、乙酸盐(醋酸盐)、醇盐、碳酸氢盐;或可分解的二羧酸盐或三羧酸盐;或以上所述之一的季铵化合物;或一种或更多种胺;更优选地 I 族或 II 族金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐、乙酸盐、醇盐、碳酸氢盐或二羧酸盐或三羧酸盐或甲基丙烯酸盐。

8. 根据权利要求 7 所述的工艺,其中所述碱催化剂选自由以下组成的组中的一种或更多种:LiOH、NaOH、KOH、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、Ba(OH)₂、CsOH、Sr(OH)₂、RbOH、NH₄OH、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、Rb₂CO₃、Cs₂CO₃、MgCO₃、CaCO₃、SrCO₃、BaCO₃、(NH₄)₂CO₃、LiHCO₃、NaHCO₃、KHCO₃、RbHCO₃、CsHCO₃、Mg(HCO₃)₂、Ca(HCO₃)₂、Sr(HCO₃)₂、Ba(HCO₃)₂、NH₄HCO₃、Li₂O、Na₂O、K₂O、Rb₂O、Cs₂O、MgO、CaO、SrO、BaO、Li(OR¹)、Na(OR¹)、K(OR¹)、Rb(OR¹)、Cs(OR¹)、Mg(OR¹)₂、Ca(OR¹)₂、Sr(OR¹)₂、Ba(OR¹)₂、NH₄(OR¹),其中 R¹ 是用一种或更多种官能团任选取代的任何 C₁ 到 C₆ 支链的、无支链的或环状的烷基;NH₄(RCO₂)、Li(RCO₂)、Na(RCO₂)、K(RCO₂)、Rb(RCO₂)、Cs(RCO₂)、Mg(RCO₂)₂、Ca(RCO₂)₂、Sr(RCO₂)₂ 或 Ba(RCO₂)₂,其中 RCO₂ 选自:中康酸盐、柠康酸盐、衣康酸盐、柠檬酸盐、草酸盐以及甲基丙烯酸盐;(NH₄)₂(CO₂RCO₂)、Li₂(CO₂RCO₂)、Na₂(CO₂RCO₂)、K₂(CO₂RCO₂)、Rb₂(CO₂RCO₂)、Cs₂(CO₂RCO₂)、Mg(CO₂RCO₂)、Ca(CO₂RCO₂)、Sr(CO₂RCO₂)、Ba(CO₂RCO₂)、(NH₄)₂(CO₂RCO₂),其中 CO₂RCO₂ 选自中康酸盐、柠康酸盐、衣康酸盐、以及草酸盐;(NH₄)₃(CO₂R(CO₂)CO₂)、Li₃(CO₂R(CO₂)CO₂)、Na₃(CO₂R(CO₂)CO₂)、K₃(CO₂R(CO₂)CO₂)、Rb₃(CO₂R(CO₂)CO₂)、Cs₃(CO₂R(CO₂)CO₂)、Mg₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂、Ca₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂、Sr₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂、Ba₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂、(NH₄)₃(CO₂R(CO₂)CO₂),其中 CO₂R(CO₂)CO₂ 选自柠檬酸盐、异柠檬酸盐以及乌头酸盐;甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、环己胺、苯胺;以及 R₄NOH,其中 R 选自甲基、乙基、丙基、丁基,更优选地,所述碱

选自以下的一种或更多种： LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 CsOH 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 RbOH 、 NH_4OH 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 、 RbHCO_3 、 CsHCO_3 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ 、 NH_4HCO_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O ； $\text{NH}_4(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Na}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{K}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Rb}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Cs}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Mg}(\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{RCO}_2)_2$ 或 $\text{Ba}(\text{RCO}_2)_2$ ，其中 RCO_2 选自衣康酸盐、柠檬酸盐、草酸盐、甲基丙烯酸盐； $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Li}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Na}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{K}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Rb}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Cs}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Mg}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Ca}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Sr}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Ba}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ，其中 CO_2RCO_2 选自中康酸盐、柠康酸盐、衣康酸盐、草酸盐； $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Li}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Na}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{K}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Rb}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Cs}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Mg}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Sr}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Ba}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ，其中 $\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2$ 选自柠檬酸盐、异柠檬酸盐；氢氧化四甲铵和氢氧化四乙铵，最优选地，碱选自以下的一种或更多种： NaOH 、 KOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CsOH 、 RbOH 、 NH_4OH 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ； $\text{NH}_4(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Na}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{K}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Rb}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Cs}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Mg}(\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{RCO}_2)_2$ 或 $\text{Ba}(\text{RCO}_2)_2$ ，其中 RCO_2 选自衣康酸盐、柠檬酸盐、草酸盐、甲基丙烯酸盐； $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Na}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{K}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Rb}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Cs}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Mg}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Ca}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ，其中 CO_2RCO_2 选自中康酸盐、柠康酸盐、衣康酸盐、草酸盐； $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Na}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{K}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Rb}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Cs}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Mg}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ，其中 $\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2$ 选自柠檬酸盐、异柠檬酸盐；以及氢氧化四甲铵。

9. 根据任一前述权利要求所述的工艺，其中碱 OH^- ：酸的有效摩尔比在 0.001-2:1 之间。

10. 根据任一前述权利要求所述的工艺，其中所述二羧酸反应物的浓度在 0.05M-20M 的范围内。

11. 根据任一前述权利要求所述的工艺，其中所述催化剂在所述反应混合物（包括前体酸来源的分解混合物）中的浓度是至少 0.1M。

12. 根据任一前述权利要求所述的工艺，其中所述催化剂在所述反应混合物（包括前体酸来源的分解混合物）中的浓度少于约 10M。

13. 根据任一前述权利要求所述的工艺，其中反应 pH 在约 2 和 9 之间。

14. 一种用于生产甲基丙烯酸或其酯的工艺，所述工艺包括：- 提供选自乌头酸、柠檬酸和 / 或异柠檬酸的前体酸来源；通过使前体酸来源在碱催化剂存在或不存在下经受足以提供衣康酸、中康酸和 / 或柠康酸的高温而对前体酸来源进行脱羧步骤，并且如有必要，进行脱水步骤；以及根据权利要求 1 到 13 所述的工艺以提供甲基丙烯酸或其酯。

15. 根据权利要求 14 所述的工艺，其中用于所述前体酸来源分解的所述温度范围在 110°C 和高至 349°C 之间。

16. 根据权利要求 14 或 15 所述的工艺，其中所述前体酸分解反应是在约 15psia 和 10000psia 之间的压力下。

17. 一种制备甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯的聚合物或共聚物的方法，所述方法包括以下步骤：

(i) 根据权利要求 1 到 16 所述的工艺制备甲基丙烯酸或其酯；

(ii) 任选地酯化在 (i) 中制备的所述甲基丙烯酸以产生所述甲基丙烯酸酯；

(iii) 使在 (i) 中制备的所述甲基丙烯酸或其酯和 / 或在 (ii) 中制备的所述酯, 任选地连同一种或更多种共聚单体, 聚合, 以产生其聚合物或共聚物。

18. 根据权利要求 17 所述的方法, 其中上文 (ii) 中的所述甲基丙烯酸酯选自 C_1 - C_{12} 烷基酯或 C_2 - C_{12} 羟基烷基酯、缩水甘油酯、异冰片酯、二甲基氨基乙基酯、三丙二醇酯。

19. 根据权利要求 17 或 18 所述的方法, 其中所述共聚单体选自由以下组成的组: 单烯属不饱和的羧酸、二羧酸以及其衍生物比如酯、酰胺以及酸酐。

20. 根据权利要求 19 所述的方法, 其中所述共聚单体选自由以下组成的组: 丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯、二丙烯酸三丙二醇酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、包括甲苯二异氰酸酯和 p, p' - 亚甲基二苯基二异氰酸酯的异氰酸酯、丙烯腈、丁二烯、丁二烯和苯乙烯 (MBS) 以及 ABS, 条件为在 (i) 中的所述酸单体或酯或 (ii) 中的所述酯单体与一种或更多种所述共聚单体的任何给定的共聚中, 任何上述共聚单体均不是选自上文 (i) 或 (ii) 中的甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯的单体。

21. 根据权利要求 1-13 或 17-20 中任一项所述的方法, 其中所述衣康酸、所述柠康酸或所述中康酸从前体酸来源生产。

22. 一种用于生产甲基丙烯酸的工艺, 其如本文描述并且参考任何一个或更多个实施例。

23. 一种制备聚合物或共聚物的方法, 其如本文描述。

用于生产甲基丙烯酸及其衍生物的工艺以及由该工艺生产的聚合物

[0001] 本发明涉及一种通过在碱催化剂的存在下衣康酸或其来源的脱羧来生产甲基丙烯酸或其衍生物例如酯的工艺,具体而言,但非排他性地,涉及一种生产甲基丙烯酸或甲基丙烯酸甲酯的工艺。

[0002] 甲基丙烯酸(MAA)及其甲酯(甲基丙烯酸甲酯(MMA))在化学工业中是重要单体。它们的主要应用是用于各种应用的塑料的生产。最有意义的聚合应用是铸造、模制或挤出聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)以产生高光学透明度塑料。另外,使用许多共聚物;重要的共聚物是甲基丙烯酸甲酯与 α -甲基苯乙烯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯的共聚物。当前,MMA(和MAA)完全由石油化工原料生产。

[0003] 照惯例,MMA在工业上经由所谓的丙酮-氰醇途径来生产。该工艺是资金密集型的并且以相对较高成本由丙酮和氰化氢生产MMA。该工艺通过由丙酮和氰化氢形成丙酮氰醇来实现;使该中间物脱水得到甲基丙烯酰胺硫酸酯,甲基丙烯酰胺硫酸酯然后水解生成MAA。用硫酸使中间物氰醇转化成甲基丙烯酰胺硫酸酯,甲基丙烯酰胺硫酸酯的甲醇分解得到硫酸氢铵和MMA。然而,该方法不仅昂贵,而且硫酸和氰化氢均需要小心且昂贵的处理以维持安全操作,并且该工艺产生大量的副产物硫酸铵。该硫酸铵转化为可用肥料或者转化回硫酸,均需要高资金成本设备和大量能量成本。

[0004] 可替换地,在另一个工艺中,已知用异丁烯或等效的叔丁醇反应物起始,然后使其氧化成甲基丙烯醛并且接着氧化成MAA。

[0005] 一种得到高产率和高选择性以及副产物少得多的改进工艺是被称作 α 工艺的两阶段工艺。阶段I描述于W096/19434中并且涉及在以高产率和高选择性进行乙烯至丙酸甲酯的钨催化羰基化中使用1,2-双-(二-叔丁基膦基甲基)苯配体。申请人也已研发出一种使用甲醛将丙酸甲酯(MEP)催化转化成MMA的工艺。用于此工艺的合适催化剂是负载于载体如二氧化硅上的钨催化剂。该两阶段工艺虽然显著优于可用的竞争性工艺,但尽管如此仍依赖主要来自原油和天然气的乙烯原料,即使生物乙醇也可用作乙烯来源。

[0006] 多年来,已提供生物质作为化石燃料的替代物来作为潜在替代能源并且作为化学工艺原料的替代来源。因此,对化石燃料的依赖的一种明显的解决方案是使用生物质衍生的原料进行生产MMA或MAA的任何已知工艺。

[0007] 就此而言,众所周知合成气(一氧化碳和氢气)可以衍生自生物质并且甲醇可以由合成气制得。若干工业工厂在此基础上由合成气生产甲醇,例如,Germany and Biomethanol Chemie Holdings, Delfzijl, Netherlands 的 Lausitzer Analytik GmbH Laboratorium für Umwelt und Brennstoffe Schwarze Pumpe. Nouri 和 Tillman, Evaluating synthesis gas based biomass to plastics(BTP) technologies, (ESA-Report 2005:8 ISSN 1404-8167) 教导了使用由合成气体生产的甲醇作为直接原料或用于其它原料如甲醛的生产的可行性。也存在许多关于生产适合于由生物质生产化学品的合成气的专利和非专利出版物。

[0008] 尤其在巴西的制造工厂中通过使生物质衍生的乙醇脱水来生产乙烯也充分确立。

[0009] 由乙醇的羰基化来生产丙酸以及将生物质衍生的甘油转化至诸如丙烯醛和丙烯酸分子也在专利文献中充分确立。

[0010] 因此,乙烯、一氧化碳和甲醇具有充分确立由生物质的制造途径。通过该工艺生产的化学品以与油/气衍生的材料相同的规格出售,或者用于需要相同纯度的工艺中。

[0011] 因此,原理上,对操作上述所谓的 α 工艺以由生物质衍生的原料生产丙酸甲酯而言不存在阻碍。事实上,使用简单原料如乙烯、一氧化碳和甲醇反而使其与理想候选物相背离。

[0012] 就此而言,W02010/058119明确地涉及用于上述 α 工艺的生物质原料的使用和使用甲醇的所生产的丙酸甲酯(MEP)至MMA的催化转化。这些MEP和甲醛原料可以来自如上所提到的生物质来源。然而,此种解决方法仍然涉及对生物质资源进行大量加工和纯化以获得原料,这些加工步骤本身涉及化石燃料的大量应用。

[0013] 此外, α 工艺在一个场所中需要多种原料,这可能导致可利用性问题。因此,若任何生物化学途径避免了多种原料或者降低了原料的数量,则它将是有益的。

[0014] 因此,对丙烯酸酯单体如MMA和MAA而言,仍然需要改进的可替换性的基于非化石燃料的途径。

[0015] PCT/GB2010/052176公开了一种分别由苹果酸和甲基苹果酸及其盐的溶液制造丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的水溶液的工艺。

[0016] Carlsson等人,Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 1989-1996已公开了在360°C的高温下使衣康酸脱羧得到MAA且最大收率为70%。Carlsson发现在理想条件下由360°C移至350°C时选择性降低。

[0017] 一般而言,对工业工艺而言,需要高选择性来避免产生将最终致使连续工艺无法维持的不需要副产物。出于此目的,特别是对连续工艺而言,所需产物的选择性应当超过90%。

[0018] 出乎意料的是,现已发现,在显著较低的温度下可以在使衣康酸及其它衣康酸的平衡酸脱羧时实现超过90%的针对MAA形成的高选择性。

[0019] 根据本发明的第一方面,提供了用于通过在含水反应介质中使至少一种二羧酸碱催化脱羧来生产甲基丙烯酸或其酯的工艺,所述至少一种二羧酸选自衣康酸、柠康酸或中康酸或其混合物,其中脱羧在从200°C和高至239°C的范围中的温度下进行并且其中甲基丙烯酸通过纯化工艺从含水反应介质中分离,所述纯化工艺不包括把有机溶剂引入到所述含水反应介质以用于把甲基丙烯酸溶剂萃取到有机相内。

[0020] 优选地,使至少一种二羧酸碱催化脱羧在205°C和高至235°C之间、更优选地在210°C和230°C之间的温度范围中发生。

[0021] 术语把有机溶剂引入到所述含水反应介质包括使有机溶剂与含水反应介质接触。

[0022] 从含水反应介质中分离甲基丙烯酸的适当的工艺可以选自蒸馏、分步结晶(这可以包括游离酸的结晶或所述酸的盐比如I族和II族的金属盐例如钙盐的结晶,随后酸化以使游离MAA再生)。结晶可以在适当的分离比如离子交换色谱之后,例如MAA吸附到碱性阴离子交换剂比如胺离子交换树脂上、随后用强酸例如HCl解吸附。另外的适当技术是双极膜电渗析(BPMED)以增加结晶之前MAA的纯度,例如通过从甲基丙烯酸钠形成MAA和NaOH。还另外的分离技术包括酯化成烷基酯比如甲酯、乙酯或丁酯以给出MMA、EMA或BMA、随后蒸

馏以及任选的随后水解以使 MAA 再生。

[0023] 二羧酸反应物和碱催化剂不一定需要是唯一存在的化合物。通常使二羧酸与存在的任何其它化合物一起溶解于水溶液中进行碱催化的热脱羧。

[0024] 有利地,在较低温度下进行脱羧防止产生大量副产物,这些副产物可能难以除去并且在工业工艺中可能引起进一步的纯化和加工问题。因此,该工艺在此温度范围内提供出乎意料改进的选择性。此外,与高温脱羧相比,较低温度脱羧使用较少能量并且从而产生较少的碳足迹。

[0025] 二羧酸可获得自非化石燃料来源。举例而言,衣康酸、柠康酸或中康酸可以在适当的高温下由诸如柠檬酸或异柠檬酸等前体酸(pre-acid)来源通过脱水和脱羧制得或者在适当的高温下由乌头酸通过脱羧制得。应当认识到,碱催化剂已经存在,以致在此适当条件下前体酸来源脱水和/或分解可能潜在地被碱催化。柠檬酸和异柠檬酸本身可以由已知的发酵工艺来生产并且乌头酸可以由前述酸制得。因此,本发明的工艺可以提供生物学或大体上生物学的途径来直接生成甲基丙烯酸酯,同时使对化石燃料的依赖最小化。

[0026] 如上文详细说明,至少一种二羧酸的碱催化脱羧在少于 240°C 下、更通常地在少于 235°C 下、更优选地在至多 235°C 下、最优选地在至多 230°C 下发生。在任何情况下,用于本发明的工艺的优选的较低的温度是 205°C、更优选地 210°C、最优选地 215°C。用于本发明的工艺的优选的温度范围是在 205°C 和至多 235°C 之间、更优选地在 210°C 和 235°C 之间。

[0027] 优选地,反应在反应介质呈液相时所处的温度下发生。通常,反应介质是水溶液。

[0028] 优选地,利用二羧酸反应物和优选地碱催化剂在水溶液中进行碱催化脱羧。

[0029] 为使反应物在所有的上文的温度条件下保持在液相中,至少一种二羧酸的脱羧反应在超过大气压力的适当的压力下进行。将使反应物在以上所述的温度范围中保持在液相中的适当的压力是大于 225psia、更适当地大于 240psia、最适当地大于 260psia 并且在任何情况下处于比反应介质将在其以下沸腾的压力更高的压力下。没有压力上限,但技术人员将在实际限度内并且在设备容限内操作,例如在少于 10,000psia 下、更通常地在少于 5,000psia 下、最通常地在少于 4000psia 下。

[0030] 优选地,以上所述反应是在约 225psia 和 10000psia 之间的压力下。更优选地,反应是在约 240psia 和 5000psia 之间的压力下并且还更优选地在约 260psia 和 3000psia 之间的压力下。

[0031] 在一个优选的实施方式中,上述反应在反应介质呈液相时所处的压力下进行。

[0032] 优选地,反应在反应介质呈液相时所处的温度和压力下进行。

[0033] 如上所提到,催化剂是碱催化剂。

[0034] 优选地,催化剂包含 OH⁻ 离子来源。优选地,碱催化剂选自由以下组成的组:金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐、乙酸盐(醋酸盐)、醇盐、碳酸氢盐;或者可分解的二羧酸或三羧酸的盐;或者上述物质之一的季铵化合物;或者一种或更多种胺;更优选 I 族或 II 族金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐、乙酸盐、醇盐、碳酸氢盐或者二羧酸或三羧酸或甲基丙烯酸的盐。

[0035] 优选地,碱催化剂选自下列中的一种或更多种:LiOH、NaOH、KOH、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、Ba(OH)₂、CsOH、Sr(OH)₂、RbOH、NH₄OH、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、Rb₂CO₃、Cs₂CO₃、MgCO₃、CaCO₃、SrCO₃、BaCO₃、(NH₄)₂CO₃、LiHCO₃、NaHCO₃、KHCO₃、RbHCO₃、CsHCO₃、Mg(HCO₃)₂、Ca(HCO₃)₂、Sr(HCO₃)₂、Ba(HCO₃)₂、NH₄HCO₃、Li₂O、Na₂O、K₂O、Rb₂O、Cs₂O、MgO、CaO、SrO、BaO、Li(OR¹)、Na(OR¹)、K(OR¹)、

$\text{Rb}(\text{OR}^1)$ 、 $\text{Cs}(\text{OR}^1)$ 、 $\text{Mg}(\text{OR}^1)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OR}^1)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OR}^1)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OR}^1)_2$ 、 $\text{NH}_4(\text{OR}^1)$ ，其中 R^1 是任选地被一种或更多种官能团取代的任何 C_1 至 C_6 支链的、无支链的或环状的烷基基团； $\text{NH}_4(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Na}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{K}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Rb}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Cs}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Mg}(\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{RCO}_2)_2$ 或 $\text{Ba}(\text{RCO}_2)_2$ ，其中 RCO_2 选自中康酸盐、柠康酸盐、衣康酸盐、柠檬酸盐、草酸盐和甲基丙烯酸酯盐； $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Li}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Na}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{K}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Rb}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Cs}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Mg}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ，其中 CO_2RCO_2 选自中康酸盐、柠康酸盐、衣康酸盐和草酸盐； $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Li}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Na}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{K}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Rb}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Cs}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Mg}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Sr}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Ba}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ，其中 $\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2$ 选自柠檬酸盐、异柠檬酸盐、和乌头酸盐；甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、环己胺、苯胺；以及 R_4NOH ，其中 R 选自甲基、乙基、丙基、丁基。更优选地，碱选自下列中的一种或更多种： LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 CsOH 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 RbOH 、 NH_4OH 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 、 RbHCO_3 、 CsHCO_3 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ 、 NH_4HCO_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O ； $\text{NH}_4(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Na}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{K}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Rb}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Cs}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Mg}(\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{RCO}_2)_2$ 或 $\text{Ba}(\text{RCO}_2)_2$ ，其中 RCO_2 选自衣康酸盐、柠檬酸盐、草酸盐、甲基丙烯酸酯盐； $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Li}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Na}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{K}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Rb}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Cs}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Mg}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ，其中 CO_2RCO_2 选自中康酸盐、柠康酸盐、衣康酸盐、草酸盐； $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Li}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Na}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{K}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Rb}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Cs}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Mg}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Sr}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Ba}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ，其中 $\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2$ 选自柠檬酸盐、异柠檬酸盐；氢氧化四甲铵和氢氧化四乙基胺。最优选地，碱选自下列中的一种或更多种： NaOH 、 KOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CsOH 、 RbOH 、 NH_4OH 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Na}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{K}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Rb}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Cs}(\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Mg}(\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{RCO}_2)_2$ 或 $\text{Ba}(\text{RCO}_2)_2$ ，其中 RCO_2 选自衣康酸盐、柠檬酸盐、草酸盐和甲基丙烯酸酯盐； $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Na}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{K}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Rb}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Cs}_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ 、 $\text{Mg}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CO}_2\text{RCO}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_2\text{RCO}_2)$ ，其中 CO_2RCO_2 选自中康酸盐、柠康酸盐、衣康酸盐、草酸盐； $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Na}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{K}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Rb}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Cs}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ 、 $\text{Mg}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2)$ ，其中 $\text{CO}_2\text{R}(\text{CO}_2)\text{CO}_2$ 选自柠檬酸盐、异柠檬酸盐；和氢氧化四甲铵。

[0036] 催化剂可以是均相的或多相的。在一个实施方式中，催化剂可以溶解于液体反应相中。然而，催化剂可以悬浮于固体载体上，反应相可以穿过该固体载体。在这种情况下，反应相优选维持于液相中，更优选地于水相中。

[0037] 优选地，碱 OH^- ：酸的有效摩尔比在 0.001-2：1、更优选地在 0.01-1.2：1、最优选地在 0.1-1：1、尤其在 0.3-1：1 之间。碱 OH^- 的有效摩尔比意指源自相关化合物的 OH^- 的标称摩尔含量。

[0038] 酸意指酸的摩尔数。因此，在一元碱的情况下，碱 OH^- ：酸的有效摩尔比将与相关化合物的摩尔比一致，但是在二元碱或三元碱的情况下，该有效摩尔比将与相关化合物的摩尔比不一致。

[0039] 具体地,这可以被视作一元碱:二羧酸或三羧酸的摩尔比优选在 0.001-2 : 1、更优选地在 0.01-1.2 : 1、最优选地在 0.1-1 : 1、特别地在 0.3-1 : 1 之间。

[0040] 由于在本发明中使酸去质子化以形成盐仅涉及第一酸去质子化,因此在二元碱或三元碱的情况下,上述碱的摩尔比将相应地变化。

[0041] 任选地,无论分离与否,可以使甲基丙烯酸产物酯化以产生其酯。可能的酯可以选自 C_1 - C_{12} 烷基酯或 C_2 - C_{12} 羟基烷基酯、缩水甘油酯、异冰片酯、二甲基氨基乙基酯、三丙二醇酯。最优选地,用于形成这些酯的醇或烯烃可以衍生自生物来源,例如生物甲醇、生物乙醇、生物丁醇。

[0042] 根据本发明的第二方面,提供一种制备甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯的聚合物或者共聚物的方法,包括以下步骤:

[0043] (i) 根据本发明的第一方面制备甲基丙烯酸或其酯;

[0044] (ii) 任选地酯化在 (i) 中制备的甲基丙烯酸以产生甲基丙烯酸酯;

[0045] (iii) 使 (i) 中制备的甲基丙烯酸或其酯和 / 或 (ii) 中制备的酯(任选地连同一种或更多种共聚单体)聚合,以生成其聚合物或共聚物。

[0046] 优选地,上述 (ii) 中的甲基丙烯酸选自 C_1 - C_{12} 烷基酯或 C_2 - C_{12} 羟基烷基酯、缩水甘油酯、异冰片酯、二甲基氨基乙基酯、三丙二醇酯,更优选地,甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸羟甲酯、甲基丙烯酸羟丙酯或甲基丙烯酸甲酯,最优选地,甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯或丙烯酸丁酯。

[0047] 有利地,这样的聚合物将具有很大一部分(如果不是全部的话)衍生自除化石燃料之外来源的单体残基。

[0048] 在任何情况下,优选的单体包括例如单烯属不饱和羧酸和二羧酸及其衍生物如酯、酰胺和酸酐。

[0049] 特别优选的共聚单体是丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、三丙二醇二丙烯酸酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、包括甲苯二异氰酸酯和 p, p' - 亚甲基二苯基二异氰酸酯的异氰酸酯、丙烯腈、丁二烯、丁二烯和苯乙烯(MBS)以及ABS,条件为在 (i) 中的所述酸单体或酯或 (ii) 中的所述酯单体与一种或更多种共聚单体的任何给定共聚合中,任何上述共聚单体均不是选自上述 (i) 或 (ii) 中的甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯的单体。

[0050] 当然,也能够使用不同共聚单体的混合物。共聚单体本身可以通过或不通过与来自上述 (i) 或 (ii) 的单体相同的工艺来制备。

[0051] 根据本发明的另一个方面,提供由本文本发明的第二方面的方法形成的聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚甲基丙烯酸丁酯均聚物或共聚物。

[0052] 根据本发明的还另一个方面,提供一种生产甲基丙烯酸或其酯的工艺,所述工艺包括:

[0053] 提供选自乌头酸、柠檬酸和 / 或异柠檬酸的前体酸来源;

[0054] 通过在存在或不存在碱催化剂的情况下使前体酸来源经受足够高的温度下,对前体酸来源进行脱羧,并且必要时进行脱水步骤,以提供衣康酸、中康酸和 / 或柠康酸;以及根据本发明的第一方面的工艺,以提供甲基丙烯酸或其酯。

[0055] 乌头酸、柠檬酸和 / 或异异柠檬酸来源意指这些酸及其盐,例如其 I 族或 II 族金属盐,并且包括这些前体酸及其盐的溶液,例如其水溶液。任选地,盐可以在前体酸脱羧步骤之前、期间或之后被酸化以释放游离酸。

[0056] 优选地,使二羧酸反应物经受反应条件持续至少 80 秒的时间段。

[0057] 优选地,使本发明的二羧酸反应物或其前体酸来源经受反应条件持续适合于实现所需反应的时间段,例如如本文中所限定的 80 秒,但是更优选地,持续至少 100 秒、还更优选至少约 120 秒并且最优选至少约 150 秒的时间段。

[0058] 通常,二羧酸反应物或其前体酸来源经受反应条件持续少于约 2000 秒、更通常少于约 1500 秒、还更通常少于约 1000 秒的时间段。

[0059] 优选地,本发明的二羧酸反应物或其前体酸来源经受反应条件持续在约 75 秒和约 3000 秒之间、更优选地在约 90 秒和约 2500 秒之间以及最优选地在约 120 秒和约 2000 秒之间的时间段。

[0060] 因此,根据本发明的另一方面,提供了用于通过至少一种二羧酸的碱催化脱羧来生产甲基丙烯酸的工艺,所述至少一种二羧酸选自衣康酸、柠康酸或中康酸或其混合物,其中脱羧在 200°C 和 239°C 之间的温度范围中进行并且二羧酸反应物经受反应条件持续至少 80 秒的时间段。

[0061] 有利地,在该温度范围内,可以在足以允许加热反应介质中的反应物的滞留时间下实现高选择性。

[0062] 优选地,使本发明的二羧酸反应物或其前体酸来源溶解于水中,以致反应在水性条件下发生。

[0063] 依据限定上述反应的方式将清楚的是,若使前体酸来源在反应介质中脱羧并且必要时脱水,则反应介质可以同时实现根据本发明的第一方面的由前体酸所制得的所述至少一种二羧酸的碱催化脱羧,所述至少一种二羧酸选自衣康酸、柠康酸、或中康酸或其混合物。因此,前体酸来源的脱羧和必要时的脱水以及所述至少一种二羧酸的碱催化脱羧可以在一种反应介质中进行,即,这两个工艺可以作为所谓的“一锅法”工艺来进行。然而,优选的是,在基本上没有碱催化的情况下使前体酸来源脱羧和必要时脱水,以致前体酸来源的脱羧和必要时的脱水以及所述至少一种二羧酸的碱催化脱羧在单独步骤中进行。

[0064] 优选地,二羧酸反应物的浓度为至少 0.1M,优选在其水性来源中;更优选至少约 0.2M,优选在其水性来源中,最优选地至少约 0.3M,优选在其水性来源中,特别是至少约 0.5M。一般而言,水性来源是水溶液。

[0065] 优选地,二羧酸反应物的浓度小于约 10M,优选在其水性来源中,更优选地小于 8M;更优选地,小于约 5M,优选在其水性来源中;更优选地小于约 3M,优选在其水性来源中。

[0066] 优选地,二羧酸反应物的浓度在 0.05M-20、通常在 0.05-10M、更优选 0.1M-5M、最优选 0.3M-3M 的范围内。

[0067] 碱催化剂可以溶解于液体介质中,液体介质可以是水或者碱催化剂可以是多相的。碱催化剂可以溶解于反应混合物中,以致该反应通过使反应物经受本文中给定的温度

来实现,该温度为超过将发生反应物至甲基丙烯酸和 / 或前体酸来源至二羧酸的碱催化脱羧的温度。催化剂可以处于水溶液中。因此,催化剂可以是均相或多相的但通常是均相的。优选地,催化剂在反应混合物(包括前体酸来源的分解混合物)中的浓度为至少 0.1M 或更大,优选在其水性来源中;更优选地至少约 0.2M,优选在其水性来源中;更优选地至少约 0.3M。

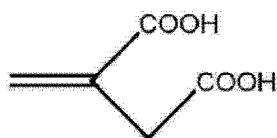
[0068] 优选地,催化剂在反应混合物(包括前体酸来源的分解混合物)中的浓度小于约 10M、更优选小于约 5M、更优选小于约 2M,并且在任何情况下,优选小于或等于将相当于在反应温度和压力下饱和溶液的浓度。

[0069] 优选地,OH⁻在水性反应介质或者任选地前体酸分解物中的摩尔浓度在 0.05M-20M、更优选地在 0.1-5M、最优选地在 0.2M-3M 的范围内。

[0070] 优选地,反应条件为弱酸性。优选地,反应 pH 在约 2 和 9 之间、更优选地在约 3 和约 6 之间。

[0071] 为了避免疑义,术语衣康酸意指下式 (i) 的化合物

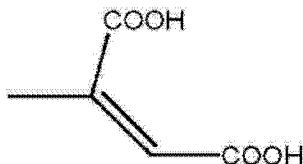
[0072]



(i)

[0073] 为了避免疑义,术语柠康酸意指以下式 (ii) 的化合物

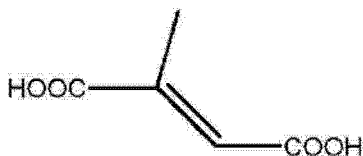
[0074]



(ii)

[0075] 为了避免疑义,术语中康酸意指以下式 (iii) 的化合物

[0076]



(iii)

[0077] 如上文所提到,本发明的工艺可以是均相或多相的。另外,该工艺可以是分批或连续工艺。

[0078] 有利地,在生产 MAA 时的一种副产物可以是羟基异丁酸 (HIB),其在用于使二羧酸分解的条件下与产物 MAA 平衡存在。因此,从分解反应的产物部分或全部分离 MAA 使平衡从 HIB 至 MAA 移动,因此在该工艺期间或者在分离 MAA 之后溶液的后续加工中产生另外的

MAA。

[0079] 如上文所提到,优选使前体酸来源例如柠檬酸、异柠檬酸或乌头酸在合适的温度和压力条件下以及任选地在碱催化剂的存在下分解为本发明的二羧酸之一。用于该分解的合适条件为小于 350°C、通常小于 330°C、更优选地至多 310°C、最优选地至多 300°C。在任何情况下,用于分解的优选较低温度为 100°C。前体酸来源的分解的优选温度范围在 110°C 和高至 349°C 之间、更优选地在 120°C 和 300°C 之间、最优选地在 130°C 和 280°C 之间,特别地在 140°C 和 260°C 之间。

[0080] 优选地,前体酸来源的分解反应在水性反应介质呈液相时所处的温度下进行。

[0081] 为了使反应物在上述前体酸来源的分解温度条件下维持于液相中,使脱羧反应在处于或高于大气压力的合适压力下实施。将使反应物在上述温度范围内保持于液相中的合适压力大于 15psia、更合适地大于 20psia、最合适地大于 25psia,并且在任何情况下均处于比该反应介质将在其以下沸腾的压力高的压力下。不存在压力上限,但是技术人员将在实用限度内以及装置容许度内操作,例如小于 10,000psia、更典型地小于 5,000psia、最典型地小于 4000psia。

[0082] 优选地,前体酸来源的分解反应在约 15 和 10000psia 之间的压力下进行。更优选地,反应在约 20 和 5000psia 之间且还更优选地在约 25 和 3000psia 之间的压力下进行。

[0083] 在一个优选实施方式中,前体酸来源的分解反应在反应介质呈液相时所处的压力下进行。

[0084] 优选地,前体酸来源的分解反应在水性反应介质呈液相时所处的温度和压力下进行。

[0085] 本文中所包含的所有特征均可以按任何组合与任何上述方面进行组合。

[0086] 为了更好地理解本发明并且为了表示本发明的实施方式可以如何付诸实施,将通过举例参考下列实施例。

实施例

[0087] 进行一系列实验,研究在各种温度和滞留时间下衣康酸、柠康酸和中康酸分解形成甲基丙烯酸。

[0088] 这些实验中所用的化学品均获自 Sigma Aldrich;衣康酸 ($\geq 99\%$) (目录编号: I2,920-4);柠康酸 ($98+\%$) (目录编号: C82604);中康酸 (99%) (目录编号: 13,104-0) 和氢氧化钠 ($> 98\%$) (目录编号: S5881)。

[0089] 这些实验的程序如下。

[0090] 通过将二羧酸(衣康酸、柠康酸或中康酸)(65g, 0.5 摩尔)与氢氧化钠(20g, 0.5 摩尔)混合在一起制备实验的进料溶液。然后将两种固体溶解于 915g 去离子水中,得到 1kg 总进料溶液重量。

[0091] 接下来,将反应溶液以所需流速注入 ThalesNano X-Cube Flash 装置中,得到 120、240、366、480、600 和 870 秒滞留时间。每个实验均在 150 巴 (2176psi) 的设定压力下实施。根据每个实验的需求来调节反应器的温度。

[0092] X-Cube Flash 操作

[0093] 确保两条泵管线附接且浸没于溶剂中。将反应压力设定为所需压力(150 巴)。将

反应温度设定为所需温度。确保泵 1 的进料管线插入反应物进料溶液瓶中。选择泵 1 并将其设定为进料溶液的所需流速,以达到反应器中溶液的所需滞留时间。开始试验并且使泵 1 运作 20 分钟。在使泵运作 20 分钟之后,开始收集离开 X-cube 的液体样品。

[0094] 在已收集到足够的反应器离开物之后,将需要用水冲洗 X-Cube 以避免试验样品之间的交叉污染。确保将泵 2 的进料管线插入水进料瓶中。将注入反应器中的液体从自泵 1 进料的液体(反应溶液)切换为自泵 2 进料的液体(水)。使该泵运作 20 分钟,以致无反应物溶液留在反应器中。

[0095] 分析

[0096] 通过 ^1H NMR 光谱法来分析所有的反应离开溶液。在 500MHz JOEL 光谱仪或 300MHz JOEL 光谱仪上操作所有样品。分析所观察到的所有 NMR 光谱,并且基于所观察到的积分来计算单个组分的相对摩尔%。

[0097] 在根据上述程序的各种温度和滞留时间下,对衣康酸(IC)、柠康酸(CC)和中康酸(MC)实施一系列脱羧实验。下面示出结果。

[0098] 表 1 在多种温度和滞留时间下柠康酸脱羧的转化率和选择性

[0099]

			相对 mol%								mol%
实 施 例	滞留时 间/秒	温度 °C	MC	IC	CC	PC	MAA	HIB	TBP	%转 化率	选择性
1	600.00	200.00	13.94	12.33	34.20	8.90	26.86	3.19	0.57	30.05	97.91%
2	480.00	200.00	9.35	18.33	50.51	6.49	14.17	1.05	0.10	15.22	99.29%
3	366.00	200.00	1.28	20.60	71.15	3.89	3.07	0.01	0.00	3.08	100.00%
4	366.00	210.00	4.05	19.42	60.43	7.57	8.14	0.39	0.00	8.53	100.00%
5	366.00	220.00	11.21	15.47	43.68	8.27	19.55	1.31	0.51	20.86	97.47%
6	366.00	230.00	12.99	12.56	34.84	2.13	32.78	3.88	0.83	36.65	97.54%
7	240.00	210.00	0.38	18.43	77.02	1.98	1.97	0.22	0.00	2.19	100.00%
8	240.00	220.00	2.68	21.01	69.14	3.72	3.13	0.31	0.01	3.43	99.65%
9	240.00	230.00	5.11	17.48	58.94	9.73	8.06	0.58	0.09	8.64	98.84%
10	120.00	220.00	0.00	18.09	81.09	0.00	0.82	0.00	0.00	0.82	100.00%
11	120.00	230.00	2.58	22.88	66.48	5.06	2.99	0.00	0.00	2.99	100.00%

[0100] 略语表: MC 中康酸
 [0101] IC 衣康酸
 [0102] CC 柠康酸
 [0103] PC 仲康酸(paraconic acid)
 [0104] MAA 甲基丙烯酸
 [0105] HIB 羟基异丁酸
 [0106] TBP 总的其他副产物
 [0107] Conv. 转化率
 [0108] Sel. 选择性

[0109] 表 2 在多种温度和滞留时间下衣康酸脱羧的转化率和选择性

[0110]

			相对 mol%								mol%
实 施 例	滞留时 间/秒	温度 °C	MC	IC	CC	PC	MAA	HIB	TBP	%转 化率	选择性
12	870.00	200.00	10.55	6.79	17.92	2.26	47.26	10.59	4.64	57.85	91.07%
13	870.00	210.00	0.65	0.00	3.81	0.00	66.75	21.81	6.97	88.56	90.54%
14	480.00	200°C	12.98	15.87	38.99	10.63	21.06	0.00	0.46	21.06	97.84%
15	480.00	210°C	12.63	9.79	32.41	6.89	36.99	0.00	1.29	36.99	96.62%
16	480.00	220.00	11.32	4.76	19.47	5.45	52.86	2.23	3.92	55.09	93.10%
17	366.00	200°C	7.79	20.72	46.64	13.30	11.56	0.00	0.00	11.56	100.00%
18	366.00	210°C	11.89	16.66	43.86	11.36	16.24	0.00	0.00	16.24	100.00%
19	366.00	220°C	14.91	13.66	35.71	9.14	25.77	0.00	0.81	25.77	96.96%
20	366.00	230.00	15.50	11.25	27.84	1.56	41.20	0.29	2.35	41.49	94.60%
21	240.00	200.00	4.41	47.43	35.99	7.62	4.55	0.00	0.00	4.55	100.00%
22	240.00	210.00	7.11	29.43	45.08	10.88	7.50	0.00	0.00	7.50	100.00%
23	240.00	220.00	8.34	20.47	47.02	13.34	10.83	0.00	0.00	10.83	100.00%
24	240.00	230.00	10.57	18.55	43.46	9.54	17.64	0.00	0.24	17.64	98.66%
25	120.00	200.00	2.50	60.78	27.64	7.19	1.88	0.00	0.00	1.88	100.00%
26	120.00	210.00	3.74	40.63	39.82	12.02	3.79	0.00	0.00	3.79	100.00%
27	120.00	220.00	6.39	26.17	50.36	9.74	7.33	0.00	0.00	7.33	100.00%
28	120.00	230.00	9.85	18.56	49.61	11.50	10.49	0.00	0.00	10.49	100.00%

[0111] 表 3 在多种温度和滞留时间下中康酸脱羧的转化率和选择性

[0112]

			相对 mol%								mol%
实 施 例	滞留时 间/秒	温度 °C	MC	IC	CC	PC	MAA	HIB	TBP	%转 化率	选择性
29	600.00	200.00	13.55	6.55	18.65	1.70	48.36	7.26	3.93	55.62	92.48%
30	600.00	210.00	13.44	6.64	20.99	0.00	47.21	8.97	2.75	56.18	94.50%
31	600.00	220.00	6.91	3.76	11.52	0.00	59.28	14.22	4.31	73.50	93.22%
32	480.00	200.00	50.09	11.46	23.63	5.62	8.42	0.78	0.00	9.20	100.00%
33	480.00	210.00	29.03	12.70	30.82	3.20	21.04	3.21	0.00	24.25	100.00%
34	480.00	220.00	17.03	9.29	23.40	5.88	36.31	7.15	0.94	43.46	97.47%
35	480.00	230.00	9.91	3.98	13.72	0.00	55.95	11.93	4.50	67.89	92.56%
36	366.00	200.00	81.09	8.00	8.73	0.30	1.87	0.00	0.00	1.87	100.00%
37	366.00	210.00	64.91	10.50	18.17	2.64	3.78	0.00	0.00	3.78	100.00%
38	366.00	220.00	49.20	13.10	26.28	0.81	10.62	0.00	0.00	10.62	100.00%
39	366.00	230.00	26.86	12.28	29.79	4.33	24.40	2.11	0.22	26.51	99.11%
40	240.00	210.00	88.02	6.28	5.62	0.00	0.08	0.00	0.00	0.08	100.00%
41	240.00	220.00	76.17	9.10	12.94	0.00	1.79	0.00	0.00	1.79	100.00%

[0113]

42	240.00	230.00	58.27	10.00	19.04	8.48	4.22	0.00	0.00	4.22	100.00%
43	120.00	230.00	86.96	6.57	5.84	0.00	0.63	0.00	0.00	0.63	100.00%

[0114] 实施例 44 衣康酸的脱羧,随后纯化

[0115] 通过把衣康酸、氢氧化钠以及水混合到一起制成脱羧反应溶液。然后这在 220°C 和 600 秒的滞留时间下在 150 巴的压力下被进料通过 X-Cube flash。三种组分的相对量在下文中被示出。

[0116] 相对组成

[0117] IC 98g

[0118] NaOH 30g

[0119] 水 872g

[0120] 在被进料到反应器内的总计 1186g 的进料组成材料中,这得到 1046g 的反应器排出物。

[0121] 反应组成,全部以相对 mol% 计

[0122]

滞留时间 / 秒	T/°C	MC	IC	CC	PC	MAA	HIB	TBP
600.00	220	3.71	1.25	4.61	1.95	64.22	14.83	9.44

[0123] 然后,反应器排出物溶液被放置到 1L 烧瓶内,接着真空加热,直到其体积从 1L 减小到 500ml。

[0124] 然后混合物与衣康酸 (98g) 混合并且被搅拌持续 1 小时。接着,产生的混合物随后在空气下蒸馏到 180°C 的最终油温,在此时间期间具有 100°C -104°C 的沸点范围 of 无色

液体被收集。蒸馏之后的固体残留物的颜色是橙色 / 棕色。馏出物的总重量是 257g。小样本被采集用于 GC 分析。

[0125] 剩余的含水馏出物被放置到 1L 烧瓶 (增加的重量 = 245.7g) 内并且甲苯被添加 (246.6g)。产生的双相混合物然后被迅速摇动持续五分钟,接着使其静置过夜。然后分离两相。

[0126] 接着,有机相通过 GC 分析,这表明有机液体是 4.0% MAA 和 96% 甲苯。基于有机提取物中的重量% MAA,10.6g 的 MAA 被转移到有机相内。通过利用减压蒸馏除去甲苯来完成纯化。

[0127] 实施例 45 中康酸的脱羧,随后纯化

[0128] 通过把中康酸、氢氧化钠以及水混合到一起制成溶液。然后溶液在 220℃ 和 600 秒的滞留时间下在 150 巴的压力下被进料通过 X-Cube flash。三种组分的相对量在下文中被示出。

[0129] 相对组成

[0130] MC 98g

[0131] NaOH 30g

[0132] 水 872g

[0133] 总计 1150g 的进料组成材料被进料到反应器内,这得到 1024g 的反应器排出物。

[0134] 反应组成,全部以相对 mol% 计

[0135]

滞留时间 / 秒	T/℃	MC	IC	CC	PCA	MAA	HIB	TBP
600.00	210	13.44	6.64	20.99	0.00	47.21	8.97	2.75

[0136] 然后,反应器排出物溶液被放置到 1L 烧瓶内,接着真空加热,直到其体积从 1L 减小到 500ml。

[0137] 然后混合物与另外的中康酸 (98g) 混合并且被搅拌持续 1 小时。接着,产生的混合物随后在空气下蒸馏到 180℃ 的最终油温,在此时间期间具有 100℃ -104℃ 的沸点范围的无色液体被收集。蒸馏之后的固体残留物的颜色是橙色 / 棕色。馏出物的总重量是 512g。小样本被采集用于 GC 分析。

[0138] 剩余的含水馏出物被放置到 1L 烧瓶 (增加的重量 = 497g) 内并且甲苯被添加 (500g)。产生的双相混合物然后被迅速摇动持续五分钟,接着使其静置过夜。然后分离两相。

[0139] 然后有机相通过 GC 分析,这表明有机液体是 3.1% MAA 和 96.9% 甲苯。基于有机提取物中的重量% MAA,16.1g 的 MAA 被转移到有机相内。通过利用减压蒸馏除去甲苯来完成纯化。

[0140] 注意力指向与本申请相关的与本说明书同时或在此之前提交的以及与本说明书一起对公众查阅开放的所有论文和文件,并且通过引用将所有此类论文和文件的内容合并于本文中。

[0141] 本说明书 (包括任何随附的权利要求、摘要和附图) 中所公开的所有特征、和 / 或如此公开的任何方法或工艺的所有步骤均可以按任何组合来组合,此类特征和 / 或步骤的

至少一些相互排斥的组合除外。

[0142] 除非另外明确地说明,否则本说明书(包括任何随附的权利要求、摘要和附图)中所公开的每个特征均可以由用以达成相同、等效或相似目的的可替换性特征来替代。因此,除非另外明确地说明,否则所公开的每个特征均是一系列通用的等效或相似特征的一个实施例。

[0143] 本发明不受限于前述实施方式的细节。本发明扩展至本说明书(包括任何随附的权利要求、摘要和附图)中所公开的任何一个新特征、或特征的任何新组合,或者如此公开的任何方法或工艺的任何一个新步骤、或步骤的任何新组合。