

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07C 69/54

C07C 67/327



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96113100.4

[43]公开日 1997 年 5 月 21 日

[11] 公开号 CN 1150143A

[22]申请日 96.9.27

[30]优先权

[32]95.9.28 [33]DE[31]19536183.0

[71]申请人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 K·G·鲍尔 U·安嫩 H·埃克斯纳

M·弗里德

U·劳

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

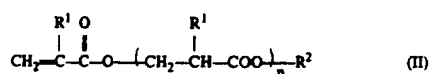
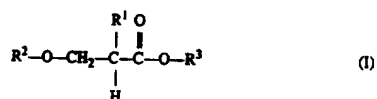
代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 (甲基)丙烯酸烷基酯的制备

[57]摘要

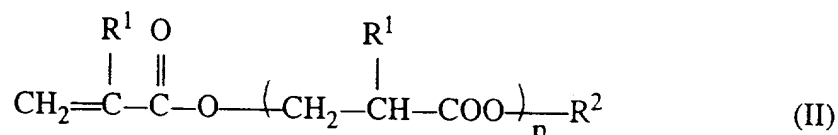
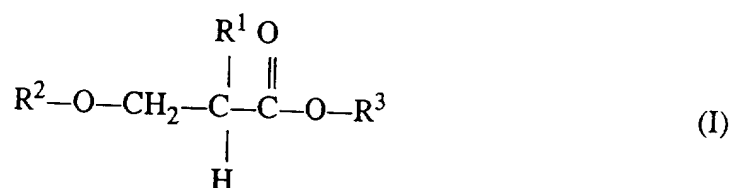
一种在液相中、在酸存在下、在减压和连续除去裂解产物的条件下,由式 I 的酯以及由式 II 的酯制备 (甲基)丙烯酸 C₁~C₄ 烷基酯的方法,式中, R¹ 为氢或 -CH₃, R² 和 R³ 都为 C₁~C₄ 烷基,以及 n 为 >0 的整数。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种在液相中、在酸存在下、在减压和连续除去裂解产物的条件下, 由式 I 的酯以及由式 II 的酯制备(甲基)丙烯酸 $C_1 \sim C_4$ 烷基酯的方法,



式中, R^1 为氢或 $-\text{CH}_3$, R^2 和 R^3 都为 $C_1 \sim C_4$ 烷基, n 为 ≥ 0 的整数。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中 R^2 和 R^3 是相同的。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中 R^2 和 R^3 都为正丁基。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项的方法, 其中化合物(I)是 β -正丁氧基丙酸正丁酯, 化合物(II)是 β -丙烯氧基丙酸正丁酯。

5. 根据权利要求 1~3 中任一项的方法, 其中对甲苯磺酸同时用作酸。

6. 根据权利要求 1~3 中任一项的方法, 其中操作压力为 100~900mbar。

7. 根据权利要求 1~3 中任一项的方法, 其中操作温度为 120~220℃。

8. 根据权利要求 1~3 中任一项的方法, 其中使用一种按总量计含有至少 70%(重)的至少一种式 I 化合物和至少一种式 II 化合物的待裂解反应混合物。

9. 根据权利要求 1~3 中任一项的方法, 其中待裂解的反应混合

物含有至多 30%(重)水。

10. 一种通过 $C_1 \sim C_4$ 链烷醇与(甲基)丙烯酸酸的催化酯化制备(甲基)丙烯酸 $C_1 \sim C_4$ 烷基酯的方法, 该法包括从反应混合物中分离出作为副产物生成的式 I 和 II 的化合物; 这些混合物按权利要求 1~3 中任一项的方法进行裂解; 再将连续除去的裂解产物循环到酯化步骤。

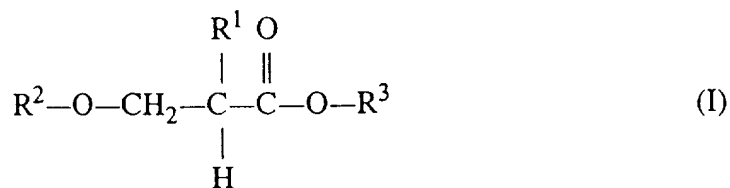
说明书

(甲基)丙烯酸烷基酯的制备

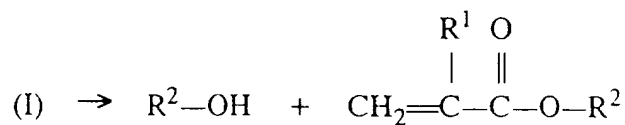
本发明涉及一种通过从 β -丙烯氧基-或 β -烷氧基丙酸或-异丁酸的烷基酯消去醇来制备(甲基)丙烯酸烷基酯的方法。

在酸催化制备(甲基)丙烯酸 $C_1 \sim C_4$ 烷基酯的过程中,通式 I 的化合物以及通式 II 的化合物作为副产物生成。

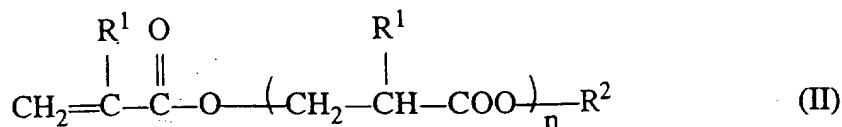
本发明特别涉及一种在通过在液相中,在酸存在下按以下反应方程式从通式 I 的酯消去醇 R^2-OH 来制备(甲基)丙烯酸 $C_1 \sim C_4$ 烷基酯的方法((甲基)丙烯酸是丙烯酸或甲基丙烯酸),



式中, R^1 为氢或 $-CH_3$, R^2 和 R^3 都为 $C_1 \sim C_4$ 烷基,



以及从通式 II 的酯相应消去(甲基)丙烯酸来制备(甲基)丙烯酸 $C_1 \sim C_4$ 烷基酯的方法,



式中, R^1 为氢或 $-CH_3$, R^2 为 $C_1 \sim C_4$ 烷基, n 为 ≥ 0 的整数。

这就意味着,未转化的醇和未转化的(甲基)丙烯酸也可在已生

成的(甲基)丙烯酸烷基酯的双键处进行加成以及根据本发明按上述反应消去。

(甲基)丙烯酸 $C_1 \sim C_4$ 烷基酯通常是已知的。它们是制备聚合物的重要原料单体,这些聚合物例如以其水分散液的形式在各种各样应用中用作粘合剂。

(甲基)丙烯酸 $C_1 \sim C_4$ 烷基酯通常用 $C_1 \sim C_4$ 链烷醇在液相中、在酸作为催化剂存在下酯化(甲基)丙烯酸的方法来制备(如参见 DE-A2339519)。这一制备方法的缺点在于,作为在上述酯化条件下的二次反应,未转化的原料醇在已生成的(甲基)丙烯酸烷基酯的双键位置进行加成,生成通式 I 的化合物,这样就使目的产物的生成量减少。

EP-A379691 和 EP-A429800 公开,(甲基)丙烯酸烷基酯可通过在气相中、在结晶沸石上从 β -烷氧基链烷羧酸的烷基酯中消去醇的方法来制得。这一方法的缺点在于,它必须在气相中进行。后者如需要比较复杂的管式反应器或管束式反应器。同样,德国专利申请公开 DE-AS1126378、DE-AS 1124481、DE-AS 1124482 和 DE-AS 1124483 涉及使用各种各样酸性催化剂在气相中使 β -烷氧基单羧酸酯裂解。

德国专利申请公开 DE-AS 2339519、JP-A 05/25086、JP-B 72/38419 和 CN-A 1058390 涉及 β -烷基丙酸烷基酯在液相中、在酸如对甲苯磺酸、硫酸或磷酸作为催化剂存在下、在 ≥ 1 大气压的压力下的再裂解。这一方法的缺点是,消去的醇大量再反应,生成相应二烷基醚。其结果是,一方面,在裂解产物混合物循环到酯化时一些要酯化的醇被除去;另一方面,制得的(甲基)丙烯酸烷基酯被二烷基醚弄脏。因此,用精馏法从酯化产物混合物中分离二烷基醚时,通常带走大量丙烯酸烷基酯,即目的酯。与此相比,新的方法使二烷基醚的生成量减少。

US-A4814492 公开甲氧基丙酸 $C_1 - C_5$ 烷基酯在固定床中、在足以保持液相的压力下、在碱处理的沸石上再裂解,生成相应的丙烯酸烷基酯。根据 US-A4814492 示例性实施方案,消去的醇吸附在

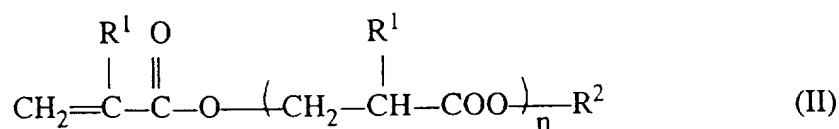
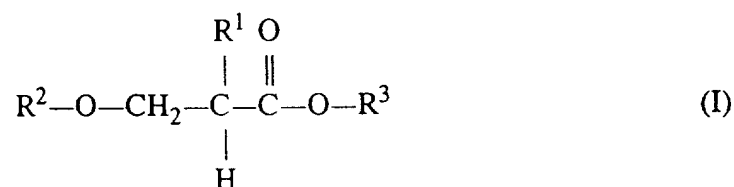
固定床催化剂中。

这一方法的缺点是固定床催化剂的处理复杂,例如由于二次反应生成聚合物,不时使固定床催化剂堵塞,因此必须更换。

在 CN-A1063678、GB923595、JP-A82/6229、日本专利申请公开 72/15936 和 JP-A94/65149 公开的裂解过程的缺点类似上述裂解过程的缺点。

本发明的一个目的是提供一种避免已知方法的缺点的方法,特别是使上述 Michael 加成反向,再生成所需的(甲基)丙烯酸烷基酯和原料醇的方法。特别是要提供这样一种裂解方法,其产物混合物本身可直接循环到酯化步骤,以提高(甲基)丙烯酸烷基酯的产率,而又基本上不损害所述的步骤和生成产物混合物的处理。

根据上述现有技术的背景,我们已发现,根据本发明,这一目的可通过在液相中、在酸存在下、在减压(<1 大气压)和连续除去裂解产物的条件下,由通式 I 的酯以及由通式 II 的酯制备(甲基)丙烯酸 C₁~C₄ 烷基酯的方法来达到,



式中, R¹ 为氢或 -CH₃, R² 和 R³ 都为 C₁~C₄ 烷基, n 为 ≥0 的整数。

优选的是, R² 和 R³ 是相同的。

在化合物 I 中, R² 和 R³ 都为 C₄ 烷基、特别是正丁基的情况下,新方法的应用是特别重要的。在上述先决条件下, R¹ 最好同时为 H。

在 β-正丁氧基丙酸正丁酯作为化合物 I 和 β-丙烯氧基丙酸

正丁酯作为化合物 II 的情况下,新方法的应用是最优选的。

适合本发明的催化活性的酸是 Lewis 酸和 Bronsted 酸。后者是能将质子给予 Bronsted 碱的化合物。前者是有电子对接受位置的化合物。Lewis 酸的例子是第三主族元素的三卤化物,如 BF_3 或 AlCl_3 。优选的是,催化活性的酸在反应条件下其使用数量可全部溶于化合物中。但是,细分散的固体酸也是适用的。这些固体酸的例子是氧化铝和二氧化锆。特别适合的 Bronsted 酸是强质子转移无机酸。其例子是硫酸、磷酸、甲磺酸、苯磺酸、十二烷基苯磺酸和对甲苯磺酸。优选使用微溶的挥发性无机酸。也可使用酸性离子交换树脂如含磺基的树脂,以分散在反应混合物中的形式作为催化剂。

正如熟悉本专业的技术人员本身已知的,催化活性酸要使用的数量取决于酸的类型和强度。在对甲苯磺酸的情况下,按要裂解的化合物 I 和 II (如果有的话)的数量计,酸的用量最好为 1~20% (重),优选 5~15% (重),特别优选 5~10% (重)。其他强酸可按此数量使用。优选的是,新的方法在没有惰性溶剂的条件下进行。

新方法的操作压力优选为 100~900mbar, 优选 200~<500mbar, 特别优选 200~400mbar。通常,操作温度为 120~220℃, 优选 160~220℃, 特别优选 180~200℃。操作温度优选低于所选操作压力下反应混合物的沸点 T_b 。下式适用于新方法的操作温度 T_0 :

$$T_b - 10^\circ\text{C} < T_0 < T_b$$

新方法优选在简单的搅拌釜中进行。因为裂解产物的沸点比要裂解的原料化合物的低得多,裂解产物(醇和(甲基)丙烯酸酯,以及(甲基)丙烯酸)在与液相平衡的气相中,相对于所述的液相以更高浓度存在。通过连续分离出气相,所以可用简单的方式从反应体系中除去裂解产物。

可通过在搅拌釜和排出点之间连接一精馏设备以简单的方式来提高分离效率,以熟悉本专业的技术人员本身已知的方式确定其回流比,以致基本上完全脱除裂解产物。适合的这类精馏设备的例子是本身已知的精馏塔,如填料塔或板式塔。

新方法优选连续进行,即连续将要裂解的通式 I、可能还有 II 的

化合物按一定速率送入搅拌釜,裂解产物也以这一速率连续除去。优选使用与强制循环的蒸发器(如降膜蒸发器或闪蒸蒸发器)连接的保压容器。值得注意的是,新方法不仅使由消去的醇在二次反应中生成二烷基醚的数量减少,而且也使由消去的醇在另一二次反应中通过脱水生成的烯烃数量减少。

用这一方式连续除去的裂解产物可直接循环到酯化步骤。

本发明的方法特别适用于正丁醇与丙烯酸的酸催化酯化。这一酯化反应优选在常压或减压、80~135℃和正丁醇少量过量的条件下进行。通常,正丁醇与丙烯酸的摩尔比为1.1:1。酯化在按反应物计如1~5%(重)硫酸作为催化剂存在下进行,用传统的低沸点共沸携带剂来除去在搅拌釜中反应生成的水。在酯化中得到的产物混合物常常含有至多10%(重)的化合物I和II。通常,如在化合物I的情况下一样,化合物II与酯化混合物的其他组分相比,也有较高的沸点。所以,酯化的产物混合物通常用水萃取分离催化活性的酸来处理,然后用碱性水溶液萃取未转化的(甲基)丙烯酸,再用精馏方法分离出携带剂。然后用精馏的方法除去比(甲基)丙烯酸烷基酯的沸点低的副产物(如二烷基醚),随后用精馏的方法分离出实际的目的产物(甲基)丙烯酸烷基酯,除去主要由化合物I和II组成的塔底产物。

值得注意的是,塔底产物本身现在也可送入新裂解过程,因为这不仅可使化合物I再转化成(甲基)丙烯酸烷基酯和醇,而且也使化合物II转化回(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷基酯以及醇。

新方法的这一优点特别在丙烯酸正丁酯的制备中显示出来,在这种情况下,得到的典型塔底液体含有 $\geq 50\%$ (重)(通常为50~60%(重))丁氧基丙酸丁酯和 $\geq 20\%$ (重)(通常为20~30%(重))丙烯氧基丙酸丁酯。当使用新方法时,它们可转化回所需的产物正丁醇、丙烯酸和丙烯酸丁酯而不通过二次反应造成明显损失,它们本身可循环回酯化步骤。

如在实际的酯化反应的情况下一样,在通常量的传统聚合抑制剂如吩噻嗪、氢醌单甲基醚或氢醌的存在下使用这一新方法。

最后,应当指出,可通过将按反应混合物的重量计至多30(通常

0.5~25)%(重)的水加到反应混合物中,可改进新方法。特别是这使裂解产物的时空产率提高。

本发明还涉及一种通过 $C_1 \sim C_4$ 醇与(甲基)丙烯酸酸催化酯化制备(甲基)丙烯酸的 $C_1 \sim C_4$ 烷基酯的方法,该法包括从产物混合物中分离出作为副产物生成的式 I 和 II 的化合物,使这些混合物进行本发明的裂解过程,以及使连续除去的裂解产物循环回酯化步骤。

以下描述的实施例进一步说明本发明的详情和优点。

实施例

用在丙烯酸正丁酯制备中得到的塔底液体装满 2l 带搅拌的双夹层容器的一半,塔底液体的组成如下:0.5%(重)正丁醇、6.5%(重)丙烯酸正丁酯、56.2%(重)正丁氧基丙酸正丁酯和 21.6%(重)丙烯氧基丙酸正丁酯,其余部分为酯生成的高度综合副产物和少量自由基低聚物和作为聚合抑制剂的吩噻嗪。

将 5l/h 氮气送入 2l 容器,形成惰性气氛。将装有 BX 填料(由 Sulzer 制造)的 $50 \times 350\text{mm}$ 填料精馏塔安装在 2l 带搅拌的双夹层容器上。裂解温度为 195°C 。按反应混合物计,加入 9%(重)对甲苯磺酸作为酸催化剂。将在精馏塔顶得到的一部分缩合物(约 60%(重))循环回精馏塔。另一部分收集在排料容器中。为了稳定,将吩噻嗪作为聚合抑制剂加到循环回精馏塔的缩合物中,按所述缩合物计,其数量为 800ppm。在搅拌容器中的液面通过连续加入塔底液体保持不变。

操作 120 小时后,用气相色谱法分析排料容器中的物料。下表列出 5 个不同的操作压力下的分析结果(按总量的 %(重)计)。

操作压力	二正丁醚	正丁醇	丙烯酸	丙烯酸正丁酯	丁烯
300	0.27	19.7	19.3	60.1	0.44
400	0.55	16.0	12.1	70.2	0.14
600	1.04	11.3	7.5	78.7	0.86
800	1.16	12.9	5.5	79.3	1.10
1000	1.31	14.9	8.4	69.3	4.52