[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580034687.X

[51] Int. Cl.
C07C 213/06 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)
C07C 213/10 (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)
C07C 219/08 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 9 月 19 日

[11] 公开号 CN 101039897A

[51] Int. Cl. (续)
C07C 57/04 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
C07C 51/56 (2006.01)
B01J 19/18 (2006.01)

[22] 申请日 2005.10.11

[21] 申请号 200580034687.X

[30] 优先权

[32] 2004.10.12 [33] FR [31] 0410734

[86] 国际申请 PCT/FR2005/002508 2005.10.11

[87] 国际公布 WO2006/040470 法 2006.4.20

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.11

[71] 申请人 阿尔科马法国公司

地址 法国皮托

[72] 发明人 A·里翁德尔 J-P·让达姆

G·赫尔斯特

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

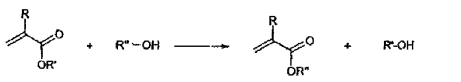
权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

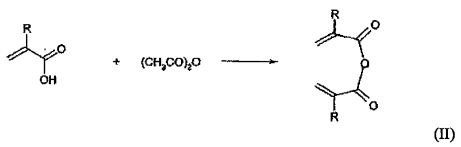
制备（甲基）丙烯酸酯或酸酐的方法

[57] 摘要

本发明涉及根据反应式(I)或(II)的从丙烯酸制备(甲基)丙烯酸酯或酸酐的方法，在反应式(I)中R是H或Me，R′是烷基和R″是烷基或由二烷基氨基取代的乙基，其烷基可与氮原子形成5或6元杂环，该杂环能够带有一个或几个烷基取代基、OH或=O，或R′是H和R″是烷基，醇R″-OH是伯或仲醇；在反应式(II)中R′是H或Me，优选在至少一种催化剂存在下起作用，其中反应在装配有第一反应器R1的具有恒定平衡移动的反应器R2中进行，该反应器R1设计用于包含在反应中的试剂的在先脱水。



(I)



(II)

1.一种通过酯交换，或通过丙烯酸的酯化，根据下图制备(甲基)丙烯酸酯或酸酐的方法：

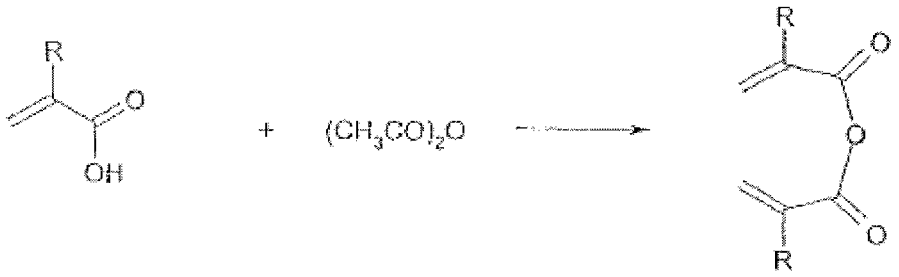


其中 R 表示氢原子或甲基，R'表示含有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基和R"表示含有4-40个碳原子的直链或支链烷基或由二烷基氨基取代的乙基，该二烷基氨基的烷基部分是直链或支链的且包含 1-4 个碳原子或与它们连接到其上的氮原子形成饱和，不饱和或部分不饱和及能够另外带有选自烷基(C1-C4)、羟基或氧代的一个或多个取代基的 5 或 6 元杂环，

或 R'表示氢原子和 R"是包含 4-8 个碳原子的直链或支链烷基，

已知醇 R"-OH 是伯或仲醇；

或根据下图：



其中 R 表示氢原子或甲基，

优选在至少一种催化剂存在下操作，其中反应在装配第一反应器 R1 的连续平衡移动反应器 R2 中进行，反应器 R1 希望用于包含在反应中的试剂的在先脱水。

2.根据权利要求 1 所述的制备(甲基)丙烯酸酯或酸酐的方法，其中当反应是酯交换反应时，催化剂选自钛酸四烷基酯，当反应是酯化反应时，催化剂选自酸，当涉及(甲基)丙烯酸酐的制备时，催化剂的引入

可证明是非必要的，或催化剂选自具有至少一个羧基官能团的阴离子有机化合物的金属盐。

3.一种在包括钛酸四烷基酯的至少一种催化剂存在下，通过丙烯酸乙酯由二甲基氨基乙醇的连接酯交换，制备丙烯酸二甲基氨基乙酯的方法，其中反应在装配第一反应器 R1 的连续平衡移动反应器 R2 中进行，反应器 R1 希望用于包含在反应中的试剂的在先脱水。

4.根据权利要求 1-3 所述的方法，其中反应器 R2 是包括水平挡板-栅板管式交换器的平推流反应器类型的反应器。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的方法，其中反应器 R2 包括位于上部的 2~14 个挡板，形成串联的 3~15 个反应器。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其中反应器 R2 包括位于上部的 8 个挡板，形成 9 个隔室。

7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的方法，其中在反应器 R2 的最后隔室的料位上由重力脱去粗制的反应混合物。

8. 根据权利要求 1-7 任一项所述的方法，其中脱去气态产物或副产物的设备位于每个隔室的上部。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其中用于消除在丙烯酸乙酯和乙醇之间形成的共沸物的系统布置在反应器 R2 的每个隔室的上料位。

10. 根据权利要求 1-9 任一项所述的方法，其中当它是酯交换时，使用的催化剂是钛酸乙酯。

11.一种实施根据权利要求 1 所述的方法的设备，其中该设备包括装配有消除共沸物的塔的反应器(R1)，反应器(R2)：水平挡板-栅板管式反应器，反应器(R2)装配有在每个隔室上部脱去的设备，和向(R1)

引入试剂的泵(P1)，向(R2)引入试剂的泵(P2)和向反应器(R2)引入催化剂的泵(P3)。

12.一种用于实施根据权利要求 1 所述的方法的反应器(R2)，其中该反应器是包括水平挡板-栅板管式交换器的平推流反应器，其中每个隔室可以与单一完全搅拌反应器比较并且其中每个隔室在它的上部包括用于脱去气态产物或副产物的设备。

制备(甲基)丙烯酸酯或酸酐的方法

本发明涉及通过酯交换，或通过(甲基)丙烯酸的酯化，采用连续方式，在连续平衡移动反应器中制备(甲基)丙烯酸酯或酸酐的方法。

在欧洲专利申请 EP 960877 中，描述了在作为酯交换催化剂的钛酸四烷基酯存在下和在至少一种阻聚剂存在下，(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯的连续制备。反应在 90~120℃下进行，然后在减压下将粗制反应产物送到第一蒸馏塔。进行蒸馏使得可以获得包括期望的酯和轻质产物和基本没有催化剂的物流。将此物流在减压下送到第二蒸馏塔，其中收集包括期望的酯，痕量轻质产物和重副产物以及阻聚剂的另一个物流。在第三蒸馏塔中在减压下进行精馏，其中分离期望的酯。

在法国专利申请 FR 2389070 中，描述了在至少一种酯交换催化剂存在下，由二甲基氨基乙醇与丙烯酸乙酯的反应连续制备丙烯酸二甲基氨基乙酯。反应在钛酸四烷基酯存在下和在至少一种阻聚剂存在下进行。反应在优选串联布置的几个管式平推流反应器中进行。在反应期间，从每个活塞反应器连续脱去形成的共沸丙烯酸乙酯-乙醇混合物。反应的停留时间是 2~6 小时。然而由于设备数量的增加，从工业观点来看，由多个管式活塞反应器串联布置组成的装置具有限制性。

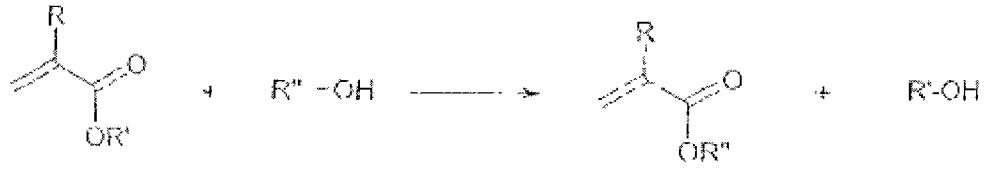
在德国专利申请 DE 10127938 中描述了在催化剂存在下由(甲基)丙烯酸烷基酯的酯化制备(甲基)丙烯酸二烷基氨基乙酯并且其中反应混合物在反应区域中的停留时间是 1.5~3 小时。

在德国专利申请 DE 10127939 中描述了在催化剂存在下通过与醇进行酯交换制备(甲基)丙烯酸酯。醇可以特别地是二烷基氨基乙醇。制备的(甲基)丙烯酸二烷基氨基乙酯具有良好的纯度。

考虑到以上情况，清楚的是作为使用一种或多种催化剂，至少一种阻聚剂的存在，共沸物的形成和/或形成的许多副产物的结果，制备(甲基)丙烯酸酯或酸酐的反应的工业实施并不简单；所有这些物质一方向必须不干扰反应的不同阶段且另一方面必须被分离以移动反应的平衡和分离酯或期望的产物。此外，不可缺少的是保证防止催化剂的失

活。直到现在，在平衡反应的许多情况下，通常是使用多管式反应器。然而，此类型装置不允许反应产物或副产物的中间脱去。在某些情况中，这会导致在所得产物和初始试剂之间的寄生反应。例如在专利 US 5216179 中已经显示在催化介质中丙烯醛与初始甘油反应。连续管式反应器由其中循环反应混合物的管路构成，从反应器的入口到出口将试剂逐渐转化成产物和在反应器的入口和出口之间建立浓度梯度。因此当可发生不所需反应而导致收率下降时，特别有利地能够进行中间脱去反应副产物，或甚至希望的产物。

现在已经发现，以及本发明的目的—由酯交换或由(甲基)丙烯酸的酯化而制备(甲基)丙烯酸酯或酸酐的方法可以根据下图进行：

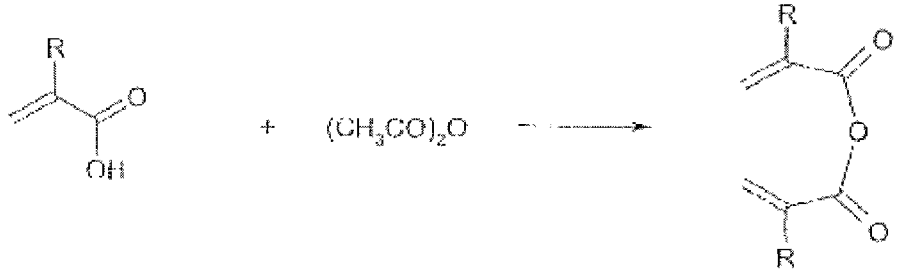


其中 R 表示氢原子或甲基，R'表示含有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基和R"表示含有4-40个碳原子的直链或支链烷基或由二烷基氨基取代的乙基，二烷基氨基的烷基部分是直链或支链的且包含 1-4 个碳原子或与它们连接到其上的氮原子形成饱和，不饱和或部分不饱和及能够另外带有选自烷基(C1-C4)、羟基或氧代的一个或多个取代基的 5 或 6 元杂环，

或 R'表示氢原子和 R"是包含 4-8 个碳原子的直链或支链烷基，

理解醇 R"-OH 是伯或仲醇；

或根据下图：



其中 R 表示氢原子或甲基，

优选在至少一种催化剂存在下操作，其中反应在装配第一反应器

R1 的连续平衡移动反应器 R2 中进行，该反应器 R1 希望用于包含在反应中的试剂的在先脱水。

当制备(甲基)丙烯酸酯的反应是酯交换反应时，催化剂有利地选自钛酸四烷基酯。当制备(甲基)丙烯酸酯的反应是酯化反应时，催化剂有利地选自酸例如硫酸。当涉及制备(甲基)丙烯酸酐时，催化剂的引入可证明是非必要的，然而也可以在含有至少一个羧酸官能团的阴离子有机化合物的金属盐如铬、锆、锌、铜、钠或钙乙酸盐或乙酰丙酮化物的存在下操作。

根据本发明，已经显示可以在包括水平挡板-栅板管式交换器的平推流反应器类型的反应器 R2 中操作，以获得平衡反应如酯化或酯交换反应或转化成(甲基)丙烯酸酐的反应的特别改进结果，其中每个隔室可以与单一完全搅拌的反应器比较且其中每个隔室在它的上部包括脱去气态产物或副产物的设备，使得可以移动平衡。

理解在某些情况下，在其中试剂和反应产物的沸点非常不同的平衡反应的情况下，在反应器 R2 的隔室的上部中气态产物的脱去也可以应用于反应产物的脱去。

根据本发明，在将产物引入的蒸馏塔中处理在每个隔室的顶部脱去的产物。

此外，当使用的催化剂，例如钛酸四烷基酯证明是对试剂中包含的痕量水特别敏感并且在这些条件下失活时，根据本发明已经显示在由管式反应器 R2 构成的装置中进行的反应可以克服此缺点，该反应器 R2 装配有在催化剂的引入阶段之前布置的在先脱水反应器 R1。

理解此装置也包括在本发明的范围内。

根据本发明的优选模式，当它涉及酯交换反应时，使用的催化剂有利地选自钛酸乙酯，任选地形式为准备使用的溶液如在二甲基氨基乙醇(DMAE)中的商业溶液或形式为与其它钛酸酯如钛酸异丙酯的混合物。当采用准备使用的催化剂时，使用的数量为 5×10^{-4} 到 5×10^{-3} 摩尔每摩尔 DMAE，优选 5×10^{-3} 到 2×10^{-2} 摩尔每摩尔 DMAE。

在连续平衡移动反应器中酯化、酯交换的方法或丙烯酸酐制备的实施使得可以获得(甲基)丙烯酸醇和/或乙酸酐试剂的更好转化率和因此精制阶段的蒸馏塔的降低尺寸。此外，根据本发明的方法使得可以

限制反应器中的停留时间，结果是采用与先前已知的方法相比更小的反应体积进行操作。特别地已经显示与完全搅拌的，相同尺寸的反应器相比，停留时间可以除以 2.5。

使用的反应器描述于图 1。

在图 1 中：

R1 表示向其中分别引入(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸，和醇或乙酸酐混合物的反应器。反应器 R1 装配有希望消除在轻质酯和轻质醇之间形成的共沸物或在轻质酯和水之间形成的共沸物(酯交换)，或在重质醇和水(酯化)，或乙酸(合成酸酐的情况)之间形成的共混物的塔。因此使得可以进行试剂的完全脱水。还向此反应器中引入阻聚剂。

R2 表示水平挡板-栅板管式反应器，将反应混合物从反应器 R1 的出口通过调节泵 P2 送入其中。反应器 R2 也通过调节泵 P3 接收催化剂。在反应器 R2 中，在它上部的第个挡板部件可以与采用与如下的串联布置的单个反应器比较。有利地，反应器可包括 2~14 个位于上部的挡板，采用一定的方式能够与串联的 3~15 个反应器比较。通常包括 8 个挡板（因此 9 个隔室）的反应器 R2 是特别有效的。在每个隔室的上料位布置与塔连通的系统，该塔用于处理产物或副产物如在(甲基)丙烯酸酯和轻质醇之间形成的共沸物，水/重质醇共沸物或乙酸。

将反应器 R1 和 R2 加热到 100~160℃的温度。优选加热到接近 140℃的温度。因此在反应器 R2 中，从第一反应器到最后，温度在 80 和 130℃之间变化。

P1，P2 和 P3 表示调节泵。

泵 P1 可以将试剂引入反应器 R1 和调节它们引入的流量。有利地将反应器 R1 填充到其容积的 1/2-3/4，优选其容积的 3/4。

泵 P2 可以保证试剂从 R1 向反应器 R2 中的引入和调节反应器 R1 的料位到其容积的 3/4。

泵 P3 可以向反应器 R2 中引入催化剂。因此催化剂从不与丙烯酸酯和醇试剂接触，其中预先并未消除痕量水。

可以在管式反应器 R2 的最后隔室的料位由重力脱去粗制反应混合物。它可以根据通常的方法精制。

理解包括反应器 R1，装配在每个隔室的上部的脱去设备的 R2，和

泵 P1，P2，P3 的设备也包括在本发明的范围内。理解反应器 R2 也包括在本发明的范围内。

在装置投入生产之后进行反应。在装置投入生产之后确定停留时间。反应器 R2 中的停留时间是 3 小时。在 2 个停留时间之后，装置是操作的。在开始装置的操作之后，有利地可发生停留时间的 2 或 3 次重复。有利地操作在 800~1015mbars 和优选 900~1000mbars 的减压下进行。

根据本发明的方法具有容易工业化的优点。它使得可以限制反应器中的停留时间且结果是采用比先前已知方法中更短的停留时间进行操作。特别地已经显示与完全搅拌的，相同尺寸的反应器相比，停留时间可以除以 2.5。

最后，在连续平衡移动反应器中用于(甲基)丙烯酸酯酯交换的方法的实施可以获得试剂:醇例如二甲基氨基乙醇的更好转化率，和由此的精制阶段中蒸馏塔的降低尺寸。还获得更好的选择性。

阻聚剂可以选自通常使用和不改变本反应的分子的抑制剂。特别地使用吩噻嗪(PTZ)、四甲基-4-羟基-1-哌啶氧基(4-HO-TEMPO)（在酯化或酯交换的情况下）、叔丁基儿茶酚、2-邻二叔丁基对甲酚(BHT)、对苯二酚甲基醚(HQME)、对苯二酚和/或它们的混合物。由泵 P1 将阻聚剂与试剂混合物一起引入反应器 R1。有利地与引入 R1 的反应进料相比使用 100~5000ppm 阻聚剂。

根据本发明的优选模式，可以在至少一种催化剂如钛酸四烷基酯存在下在连续平衡移动反应器 R2 中操作，以进行通过丙烯酸乙酯由二甲基氨基乙醇的连续酯交换制备丙烯酸酯如丙烯酸二甲基氨基乙酯的方法，反应器 R2 装配有希望用于包含在反应中的试剂的在先脱水和用于消除在丙烯酸乙酯和水之间形成的共混物的第一反应器 R1。

根据图 1 中的优选实施方案：

R1 表示向其中引入丙烯酸乙酯(EA)和二甲基氨基乙醇(DMAE)混合物的反应器。反应器 R1 装配有希望消除在丙烯酸乙酯和水之间形成的共沸物，以及在丙烯酸乙酯和乙醇之间形成的共沸物的塔。它也可以进行试剂的完全脱水。还向此反应器中引入阻聚剂。

R2 表示水平挡板-栅板管式反应器，向其中送入反应混合物。每个

隔室在它的上部装配用于消除蒸气相的系统。在反应器 R2 和消除丙烯酸乙酯-乙醇共沸物的塔之间布置连通系统。然后将该共沸物注入蒸馏塔，优选塔的中途。

将反应器 R1 和 R2 加热到 100~160℃的温度。优选加热到接近 140℃的温度。因此在反应器 R2 中，从第一反应器到最后，温度在 80 和 130℃之间变化。

P1，P2 和 P3 表示调节泵。

催化剂选自钛酸四烷基酯，例如在 DMAE 中的溶液中的钛酸四乙酯。

可以根据通常的方法，特别地根据申请 EP 960877 中描述的方法操作，以精制在管式反应器 R2 的最后隔室的料位脱去的粗制反应混合物。

如下实施例显示如何可以实施本发明。

实施例

在如下实施例中，流量对应于在减压：91kPa 下，对于反应器的 9 个隔室的 3 小时的“停留时间”。

通过向 5 升罐连续引入 2010ppm 吩噻嗪(PTZ)和 50ppm 的 4-HO TEMPO（四甲基-4-羟基-1-哌啶氧基）制备和稳定摩尔比 EA/DMAE=1.56 的丙烯酸乙酯(EA)和二甲基氨基乙醇(DMAE)的溶液：

1500g 的 DMAE

2628g 的 EA

8.3g 的 PTZ

0.21g 的 4-HO TEMPO

采用在先前制备和准备使用的二甲基氨基乙醇中的 80wt%钛酸乙酯下的商业溶液的形式制备使用的催化剂。

它在 2.85g/h 的速率下使用。

在操作中设定真空泵，冷冻系统，干燥空气向反应器 R1 中的鼓泡，以及反应器 R1 和 R2 到 140℃的加热。采用 278g/h 的流量由泵 P1 将混合物 EA 和 DMAE(包括 PTZ 和 4-HO TEMPO)引入反应器 R1。当 R1 是 3/4 满料（100ml）时，从 R1 向 R2 进料。由促进剂泵 P2 的存在

保持反应器 R1 的料位恒定（在稳态下 694.5g/h 的流量）。

以 2.85g/h 的流量启动加入催化剂的泵 P3。

当在塔顶部的温度等于 EA/EtOH 共沸物的沸腾温度时，塔处于稳态（T=71℃）和可以采用 5 对 1 的回流进行脱去（馏分 F1）。在将装置投入生产之后(6 小时)，通过在 9 个隔室的每个的上部脱去 EA/EtOH 共混物进行反应 6 小时的持续时间(“停留时间”的 2 次重复)。由气相色谱分析粗制反应混合物以确定 DAMEA（丙烯酸二甲基氨基乙酯）的选择性和收率，以及 DMAE 的转化率。

在此测试期间，回收 606.5g 粗制反应混合物和在包括 EA/EtOH 共沸物的 134.5g 馏分 F1 的总量。

在反应器 R2 中，温度从第 1 隔室中的 85℃变化到最后隔室中的 120℃。

粗制反应混合物

DAMEA：60.34%

EA：28.24%

DMAE：8.9%

EtOH：2.52%

即 76%的 DAMEA 收率和 82%的 DMAE 转化率，或 92.7%的 DAMEA 选择性。

对比例

严格按照以上实施例中描述的条件进行操作，但不引入反应器 R1，采用包含 1000ppm 水的 DMAE。

在测试结束时观察到 15%的收率下降。

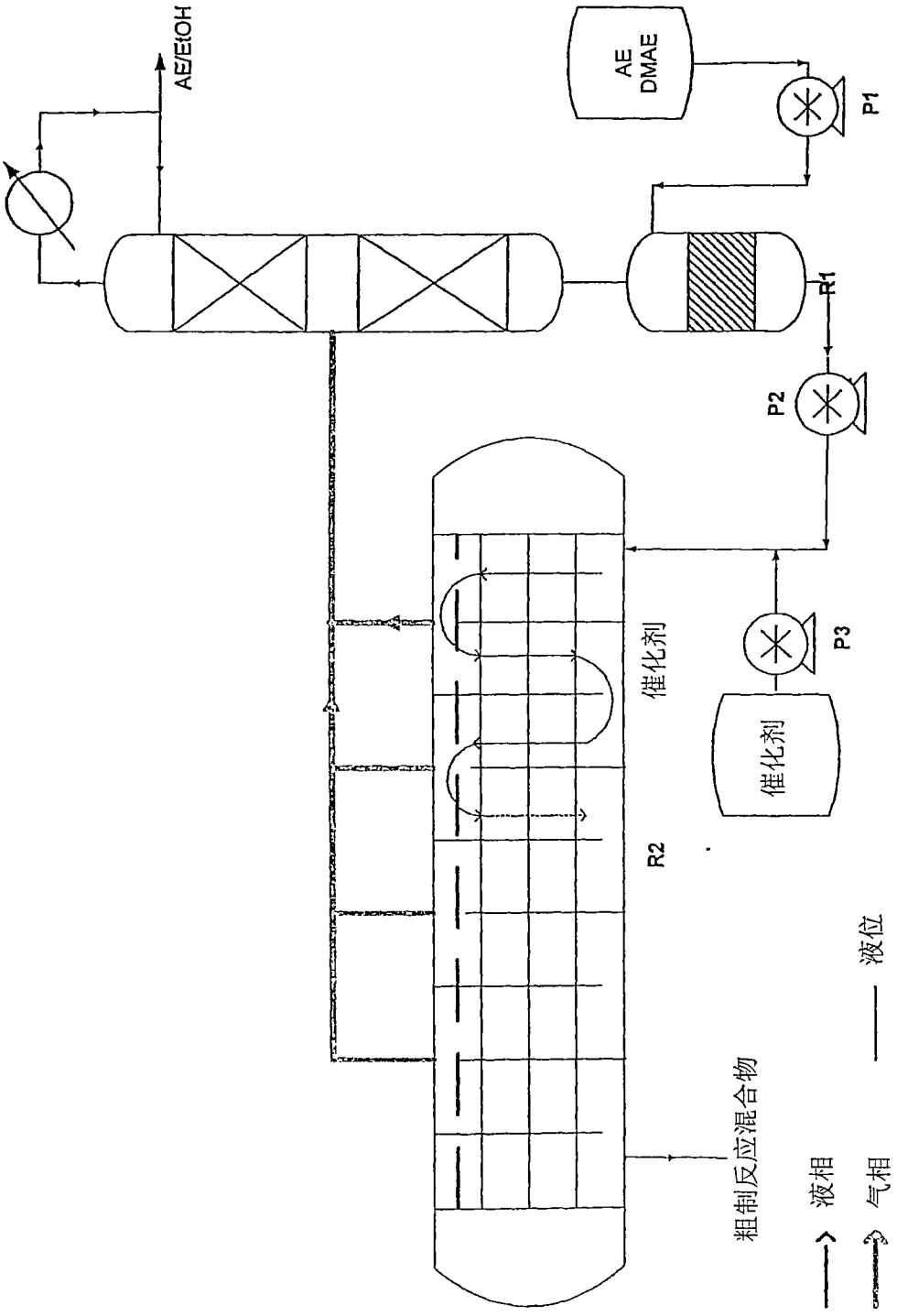


图 1