



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105339341 B

(45)授权公告日 2018.02.13

(21)申请号 201480036464.6

(22)申请日 2014.06.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105339341 A

(43)申请公布日 2016.02.17

(30)优先权数据
2013-134582 2013.06.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.12.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/067043 2014.06.26

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/208686 JA 2014.12.31

(73)专利权人 大阪有机化学工业株式会社
地址 日本大阪

(72)发明人 松本繁章 伊东启祐 松野真佳

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51)Int.Cl.
C07C 67/03(2006.01)
C07C 67/54(2006.01)
C07C 69/54(2006.01)

(56)对比文件
CN 1795168 A,2006.06.28,
JP 08-268938 A,1996.10.15,

审查员 贾晓

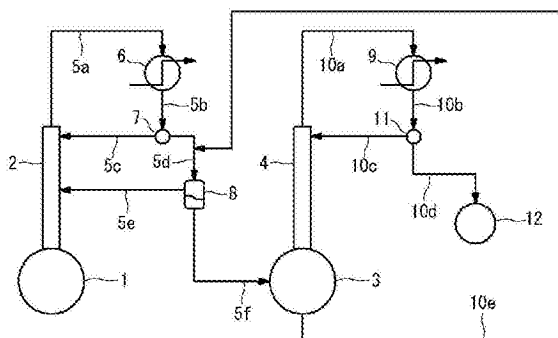
权利要求书1页 说明书24页 附图2页

(54)发明名称

(甲基)丙烯酸酯的制造系统

(57)摘要

一种(甲基)丙烯酸酯的制造系统,其具备具有蒸馏塔(2)的反应装置A(1)和具有蒸馏塔(4)的蒸馏装置B(3),在蒸馏塔(2)的上部配设有冷凝装置(6),冷凝装置(6)和转换装置(7)通过配管(5b)连接,转换装置(7)和蒸馏塔(2)的上部通过配管(5c)连接,转换装置(7)和分液装置(8)通过配管(5d)连接,分液装置(8)的上部和蒸馏塔(2)通过配管(5e)连接,分液装置(8)的下部和蒸馏装置B(3)通过配管(5f)连接,蒸馏塔(4)的上部通过配管(10a)与冷凝装置(9)连接,冷凝装置(9)和转换装置(11)通过配管(10b)连接,转换装置(11)和蒸馏塔(4)的上部通过配管(10c)连接,转换装置(11)和回收部(12)通过配管(10d)连接,蒸馏装置B(3)的下部通过配管(10e)与转换装置(7)和分液装置(8)之间的配管(5d)连接。



1. 一种(甲基)丙烯酸酯的制造装置,其为在通过酯交换反应制造(甲基)丙烯酸酯时使用的(甲基)丙烯酸酯的制造装置,

其具备具有蒸馏塔的反应装置A和具有蒸馏塔的蒸馏装置B,

反应装置A的蒸馏塔的上部通过配管与冷凝装置连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部的配管,冷凝装置和蒸馏塔的上部通过转换装置而连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的剩余部分输送至分液装置的配管,冷凝装置和分液装置通过转换装置而连接,

利用用于将分液装置中分离的冷凝液中的上层液回流至蒸馏塔的配管来连接分液装置的上部和蒸馏塔,利用用于将分液装置中分离的冷凝液中的下层液输送至蒸馏装置B的配管来连接分液装置的下部和蒸馏装置B,

蒸馏装置B的蒸馏塔的上部通过配管与冷凝装置连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部的配管,冷凝装置和蒸馏塔的上部通过转换装置而连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的剩余部分输送至用于回收的回收部的配管,冷凝装置和回收部通过转换装置而连接,

利用用于将蒸馏装置B内存在的残渣回流至反应装置A的蒸馏塔的配管,蒸馏装置B的下部、和反应装置A的转换装置与分液装置之间的配管被配管所连接。

2. 一种(甲基)丙烯酸酯的制造装置,其为在通过酯交换反应制造(甲基)丙烯酸酯时使用的(甲基)丙烯酸酯的制造装置,

其具备具有蒸馏塔的反应装置A、具有蒸馏塔的蒸馏装置B和具有蒸馏塔的蒸馏装置C,

反应装置A的蒸馏塔的上部通过配管与冷凝装置连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部的配管,冷凝装置和蒸馏塔的上部通过转换装置而连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的剩余部分输送至分液装置的配管,冷凝装置和分液装置通过转换装置而连接,

利用用于将分液装置中分离的冷凝液中的上层液回流至蒸馏塔的配管来连接分液装置的上部和蒸馏塔,利用用于将分液装置中分离的冷凝液中的下层液输送至蒸馏装置B的配管来连接分液装置的下部和蒸馏装置B,

蒸馏装置B的蒸馏塔的上部通过配管与冷凝装置连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部的配管,冷凝装置和蒸馏塔的上部通过转换装置而连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的剩余部分输送至用于回收的回收部的配管,冷凝装置和回收部通过转换装置而连接,

利用用于将蒸馏装置B内存在的残渣输送至蒸馏装置C的蒸馏塔的配管来连接蒸馏装置B的下部和蒸馏装置C,

蒸馏装置C的蒸馏塔的上部通过配管与冷凝装置连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部的配管,冷凝装置和蒸馏塔的上部通过转换装置而连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的剩余部分输送至用于回收的回收部的配管,冷凝装置和回收部通过转换装置而连接,

利用用于将蒸馏装置C内存在的残渣输送至反应装置A的蒸馏塔的配管,蒸馏装置C的下部、和反应装置A的转换装置与分液装置之间的配管被配管所连接。

(甲基)丙烯酸酯的制造系统

技术领域

[0001] 本发明涉及(甲基)丙烯酸酯的制造系统。更详细地说,本发明涉及能够通过酯交换法高效地制造(甲基)丙烯酸酯的(甲基)丙烯酸酯的制造系统。虽然因其种类而异,但(甲基)丙烯酸酯例如是作为(甲基)丙烯酸系树脂、表面活性剂、接合剂、涂料等的原料有用的化合物。

[0002] 需要说明的是,本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”和/或“甲基丙烯酸酯”。

背景技术

[0003] 作为利用具有蒸馏塔的反应装置由(甲基)丙烯酸甲酯和甲醇的混合物高效地分离甲醇的方法,有文献提出了下述方法:使用与甲醇形成共沸混合物的共沸溶剂,使由蒸馏塔的上部馏出的蒸气的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔,使剩余的冷凝液分离成2层,将所分离的上层供给至蒸馏塔的中段,将下层取出至蒸馏塔外,从反应装置的底部回收(甲基)丙烯酸甲酯(例如参见专利文献1)。

[0004] 但是,根据上述方法,虽然能够从反应装置的底部回收(甲基)丙烯酸甲酯,但在回收该(甲基)丙烯酸甲酯后,无法回收残存于反应装置的内部的(甲基)丙烯酸甲酯。

[0005] 另外,作为通过原料(甲基)丙烯酸烷基酯与醇的酯交换反应而制造目标化合物(甲基)丙烯酸酯的方法,有文献提出了下述(甲基)丙烯酸酯的制造方法:在与副产物烷基醇形成共沸组成的共沸溶剂的存在下进行酯交换反应时,使副产物烷基醇与共沸溶剂一起从蒸馏塔的上部的馏出口除去,使从馏出口馏出的蒸气的温度达到与副产物烷基醇共沸的共沸溶剂的共沸温度以上且比该共沸温度高2°C的温度以下,使蒸馏塔的塔底温度达到比共沸溶剂的沸点低10°C的温度以上且共沸溶剂的沸点以下(例如参见专利文献2)。

[0006] 根据上述(甲基)丙烯酸酯的制造方法,能够抑制作为副反应的迈克尔加成反应,能够以良好的生产率制造(甲基)丙烯酸酯。但是,在制造出目标化合物(甲基)丙烯酸酯后,在反应体系内会残存原料(甲基)丙烯酸烷基酯,对于能够高效地回收该残存的原料(甲基)丙烯酸烷基酯的系统并未进行研究。

[0007] 因此,期待开发出一种基于酯交换法的(甲基)丙烯酸酯的制造系统,其在通过酯交换法制造(甲基)丙烯酸酯后,能够将反应体系内残存的原料(甲基)丙烯酸酯、溶剂、副产物醇等高效地回收并再利用,同时能够高效地制造作为目标的(甲基)丙烯酸酯。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开平8-268938号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2004-189650号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 本发明是鉴于上述现有技术而进行的,其课题在于提供一种基于酯交换法的(甲基)丙烯酸酯的制造系统,其中,在通过酯交换法制造(甲基)丙烯酸酯后,能够将反应体系内残存的原料(甲基)丙烯酸酯、溶剂、副产物醇等高效地回收并再利用,同时能够高效地制造作为目标的(甲基)丙烯酸酯。

[0014] 用于解决课题的方案

[0015] 本发明涉及:

[0016] (1)一种(甲基)丙烯酸酯的制造系统(制造装置),其为在通过酯交换反应制造(甲基)丙烯酸酯时使用的(甲基)丙烯酸酯的制造系统,

[0017] 其具备具有蒸馏塔的反应装置A和具有蒸馏塔的蒸馏装置B,

[0018] 反应装置A的蒸馏塔的上部通过配管与冷凝装置连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部的配管,冷凝装置和蒸馏塔的上部通过转换装置而连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的剩余部分输送至分液装置的配管,冷凝装置和分液装置通过转换装置而连接,

[0019] 利用用于将分液装置中分离的冷凝液中的上层液回流至蒸馏塔的配管来连接分液装置的上部和蒸馏塔,利用用于将分液装置中分离的冷凝液中的下层液输送至蒸馏装置B的配管来连接分液装置的下部和蒸馏装置B,

[0020] 蒸馏装置B的蒸馏塔的上部通过配管与冷凝装置连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部的配管,冷凝装置和蒸馏塔的上部通过转换装置而连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的剩余部分输送至用于回收的回收部的配管,冷凝装置和回收部通过转换装置而连接,

[0021] 利用用于将蒸馏装置B内存在的残渣回流至反应装置A的蒸馏塔的配管,蒸馏装置B的下部、和反应装置A的转换装置与冷凝装置之间的配管被配管所连接。

[0022] (2)一种(甲基)丙烯酸酯的制造系统(制造装置),其为在通过酯交换反应制造(甲基)丙烯酸酯时使用的(甲基)丙烯酸酯的制造系统,

[0023] 其具备具有蒸馏塔的反应装置A、具有蒸馏塔的蒸馏装置B和具有蒸馏塔的蒸馏装置C,

[0024] 反应装置A的蒸馏塔的上部通过配管与冷凝装置连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部的配管,冷凝装置和蒸馏塔的上部通过转换装置而连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的剩余部分输送至分液装置的配管,冷凝装置和分液装置通过转换装置而连接,

[0025] 利用用于将分液装置中分离的冷凝液中的上层液回流至蒸馏塔的配管来连接分液装置的上部和蒸馏塔,利用用于将分液装置中分离的冷凝液中的下层液输送至蒸馏装置B的配管来连接分液装置的下部和蒸馏装置B,

[0026] 蒸馏装置B的蒸馏塔的上部通过配管与冷凝装置连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部的配管,冷凝装置和蒸馏塔的上部通过转换装置而连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的剩余部分输送至用于回收的回收部的配管,冷凝装置和回收部通过转换装置而连接,

[0027] 利用用于将蒸馏装置B内存在的残渣输送至蒸馏装置C的蒸馏塔的配管,蒸馏装置B的下部和蒸馏装置C被连接,

[0028] 蒸馏装置C的蒸馏塔的上部通过配管与冷凝装置连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部的配管,冷凝装置和蒸馏塔的上部通过转换装置而连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的剩余部分输送至用于回收的回收部的配管,冷凝装置和回收部通过转换装置而连接,

[0029] 利用用于将蒸馏装置C内存在的残渣输送至反应装置A的蒸馏塔的配管,蒸馏装置C的下部、和反应装置A的转换装置与冷凝装置之间的配管被配管所连接。

[0030] 发明的效果

[0031] 通过本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统可发挥下述优异的效果:在通过酯交换法制造(甲基)丙烯酸酯后,能够将反应体系内残存的原料(甲基)丙烯酸酯、溶剂、副产物醇等高效地回收并再利用,同时能够高效地制造作为目标的(甲基)丙烯酸酯。

附图说明

[0032] 图1是示出本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统的一个实施方式的示意性说明图。

[0033] 图2是示出本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统的另一个实施方式的示意性说明图。

具体实施方式

[0034] 通常,(甲基)丙烯酸甲酯等(甲基)丙烯酸酯是对温度敏感的化合物,容易聚合,因而为了抑制该(甲基)丙烯酸酯的聚合,考虑了在低温下通过减压蒸馏回收反应装置内残存的原料(甲基)丙烯酸酯的系统。

[0035] 但是,在低温下通过减压蒸馏回收(甲基)丙烯酸酯时,(甲基)丙烯酸酯的沸点低、在(甲基)丙烯酸酯的蒸气压高的情况下,难以利用冷凝装置捕获(甲基)丙烯酸酯的蒸气,该蒸气会飞散至大气中,因而不仅无法高效地回收(甲基)丙烯酸酯,而且还有可能因(甲基)丙烯酸酯而产生恶臭。于是,为了不使(甲基)丙烯酸酯的蒸气扩散至大气中,考虑了在冷凝装置中配设排气处理装置。但是,在使用排气处理装置的情况下,会发生该排气处理装置中产生的废液的处理、使用排气处理装置所产生的设备费、维持费等经费增加等附带的问题。

[0036] 因此,本发明人进行了反复深入的研究,结果发现:在使用利用具有蒸馏塔的反应装置A和具有蒸馏塔的蒸馏装置B功能性地构建了系统的(甲基)丙烯酸酯的制造系统;或利用具有蒸馏塔的反应装置A、具有蒸馏塔的蒸馏装置B和具有蒸馏塔的蒸馏装置C功能性地构建了系统的(甲基)丙烯酸酯的制造系统的情况下,即便不采用如上所述的减压操作,也能够常在常压下高效地由反应装置A回收残存于反应装置A内作为原料使用的(甲基)丙烯酸酯,能够高效地回收溶剂、副产物醇等并再利用,同时能够高效地制造作为目标的(甲基)丙烯酸酯。进而还发现:在使原料(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇进行新的酯交换反应时,所回收的原料(甲基)丙烯酸酯可以适合用作原料(甲基)丙烯酸酯。

[0037] 这样,根据本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统,不需要采用减压操作,即便在常压下也能够高效地回收反应装置A内残存的原料(甲基)丙烯酸酯,能够高效地回收溶剂、副

产物醇等并再利用,同时能够高效地制造作为目标的(甲基)丙烯酸酯,进而能够将所回收的(甲基)丙烯酸酯再利用。

[0038] 因此,本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统是工业生产率优异的(甲基)丙烯酸酯的制造系统。

[0039] 如上所述,本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统是在通过酯交换反应制造(甲基)丙烯酸酯时使用的(甲基)丙烯酸酯的制造系统。

[0040] 本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统具备具有蒸馏塔的反应装置A和具有蒸馏塔的蒸馏装置B,反应装置A的蒸馏塔的上部通过配管与冷凝装置连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部的配管,冷凝装置和蒸馏塔的上部通过转换装置而连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的剩余部分输送至分液装置的配管,冷凝装置和分液装置通过转换装置而连接,利用用于将分液装置中分离的冷凝液中的上层液回流至蒸馏塔的配管来连接分液装置的上部和蒸馏塔,利用用于将分液装置中分离的冷凝液中的下层液输送至蒸馏装置B的配管来连接分液装置的下部和蒸馏装置B,蒸馏装置B的蒸馏塔的上部通过配管与冷凝装置连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部的配管,冷凝装置和蒸馏塔的上部通过转换装置而连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的剩余部分输送至用于回收的回收部的配管,冷凝装置和回收部通过转换装置而连接,利用用于将蒸馏装置B内存在的残渣回流至反应装置A的蒸馏塔的配管,蒸馏装置B的下部、和反应装置A的转换装置与冷凝装置之间的配管被配管所连接。

[0041] 另外,本发明的其他的实施方式的(甲基)丙烯酸酯的制造系统具备具有蒸馏塔的反应装置A、具有蒸馏塔的蒸馏装置B和具有蒸馏塔的蒸馏装置C,反应装置A的蒸馏塔的上部通过配管与冷凝装置连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部的配管,冷凝装置和蒸馏塔的上部通过转换装置而连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的剩余部分输送至分液装置的配管,冷凝装置和分液装置通过转换装置而连接,利用用于将分液装置中分离的冷凝液中的上层液回流至蒸馏塔的配管来连接分液装置的上部和蒸馏塔,利用用于将分液装置中分离的冷凝液中的下层液输送至蒸馏装置B的配管来连接分液装置的下部和蒸馏装置B,蒸馏装置B的蒸馏塔的上部通过配管与冷凝装置连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部的配管,冷凝装置和蒸馏塔的上部通过转换装置而连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的剩余部分输送至用于回收的回收部的配管,冷凝装置和回收部通过转换装置而连接,利用用于将蒸馏装置B内存在的残渣输送至蒸馏装置C的蒸馏塔的配管,蒸馏装置B的下部和蒸馏装置C被连接,蒸馏装置C的蒸馏塔的上部通过配管与冷凝装置连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部的配管,冷凝装置和蒸馏塔的上部通过转换装置而连接,利用用于将冷凝装置中得到的冷凝液的剩余部分输送至用于回收的回收部的配管,冷凝装置和回收部通过转换装置而连接,利用用于将蒸馏装置C内存在的残渣输送至反应装置A的蒸馏塔的配管,蒸馏装置C的下部、和反应装置A的转换装置与冷凝装置之间的配管被配管所连接。

[0042] 本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统中,作为被用作原料的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸甲酯等烷基的碳原子数为1~8的(甲基)丙烯酸烷基酯等,但本发明并不仅限于上述例示。

[0043] 用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇的酯交换反应可以通过流通式和间歇式中的任一种方式来进行。

[0044] 本发明中,首先,使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇进行酯交换反应。

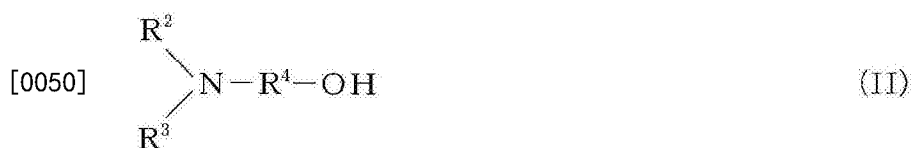
[0045] 使用作原料的(甲基)丙烯酸酯与醇进行酯交换反应时使用的醇可根据目标化合物(甲基)丙烯酸酯而适宜选择。更具体地说,作为上述醇,使用可形成目标化合物(甲基)丙烯酸酯所具有的酯基的醇。作为其一例,例如在目标化合物(甲基)丙烯酸酯为(甲基)丙烯酸正丙酯的情况下,使用正丙醇作为形成该丙基的醇。

[0046] 作为与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇,例如可以举出乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、正己醇、异己醇、环己醇、3,3,5-三甲基环己醇、4-叔丁基环己醇、正庚醇、正辛醇、异辛醇、2-乙基己醇、3,4-二甲基己醇、3,4-二甲基庚醇、月桂醇、壬醇、异壬醇、硬脂醇、2-庚基十一烷-1-醇等式(I):



[0048] (式中, R^1 表示可以具有碳原子数为2~30的环结构的烷基)

[0049] 所表示的脂肪族或脂环式醇;苯酚、苯甲醇、1-苯基乙醇、2-苯基乙醇、苯氧基乙醇等芳香族醇;二甲基氨基乙醇、二乙基氨基乙醇、二丙基氨基乙醇、二丁基氨基乙醇、二戊基氨基乙醇、二己基氨基乙醇、二辛基氨基乙醇、甲基乙基氨基乙醇、甲基丙基氨基乙醇、甲基丁基氨基乙醇、甲基己基氨基乙醇、乙基丙基氨基乙醇、乙基丁基氨基乙醇、乙基戊基氨基乙醇、乙基辛基氨基乙醇、丙基丁基氨基乙醇、二甲基氨基丙醇、二乙基氨基丙醇、二丙基氨基丙醇、二丁基氨基丙醇、丁基戊基氨基丙醇等式(II):



[0051] (式中, R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子或碳原子数为1~8的烷基, R^4 表示碳原子数为1~4的亚烷基)

[0052] 所表示的氨基醇;2-甲氧基乙醇、乙氧基乙醇、丁氧基乙醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚(乙基卡必醇)、三乙二醇单甲醚、四氢糠醇、2-乙基-2-甲基-1,3-二氧戊环-4-甲醇、环己烷螺环-2-1,3-二氧戊环-4-甲醇、3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲醇、3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲醇等烷氧基醇;烯丙醇、甲代烯丙醇、四氢糠醇等一元醇;乙二醇、2,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷、环己二醇等二元醇;甘油等具有3个以上羟基的多元醇等,但本发明并不仅限于上述例示。这些醇可以分别单独使用,也可以合用两种以上。

[0053] 从提高用作原料的(甲基)丙烯酸酯与该醇的酯交换反应的反应速度的方面考虑,相对于与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇的羟基1当量,用作原料的(甲基)丙烯酸酯的量优选为0.3当量以上、更优选为0.5当量以上、进一步优选为0.8当量以上,从降低用作未反应的原料的(甲基)丙烯酸酯的量的方面考虑,优选为5当量以下、更优选为4当量以下、进一步优选为3当量以下。

[0054] 作为用作合适的原料的(甲基)丙烯酸酯,可以举出(甲基)丙烯酸甲酯。

[0055] 在使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇进行

酯交换反应时,可以使用酯交换催化剂。

[0056] 作为酯交换催化剂,例如可以举出氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化锶等氢氧化物;碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铯、碳酸氢镁、碳酸氢钙、碳酸氢钡、碳酸氢锶等碳酸氢化合物;碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡、碳酸锶等碳酸盐;乙酸钠、乙酸钾、乙酸铯、乙酸镁、乙酸钙、乙酸钡、乙酸锶等乙酸盐;硼氢化锂、硼氢化钠、硼氢化钾、硼氢化铯等硼氢化物;硬脂酸锂、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸铯、硬脂酸镁、硬脂酸钙、硬脂酸钡、硬脂酸锶等硬脂酸盐;苯基化硼锂、苯基化硼钠、苯基化硼钾、苯基化硼铯等苯基化硼化合物;苯甲酸锂、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸铯等苯甲酸盐;磷酸氢二锂、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二铯等磷酸氢化合物;苯基磷酸二锂、苯基磷酸二钠、苯基磷酸二钾、苯基磷酸二铯等苯基磷酸化合物;烷氧基钠、烷氧基钛等金属烷氧化物;四甲氧基钛、四乙氧基钛、四丙氧基钛、四丁氧基钛等四烷氧基钛;二丁基氧化锡、二辛基氧化锡、二月桂基氧化锡等烷基的碳原子数为4~18的二烷基氧化锡等二烷基氧化锡;醇钛、醇铝、醇镁等金属醇盐等,但本发明不仅限于所述例示。这些酯交换催化剂可以分别单独使用,也可以合用两种以上。在这些酯交换催化剂中,从促进酯交换反应的方面考虑,优选四烷氧基钛和烷基的碳原子数为4~12的二烷基氧化锡,更优选四烷氧基钛和烷基的碳原子数为4~8的二烷基氧化锡,进一步优选四甲氧基钛、二丁基氧化锡和二辛基氧化锡。

[0057] 酯交换催化剂的量根据该酯交换催化剂的种类而不同,不能一概地决定,因而优选根据该酯交换催化剂的种类适宜决定。通常,从高效地进行用作原料的(甲基)丙烯酸酯与醇的酯交换反应的方面考虑,相对于用作原料的(甲基)丙烯酸酯1摩尔,酯交换催化剂的量优选为0.00001摩尔以上、更优选为0.0001摩尔以上,从提高经济性的方面考虑,优选为0.10摩尔以下、更优选为0.05摩尔以下。

[0058] 另外,在使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和醇进行酯交换反应时,可以使用阻聚剂。作为阻聚剂,例如可以举出4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基、4-乙酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基、4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基、4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基、2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基等N-氧自由基系化合物;对甲氧基苯酚、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-N,N-二甲氨基-对甲酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、4-叔丁基邻苯二酚、4,4'-硫代-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)等酚系化合物;对羟基苯甲醚、氢醌、2,5-二叔丁基氢醌、2,6-二叔丁基氢醌、苯醌等醌系化合物;氯化亚铜、二甲基二硫代氨基甲酸铜等二烷基二硫代氨基甲酸铜;吩噻嗪、N,N'-二苯基-对苯二胺、苯基-β-萘胺、N,N'-二β-萘基-对苯二胺、N-苯基-N'-异丙基-对苯二胺等氨基化合物;1,4-二羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶等羟基胺系化合物等,但本发明并不仅限于上述例示。这些阻聚剂可以分别单独使用,也可以合用两种以上。

[0059] 从抑制用作原料的(甲基)丙烯酸酯和目标化合物(甲基)丙烯酸酯的聚合的方面考虑,相对于用作原料的(甲基)丙烯酸酯100质量份,阻聚剂的量优选为0.00001质量份以上、更优选为0.00005质量份以上、进一步优选为0.0001质量份以上,从提高目标化合物(甲基)丙烯酸酯的纯度的方面考虑,优选为0.1质量份以下、更优选为0.05质量份以下、进一步

优选为0.01质量份以下。

[0060] 在反应装置A内使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇进行酯交换反应时,作为溶剂,优选使用下述共沸溶剂:其在通过用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇的酯交换反应产生的副产物醇(下文中称为副产物醇)的沸点以下的温度下,与副产物醇共沸,在用作原料的(甲基)丙烯酸酯的沸点以下的温度下,与用作该原料的(甲基)丙烯酸酯共沸。

[0061] 这样,作为溶剂,在使用在副产物醇的沸点以下的温度下与副产物醇共沸、在用作原料的(甲基)丙烯酸酯的沸点以下的温度下与该用作原料的(甲基)丙烯酸酯共沸的共沸溶剂的情况下,在使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇进行酯交换反应后,能够从反应装置A内高效地回收存在于反应装置A内的用作原料的(甲基)丙烯酸酯。

[0062] 作为在副产物醇的沸点以下的温度下与副产物醇共沸、在用作原料的(甲基)丙烯酸酯的沸点以下的温度下与该用作原料的(甲基)丙烯酸酯共沸的共沸溶剂,例如,在用作原料的(甲基)丙烯酸酯为(甲基)丙烯酸甲酯的情况下,由于副产物醇为(甲基)丙烯酸甲酯,因而可以举出环己烷、正己烷等,但本发明并不仅限于上述例示。这些共沸溶剂分别可以单独使用,也可以合用。在这些共沸溶剂中,从在缩短酯交换反应的反应时间的同时可高效地回收用作原料的(甲基)丙烯酸酯的方面考虑,优选环己烷。

[0063] 对溶剂的量没有特别限定,通常,相对于用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇的总量100质量份,为5质量份~200质量份左右即可。

[0064] 需要说明的是,在不阻碍本发明的目的的范围内,也可以使用其它溶剂。作为其它溶剂,例如可以举出正戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、正辛烷、2,3-二甲基丁烷、2,5-二甲基己烷、2,2,4-三甲基戊烷等环己烷以外的碳原子数为5~8的脂肪族烃化合物等,但本发明并不仅限于上述例示。

[0065] 接着,基于附图对本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统进行详细说明,但本发明并不限定于该附图所示的实施方式。

[0066] 图1是示出本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统的一个实施方式的示意性说明图。

[0067] 图1所示的(甲基)丙烯酸酯的制造系统具备具有蒸馏塔2的反应装置A1、和具有蒸馏塔4的蒸馏装置B3。

[0068] 本发明中,在使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇进行酯交换反应时,使用具有蒸馏塔2的反应装置A1。

[0069] 作为具有蒸馏塔2的反应装置A1,例如可以举出具有精馏塔、流化床、固定床、反应蒸馏塔等蒸馏塔的反应装置等,但本发明并不仅限于上述例示。对蒸馏塔2的结构和型号也没有特别限定。在蒸馏塔2中,优选气液接触效率高的蒸馏塔。作为适当的蒸馏塔2,例如可以举出填充塔型蒸馏塔、塔板型蒸馏塔等。作为塔板型蒸馏塔,例如可以举出填充塔型蒸馏机、Oldershaw型蒸馏塔、升降塔板型蒸馏塔等,但本发明并不仅限于上述例示。从使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇的酯交换反应高效、稳定地进行的方面考虑,蒸馏塔2的理论塔板数优选为7段以上、更优选为10段以上、进一步优选为15段以上,从提高经济性的方面考虑,优选为100段以下、更优选为70段以下、进一步优选为

50段以下。

[0070] 在反应装置A1的蒸馏塔2的上部、优选为塔顶,通过配管5a配设有冷凝装置6。另外,为了使冷凝装置6中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔2的上部、优选为塔顶,冷凝装置6和转换装置7通过配管5b而连接,转换装置7和蒸馏塔2的上部、优选为塔顶通过配管5c而连接。作为冷凝装置6,例如可以举出电容器等,但本发明并不仅限于上述例示。转换装置7是为了将冷凝装置6中得到的冷凝液输送至蒸馏塔2的上部、优选为塔顶或分液装置8而设置的。作为转换装置7,例如可以举出转换阀、回流分配器、电磁阀等,但本发明并不仅限于上述例示。

[0071] 为了将冷凝装置6中得到的冷凝液的剩余部分输送至分液装置8,冷凝装置6和转换装置7通过配管5b而连接,转换装置7和分液装置8通过配管5d而连接。因此,冷凝装置6中得到的冷凝液的一部分通过转换装置7而被输送至蒸馏塔2的上部、优选为塔顶,通过转换装置7,该冷凝液的剩余部分被输送至分液装置8。作为使冷凝液分离成上层和下层这2层时使用的分液装置8,例如可以举出滗洗器、分液漏斗、油-水分液装置等,但本发明并不仅限于上述例示。

[0072] 为了使分液装置8中所分液的冷凝液中的上层液回流至蒸馏塔2,分液装置8的上部和蒸馏塔2通过配管5e而连接。对蒸馏塔2中连接配管5e的位置没有特别限定,从使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇高效地进行酯交换反应的方面考虑,优选供给至蒸馏塔2的中段部分。需要说明的是,蒸馏塔2的中段部分是指多级蒸馏塔的中央附加的塔板。蒸馏塔2例如是理论塔板数为15段的蒸馏塔的情况下,6~9段相当于蒸馏塔2的中段部分。

[0073] 为了将分液装置8中所分液的冷凝液中的下层液输送至蒸馏装置B3,分液装置8的下部和蒸馏装置B3通过配管5f而连接。

[0074] 具有蒸馏塔4的蒸馏装置B3可以为间歇式和流通式中的任一种。作为蒸馏装置B3的蒸馏塔4,例如可以举出填充塔、塔板型蒸馏塔等,但本发明并不仅限于上述例示。作为填充塔中使用的填充物,例如可以举出亥里-派克填料、麦克马洪填料、阶梯环等,但本发明并不仅限于上述例示。作为塔板型蒸馏塔,例如可以举出填充塔型蒸馏机、Oldershaw型蒸馏塔、升降塔板型蒸馏塔等,但本发明并不仅限于上述例示。

[0075] 蒸馏装置B3的蒸馏塔4的上部、优选为塔顶通过配管10a而与冷凝装置9连接。为了使冷凝装置9中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔4的上部、优选为塔顶,冷凝装置9和转换装置11通过配管10b而连接,转换装置11和蒸馏塔4的上部、优选为塔顶通过配管10c而连接。

[0076] 为了回收冷凝装置9中得到的冷凝液的剩余部分,冷凝装置9和转换装置11通过配管10b而连接,转换装置11和回收部12通过配管10d而连接。因此,冷凝装置9中得到的冷凝液的一部分通过转换装置11被输送至蒸馏塔4的上部、优选为塔顶,通过转换装置11,该冷凝液的剩余部分被输送至回收部12。作为转换装置11,例如可以举出转换阀、回流分配器、电磁阀等,但本发明并不仅限于上述例示。另外,回收部12可以为所谓的受液槽。

[0077] 为了使蒸馏装置B3内存在的残渣回流至反应装置A1的蒸馏塔2,在蒸馏装置B3的下部连接有配管10e,该配管10e的另一端例如通过三通阀(未图示)等连接至反应装置A1的转换装置7与分液装置8之间的配管5d。

[0078] 从使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇高效地进行酯交换反应的方面考虑,优选通过使溶剂和副产物醇共沸,从而从安装于反应装置A1的蒸馏塔2的上部、优选为塔顶除去副产物醇的蒸气。从使溶剂和副产物醇从反应装置A1中高效地除去的方面考虑,蒸馏塔2的塔顶温度优选从副产物醇与溶剂的共沸温度调节成比该共沸温度高5℃的温度、优选为高2℃的温度以下的温度范围。

[0079] 使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇进行酯交换反应时,从蒸馏塔2的上部取出蒸气,使该蒸气在冷凝装置6中发生冷凝,从而能够以冷凝液的形式回收副产物醇。通过操作转换装置7以使配管5b和配管5c连通,在冷凝装置6中得到的冷凝液的一部分被回流至蒸馏塔2。通过操作转换装置7以使配管5b和配管5d连通,剩余的该冷凝液通过分液装置8被除去到反应装置A1的体系外。通过操作转换装置7使冷凝装置6中得到的冷凝液回流至蒸馏塔2,或除去到反应装置A1的体系外,即便不控制反应装置A1的加热温度,也能够容易地将蒸馏塔2的上部的温度调整成副产物醇与溶剂的共沸温度。

[0080] 通过操作转换装置7以使配管5b和配管5d连通从而被除去到反应装置A1的体系外的冷凝液被输送至分离装置8。通过在输送至分离装置8中的冷凝液中添加水,能够将该分离液高效地分离成上层和下层这2层。对相对于100容量份冷凝液的水的量没有特别限定,通常,从使上层和下层高效分离的方面考虑,优选为10容量份以上、更优选为20容量份以上,从降低所生成的下层的量的方面考虑,优选为300容量份以下、更优选为200容量份以下。

[0081] 需要说明的是,从将该冷凝液高效地分离成上层和下层这2层的方面考虑,在冷凝液中添加水时的冷凝液的温度优选为0℃~50℃、更优选为0℃~40℃、进一步优选为0℃~30℃。

[0082] 在所分离的2层中,上层中主要含有溶剂。该上层中含有的溶剂能够作为使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇进行酯交换反应时的溶剂有效利用。

[0083] 因此,本发明中,从有效利用上述上层中含有的溶剂的方面考虑,优选使上述上层回流至蒸馏塔2。在将上述上层供给至蒸馏塔2时,从使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和醇的酯交换反应高效地进行的方面考虑,上述上层优选供给至蒸馏塔2的中段部分。需要说明的是,如上所述,蒸馏塔2的中段部分是指多级蒸馏塔的中央附加的塔板。蒸馏塔2例如是理论塔板数为15段的蒸馏塔的情况下,6~9段相当于蒸馏塔的中段部分。

[0084] 另外,通过使冷凝液的一部分通过配管5d、转换装置7和配管5c回流至蒸馏塔2的上部、优选为塔顶,从而能够提高蒸馏塔2的分馏能力。对回流至蒸馏塔2的上部的冷凝液的量没有特别限定,从提高蒸馏塔2的分馏能力的方面和提高反应速度的方面考虑,优选为冷凝液的总量的20质量%~95质量%左右,更优选为50质量%~90质量%左右。

[0085] 使从蒸馏塔2的上部取出的蒸气的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔2的上部后,优选如上所述向残留的冷凝液中添加水,分离成上层和下层这2层。在所分离的2层中的上层中主要含有溶剂,因而能够与上述同样地将该上层作为使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇进行酯交换反应时的溶剂有效利用。此时,从使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和醇的酯交换反应高效地进行的方面考虑,上述上层优选与上述同样

地供给至蒸馏塔2的中段部分。

[0086] 另一方面,在上述下层中主要含有副产物醇和水,但除了这些成分以外,还分别以1质量%~10质量%左右的含量含有溶剂和用作原料的(甲基)丙烯酸酯。

[0087] 在蒸馏上述下层时,该下层中含有的溶剂和用作原料的(甲基)丙烯酸酯与副产物醇共沸,因而能够作为共沸物从该下层中除去。

[0088] 通过将除去至反应装置A1的体系外的冷凝液输送至分离装置8,并向冷凝液中添加水,从而分离成上层和下层这2层,将所分离的2层中的下层通过配管5f输送至蒸馏装置B3,该配管5f将分离装置8的下部和具有蒸馏塔4的蒸馏装置B3连接。输送至蒸馏装置B3内的下层在蒸馏装置B3内被蒸馏。在蒸馏该下层时,通过将蒸馏塔4的塔顶的温度调整为规定温度,例如在用作原料的(甲基)丙烯酸酯为(甲基)丙烯酸甲酯的情况下调整为64℃以下,首先产生含有用作原料的(甲基)丙烯酸酯、副产物醇和溶剂的蒸气,之后将下层的温度调整为规定温度,例如在用作原料的(甲基)丙烯酸酯为(甲基)丙烯酸甲酯的情况下调整为64℃~66℃,从而能够通过酯交换反应产生含有副产物醇作为主要成分的蒸气。所产生的蒸气均可以从蒸馏塔4的上部取出。

[0089] 如上所述,上述下层可以使用具有蒸馏塔4的蒸馏装置B3进行蒸馏。蒸馏装置B3可以为间歇式和流通式中的任一种。另外,蒸馏上述下层时的压力可以为大气压和减压中的任一种。从使溶剂、用作原料的(甲基)丙烯酸酯和副产物醇高效地共沸的方面考虑,蒸馏时使用的蒸馏塔4的理论塔板数优选为5段以上、更优选为7段以上、进一步优选为10段以上,从提高经济性的方面考虑,优选为100段以下、更优选为70段以下、进一步优选为50段以下。另外,蒸馏上述下层时的蒸馏温度优选为20℃以上、更优选为40℃以上、进一步优选为50℃以上,但从防止用作原料的(甲基)丙烯酸酯的聚合的方面考虑,优选为120℃以下、更优选为110℃以下、进一步优选为105℃以下。

[0090] 在含有用作原料的(甲基)丙烯酸酯、副产物醇和溶剂的蒸气中含有溶剂、用作原料的(甲基)丙烯酸酯和副产物醇,因而,从降低废弃物量的方面考虑,优选将该蒸气冷凝,并将所得到的冷凝液作为使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇进行酯交换反应时的原料使用。另外,从不含有副产物醇和水而有效利用的方面考虑,优选将上述蒸气冷凝并蒸馏所得到的冷凝液,从而在分离副产物醇和水后作为使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇进行酯交换反应时的原料使用。所分离的副产物醇和水例如可以作为添加至除去到反应装置A1的体系外的冷凝液中的水而使用。另外,副产物醇和水例如可以通过蒸馏精制等容易地分离。在残渣中含有的水和所分离的副产物醇中,实质上几乎不含水分以外的杂质,因而该副产物醇可以与通常使用的醇同样地用作例如工业原料、溶剂等。

[0091] 另外,从提高反应速度的方面考虑,进行用作原料的(甲基)丙烯酸酯与醇的酯交换反应时的反应温度优选为70℃以上、更优选为75℃以上,从防止用作原料的(甲基)丙烯酸酯和目标化合物(甲基)丙烯酸酯的聚合的方面考虑,优选为140℃以下、更优选为130℃以下、进一步优选为120℃以下。

[0092] 从防止用作原料的(甲基)丙烯酸酯和目标化合物(甲基)丙烯酸酯的聚合的方面考虑,进行用作原料的(甲基)丙烯酸酯与醇的酯交换反应时的气氛优选为含有氧的气氛,从提高安全性的方面考虑,更优选为氧浓度为5体积%~大气浓度的气体。另外,该气氛的

压力通常为大气压即可,也可以为加压或减压。例如,在将该气氛的压力减压的情况下,能够降低回流温度,因而具有能够抑制副反应的优点。

[0093] 随着用作原料的(甲基)丙烯酸酯与醇的酯交换反应进行,副产物醇的生成速率降低,在到达规定的反应率的时刻可以终止酯交换反应。需要说明的是,反应装置A1内的用作原料的(甲基)丙烯酸酯通过与溶剂共沸而消失。这样,在反应装置A1内的用作原料的(甲基)丙烯酸酯消失的情况下,蒸馏塔2的塔顶温度最终到达溶剂的沸点。因此,可以通过蒸馏塔2的塔顶温度来确认用作原料的(甲基)丙烯酸酯的消失。例如,在蒸馏塔2的塔顶温度达到比溶剂与副产物醇的共沸温度高5℃左右的时刻,可以终止用作原料的(甲基)丙烯酸酯与醇的酯交换反应。需要说明的是,用作原料的(甲基)丙烯酸酯与醇的酯交换反应的终点例如可以通过气相色谱、液相色谱等进行确认。

[0094] 进行用作原料的(甲基)丙烯酸酯与醇的酯交换反应时的反应时间根据用作原料的(甲基)丙烯酸酯和醇的量、反应温度等而不同,因此不能一概地决定,因而通常选择达到目标反应率为止的时间。

[0095] 如上所述,通过进行用作原料的(甲基)丙烯酸酯与醇的酯交换反应,能够得到目标化合物(甲基)丙烯酸酯。

[0096] 接着,在使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和与目标化合物(甲基)丙烯酸酯对应的醇进行酯交换反应后,将所得到的反应混合物进一步加热,从蒸馏塔2的上部取出含有未反应的用作原料的(甲基)丙烯酸酯的蒸气。根据本发明,在如此进行酯交换反应后将反应装置A1内的反应混合物进一步加热,能够从蒸馏塔2的上部取出含有未反应的用作原料的(甲基)丙烯酸酯的蒸气。通过采用上述操作,能够从反应装置A1高效地回收用作原料的(甲基)丙烯酸酯。

[0097] 用作原料的(甲基)丙烯酸酯与醇的酯交换反应终止后,将反应装置A1内的反应混合物加热时的温度根据所使用的溶剂的种类而不同,因而不能一概地决定,通常,用作原料的(甲基)丙烯酸酯与醇的酯交换反应的温度优选为70℃以上、更优选为75℃以上,从防止用作原料的(甲基)丙烯酸酯和目标化合物(甲基)丙烯酸酯的聚合的方面考虑,优选为140℃以下、更优选为130℃以下、进一步优选为120℃以下。另外,将反应装置A1内的反应混合物加热时的压力可以为大气压,因而不需要用于加压或减压的装置,根据需要,该压力也可以为高于大气压的压力,或者也可以为低于大气压的压力。

[0098] 关于将反应装置A1内的反应混合物加热而生成的蒸气,从反应装置A1的上部、优选为反应装置A1的塔顶部取出至反应装置A1的外部,并进行冷却,从而能够以冷凝液的形式回收。

[0099] 将通过加热反应装置A1内的反应混合物而生成的蒸气从反应装置A1取出时,由于该蒸气中包含溶剂的蒸气,因而溶剂也与用作原料的(甲基)丙烯酸酯一起从反应装置A1中被取出,反应装置A1内存在的溶剂的量降低,因而为了使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和溶剂高效地共沸,也可以根据需要在反应装置A1内添加该溶剂。对该溶剂的添加量没有特别限定,通常为能够使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和上述溶剂共沸的量即可。

[0100] 需要说明的是,对使用作原料的(甲基)丙烯酸酯和溶剂共沸的操作的终点没有特别限定,随着反应装置A1内残存的用作原料的(甲基)丙烯酸酯的量减少,共沸物的共沸温度接近溶剂的沸点,因而从提高用作原料的(甲基)丙烯酸酯的回收效率的方面考虑,优选

进行至到达上述溶剂的沸点。

[0101] 如上所回收的冷凝液中主要含有所回收的用作原料的(甲基)丙烯酸酯、溶剂和通过酯交换反应产生的副产物醇,但副产物醇的量相对于所回收的用作原料的(甲基)丙烯酸酯和溶剂的量为微量,因而该冷凝液在进行新的酯交换反应时可以作为用作原料的(甲基)丙烯酸酯而有效利用。

[0102] 作为目标化合物的(甲基)丙烯酸酯存在于反应装置A1内的反应混合物中,例如,可以通过从反应装置A1的下部取出反应混合物而进行回收。反应混合物中除了含有作为目标化合物的(甲基)丙烯酸酯外,还含有在酯交换反应时使用的溶剂、微量的未反应的(甲基)丙烯酸酯和副产物醇,因而根据需要通过将这些成分除去,可以回收作为目标化合物的(甲基)丙烯酸酯。对于从反应混合物中除去未反应的(甲基)丙烯酸酯、溶剂和副产物醇,例如可以通过蒸馏、萃取等而容易地进行。

[0103] 通过如上使用图1所示的(甲基)丙烯酸酯的制造系统,在利用酯交换法制造出(甲基)丙烯酸酯后,能够将反应体系内残存的原料(甲基)丙烯酸酯、溶剂、副产物醇等高效地回收并再利用,同时能够高效地制造作为目标的(甲基)丙烯酸酯。

[0104] 图2是示出本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统的另一个实施方式的示意性说明图。

[0105] 图2所示的(甲基)丙烯酸酯的制造系统具备具有蒸馏塔2的反应装置A1、具有蒸馏塔4的蒸馏装置B3、和具有蒸馏塔13的蒸馏装置C14。

[0106] 图2所示的具有蒸馏塔2的反应装置A1与图1所示的具有蒸馏塔2的反应装置A1同样即可。

[0107] 另外,图2所示的具有蒸馏塔4的蒸馏装置B3与图1所示的具有蒸馏塔4的蒸馏装置B3同样即可。需要说明的是,对于蒸馏装置B3,根据需要,为了将蒸馏装置B3的内容物加热,例如可以设置重沸器等加热装置15。

[0108] 与上述图1所示的(甲基)丙烯酸酯的制造系统的实施方式同样地,将除去到反应装置A1的体系外的冷凝液输送至分离装置8,并在冷凝液中添加水,从而分离成上层和下层这2层,使所分离的2层中的下层通过配管5f进入具有蒸馏塔4的蒸馏装置B3内,进行蒸馏。

[0109] 关于输送上述下层的蒸馏塔4的位置,从将下层中含有的溶剂与副产物醇和副产物水高效地分离的方面考虑,优选供给至蒸馏塔4的中段部分。需要说明的是,如上所述,蒸馏塔4的中段部分是指多级蒸馏塔的中央附加的塔板。蒸馏塔4例如是理论塔板数为15段的蒸馏塔的情况下,6~9段相当于蒸馏塔的中段部分。

[0110] 在蒸馏上述下层时,通过将蒸馏塔4的塔顶的温度调整为规定温度,例如在用作原料的(甲基)丙烯酸酯为(甲基)丙烯酸甲酯的情况下调整为64℃以下,首先产生含有用作原料的(甲基)丙烯酸酯、副产物醇和溶剂的蒸气,之后将下层的温度调整为规定温度,例如在用作原料的(甲基)丙烯酸酯为(甲基)丙烯酸甲酯的情况下调整为64℃~66℃,从而能够通过酯交换反应产生含有副产物醇作为主要成分的蒸气。所产生的蒸气均可以从蒸馏塔4的上部取出。

[0111] 蒸馏上述下层时的压力可以为大气压和减压中的任一种。从使溶剂、用作原料的(甲基)丙烯酸酯和副产物醇高效地共沸的方面考虑,蒸馏时使用的蒸馏塔4的理论塔板数优选为5段以上、更优选为7段以上、进一步优选为10段以上,从提高经济性的方面考虑,优

选为100段以下、更优选为70段以下、进一步优选为50段以下。另外,蒸馏上述下层时的蒸馏温度优选为20℃以上、更优选为40℃以上、进一步优选为50℃以上,但从防止用作原料的(甲基)丙烯酸酯的聚合的方面考虑,优选为120℃以下、更优选为110℃以下、进一步优选为105℃以下。

[0112] 在含有用作原料的(甲基)丙烯酸酯、副产物醇和溶剂的蒸气中含有溶剂、用作原料的(甲基)丙烯酸酯和副产物醇。因此,蒸馏装置B3的蒸馏塔4的上部、优选为塔顶通过配管10a而与冷凝装置9连接;为了使冷凝装置9中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔4的上部、优选为塔顶,冷凝装置9和转换装置11通过配管10b而连接,转换装置11和蒸馏塔4的上部、优选为塔顶通过配管10c而连接。

[0113] 为了回收冷凝装置9中得到的冷凝液的剩余部分,冷凝装置9和转换装置11通过配管10b而连接,转换装置11和回收部12通过配管10d而连接。将上述蒸气在冷凝装置9中冷凝而得到的冷凝液中主要含有溶剂、用作原料的(甲基)丙烯酸酯和副产物醇。因此,通过用回收部12回收上述冷凝液,并将回收部12中回收的冷凝液返回至反应装置A1,从而能够有效利用。

[0114] 在具有蒸馏塔4的蒸馏装置B3的下段或底部存在主要含有水和副产物醇的液体。该液体通过与蒸馏装置B3的下段或底部连接的配管16而输送至具有蒸馏塔13的蒸馏装置C14。

[0115] 具有蒸馏塔13的蒸馏装置C14与图1所示的具有蒸馏塔4的蒸馏装置B3同样即可。需要说明的是,对于蒸馏装置C14,根据需要为了将蒸馏装置C14的内容物加热,例如可以设置重沸器等加热装置17。

[0116] 关于输送上述液体的蒸馏塔13的位置,从将该液体中含有的水和副产物醇高效地分离的方面考虑,优选供给至蒸馏塔13的中段部分。需要说明的是,如上所述,蒸馏塔13的中段部分是指多级蒸馏塔的中央附加的塔板。蒸馏塔13例如是理论塔板数为15段的蒸馏塔的情况下,6~9段相当于蒸馏塔的中段部分。

[0117] 在蒸馏上述液体时,通过将蒸馏塔13的塔顶的温度调整为规定温度,例如在副产物醇为甲醇的情况下调整为64℃~66℃,从而产生副产物醇的蒸气和水蒸气,可以将所产生的蒸气从蒸馏塔13的上部取出。

[0118] 蒸馏装置C14可以为间歇式和流通式中的任一种。作为具有合适的蒸馏塔13的蒸馏装置C14,例如可以举出填充塔、塔板型蒸馏塔等,但本发明并不仅限于上述例示。作为填充塔中使用的填充物,例如可以举出亥里-派克填料、麦克马洪填料、阶梯环等,但本发明并不仅限于上述例示。作为塔板型蒸馏塔,例如可以举出填充塔型蒸馏机、Oldershaw型蒸馏塔、升降塔板型蒸馏塔等,但本发明并不仅限于上述例示。

[0119] 蒸馏上述液体时的压力可以为大气压和减压中的任一种。从使副产物醇和水高效地共沸的方面考虑,蒸馏时使用的蒸馏塔13的理论塔板数优选为5段以上、更优选为7段以上、进一步优选为10段以上,从提高经济性的方面考虑,优选为100段以下、更优选为70段以下、进一步优选为50段以下。另外,蒸馏上述液体时的蒸馏温度优选为20℃以上、更优选为40℃以上、进一步优选为50℃以上,但从提高作为目标的(甲基)丙烯酸酯的化学稳定性的方面考虑,优选为120℃以下、更优选为110℃以下、进一步优选为105℃以下。

[0120] 为了将上述液体中含有的副产物醇和水分离,蒸馏装置C14的蒸馏塔13的上部、优

选为塔顶通过配管18a而与冷凝装置19连接。为了使冷凝装置19中得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔13的上部、优选为塔顶,冷凝装置19和转换装置20通过配管18b而连接,通过操作转换装置20,转换装置20和蒸馏塔13的上部、优选为塔顶通过配管18c而被连接。

[0121] 作为转换装置20,例如可以举出转换阀、回流分配器、电磁阀等,但本发明并不仅限于上述例示。

[0122] 在将上述蒸气在冷凝装置19中冷凝而得到的冷凝液中,主要含有副产物醇。在回收部21回收该副产物醇时,通过配管18b将冷凝装置19和转换装置20连接,通过操作转换装置20,按照转换装置20和回收部21通过配管18d连通的方式连接。回收部21所回收的副产物醇例如可以作为制备燃料、各种有机化合物时的原料等而有效利用。回收部21可以为所谓的受液槽。

[0123] 在具有蒸馏塔13的蒸馏装置C14的下段或底部主要存在水。关于该水,例如将蒸馏装置C14的下段或底部与配管5d通过配管18e连接,从而可以在配设于反应装置A1的分离装置8中有效利用。配管18e和配管5d例如可以通过三通阀(未图示)等容易地连接。

[0124] 通过如上使用图2所示的(甲基)丙烯酸酯的制造系统,在利用酯交换法制造出(甲基)丙烯酸酯后,能够将反应体系内残存的原料(甲基)丙烯酸酯、溶剂、副产物醇等高效地回收并再利用,同时能够高效地制造作为目标的(甲基)丙烯酸酯。

[0125] 另外,上述用作原料的(甲基)丙烯酸酯通常为放出恶臭的物质,在大气中放出时会产生强烈的异味,因而希望不排放到大气中或尽可能降低向大气中的排放量。

[0126] 与此相对,根据本发明,通过使在酯交换反应终止后残存于反应混合物中并能够用作原料的(甲基)丙烯酸酯在大气压下与溶剂共沸,从而能够从反应混合物中平稳且容易地除去,因此能够极力减少用作原料的(甲基)丙烯酸酯被排出到大气中的量。

[0127] 因此,本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统可以说是照顾到环境的、保护环境的制造系统。

[0128] 需要说明的是,根据需要,例如在配设于反应装置A1的向大气的排气口设置碱洗塔等,从而可以吸收用作原料的(甲基)丙烯酸酯,抑制该(甲基)丙烯酸酯放出到大气中。

[0129] 另外,根据目标化合物(甲基)丙烯酸酯的种类、用途等,有时希望该(甲基)丙烯酸酯中不混入用作原料的(甲基)丙烯酸酯,本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统作为防止用作原料的(甲基)丙烯酸酯混入目标化合物(甲基)丙烯酸酯中的系统也有用。

[0130] 此外,通过使用本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统,能够以高纯度回收副产物醇,能够有效利用通过酯交换反应产生的副产物(甲基)丙烯酸酯,还能够有效利用副产物水,因而,本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统是(甲基)丙烯酸酯的工业生产率优异的系统(装置)。

[0131] 另外,本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统为所谓的封闭系统,因而能够降低反应体系外的副产物的排出量,同时能够提高目标化合物(甲基)丙烯酸酯的收率。

[0132] 通过本发明的(甲基)丙烯酸酯的制造系统得到的(甲基)丙烯酸酯例如作为(甲基)丙烯酸系树脂、表面活性剂、接合剂、涂料等的原料是有用的。

[0133] 实施例

[0134] 接着,基于实施例来更详细地说明本发明,但本发明并不仅限于这些实施例。

[0135] 需要说明的是,在以下的实施例中,目标化合物(甲基)丙烯酸酯的收率由实际的

(甲基)丙烯酸酯的生成量相对于该目标化合物(甲基)丙烯酸酯的理论生成量的比例求出。

[0136] 另外,关于下述实施例的反应混合物中的原料醇、来自原料醇的目标化合物(甲基)丙烯酸酯、溶剂和用作原料的(甲基)丙烯酸酯的量,均使用气相色谱(下文中称为GC)分析装置(Agilent社制造、检测器FID、柱毛细管DB-1:30m),由基于GC的面积百分数求出。

[0137] 实施例1

[0138] 使用图1所示的(甲基)丙烯酸酯的制造系统。作为具有蒸馏塔的反应装置A,使用了容积为2L的四口烧瓶,其具备在塔顶部配设有冷凝装置并具有侧管的20段Oldershaw蒸馏塔(理论塔板数:15段)、和空气导入管。向该烧瓶内投入丙烯酸甲酯694g(8.06摩尔)、N,N-二甲氨基乙醇552g(6.20摩尔)、吩噻嗪1.76g、二丁基氧化锡22.1g和环己烷100g。将空气以20mL/分钟的流量从空气导入管注入烧瓶内,同时进行酯交换反应。更具体地说,将从蒸馏塔的塔顶取出的蒸气用冷凝装置冷凝,使所得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部,将残留的冷凝液除去到烧瓶外。调节所除去的冷凝液的量,从而将蒸馏塔的塔顶温度调整为甲醇与环己烷的共沸温度54℃~56℃。

[0139] 将从蒸馏塔的上部除去的冷凝液700g和水200g在20℃的温度混合,将所得到的混合液输送至滌洗器。该混合液分离成上层和下层这2层。用水萃取冷凝液中含有的甲醇,含有于下层,冷凝液中含有的环己烷含有于萃取液的上层。

[0140] 上述下层的量为410g,该下层中含有甲醇47.0质量%(193g)、环己烷0.5质量%(2g)、丙烯酸甲酯3.6质量%(15g)和水48.9质量%(200g)。

[0141] 另一方面,通过将上述上层供给至作为蒸馏塔中段的从蒸馏塔下方起第10段的位置,从而进行了有效利用。

[0142] 按照丙烯酸甲酯与N,N-二甲氨基乙醇的酯交换反应中的反应温度为85℃~102℃的方式,向烧瓶内适宜追加环己烷并使其反应,在反应开始经过4小时时,酯交换反应终止。反应终止后,通过上述酯交换反应所得到的反应混合物中含有的丙烯酸甲酯的量为160g。

[0143] 反应终止后,将通过上述酯交换反应所得到的反应混合物进一步加热,将回流比设定为10~15,从蒸馏塔的塔顶取出蒸气,使该蒸气冷凝,从而回收冷凝液。此时,按照烧瓶内的反应混合物的温度保持为85℃~100℃的方式,将环己烷添加至烧瓶内。随着从蒸馏塔的塔顶进行冷凝液的取出,蒸馏塔的塔顶温度慢慢地上升,继续蒸馏直至蒸馏塔的塔顶温度达到环己烷的沸点80℃为止。

[0144] 其结果,烧瓶内的反应混合物中的丙烯酸甲酯的含量为0.1质量%以下。另外,从塔顶取出并回收的冷凝液的量为490g,该冷凝液中含有甲醇5g、丙烯酸甲酯145g和环己烷340g。该冷凝液中含有过量使用的丙烯酸甲酯的大部分。该回收的冷凝液可以在丙烯酸甲酯与N,N-二甲氨基乙醇的酯交换反应时利用。由此可以确认,通过在丙烯酸甲酯与N,N-二甲氨基乙醇的酯交换反应时利用上述冷凝液,能够防止丙烯酸甲酯的损失。

[0145] 如上制备了丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯,结果,丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯的产率为852g(以N,N-二甲氨基乙醇为基准时的收率:96质量%、以丙烯酸甲酯的投料量为基准时的收率:73.8质量%、对反应终止后通过与环己烷的共沸而回收的丙烯酸甲酯进行再使用时的收率:93.3质量%)。

[0146] 由以上的结果可知,通过使用反应装置A,从而将从蒸馏塔的上部除去的冷凝液与水混合,将所得到的混合液分离,并将所得到的上层供给至蒸馏塔,由此能够有效利用,将

通过酯交换反应所得到的反应混合物进一步加热,可以将由蒸馏塔的塔顶回收的冷凝液有效利用于新的酯交换反应,并且能够以高收率制备作为目标的丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯。

[0147] 接着,作为蒸馏装置B,使用了容积为1L的四口烧瓶,其具备在塔顶部具有回流装置并具有侧管的10段Oldershaw蒸馏塔(理论塔板数:7段)、和空气导入管。向烧瓶内投入上述得到的下层。

[0148] 将回流比设定为10~15而进行蒸馏,回收塔顶温度为64℃以下时的馏分A,其结果,所回收的馏分A的量为40g,该馏分A的组成为甲醇62.1质量%(25g)、丙烯酸甲酯32.5质量%(13g)、环己烷5.3质量%(2g)和水0.1质量%。该馏分A能够在丙烯酸甲酯与N,N-二甲氨基乙醇的酯交换反应时使用。

[0149] 继续上述蒸馏,将回流比设定为5~10而进行蒸馏,回收塔顶温度为64℃~66℃时的馏分B,其结果,所回收的馏分B的量为167g,该馏分B的组成为甲醇99.9质量%和水0.1质量%,未确认到含有丙烯酸甲酯。

[0150] 利用GC对上述馏分B进行了分析,结果未检测出甲醇和微量的水以外的成分,因而确认到能够作为工业用原料、溶剂等有效利用使用。另外,利用GC在上述馏分B中未检测出丙烯酸甲酯,因而确认到基本上没有丙烯酸甲酯的损失,所以不会对丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯的收率产生不良影响。

[0151] 另外,烧瓶内的残液203g的组成为甲醇3质量%和水97质量%,利用GC未检测出这些以外所含有的成分,主要由水构成,因而能够将该残液用作实施例1中将冷凝液和水混合时的水。

[0152] 由以上的结果可知,通过将由上述反应装置A的蒸馏塔的上部除去的冷凝液与水混合,并分离所得到的混合液,能够有效利用所得到的下层。

[0153] 实施例2

[0154] 使用了与实施例1中使用的反应装置A相同的反应装置A。向烧瓶内投入丙烯酸甲酯517g(6.00摩尔)、正辛醇651g(5.00摩尔)、吩噻嗪1.76g、四甲基钛0.72g和正己烷117g。将空气以20mL/分钟的流量从空气导入管注入烧瓶内,同时进行酯交换反应。更具体地说,将从蒸馏塔的塔顶取出的蒸气冷凝,使所得到的冷凝液的一部分回流至上部,将残留的冷凝液除去到烧瓶外。调节除去到烧瓶外的冷凝液的量,从而将蒸馏塔的塔顶温度调整为甲醇与正己烷的共沸温度48℃~50℃。

[0155] 将从蒸馏塔的上部除去的冷凝液549g和水100g在20℃的温度混合,将所得到的混合液导入滗洗器。该混合液分离成上层和下层这2层。用水萃取冷凝液中含有的甲醇,含有于下层,冷凝液中含有的正己烷含有于萃取液的上层。

[0156] 上述下层的量为257g,该下层中含有甲醇56.4质量%(145g)、正己烷1.6质量%(4g)、丙烯酸甲酯3.1质量%(8g)和水38.9质量%(100g)。

[0157] 另一方面,通过将上述上层供给至作为蒸馏塔中段的从蒸馏塔下方起第10段的位置,从而进行了有效利用。

[0158] 丙烯酸甲酯与正辛醇的酯交换反应中的反应温度为90℃~110℃,反应开始后经过8小时时酯交换反应终止。反应终止后,通过上述酯交换反应所得到的反应混合物中含有的丙烯酸甲酯的量为86g。

[0159] 反应终止后,将通过上述酯交换反应所得到的反应混合物进一步加热,将回流比

设定为10~15,从蒸馏塔的塔顶取出蒸气,使该蒸气冷凝,从而回收冷凝液。此时,按照烧瓶内的反应混合物的温度保持为90℃~110℃的方式,将正己烷添加至烧瓶内。随着从蒸馏塔的塔顶进行冷凝液的取出,蒸馏塔的塔顶温度慢慢地上升,继续蒸馏直至蒸馏塔的塔顶温度达到正己烷的沸点68℃为止。

[0160] 其结果,烧瓶内的反应混合物中的丙烯酸甲酯的含量为0.2质量%以下。另外,从塔顶取出并回收的冷凝液的量为392g,该冷凝液中含有甲醇3.8质量%(15g)、丙烯酸甲酯18.6质量%(73g)和正己烷77.6质量%(304g)。该冷凝液中含有过量使用的丙烯酸甲酯的大部分。该回收的冷凝液能够在丙烯酸甲酯与正辛醇的酯交换反应时利用。由此可以确认,通过在丙烯酸甲酯与正辛醇的酯交换反应时利用上述冷凝液,能够防止丙烯酸甲酯的损失。

[0161] 如上制备了丙烯酸正辛酯,结果,丙烯酸正辛酯的产率为912g(以正辛醇为基准时的收率:99.0质量%、以丙烯酸甲酯的投料量为基准时的收率:82.5质量%、对反应终止后通过与正己烷的共沸而回收的丙烯酸甲酯进行再使用时的收率:96.0质量%)。

[0162] 接着,作为蒸馏装置B,使用了容积为2L的四口烧瓶,其具备在塔顶部具有回流装置并具有侧管的10段Oldershaw蒸馏塔(理论塔板数:7段)、和空气导入管。向烧瓶内投入上述得到的下层。

[0163] 将回流比设定为10~15而进行蒸馏,回收塔顶温度为64℃以下时的馏分A,其结果,所回收的馏分A的量为32g,该馏分A的组成为甲醇62.5质量%(20g)、丙烯酸甲酯25.0质量%(8g)、正己烷12.5质量%(4g)和水0.1质量%。该馏分A能够在丙烯酸甲酯与正辛醇的酯交换反应时使用。

[0164] 继续上述蒸馏,将回流比设定为5~10而进行蒸馏,回收塔顶温度为64℃~66℃时的馏分B,其结果,所回收的馏分B的量为122g,该馏分B的组成为甲醇99.9质量%(122g)和水0.1质量%,未确认到含有丙烯酸甲酯。

[0165] 上述馏分B不含有甲醇和微量的水以外的成分,因而确认到能够作为工业用原料、溶剂等有效利用使用。另外,利用GC在馏分B中未检测出丙烯酸甲酯,因而确认到基本上没有丙烯酸甲酯的损失,所以不会对丙烯酸正辛酯的收率产生不良影响。

[0166] 另外,烧瓶内的残液103g的组成为甲醇3质量%(3g)和水97质量%(100g),利用GC未检测出这些以外所含有的成分,主要由水构成,因而能够将该残液用作将冷凝液和水混合时的水。

[0167] 实施例3

[0168] 使用了与实施例1中使用的反应装置A相同的反应装置A。向烧瓶内投入丙烯酸甲酯430g(5.0摩尔)、1,4-丁二醇675g(7.5摩尔)、吩噻嗪0.72g、二辛基氧化锡3.6g和环己烷100g。将空气以20mL/分钟的流量从空气导入管注入烧瓶内,同时进行酯交换反应。更具体地说,将从蒸馏塔的塔顶取出的蒸气冷凝,使所得到的冷凝液的一部分回流至上部,将残留的冷凝液除去到反应装置外。调节除去到反应装置外的冷凝液的量,从而将蒸馏塔的塔顶温度调整为甲醇与环己烷的共沸温度54℃~56℃。

[0169] 将从蒸馏塔的上部除去的冷凝液490g与水140g在20℃的温度混合,将所得到的混合液导入滗洗器。该混合液分离成上层和下层这2层。用水萃取冷凝液中含有的甲醇,含有于下层,冷凝液中含有的环己烷含有于萃取液的上层。

[0170] 上述下层的量为303g,该下层中含有甲醇48.7质量%(148g)、环己烷1.6质量%(5g)、丙烯酸甲酯3.3质量%(10g)和水46.4质量%(140g)。

[0171] 另一方面,通过将上述上层供给至作为蒸馏塔中段的从蒸馏塔下方起第10段的位置,从而进行了有效利用。

[0172] 按照丙烯酸甲酯与1,4-丁二醇的酯交换反应中的反应温度为85℃~100℃的方式,向烧瓶内适宜添加环己烷并使其反应,在反应开始后经过8小时时酯交换反应终止。反应终止后,通过上述酯交换反应所得到的反应混合物中含有的丙烯酸甲酯的量为20g。

[0173] 反应终止后,将通过上述酯交换反应所得到的反应混合物进一步加热,将回流比设定为10~15,从蒸馏塔的塔顶取出蒸气,使该蒸气冷凝,从而回收冷凝液。此时,按照烧瓶内的反应混合物的温度保持为85℃~100℃的方式,将环己烷添加至烧瓶内。随着从蒸馏塔的塔顶进行冷凝液的取出,蒸馏塔的塔顶温度慢慢地上升,继续蒸馏至蒸馏塔的塔顶温度达到环己烷的沸点80℃为止。

[0174] 其结果,烧瓶内的反应混合物中的丙烯酸甲酯的含量为0.2质量%以下。另外,从塔顶取出并回收的冷凝液的量为75g,该冷凝液中含有甲醇5g、丙烯酸甲酯10g和环己烷60g。该冷凝液中含有过量使用的丙烯酸甲酯的大部分。该回收的冷凝液能够在丙烯酸甲酯与1,4-丁二醇的酯交换反应时利用。由此可以确定,通过在丙烯酸甲酯与1,4-丁二醇的酯交换反应时利用上述冷凝液,能够防止丙烯酸甲酯的损失。

[0175] 如上制备了丙烯酸-4-羟丁酯,结果,所得到的反应混合物中含有丙烯酸-4-羟丁酯496g、1,4-丁二醇二丙烯酸酯131g和1,4-丁二醇305g。对于该反应混合物中含有的丙烯酸-4-羟丁酯,通过对该反应混合物进行萃取、蒸馏或利用吸附塔的吸附,能够进行分离。

[0176] 接着,作为蒸馏装置B,使用了容积为1L的四口烧瓶,其具备在塔顶部具有回流装置并具有侧管的10段Oldershaw蒸馏塔(理论塔板数:7段)、和空气导入管。向烧瓶内投入上述得到的下层。

[0177] 将回流比设定为10~15而进行蒸馏,回收塔顶温度为64℃以下时的馏分A,其结果,所回收的馏分A的量为42g,该馏分A的组成为甲醇64.3质量%(27g)、丙烯酸甲酯23.8质量%(10g)、环己烷12.5质量%(5g)和水0.1质量%(0.04g)。该馏分A能够在丙烯酸甲酯与1,4-丁二醇的酯交换反应时使用。

[0178] 继续上述蒸馏,将回流比设定为5~10而进行蒸馏,回收塔顶温度为64℃~65℃时的馏分B,其结果,所回收的馏分B的量为118g,该馏分B的组成为甲醇99.9质量%和水0.1质量%,未确认到含有丙烯酸甲酯。

[0179] 上述馏分B不含有甲醇和微量的水以外的成分,因而确认到能够作为工业用原料、溶剂等有效利用使用。另外,利用GC在馏分B中未检测出丙烯酸甲酯,因而确认到基本上没有丙烯酸甲酯的损失,所以不会对丙烯酸-4-羟丁酯的收率产生不良影响。

[0180] 另外,烧瓶内的残液142g的组成为甲醇3质量%和水97质量%,利用GC未检测出这些以外所含有的成分,主要由水构成,因而能够将该残液用作将冷凝液与水混合时的水。

[0181] 实施例4

[0182] 向与实施例1中使用的反应装置A相同的反应装置A内投入甲基丙烯酸甲酯780.9(7.80摩尔)、N,N-二甲氨基乙醇372.4g(6.00摩尔)和吩噻嗪1.89g,除此以外与实施例1同样地进行了酯交换反应。反应终止后,通过酯交换反应所得到的反应混合物中含有的甲基

丙烯酸甲酯的量为178g。

[0183] 向烧瓶内添加环己烷,回收未反应的甲基丙烯酸甲酯175g后,调查了烧瓶内的反应混合物中的甲基丙烯酸甲酯的含量,结果甲基丙烯酸甲酯的含量为0.1质量%以下。

[0184] 接着,与实施例1同样地蒸馏滌洗器的下层,回收了馏分A 5g。该馏分A的组成为甲醇86.9质量%、环己烷13.0质量%和水0.1质量%。该馏分A能够利用于甲基丙烯酸甲酯与N,N-二甲氨基乙醇的酯交换反应。接着,与实施例1同样地回收馏分B,并调查了其组成,结果该馏分B的组成为甲醇99.9质量%和水0.1质量%。

[0185] 实施例5

[0186] 向与实施例1中使用的反应装置A相同的反应装置A内投入甲基丙烯酸甲酯1041.2(10.4摩尔)、乙二醇248.3g(4.00摩尔)、吩噻嗪1.59和氢氧化锂0.96g,除此以外与实施例1同样地进行了酯交换反应。反应终止后,通过酯交换反应所得到的反应混合物中含有的甲基丙烯酸甲酯的量为235g。

[0187] 向烧瓶内添加环己烷,回收未反应的甲基丙烯酸甲酯233g后,调查了烧瓶内的反应混合物中的甲基丙烯酸甲酯的含量,结果甲基丙烯酸甲酯的含量为0.1质量%以下。

[0188] 接着,与实施例1同样地蒸馏滌洗器的下层,回收了馏分A 5g。该馏分A的组成为甲醇86.9质量%、环己烷13.0质量%和水0.1质量%。该馏分A能够用于甲基丙烯酸甲酯与乙二醇的酯交换反应。接着,与实施例1同样地回收馏分B,并调查了其组成,结果该馏分B的组成为甲醇99.9质量%和水0.1质量%。

[0189] 实施例6

[0190] 实施例1中,代替N,N-二甲氨基乙醇而使用了四氢糠醇633.2g(6.20摩尔),除此以外与实施例1同样地进行了酯交换反应。反应终止后,通过酯交换反应所得到的反应混合物中含有的丙烯酸甲酯的量为147g。

[0191] 向烧瓶内添加环己烷,回收未反应的丙烯酸甲酯146g后,调查了烧瓶内的反应混合物中的丙烯酸甲酯的含量,结果丙烯酸甲酯的含量为0.1质量%以下。

[0192] 接着,与实施例1同样地蒸馏了滌洗器的下层,结果馏分A的组成为甲醇62.3质量%、丙烯酸甲酯32.1质量%、环己烷5.5质量%和水0.1质量%。该馏分A能够用于丙烯酸甲酯与四氢糠醇的酯交换反应。接着,与实施例2同样地回收馏分B,并调查了其组成,结果该馏分B的组成为甲醇99.9质量%和水0.1质量%,未确认到含有丙烯酸甲酯。

[0193] 实施例7

[0194] 实施例1中,代替N,N-二甲氨基乙醇而使用了二乙二醇单乙醚805.0g(6.00摩尔),除此以外与实施例1同样地进行了酯交换反应。反应终止后,通过酯交换反应所得到的反应混合物中含有的丙烯酸甲酯的量为140g。

[0195] 向烧瓶内添加环己烷,回收未反应的丙烯酸甲酯138g后,调查了烧瓶内的反应混合物中的丙烯酸甲酯的含量,结果丙烯酸甲酯的含量为0.1质量%以下。

[0196] 接着,与实施例1同样地蒸馏了滌洗器的下层,结果馏分A的组成为甲醇62.3质量%、丙烯酸甲酯32.3质量%、环己烷5.3质量%和水0.1质量%。该馏分A能够用于丙烯酸甲酯与二乙二醇单乙醚的酯交换反应。接着,与实施例2同样地回收馏分B,并调查了其组成,结果该馏分B的组成为甲醇99.9质量%和水0.1质量%,未确认到含有丙烯酸甲酯。

[0197] 实施例8

[0198] 实施例1中,使用了丙烯酸甲酯894.8(5.20摩尔)、1,6-己二醇472.7g(4.00摩尔)和二辛基氧化锡3.7g,除此以外与实施例1同样地进行了酯交换反应。反应终止后,通过酯交换反应所得到的反应混合物中含有的丙烯酸甲酯的量为189g。

[0199] 向烧瓶内添加环己烷,回收未反应的丙烯酸甲酯188g后,调查了烧瓶内的反应混合物中的丙烯酸甲酯的含量,结果丙烯酸甲酯的含量为0.1质量%以下。

[0200] 接着,与实施例1同样地蒸馏了滌洗器的下层,结果馏分A的组成为甲醇62.1质量%、丙烯酸甲酯32.4质量%、环己烷5.4质量%和水0.1质量%。该馏分A能够用于丙烯酸甲酯与1,6-己二醇的酯交换反应。接着,与实施例1同样地回收馏分B,并调查了其组成,结果该馏分B的组成为甲醇99.9质量%和水0.1质量%,未确认到含有丙烯酸甲酯。

[0201] 实施例9

[0202] 实施例1中,使用了丙烯酸甲酯1006.7g(11.7摩尔)、三羟甲基丙烷402.5g(3.00摩尔)和二辛基氧化锡8.4g,除此以外与实施例1同样地进行了酯交换反应。反应终止后,通过酯交换反应所得到的反应混合物中含有的丙烯酸甲酯的量为216g。

[0203] 向烧瓶内添加环己烷,回收未反应的丙烯酸甲酯214g后,调查了烧瓶内的反应混合物中的丙烯酸甲酯的含量,结果丙烯酸甲酯的含量为0.1质量%以下。

[0204] 接着,与实施例1同样地蒸馏了滌洗器的下层,结果馏分A的组成为甲醇62.1质量%、丙烯酸甲酯32.3质量%、环己烷5.5质量%和水0.1质量%。该馏分A能够用于丙烯酸甲酯与三羟甲基丙烷的酯交换反应。接着,与实施例1同样地回收馏分B,并调查了其组成,结果该馏分B的组成为甲醇99.9质量%和水0.1质量%,未确认到含有丙烯酸甲酯。

[0205] 实施例10

[0206] 实施例1中,使用了丙烯酸甲酯559.3(6.5摩尔)、2-乙基-2-甲基-1,3-二氧戊环-4-甲醇1041.5g(5.00摩尔)和二辛基氧化锡4.7g,除此以外与实施例1同样地进行了酯交换反应。反应终止后,通过酯交换反应所得到的反应混合物中含有的丙烯酸甲酯的量为117g。

[0207] 向烧瓶内添加环己烷,回收未反应的丙烯酸甲酯116g后,调查了烧瓶内的反应混合物中的丙烯酸甲酯的含量,结果丙烯酸甲酯的含量为0.1质量%以下。

[0208] 接着,与实施例1同样地蒸馏了滌洗器的下层,结果馏分A的组成为甲醇62.5质量%、丙烯酸甲酯32.1质量%、环己烷5.3质量%和水0.1质量%。该馏分A能够用于丙烯酸甲酯与2-乙基-2-甲基-1,3-二氧戊环-4-甲醇的酯交换反应。接着,与实施例2同样地回收馏分B,并调查了其组成,结果该馏分B的组成为甲醇99.9质量%和水0.1质量%,未确认到含有丙烯酸甲酯。

[0209] 实施例11

[0210] 实施例1中,使用了丙烯酸甲酯615.2(7.15摩尔)、3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲醇892.1g(5.50摩尔)和二辛基氧化锡5.1g,除此以外与实施例1同样地进行了酯交换反应。反应终止后,通过酯交换反应所得到的反应混合物中含有的丙烯酸甲酯的量为123g。

[0211] 向烧瓶内添加环己烷,回收未反应的丙烯酸甲酯122g后,调查了烧瓶内的反应混合物中的丙烯酸甲酯的含量,结果丙烯酸甲酯的含量为0.1质量%以下。

[0212] 接着,与实施例1同样地蒸馏了滌洗器的下层,结果馏分A的组成为甲醇62.3质量%、丙烯酸甲酯32.1质量%、环己烷5.5质量%和水0.1质量%。该馏分A能够用于丙烯酸甲酯与3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲醇的酯交换反应。接着,与实施例2同样地回收馏分B,并

调查了其组成,结果该馏分B的组成为甲醇99.9质量%和水0.1质量%,未确认到含有丙烯酸甲酯。

[0213] 实施例12

[0214] 使用了图2所示的(甲基)丙烯酸酯的制造系统。

[0215] 作为具有蒸馏塔的反应装置A,使用了容积为2L的四口烧瓶,其具备在塔顶部配设有冷凝装置并具有侧管的20段Oldershaw蒸馏塔(理论塔板数:15段)、和空气导入管。向该烧瓶内投入丙烯酸甲酯694g(8.06摩尔)、N,N-二甲氨基乙醇552g(6.20摩尔)、吩噻嗪1.76g、二丁基氧化锡22.1g和环己烷100g。将空气以20mL/分钟的流量从空气导入管注入烧瓶内,同时进行酯交换反应。更具体地说,将从蒸馏塔的塔顶取出的蒸气用冷凝装置冷凝,使所得到的冷凝液的一部分回流至蒸馏塔的上部,将残留的冷凝液除去到烧瓶外。调节所除去的冷凝液的量,从而将蒸馏塔的塔顶温度调整为甲醇与环己烷的共沸温度54℃~56℃。

[0216] 将从蒸馏塔的上部除去的冷凝液700g和水200g在20℃的温度混合,将所得到的混合液输送至滌洗器。该混合液分离成上层和下层这2层。用水萃取冷凝液中含有的甲醇,含有于下层,冷凝液中含有的环己烷含有于萃取液的上层。

[0217] 上述下层的量为410g,该下层中含有甲醇48.5质量%、环己烷0.6质量%、丙烯酸甲酯3.4质量%和水47.5质量%。

[0218] 另一方面,通过将上述上层供给至作为蒸馏塔中段的从蒸馏塔下方起第10段的位置,从而进行了有效利用。

[0219] 按照丙烯酸甲酯与N,N-二甲氨基乙醇的酯交换反应中的反应温度为85℃~102℃的方式,向烧瓶内适宜追加环己烷并使其反应,在反应开始经过4小时时,酯交换反应终止。反应终止后,通过上述酯交换反应所得到的反应混合物中含有的丙烯酸甲酯的量为160g。

[0220] 反应终止后,将通过上述酯交换反应所得到的反应混合物进一步加热,将回流比设定为10~15,从蒸馏塔的塔顶取出蒸气,使该蒸气冷凝,从而回收冷凝液。此时,按照烧瓶内的反应混合物的温度保持为85℃~100℃的方式,将环己烷添加至烧瓶内。随着从蒸馏塔的塔顶进行冷凝液的取出,蒸馏塔的塔顶温度慢慢地上升,继续蒸馏直至蒸馏塔的塔顶温度达到环己烷的沸点80℃为止。

[0221] 其结果,烧瓶内的反应混合物中的丙烯酸甲酯的含量为0.1质量%以下。另外,从塔顶取出并回收的冷凝液的量为490g,该冷凝液中含有甲醇5g、丙烯酸甲酯145g和环己烷340g。该冷凝液中含有过量使用的丙烯酸甲酯的大部分。该回收的冷凝液能够在丙烯酸甲酯与N,N-二甲氨基乙醇的酯交换反应时利用。由此可以确认,通过在丙烯酸甲酯与N,N-二甲氨基乙醇的酯交换反应时利用上述冷凝液,能够防止丙烯酸甲酯的损失。

[0222] 如上制备了丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯,结果丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯的产率为852g(以N,N-二甲氨基乙醇为基准时的收率:96质量%、以丙烯酸甲酯的投料量为基准时的收率:73.8质量%、对反应终止后通过与环己烷的共沸而回收的丙烯酸甲酯进行再使用时的收率:93.3质量%)。

[0223] 由以上的结果可知,通过使用反应装置A,从而将从蒸馏塔的上部除去的冷凝液与水混合,将所得到的混合液分离,并将所得到的上层供给至蒸馏塔,由此能够有效利用,将通过酯交换反应所得到的反应混合物进一步加热,可以将由蒸馏塔的塔顶回收的冷凝液有

效利用于新的酯交换反应,并且能够以高收率制备作为目标的丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯。

[0224] 接着,作为蒸馏装置B,使用了容积为1L的四口烧瓶,其具备在塔顶部具有回流装置并具有侧管的Oldershaw 20段蒸馏塔、和空气导入管。向Oldershaw型蒸馏塔的中段(10段)以流量200g/小时连续投入上述得到的下层。

[0225] 将回流比设定为50,一边回流至塔顶部一边进行蒸馏,将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分以流量22g/小时取出。其结果,冷凝液的组成为甲醇46.3质量%、丙烯酸甲酯32.7质量%和环己烷21.0质量%。使该冷凝液返回反应装置A,从而进行有效利用。

[0226] 另一方面,对从蒸馏装置B的下段取出的液体的组成进行了调查,结果该液体的组成为水57.8质量%和甲醇42.2质量%。

[0227] 接着,作为蒸馏装置C,使用了容积为1L的四口烧瓶,其具备在塔顶部具有回流装置并具有侧管的Oldershaw 20段蒸馏塔、和空气导入管。向Oldershaw型蒸馏塔的中段(10段)以流量184g/小时连续投入上述得到的液体。

[0228] 将回流比设定为1.4,一边回流至塔顶部一边进行蒸馏,将冷凝装置中得到的冷凝液的一部分以流量76g/小时取出。其结果,冷凝液的组成为甲醇99.5质量%和水0.5质量%。该冷凝液中,甲醇的含量高,因而可以在合成燃料和有机化合物时适当使用。

[0229] 另一方面,对从蒸馏装置C的下段取出的液体的组成进行了调查,结果该液体的组成为水100质量%。该水可以在反应装置A的分离装置中适当使用。

[0230] 由以上的结果可知,根据实施例12,不仅是未反应的作为原料的(甲基)丙烯酸酯和溶剂,副产物醇和副产物水也均可有效利用。

[0231] 比较例1

[0232] 使用了与实施例1中使用的反应装置A相同的反应装置A。向烧瓶内投入丙烯酸甲酯694g(8.06摩尔)、N,N-二甲氨基乙醇552g(6.20摩尔)、吩噻嗪1.76g、二丁基氧化锡22.1g和异己烷100g。

[0233] 接着,将空气以20mL/分钟的流量注入烧瓶内,同时以76℃~93℃的反应温度进行酯交换反应。更具体地说,将从设置于反应装置的蒸馏塔的塔顶取出的蒸气冷凝,使所得到的冷凝液的一部分回流至上部,将残留的冷凝液除去到反应装置外。调节除去到反应装置外的冷凝液的量,从而将蒸馏塔的塔顶温度调整为甲醇与异己烷的共沸温度45℃~46℃。

[0234] 将除去到反应装置外的冷凝液950g和水200g在20℃的温度混合,将所得到的混合液导入滗洗器,分离成2层。在2层中的下层含有冷凝液中所含的甲醇。另一方面,上层中含有异己烷,将该上层供给至相当于蒸馏塔中段的从下方起第10段。

[0235] 使丙烯酸甲酯与N,N-二甲氨基乙醇反应13小时,从而丙烯酸甲酯与N,N-二甲氨基乙醇的酯交换反应终止。

[0236] 在上述酯交换反应终止的时刻残存于反应装置内的丙烯酸甲酯的量为160g。

[0237] 接着,按照烧瓶内的反应混合物的温度为80℃~90℃的方式,将异己烷添加至烧瓶内,同时将回流比设定为10~15,从塔顶取出冷凝液。若从塔顶取出冷凝液,则塔顶温度迅速到达异己烷的沸点62℃。从塔顶取出的冷凝液的量为300g。

[0238] 其结果,反应装置内的丙烯酸甲酯的残存量为10.8质量%。另外,在从塔顶取出的冷凝液300g中含有甲醇5g、丙烯酸甲酯5g和异己烷290g。由此可以确认,上述冷凝液中几乎不含有作为原料使用的丙烯酸甲酯,丙烯酸甲酯基本上残存于反应装置内。

[0239] 根据以上的结果,反应终止时残存于反应装置内的丙烯酸甲酯的量为160g。另外,在反应终止后的操作中,丙烯酸甲酯未与异己烷共沸,仅回收了5g丙烯酸甲酯。

[0240] 比较例2

[0241] 使用了容积为2L的四口烧瓶作为反应装置,该四口烧瓶具备在塔顶部具有回流装置并具有侧管的20段Oldershaw蒸馏塔(理论塔板数:15段)、和空气导入管。向该反应装置的烧瓶内投入丙烯酸甲酯694g(8.06摩尔)、N,N-二甲氨基乙醇552g(6.20摩尔)、吩噻嗪1.76g、二丁基氧化锡22.1g和环己烷100g。将空气以20mL/分钟的流量从空气导入管注入烧瓶内,同时进行酯交换反应。

[0242] 具体地说,将从设置于反应装置的蒸馏塔的塔顶取出的蒸气冷凝,使所得到的冷凝液的一部分回流至上部,将残留的冷凝液除去到反应装置外。调节除去到反应装置外的冷凝液的量,从而将蒸馏塔的塔顶温度调整为甲醇与环己烷的共沸温度54℃~56℃。

[0243] 将从反应装置的蒸馏塔的上部除去的冷凝液700g和水200g以20℃的温度混合,将所得到的混合液导入滌洗器。该混合液分离成上层和下层这2层。用水萃取冷凝液中含有的甲醇,含有于下层,冷凝液中含有的环己烷含有于萃取液的上层。下层的量为410g,该下层中含有甲醇47.0质量%(193g)、环己烷0.5质量%(2g)、丙烯酸甲酯3.6质量%(15g)和水48.9质量%(200g)。

[0244] 按照丙烯酸甲酯与N,N-二甲氨基乙醇的酯交换反应中的反应温度为85℃~102℃的方式,向烧瓶内适当追加环己烷并使其反应,反应开始后经过4小时的时刻,酯交换反应终止。

[0245] 其结果,丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯的收率为96.0质量%、丙烯酸甲酯基准的收率为73.8质量%。另外,由冷凝液萃取甲醇而得到的水层的组成为甲醇48.0质量%、正己烷0.1质量%和丙烯酸甲酯3.6质量%,残存于反应装置内的丙烯酸甲酯的残存量为160g。

[0246] 因此可知,在比较例2的方法中,丙烯酸甲酯大量残存于反应装置内。

[0247] 由以上的结果可知,根据本发明的各实施例,能够高效地回收使用作原料的(甲基)丙烯酸酯与醇进行酯交换反应后残存的原料(甲基)丙烯酸酯,而且,所回收的用作原料的(甲基)丙烯酸酯能够在使用作原料的(甲基)丙烯酸酯与醇进行酯交换反应时进行再利用。

[0248] 符号说明

[0249]	1	反应装置A
[0250]	2	蒸馏塔
[0251]	3	蒸馏装置B
[0252]	4	蒸馏塔
[0253]	5a~5f	配管
[0254]	6	冷凝装置
[0255]	7	转换装置
[0256]	8	分液装置
[0257]	9	冷凝装置
[0258]	10a~10e	配管
[0259]	11	转换装置

[0260]	12	回收部
[0261]	13	蒸馏塔
[0262]	14	蒸馏装置C
[0263]	15	加热装置
[0264]	16	配管
[0265]	17	加热装置
[0266]	18a~18e	配管
[0267]	19	冷凝装置
[0268]	20	转换装置
[0269]	21	回收部

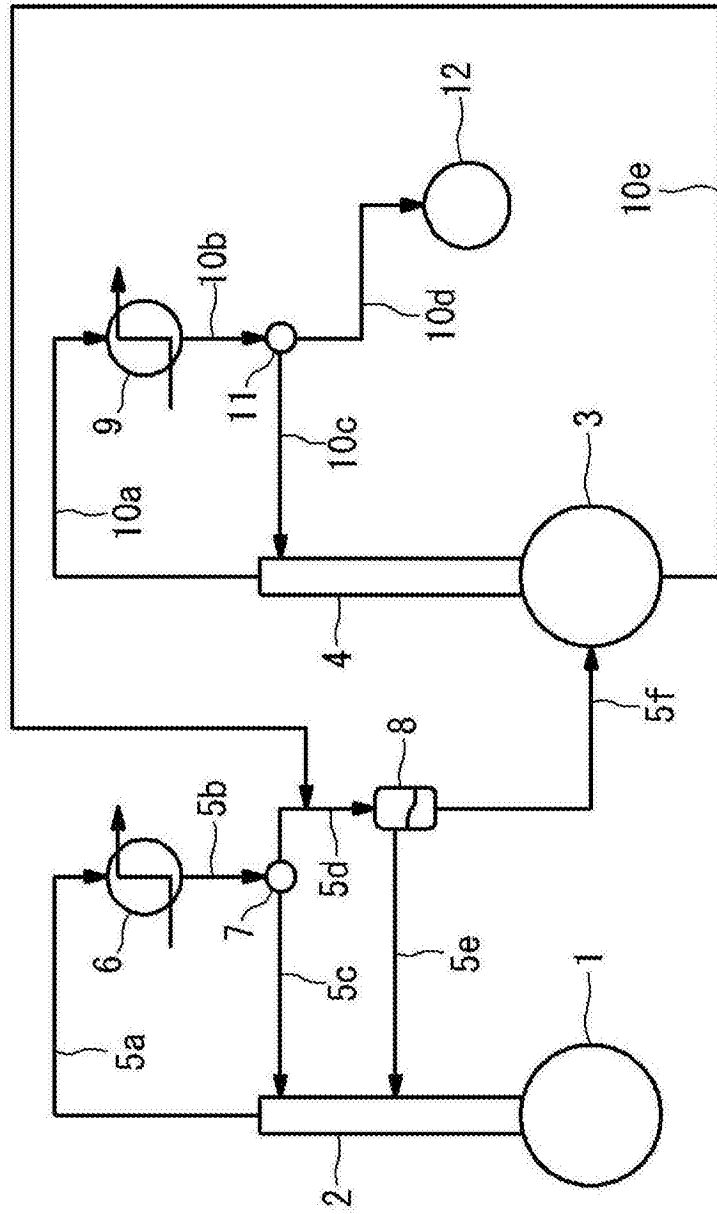


图1

