

[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 200710057679.8

[51] Int. Cl.

C07C 67/44 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

C07C 47/22 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 11 月 21 日

[11] 公开号 CN 101074192A

[22] 申请日 2007.6.20

[21] 申请号 200710057679.8

[71] 申请人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路 92 号

[72] 发明人 汪宝和 李云丽 井欣 张宗礼
张德立 朱璟 吉鹏举

[74] 专利代理机构 天津佳盟知识产权代理有限公司
代理人 侯力

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

以甲醛为原料制备甲基丙烯酸甲酯的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种以甲醛为原料制备甲基丙烯酸甲酯的方法，该包括以下步骤：(1) 二乙胺盐酸盐溶液甲醛和丙醛在 40 ~ 45℃ 下反应得到甲基丙烯醛；(2) 甲基丙烯醛与甲醇按摩尔比为 30 ~ 50 : 1 加入反应器，加入 2.0 ~ 4.0% 的催化剂，在反应温度 40 ~ 60℃ 并通入氧气流量 10mL/min，反应 4 ~ 6 小时合成甲基丙烯酸甲酯；上述的催化剂的载体为苯乙烯-二乙烯基苯共聚物有机树脂，载体上负载的活性组分相对于载体的质量百分比含量：钨为 2% ~ 5%，铋为 0 ~ 3%，铅为 0.3% ~ 1%，铁为 0.3% ~ 1%。本发明使用廉价甲醛做为原料，制备成本低廉，环境友好。使用新型催化剂可高选择性、高转化率的制备甲基丙烯酸甲酯。

1、一种以甲醛为原料制备甲基丙烯酸甲酯的方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 向二乙胺中滴加质量浓度 37% 的盐酸配制成 pH 值为 5~8 的二乙胺盐酸盐溶液，按甲醛与丙醛摩尔比为 1~1.2: 1 向二乙胺盐酸盐溶液中加入质量浓度 36% 的甲醛水溶液和丙醛，在 40~45℃ 下反应 30~100min，得到含有甲基丙烯醛的反应液；对反应液进行精馏，收集 67~69℃ 馏分，得到甲基丙烯醛；

(2) 将步骤 (1) 制备甲基丙烯醛与甲醇按摩尔比为 30~50: 1 加入反应器，再向反应器加入质量为甲基丙烯醛与甲醇质量和的 2.0~4.0% 的催化剂，在反应温度 40~60℃ 并通入氧气流量 10mL/min，反应 4~6 小时合成甲基丙烯酸甲酯，所述的催化剂的载体为比表面积 300~800m²/g、平均孔径 2~30nm 的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物有机树脂，载体上负载的活性组分相对于载体的质量百分比含量为载体上负载的活性组分及以载体质量计质量含量为：钨为 2%~5%，铋为 0~3%，铅为 0.3%~1%，铁为 0.3%~1%。

以甲醛为原料制备甲基丙烯酸甲酯的方法

技术领域

本发明属于甲基丙烯酸甲酯的制备技术，特别涉及一种以甲醛为原料制备甲基丙烯酸甲酯的方法。

背景技术

目前生产甲基丙烯酸甲酯的方法主要有丙酮氰醇法和异丁烯法。丙酮氰醇法由于采用剧毒的氢氰酸作为原料，同时生产过程中使用过量的浓硫酸，故存在对设备材质要求高、投入环保设备多等不足。异丁烯法是一种环境比较友好的制备方法，该法一般由三步或者两步反应构成，三步反应为先由异丁烯氧化为甲基丙烯醛，甲基丙烯醛再氧化生成甲基丙烯酸，甲基丙烯酸再与甲醇酯化得到甲基丙烯酸甲酯；两步反应为异丁烯氧化制备甲基丙烯醛，然后甲基丙烯醛与甲醇、氧气一步反应生成甲基丙烯酸甲酯。然而，异丁烯法中异丁烯氧化制甲基丙烯醛一步中存在反应温度高，流程复杂，催化剂易于失活等缺点。因此，开发新工艺路线生产甲基丙烯醛进而生产甲基丙烯酸甲酯具有重要的现实意义。

发明内容

本发明的目的在于提供一种以甲醛为原料制备甲基丙烯酸甲酯的方法，该方法原料易得，工艺简单。

本发明是通过以下技术方案加以实现的：

(1) 向二乙胺中滴加质量浓度 37% 的盐酸配制成 pH 值为 5~8 的二乙胺盐酸盐溶液，按甲醛与丙醛摩尔比为 1~1.2: 1 向二乙胺盐酸盐溶液中加入质量浓度 36% 的甲醛水溶液和丙醛，在 40~45℃ 下反应 30~100min，得到含有甲基丙烯醛的反应液；对反应液进行精

馏，收集 67 ~ 69℃ 馏分，得到甲基丙烯醛；

(2) 将步骤 (1) 制备甲基丙烯醛与甲醇按摩尔比为 30 ~ 50: 1 加入反应器，再向反应器加入质量为甲基丙烯醛与甲醇质量和的 2.0 ~ 4.0% 的催化剂，在反应温度 40 ~ 60℃ 并通入氧气流量 10mL/min，反应 4 ~ 6 小时合成甲基丙烯酸甲酯，所述的催化剂的载体为比表面积 300 ~ 800m²/g、平均孔径 2 ~ 30nm 的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物有机树脂，载体上负载的活性组分相对于载体的质量百分比含量为载体上负载的活性组分及以载体质量计质量含量为：钯为 2% ~ 5%，铋为 0 ~ 3%，铅为 0.3% ~ 1%，铁为 0.3% ~ 1%。

本发明使用廉价甲醛做为原料，制备成本低廉，环境友好。使用新型催化剂可高选择性、高转化率的制备甲基丙烯酸甲酯。

具体实施方式

实施例 1

称取比表面积 500m²/g、平均孔径 18nm 的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物树脂（该树脂购于南开大学化工厂）20g，在 25℃ 条件下浸于乙醇中浸泡 4 小时，过滤后置于 60℃ 烘箱中烘干待用。70℃ 条件下在 60ml N,N-二甲基甲酰胺中溶解 1.00g 氯化钯、0.462g 氯化铋、0.192g 硝酸铅、0.866g 硝酸铁。然后将溶液倒入苯乙烯-二乙烯基苯共聚物载体中，搅拌使载体浸渍均匀，浸渍 6 小时后置于 90℃ 烘箱中干燥 6 小时。干燥后浸入 60ml 0.01g/ml 的 NaOH 甲醇溶液 4 小时，同样在 90℃ 条件下干燥完全。最后置于氢气还原器中，氢气流速 40ml/min，200℃ 条件下还原 10 小时，得到的催化剂含 Pd3%，Bi1.5%，Pb0.6%，Fe0.6%（相对载体质量）。

在配有搅拌器和冷凝管的 1000mL 四口烧瓶中加入 217.9g 二乙胺，搅拌条件下缓慢滴加质量浓度 37% 的盐酸配制成 pH 值为 5 ~ 8

的二乙胺盐酸盐溶液。将 278g36% 的甲醛水溶液加入上述二乙胺盐酸盐溶液中，搅拌条件下滴加 174.8g 丙醛，控制反应温度 45℃，反应 60min。反应完毕后对反应液进行精馏，收集 68℃ 馏分，得到甲基丙烯醛。丙醛转化率 99.8%，目的产物甲基丙烯醛收率 95%。

在配有回流冷凝器的反应器中加入 2.0g 上述制备催化剂、3.28g 甲基丙烯醛和 60g 甲醇，反应器氧气流量 10mL/min，在 50℃ 条件下反应 6 小时，甲基丙烯醛转化率为 95.6%，甲基丙烯酸甲酯的选择性为 97.9%。

实施例 2

甲基丙烯醛、催化剂制备同实施例 1 相同。

在配有回流冷凝器的反应器中加入 2.0g 上述制备催化剂、3.28g 甲基丙烯醛和 60g 甲醇，反应器氧气流量 10mL/min，在 50℃ 条件下反应 4 小时，甲基丙烯醛转化率为 90.5%，甲基丙烯酸甲酯的选择性为 98.2%。

实施例 3

甲基丙烯醛、催化剂制备同实施例 1 相同。

在配有回流冷凝器的反应器中加入 2.5g 上述制备催化剂、3.28g 甲基丙烯醛和 60g 甲醇，反应器氧气流量 10mL/min，在 50℃ 条件下反应 6 小时，甲基丙烯醛转化率为 96.9%，甲基丙烯酸甲酯的选择性为 97.3%。