[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C 67/54
C07C 69/54

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99816839.4

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1155556C

[22] 申请日 1999.8.6 [21] 申请号 99816839.4
[86] 国际申请 PCT/JP1999/004268 1999.8.6
[87] 国际公布 WO2001/010811 日 2001.2.15
[85] 进入国家阶段日期 2002.1.30
[71] 专利权人 三菱丽阳株式会社
地址 日本东京
[72] 发明人 宗藤明生 竹泽英泰 大塚修平
审查员 刘广南

[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 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 制备甲基丙烯酸甲酯的方法

[57] 摘要

一种制备甲基丙烯酸甲酯的方法，其包括使异丁烯醛和甲醇发生直接酯化反应从而得到至少含有甲基丙烯酸甲酯和甲醇的反应混合物液体，向反应混合物中加入额外的异丁烯醛作为共沸剂，并蒸馏得到的反应混合物液体以回收甲醇。

ISSN1008-4274

1、一种制备甲基丙烯酸甲酯的方法，其包括使异丁烯醛和甲醇发生直接酯化反应从而得到至少含有甲基丙烯酸甲酯和甲醇的反应混合物液体，向所述的反应混合物液体中加入额外的异丁烯醛作为共沸剂，并蒸馏得到的反应混合物液体以回收甲醇.

2、根据权利要求 1 的方法，其中回收的甲醇用作所述的直接酯化反应的原料.

制备甲基丙烯酸甲酯的方法

本发明涉及一种制备甲基丙烯酸甲酯的方法，根据此方法通过蒸馏可从反应混合物液体中回收甲醇，反应混合物液体是由异丁烯醛与甲醇的直接酯化反应得到的，其至少含有甲基丙烯酸甲酯和甲醇，回收的甲醇可用作直接酯化反应的原料.

背景技术

对通过蒸馏从含有甲基丙烯酸甲酯和甲醇的反应混合物液体中回收甲醇来说，JP-B-1-47454 提出了一种方法，其包括将含有 6 至 8 个碳原子的饱和烃送料入蒸馏塔，从而进行分离甲醇等.

JP-A-57-9740 提出了一种类似的方法，其中当将含有甲醇、水和甲基丙烯酸甲酯的混合物液体送料入蒸馏塔，从而通过蒸馏精制甲基丙烯酸甲酯时，将含有 6 至 7 个碳原子的饱和烃置于基本高于先前混合物液体进料塔板的塔板上，结果，饱和烃和基本上全部量的甲醇由塔顶蒸馏出并通过析相罐分离，然后甲醇相供应至第二蒸馏塔以由塔底回收甲醇.

此外，JP-A-58-180457 公开了可以这样一种方式分离甲醇：在甲基丙烯酸甲酯和水存在下，能与甲醇形成共沸混合物的共沸剂加入含有甲醇、水和甲基丙烯酸甲酯的混合物中，然后进行共沸蒸馏，从而由塔顶得到共沸剂和甲醇的混合物，而且，当混合物形成两相时，这两相可彼此分开. 在所述的 JP-A 中，除了列举出烃溶剂如正己烷、正辛烷、环己烷、苯和甲苯，还列举了其它溶剂如二异丙基醚、四氢呋喃和碳酸二甲酯作为合适的共沸剂.

而且，JP-A-7-69948 公开了可以这样一种方式回收甲醇：将烃溶剂和水加入反应混合物液体中得到混合液体，混合液体分离为有机相和含水甲醇相两相，然后通过蒸馏由含水甲醇相分离甲醇.

然而，根据这些方法，蒸馏过程中，要加入大量的烃作为共沸剂以

实施共沸蒸馏，结果，蒸馏需要大量的有用物质．而且，当试图通过利用回收的甲醇与异丁烯醛发生直接酯化反应来制备甲基丙烯酸甲酯时，必须通过蒸馏、萃取等方法分离回收的甲醇中含有的共沸剂，这就使得生产过程很麻烦．

除了上述方法，还有通过不使用任何共沸剂蒸馏反应混合物来回收甲醇的方法．然而，根据这些方法，回收的甲醇含有大量的直接酯化反应的目标产物，即甲基丙烯酸甲酯，因此这样的方法不是高效的．

发明的公开

因此，本发明的目的是提供一种制备甲基丙烯酸甲酯的方法，根据这种方法，通过蒸馏可由反应混合物液体（由异丁烯醛和甲醇的直接酯化反应得到的，其至少含有甲基丙烯酸甲酯和甲醇）中回收甲醇，回收的甲醇可用作直接酯化反应的材料，其中当通过蒸馏回收甲醇时，不使用任何烃（后来应该分离并除去）作为共沸剂以简化生产过程，这样可减少回收的甲醇中甲基丙烯酸甲酯的含量．

发明人进行了广泛的研究，结果发现当通过蒸馏回收甲醇时通过加入额外的异丁烯醛作为共沸剂可解决上述问题．因此，实现了本发明．

这就是，本发明提供一种制备甲基丙烯酸甲酯的方法，其包括使异丁烯醛和甲醇发生直接酯化反应从而得到至少含有甲基丙烯酸甲酯和甲醇的反应混合物液体，向所述的反应混合物中加入额外的异丁烯醛作为共沸剂，并蒸馏所得到的反应混合物液体以回收甲醇．

本发明中，回收的甲醇可用作通过直接酯化反应制备甲基丙烯酸甲酯的原料．

实施本发明的最佳模式

本发明中，通过异丁烯醛和甲醇的直接酯化反应（这里简称“直接酯化反应”）制备甲基丙烯酸甲酯的方法没有特别限制，可为任意的气相或液相反应．怎样实施此反应也没有特别限制，可以任何连续或间歇的方式实施反应．例如，这里可提供一种包括以连续的方式在液相中使用

钯基催化剂实施此反应的方法.

虽然通过直接酯化反应得到的反应混合物液体通常含有未反应的原料和甲基丙烯酸甲酯产物，但本发明中相应的反应混合物液体是至少含有甲醇的未反应原料和甲基丙烯酸甲酯产物.

反应混合物液体中甲醇和甲基丙烯酸甲酯的浓度变化依赖于反应条件等. 例如，当在液相中使用钯基催化剂实施此反应时，反应混合物液体中甲醇的浓度通常为 25 至 70% 重量，其中甲基丙烯酸甲酯的浓度通常为 20 至 60% 重量. 此外，反应混合物液体通常含有异丁烯醛的未反应原料、甲酸甲酯副产物、水和其它物质.

当需要从反应混合物液体中除去低沸点副产物如甲酸甲酯时，在回收甲醇的蒸馏之前允许添加操作，例如以这样一种方式实施操作：预先将反应混合物液体进料入蒸馏塔，由塔顶蒸馏除去含有部分异丁烯醛和甲醇的低沸点副产物.

本发明中，通过蒸馏从由反应混合物中回收甲醇时，向反应混合物液体中加入额外的异丁烯醛作为共沸剂. 向其中加入额外的异丁烯醛的方法并没有特别限制. 例如，这里给出包含分别向蒸馏塔的合适部位输送反应混合物液体和异丁烯醛的方法，和包含将异丁烯醛加入反应混合物液体中，然后输送入蒸馏塔的方法. 通过蒸馏，甲醇和异丁烯醛（它与甲醇有共沸点）一起可由塔顶馏出.

用于此目的额外异丁烯醛的加入量优选为 20 至 200 重量份，特别优选 40 至 80 重量份（基于 100 重量份的反应混合物液体中含有的甲醇）. 当异丁烯醛的量少于 20 重量份，回收甲醇时可能会蒸馏出大量的甲基丙烯酸甲酯，从而使甲醇的回收困难. 当异丁烯醛的量多于 200 份重量时，多余量的异丁烯醛循环回反应器，结果使甲醇和异丁烯醛原料的比例难于控制在合适的范围内，或者异丁烯醛可发生自聚合，从而对反应有不利的影响.

本发明中，用于甲醇回收的蒸馏塔的形式没有特别限制，可是常规的如塔板式和填充式. 当塔中的液体形成两相时，使用倾析器可分离并带走水. 虽然蒸馏条件没有特别限制，但优选蒸馏压力为常压或减压，

塔底温度不高于120℃以抑制聚合。

本发明中，通过蒸馏回收的甲醇含有异丁烯醛。回收的甲醇中甲醇和异丁烯醛的浓度变化依赖于被蒸馏的反应混合物液体、蒸馏的操作条件等。甲醇浓度通常为30至70％重量，异丁烯醛的浓度通常为20至70％重量。

这样回收的甲醇可用作通过上述的直接酯化反应制备甲基丙烯酸甲酯的原料。当用它作为通过在最初反应器或另一反应器中的直接酯化反应制备甲基丙烯酸甲酯的原料时，通常适量地加入甲醇和异丁烯醛以调节所需的原料浓度或所需的加入量。

参考如下实施例和对比例说明本发明。通过气相色谱分析反应混合物液体和类似物的重量组成。

实施例1

在装配有冷凝器和搅拌器的4升反应器中，装入350g催化剂（含有5％重量钯－1％重量铅－1％重量铁的碳酸钙催化剂）和700g异丁烯醛和1280g甲醇的反应液体，在400kPa·abs的压力、80℃的浴温下反应持续4小时，同时分别以4.77Nl/min和5.0Nl/min的速率充入空气和氮气，由此合成甲基丙烯酸甲酯。收集并分析反应产物，结果发现异丁烯醛的转化率和甲基丙烯酸甲酯的选择性分别是75.1％和85.2％。

将这样收集得到的反应混合物液体送料入具有50塔板的蒸馏塔，由塔顶蒸馏出低沸点物质如甲酸甲酯。这样蒸馏后，发现反应混合物液体具有含有32.1％重量的甲基丙烯酸甲酯、51.1％重量的甲醇、8.8％重量的异丁烯醛和6.4％重量的水的组成。

接下来，在塔顶压力为80kPa·abs，回流比为2.0时实施蒸馏，同时将所述液体以394.7g/h送料入具有50塔板的Oldershaw型蒸馏塔的第25塔板，将异丁烯醛以105.3g/h送料入其中的第24塔板。结果，由蒸馏塔顶以374.1g/h得到含有53.9％重量的甲醇、37.4％重量的异丁烯醛和7.4％重量的甲基丙烯酸甲酯的馏出液，由塔底以125.8g/h得到含有78.8％重量的甲基丙烯酸甲酯和16.4％重量的水（换句话说，基本

不含有异丁烯醛和甲醇）的液体。馏出液中甲基丙烯酸甲酯与塔底液体中的甲基丙烯酸甲酯的分配比率之比为 0.28。虽然由塔顶得到的馏出液含有少量的甲基丙烯酸甲酯，但是馏出液通过提供甲醇和异丁烯醛用作直接酯化反应的原料仍是没有问题的。

对比例 1

以与实施例 1 相同的方式实施蒸馏以回收甲醇，不同的是不将异丁烯醛送料入蒸馏塔。结果，由蒸馏塔顶以 280.0g/h 得到含有 72.0％重量的甲醇、12.3％重量的异丁烯醛和 14.7％重量的甲基丙烯酸甲酯的液体，由塔底以 114.7 g/h 得到含有 74.7％重量的甲基丙烯酸甲酯和 20.1％重量的水（换句话说，基本不含有异丁烯醛和甲醇）的液体。然而馏出液中甲基丙烯酸甲酯与塔底液体中甲基丙烯酸甲酯的分配比率之比为 0.48，比实施例 1 中的更大。

工业可应用性

根据本发明，通过蒸馏可由反应混合物液体（由异丁烯醛和甲醇的直接酯化反应得到的，至少含有甲基丙烯酸甲酯和甲醇）中回收甲醇，当回收的甲醇用作直接酯化反应的原料时可简化生产过程，并可减少回收的甲醇中甲基丙烯酸甲酯的含量，使得可高效地制得目标产物甲基丙烯酸甲酯。