

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 57/04

C07C 51/347 C07C 69/54

C07C 67/30



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02140925.0

[43] 公开日 2003 年 2 月 12 日

[11] 公开号 CN 1396150A

[22] 申请日 2002.7.10 [21] 申请号 02140925.0

[30] 优先权

[32] 2001.7.10 [33] JP [31] 209080/2001

[32] 2002.4.25 [33] JP [31] 124302/2002

[71] 申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 涩泽文生 世良田直纪 坂元一彦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 马崇德

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 2 页

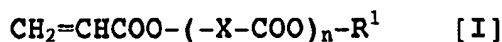
[54] 发明名称 迈克尔型加合物的分解方法

[57] 摘要

一种迈克尔型加合物的分解方法,其特征在於使一种迈克尔型加合物在 N-氧基化合物的存在下反应,从而使该迈克尔型加合物分解成丙烯酸和/或丙烯酸酯和/或醇,和一种丙烯酸和/或丙烯酸酯的生产方法,其特征在於包含一个回收该丙烯酸或丙烯酸酯生产过程中生成的迈克尔型加合物的步骤,和一个用上述分解方法使所回收的迈克尔型加合物分解的步骤。因此,本发明使得能促进原料的高效率利用。

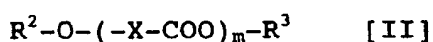
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种丙烯酸和/或丙烯酸酯的迈克尔型加合物的分解方法，其特征在于使下式 [I] 或 [II] 所代表的丙烯酸和/或丙烯酸酯的一种迈克尔型加合物在 N-氧基化合物的存在下反应，从而使所述迈克尔型加合物分解成丙烯酸和/或丙烯酸酯和/或醇：



式中，n 表示一个 1~5 的整数，R¹ 表示氢原子或烷基基团，-X-表示-CH₂CH₂-或-CH(CH₃)-，条件是当 n 不小于 2 时多个-X-可以相同或不同；

10



式中 m 表示一个 1~5 的整数，R² 和 R³ 独立地表示氢原子或烷基基团，-X-表示-CH₂CH₂-或-CH(CH₃)-，条件是当 m 不小于 2 时多个-X-可以相同或不同。

- 15 2. 按照权利要求 1 的方法，其中，所述反应是在除所述 N-氧基化合物外还有碱金属盐化合物和/或碱土金属盐化合物的存在下进行的。

- 20 3. 丙烯酸和/或丙烯酸酯的生产方法，其特征在于包含一个回收丙烯酸或丙烯酸酯生产过程期间产生的丙烯酸和/或丙烯酸酯的迈克尔型加合物的步骤，和一个按权利要求 1 或 2 中的分解方法使所回收的丙烯酸和/或丙烯酸酯的迈克尔型加合物分解的步骤。

- 25 4. 按照权利要求 3 的方法，在所述丙烯酸和/或丙烯酸酯的迈克尔型加合物的分解步骤之后，进一步包含一个使选自通过所述丙烯酸和/或丙烯酸酯的迈克尔型加合物的分解而得到的丙烯酸、丙烯酸酯和醇的至少一种化合物返回丙烯酸和/或丙烯酸酯生产的任何一个或多个步骤中的步骤。

迈克尔型加合物的分解方法

发明领域

5 本发明涉及丙烯酸和/或丙烯酸酯的迈克尔型加合物的一种分解方法，更具体地说，涉及一种迈克尔型加合物的分解方法，其特征在于通过热或催化剂的作用，例如在一种 N-氧基(oxy1)化合物的存在下，使丙烯酸或其酯的生产期间副产的一种迈克尔型加合物分解成丙烯酸和/或丙烯酸酯和/或至少一类醇。

10 背景技术

一般来说，在丙烯酸及其酯的生产期间，一种有羧酸和醇加成到该丙烯酸以及该丙烯酸酯的碳-碳双键上的迈克尔型加合物，可能是通过诸如热或催化剂的作用而副产的。这样的迈克尔型加合物包括，例如，丙烯酸的大约二聚物~五聚物、其酯、烷氧基丙酸、和烷氧基丙酸酯。

15 当副产迈克尔型加合物的数量增加时，这种增加带来了丙烯酸和丙烯酸酯生产过程中原料的效率降低并使生产成本提高的缺点。进而，当容忍该迈克尔型加合物在该过程中积累时，它大大妨碍了提纯步骤和生产步骤，而且由于温度的升高和随之而来的副产物生成，可能使产品质量降级。因此，该迈克尔型加合物一般地是在提纯步骤加以浓缩、从该过程中排出、和在环境空气中焚烧。这种焚烧从环境保护的观点来看是不利的。因此，在丙烯酸生产厂，已经有人针对迈克尔型加合物的分解和回收分解产物进行努力。

25 关于使这样的迈克尔型加合物分解的方法，此前已经知道，丙烯酸或丙烯酸酯的低聚物、烷氧基丙酸、和烷氧基丙酸酯是进行热分解或利用一种催化剂分解的。具体地说，JP-A-49-55614 公开了一种方法，该方法在于在不低于 180℃ 的温度加热在丙烯酸用醇酯化期间副产的迈克尔型加合物，从而使该加合物分解成单体。此外，JP-B-45-19281 公开了通过一种催化剂例如一种具有伯氨基基团或叔氨基基团的化合物或一种叔胺的存在下加热在丙烯酸精制步骤产生的残留物来产生
30 丙烯酸的方法。

然而，这些方法要求相当高的温度，同时困扰于过分低的丙烯酸

回收率。进而，一种提高这些方法的回收率的尝试导致促进次级反应，大量生成那些会降低丙烯酸或丙烯酸酯品级的高沸点物质和低沸点物质等副产物，因而使高产率回收丙烯酸变得困难。

5 进而，JP-A-03-178949 公开了一种在不低于 200℃ 的高温，在一种固体酸的存在下，使在丙烯酸及其酯的生产期间副产的迈克尔型加合物催化分解来回收单体的方法。这种方法中迈克尔型加合物的分解率高。然而，由于这种方法的反应在高温进行，因而，生成高比例的轻沸点物质等副产物，结果给产品质量带来负面影响。进而，由于该分解反应是一种固液反应，所以催化活性因中毒而显著降低。此外，
10 由于上述方法总是求助于高温反应，并因此而产生高粘性残留物，因而，它们的缺点在于产生那些在长时间停滞之后终究会凝固的残留物并使凝固残留物的处置变得极其困难。在这些情况下，使迈克尔型加合物转化成丙烯酸、其酯、和醇等有用化合物中至少一种并高效率地回收或利用转化产物的需求一直得到热情认可。

15

发明概述

本发明人在对丙烯酸及其酯的生产过程期间生成的迈克尔型加合物的分解方法探索方面锐意研究后，已经发现在丙烯酸生产期间存在的条件下，一种 N-氧基化合物的存在使该迈克尔型加合物能在低温下以高产率分解成有用成分，同时防止轻沸点物质等副产物的生成以及反
20 应溶液的增稠和凝胶化，而且发现，这种分解的产物是丙烯酸、其酯、或一种与该酯相应的醇。根据这种知识，已经完善了本发明。该 N-氧基化合物在丙烯酸生产过程期间在迈克尔型加合物分解方面如此表现出来的活性，例如，是本领域从未有人知道的。

按照本发明，当迈克尔型加合物在一种 N-氧基化合物的存在下反
25 应时，能被分解成丙烯酸、丙烯酸酯、和/或醇。把这种分解方法引入到丙烯酸或丙烯酸酯的生产工艺中，就有可能改善原料利用效率和提高产率。

附图简要说明

图 1 是说明丙烯酸生产工艺的示意性流程图。

30

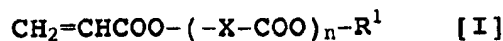
图 2 是说明丙烯酸酯生产工艺的示意性流程图。

优选实施方案的说明

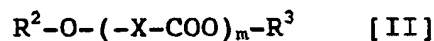
本发明涉及一种使迈克尔型加合物分解的方法，其特征在于使该

迈克尔型加合物在一种 N-氧基化合物的存在下反应，从而使其分解成丙烯酸和/或丙烯酸酯和/或醇。

构成本发明目标的迈克尔型加合物是丙烯酸或其酯的生产工艺中副产的迈克尔型加合物。它是一种由下式 [I] 或下式 [II] 代表的化合物：



(式中，n 表示一个 1~5 的整数，R¹ 表示氢原子或烷基基团，-X- 表示 -CH₂CH₂- 或 -CH(CH₃)-，条件是当 n 不小于 2 时多个 -X- 可以相同或不同。)



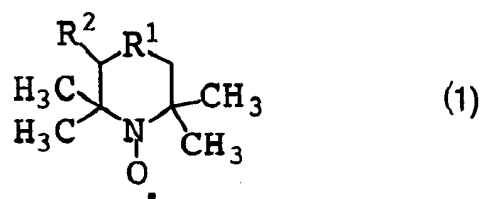
(式中 m 表示一个 1~5 的整数，R² 和 R³ 独立地表示氢原子或烷基基团，-X- 表示 -CH₂CH₂- 或 -CH(CH₃)-，条件是当 m 不小于 2 时多个 -X- 可以相同或不同。)

式 [I]、[II] 中 R¹、R² 和 R³ 表示的烷基基团源于作为丙烯酸酯生产原料使用的醇。作为这样的烷基基团的具体例子，可以列举直链或支链烷基基团，有取代了该烷基上的氢原子的芳香族基团的烷基基团，和有取代了该烷基上的氢原子的环烷基基团的含环烷基基团。R¹、R² 和 R³ 表示的烷基基团包括 1~8 个碳原子的烷基基团，例如甲基、乙基、正丁基、叔丁基、丙基、2-乙基己基、有与甲基连接的苯基的苄基、和有与甲基连接的环戊烷的 2-环戊基甲基。对本发明来说，R¹、R² 和 R³ 优选独立地表示氢原子、甲基、乙基、叔丁基、或 2-乙基己基。这种优选的理由是，这些化学式代表丙烯酸和/或其酯生产过程中副产的这样一些化合物。

而 -X- 表示 -CH₂CH₂- 或 -CH(CH₃)-，n 表示一个 1~5、优选 1~2 的整数。该整数的这种选择的理由是依据如下事实：在丙烯酸和丙烯酸酯的生产过程中，其二聚物和三聚物是以高比例副产的。式 [II] 中的符号 m 表示一个 1~5、优选 1~2 的整数。该整数的这种选择的理由是，在丙烯酸酯的生产过程中，烷氧基丙酸及其酯是以高比例副产的。这样的迈克尔型加合物是在丙烯酸和丙烯酸酯的生产过程中副产的。由于本发明能高效率地把这样一种迈克尔型加合物作为有用的丙烯酸回

收，即选自丙烯酸、丙烯酸酯类、和醇类的至少一种化合物，因而它实质性地改善了丙烯酸及其酯生产工艺的产率。

5 本发明期待上述迈克尔型加合物在 N-氧基化合物的存在下发生分解。作为该 N-氧基化合物，可以使用具有这样一种催化活性从而能分解上述迈克尔型加合物并找到该分解的广泛效用的公知 N-氧基化合物中任何一种。特别有利的是，在 N-氧基化合物中，使用选自下列化合物的一种或多种化合物：4, 4', 4''-三(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧基)亚磷酸盐和以下式(1)代表的 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧基类：



10

(式中，R¹表示 CH₂、CHOH、CHCH₂OH、CHCH₂CH₂OH、CHOCH₂OH、CHOCH₂CH₂OH、CHCOOH、或 C=O，R²表示氢原子或 CH₂OH。)

15 本发明中，选自 N-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶化合物类例如 1, 4-二羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和 1-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶以及 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶化合物类例如 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的一种或多种化合物，可以与 N-氧基化合物组合使用。顺便说一下，N-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶化合物类和 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶化合物类有可能作为杂质包含在市售 N-氧基化合物产品中。在这种情况下，这样一种市售 N-氧基化合物的使用构成了 N-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶化合物或 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶化合物与 N-氧基化合物组合的附加使用。

25 本发明的特征在于迈克尔型加合物在 N-氧基化合物的存在下分解成丙烯酸和/或丙烯酸酯和/或醇。它尤其带来了如下优点：该分解生成的醇不容易通过分子内脱水反应或分子间脱水反应而生成链烯烃和醚等副产物。

从转化效率和成本的观点来看，要恰当使用的 N-氧基化合物的数量在 0.01 ~ 20%重量的范围内、优选在 0.1 ~ 10%重量的范围内，特别优选在 1 ~ 6%重量的范围内，这些均以式 [I] 或 [II] 所代表的迈克尔型加合物的总量为基准计。在这种情况下，添加该 N-氧基化合物的方法

没有特别限定。这种化合物除了溶解于一种溶剂中供料外还可以以凝固状态或以气化状态供给分解槽。否则，它也可以直接供给分解槽或在前面任何一个步骤添加。作为使该化合物在溶解状态下执行其功能的一种途径，可以列举诸如把 N-氧基化合物溶解在适当溶剂中并把所得到的溶液供给预定反应部位的方法。而作为使该化合物在气化状态下执行其功能的一种途径，可以列举诸如使 N-氧基化合物气化或升华并使该气化或升华产物供给到与分解槽连通的通道中从而与该反应物的其余部分混合的方法。能溶解上述 N-氧基化合物的溶剂包括丙烯酸、丙烯酸酯、醇类、水、苯、甲苯、二甲苯、环己烷、丙酮、甲乙酮、甲基·异丁基酮、正己烷、庚烷、及其混合物等。

本发明可以任选地通过额外地使用一种碱金属盐化合物和/或一种碱土金属盐化合物与上述 N-氧基化合物组合来执行其反应。这种组合使用既改善了转化率，也改善了丙烯酸二聚物的选择性系数。碱金属盐化合物包括锂、钠、钾、铷、铯、铟等的盐化合物。优选使用锂、钠、钾的盐化合物，因为它们具有使丙烯酸的迈克尔型加合物分解的优异能力。作为此类盐化合物的具体实例，可以使用丙烯酸盐例如丙烯酸钠、丙烯酸钾和丙烯酸锂；氢氧化物例如氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂；氢化物例如氢化钠(sodium hydrogen hydride)和氢化钠；卤化物例如氟化钠、氯化钠、溴化钠和碘化钠；氧化合物例如过氧化钠和超氧化钠；硫化物例如硫化钠；氮化合物例如氨基钠和叠氮化钠；含氧酸例如次氯酸钠；RONa 所代表的醇盐，式中 R 表示一个 1~5 个碳原子的烷基基团；以及碱金属的硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、碳酸盐、硅酸盐、草酸盐和乙酸盐。这些盐化合物既可以单独使用，也可以以两种或多种成分组合的形式使用。

此外，碱土金属盐化合物包括铍、镁、钙、锶、钡、镭等的盐化合物。优选使用镁、钙和钡的盐化合物，因为它们具有使丙烯酸的迈克尔型加合物分解的优异能力。作为此类盐化合物的具体实例，可以列举丙烯酸盐例如丙烯酸钙、丙烯酸镁和丙烯酸钡；氢氧化物例如氢氧化钙、氢氧化镁和氢氧化钡；氢化物例如氢化钙；卤化物例如氟化钙和氯化钙；以及碱土金属的硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、碳酸盐、硅酸盐、草酸盐和乙酸盐。这些盐化合物既可以单独使用，也可以以两种或多种成分组合的形式使用。本发明中，优选使用碱金属或碱土金

属的丙烯酸盐。此类丙烯酸盐优先选择的理由是，从离子性离解产生的丙烯酸可以用来作为该生产的目标化合物。

要使用的碱金属盐化合物和/或碱土金属盐化合物的总量，以式[I]或[II]所代表的迈克尔型加合物的总量为基准，在 0.01~10%重量的范围内、优选 0.05~5%重量的范围内、特别优选在 0.1~2%重量的范围内。如果该数量不足 0.01%重量，则该不足会使反应的效率降低，并妨碍以令人满意的效率达到向丙烯酸的转化。反之，如果该数量超过 10%重量，则该过量将有可能诱发高粘度残留物的生成并产生商业上不利的局面。

10 碱金属盐化合物和/或该碱土金属盐化合物的添加方法不需要特别限定。含有碱金属盐化合物和/或碱土金属盐化合物的一种或多种化合物可以额外地使用，而且可以以凝固状态直接添加到含有丙烯酸或丙烯酸二聚物的迈克尔型加合物的废液中，或可以当溶解于一种溶剂中时供给。它不一定要与 N-氧基化合物同时添加。

15 关于化合物的导入部位，可以将化合物直接供给到丙烯酸的迈克尔型加合物的分解槽中。这种供给仅需要的是使碱金属盐化合物和/或碱土金属盐化合物最终能与迈克尔型加合物盛放在一起。因此，碱金属盐化合物和/或碱土金属盐化合物或其在一溶剂中的溶液可以经由一根起到流体循环作用的管道导入该分解槽中。作为使这样一种盐化合物能以一种溶液态执行其功能的途径，可以列举诸如使碱金属盐化合物和/或碱土金属盐化合物溶解在一种适当溶剂中并供应所得溶液的方法。能溶解上述含有碱金属盐化合物和/或碱土金属盐化合物的化合物的溶剂包括丙烯酸、丙烯酸酯、醇类例如甲醇和乙醇、水、苯、甲苯、丙酮、甲乙酮、甲基·异丁基酮、及其混合物等。

25 使迈克尔型加合物在 N-氧基化合物的存在下或在碱金属盐化合物和/或碱土金属盐化合物的额外使用下反应的温度一般是在 100~250℃的范围内、优选在 120~200℃的范围内、特别优选在 130~180℃的范围内，尽管因作为目标化合物的低聚物的种类和反应压力的量级而异。如果该温度超过 250℃，则有可能异常地加剧副反应、降低产率、增加轻沸点物质等杂质、和降低产品质量等级。进而，高温下热的后果性滞留将有可能诱发高粘度残留物的生成，并将有可能发生使反应物凝固在反应釜内的商业上不利的局面。虽然此前已经要求该分解在

不低于 180℃ 的温度进行,但本发明使这种生成有用成分的分解能在较低温度下高效率地进行,因而热效率优异。如果温度相反地不足 100℃,则这种不足将有可能降低反应速度,因而降低反应效率,并将有可能使这种变成作为生产目标的丙烯酸的转化不能以十分令人满意的效率进行。顺便说一下,该反应进程期间的压力无需特别限定。它恰当地在 0.01~1000 kPa (绝对) 的范围内,优选在 0.1~500 kPa (绝对) 的范围内,特别优选在 1~200 kPa (绝对) 的范围内。

本发明中,优选使用一种阻聚剂,旨在防止在 N-氧基化合物的存在下或在碱金属盐化合物和/或碱土金属盐化合物的额外使用下迈克尔型加合物分解时生成的丙烯酸、丙烯酸酯或醇的聚合。要使用的阻聚剂可以见通常广泛用于丙烯酸生产工艺的阻聚剂中任何一种。作为该阻聚剂的具体例子可以列举氢醌、甲氧基氢醌、吩噻嗪和羟胺。当分解反应在分子氧的存在下进行,可以提高阻聚效果。尽管要使用的阻聚剂数量无需特别限定,但这样使用的阻聚剂的总量,以丙烯酸或其酯的蒸气数量为基准,优选在 0.01~15% (以重量计) 的范围内。

本发明考虑的分解可以用间歇法、半连续法或连续法进行。这里使用的“连续法”这一术语系指迈克尔型加合物的回收在 N-氧基化合物或碱金属盐化合物和/或碱土金属盐化合物的存在下连续进行并使迈克尔加合物分解的方式。在这种连续法中,迈克尔型加合物的供给速度及其分解速度优选是平衡的。为了确保这种平衡,有反应蒸馏方法可供利用。连续法中使用的分解槽中保留时间一般在 0.1~60 小时的范围内,优选在 5~50 小时的范围内、特别优选在 20~30 小时的范围内。若保留时间超过 60 小时,则将提高副产物比例和使产品性能恶化,而且当该分解槽以补偿方式放大时将使该分解反应以设备成本方面的缺点。反之,若保留时间不足 0.1 小时,则这种不足将有可能使分解不能十分令人满意地进行。

迈克尔型加合物是丙烯酸和/或丙烯酸酯生产过程中副产物的成分。这种迈克尔型加合物的分解产物是丙烯酸和/或丙烯酸酯的原料化合物或生产目的本身。因此,通过把本发明提出的分解方法合并到丙烯酸和/或丙烯酸酯的生产工艺中,就有可能以优异运行效率生产品质优异的丙烯酸和/或丙烯酸酯。具体地说,本发明的第二方面涉及丙烯酸和/或丙烯酸酯的生产方法,其特征在于包括一个回收在丙烯酸或丙

烯酸酯生产过程期间副产的丙烯酸和/或丙烯酸酯的迈克尔型加合物的步骤，和一个用本发明第一方面提出的分解方法使所回收的迈克尔型加合物分解的步骤，而且在该迈克尔型加合物分解步骤之后，任选地进一步包含一个使选自该迈克尔型加合物分解所得到的丙烯酸、丙烯酸酯和醇的至少一种化合物返回丙烯酸的生产中或丙烯酸酯的生产中。通过在如上所述体系之外额外地引入一个迈克尔型加合物的预备回收步骤，就有可能去除那些对丙烯酸或丙烯酸酯生产过程有害的副产物和防止该副产物诱发生产过程期间的温度上升并防止产品质量恶化。通过使如上所述得到的分解产物在丙烯酸或丙烯酸酯的生产过程中返回该体系，使得有可能提高原料的效率。

作为包含迈克尔型加合物的回收步骤和回收的迈克尔型加合物的分解步骤的丙烯酸生产方法的一个实例，以下将参照图 1 说明这种包含使丙烯和/或丙烯醛经气相催化氧化从而得到含有丙烯酸的气体、随后精制该气体的方法。顺便说一下，由于迈克尔型加合物有比丙烯酸高的沸点，因而，它是在丙烯酸生产过程中以含有高沸点物质的馏分回收的。

首先，将丙烯（190）和一种含分子氧气体供给催化气相反应器（110），并有一个中间管板把该反应器分隔成上室和下室，进行催化气相氧化，得到一种含有丙烯酸的气体。将这种反应气体导入一个丙烯酸吸收塔（120）中，并使之与水接触，用水溶液收集丙烯酸。由于这种含丙烯酸溶液含有作为杂质的丙烯醛，因而，将其导入一个丙烯醛散逸塔（130）中并使其中的丙烯醛散逸，得到一种含有 30%重量水和 3.0%重量乙酸的丙烯酸水溶液。然后，把丙烯醛散逸塔（130）的底液导入一个共沸脱水塔（140）中并向其中供给一种共沸溶剂，使它们一起蒸馏，通过该共沸脱水塔（140）的顶部排出水和丙烯酸的一部分。因此，得到一种含有 97.5%重量丙烯酸、0.03%重量乙酸、0.02%重量水和 2.45%重量其它成分的底液。然后，将这种底液导入一个精馏塔（150）中，通过该塔的顶部得到作为成品的丙烯酸（200）。该精馏塔（150）的底液是一种含有丙烯酸二聚物的迈克尔型加合物等，即丙烯酸二聚物、丙烯酸三聚物、丙烯酸、马来酸和稳定剂、以及高沸点物质的液体。

本发明中，将含有迈克尔型加合物的底液导入一个配备了薄膜蒸

馏器(170)的高沸点分离塔(60)的中段。该高沸点分离塔(160)的塔底温度受控于该薄膜蒸馏器(170)的运行温度,但将该薄膜蒸馏器(170)的含迈克尔型加合物底液导入一个热分解槽(180)中。向该热分解槽(180)中添加N-氧基化合物(4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基),其添加量以从该分解槽(180)得到的废液(300)为基准计为2%重量。该分解槽的内温优选是在120~150℃的范围内。分解槽(180)可以配备一个热源,尽管该图中未加以说明,旨在使该分解槽保温或加热。由于该分解液含有丙烯酸及其它成分,因而,将这种液体的一部分循环到薄膜蒸馏器(170)中,以通过高沸点分离塔(160)的顶部蒸出丙烯酸,并将其循环到共沸脱水塔(140)中。顺便说一下,部分分解液是作为该体系的废液(300)排出的。

作为丙烯酸酯生产方法的一个实例,以下参照图2具体地说明通过用催化气相氧化法制备丙烯酸然后使该丙烯酸酯化来生产丙烯酸酯的方法。

15 向一个填充了强酸性阳离子交换树脂作为催化剂的酯化反应器(1)中,经由管线(L11)供给丙烯酸(11)并经由管线(L10)供给醇(10),以通过催化剂得到一种酯。该酯化反应器(1)的内部含有作为该丙烯酸酯生产原料的丙烯酸、醇、和作为反应产物的丙烯酸酯。然后,反应溶液经由管线(L13)导入一个酸分离塔(2),并将含有高沸点物质的底液导入一个高沸点分离塔(6)中,以诱发像丙烯酸酯、未改变的醇和水这样的轻沸点物质通过该塔顶部蒸出。当将该馏出液导入一个油水分离器(7)中时,将其分离成一个含有丙烯酸酯的油相和一个主要由水和醇构成的水相。因此,把水相转移到一个醇回收塔(3)中,而将油相经由管线(L16)供给轻沸点分离塔(4)。此时,25 该油相的一部分可以回流到酸分离塔(2)中。同时,丙烯酸酯从该轻沸点分离塔(4)中经由塔底提取出来并经由管线(L18)供给到精馏塔(5)中。作为成品(12)的丙烯酸酯经由塔顶蒸出。经由醇回收塔(3)的塔顶蒸出的醇由经由管线(L22)循环到油水分离器(7)内的油相中。从轻沸点分离塔(4)中经由其塔顶蒸出的水、醇及其它成分等轻沸点物质可以经由一个配置在酯化反应器(1)上的蒸馏塔循环到酯化反应器(1)中。

在以上述方式生产丙烯酸酯的过程中导入高沸点分离塔(6)中的

酸分离塔(2)的底液,含有像丙烯酸二聚物及其酯、烷氧基丙酸和烷氧基丙酸酯这样的迈克尔型加合物以及像丙烯酸这样的原料成分。因此,把含有这样的迈克尔型加合物的底液导入一个配备了薄膜蒸馏塔(8)的高沸点分离塔(6)中,以经由该塔的顶部蒸出和回收丙烯酸,同时,把含有迈克尔型加合物的塔底液导入薄膜蒸馏器(8)中并进行进一步蒸馏处理,以得到一种底液。当这些底液经由管线(L20)导入热分解槽(9)中、向其中添加N-氧基化合物、然后加热时,该迈克尔型加合物就分解成像丙烯酸和醇这样的原料成分以及丙烯酸酯。当把这种分解的产物导入薄膜蒸馏器(8)中时,醇、丙烯酸和丙烯酸酯就会经由高沸点分离塔(6)向前移动并经由该塔的顶部蒸出。它们经由管线(L19)和管线(L11)循环到酯化反应器(1)中。该分解产生的混合物返回到酯化或酸分离步骤的做法证明是特别有利的,因为在随后步骤及其以后可以分离出其余成分。任选地,这些成分也可以用蒸馏和萃取等方法分离,以供重复利用。

本说明书中使用的“回收迈克尔型加合物的步骤”这一表达,系指获得一种含有迈克尔型加合物的馏分的步骤,该步骤仅需要能在随后使该馏分中含有的迈克尔型加合物在N-氧基化合物的存在下分解成丙烯酸和/或丙烯酸酯。广而言之,它包含例如把含有迈克尔型加合物的馏分导入该分解槽中的步骤。

顺便说一下,丙烯酸酯的生产是通过一种包含使丙烯酸和醇发生脱水反应从而得到一种相应的酯的方法实现的。在此有利地使用的醇的具体例可以列举甲醇、乙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、环戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、环己醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、1-辛醇、异辛醇、1-乙基乙醇、异壬醇、和月桂醇。它们可以呈直链形式,也可以呈支链形式。这些醇既可以单独使用,也可以以两种或多种成分组合的形式使用。

本发明涉及一种通过使用N-氧基化合物来分解迈克尔型加合物的方法。由于该迈克尔型加合物是在如上所述的丙烯酸或其酯的生产过程期间生成的,因而,本发明所提出的分解方法是通过向上述生产丙烯酸及其酯的生产工艺中添加N-氧基化合物同时使该迈克尔型加合物分解而成为可能的。

顺便说一下,构成本发明所提出的分解的对象的迈克尔型加合物

无需局限于丙烯酸及其酯生产过程期间副产的迈克尔型加合物。因此，可以使该迈克尔型加合物在该 N-氧基化合物的存在下间歇式地反应，从而分解成丙烯酸和/或丙烯酸酯和/或醇。不管方法的种类如何，该方法都能在上述反应温度和反应压力下进行。

5 实施方案

现在，将在以下参照其工作实施例更具体地说明本发明。

实施例 1

通过间歇式反应使迈克尔型加合物分解。首先，在一个容积为 500 ml 并配备冷凝管的圆底烧瓶中，放置 15g 4H-TEMPO(4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基)作为催化剂和 300 g 迈克尔型加合物(包含 60%重量丙烯酸二聚物(以下简称为“DAA”)，4%重量丙烯酸，2%重量氢醌，和 34%重量其它高沸点杂质)，在 140℃ 的温度搅拌直至它们反应。

反应开始后 4 小时，用气相色谱法分析该分解液。结果列于表 1 中。表 1 中指出的转化率和选择性系数是用以下公式计算的。

15 转化率 (%) = [(分解的迈克尔型加合物数量) / (分解前迈克尔型加合物数量)] × 100

选择性系数 (%) = [(生成的丙烯酸、丙烯酸酯和醇的总量) / (分解前迈克尔型加合物数量)] × 100

实施例 2

20 按照实施例 1 的程序进行一种迈克尔型加合物的分解，但把 4-TEMPO 的数量改成 14.9g 并额外地使用 0.1g 1,4-二羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶。结果列于表 1 中。

实施例 3

25 按照实施例 1 的程序，以间歇式反应进行一种迈克尔型加合物的分解，但进一步添加 3g 氢氧化钠 (NaOH) 作为催化剂。结果列于表 1 中。该迈克尔型加合物的组成与实施例 1 中使用的相同。

实施例 4

30 通过裂化蒸馏使一种迈克尔型加合物分解。首先，一台有一个 20 塔板蒸馏塔配置于其上并配备一个搅拌器的分解槽 (1000 ml 烧瓶) 中加入 500g 迈克尔型加合物 (包含 60%重量 DAA, 4%重量丙烯酸, 2%重量氢醌, 和 34%重量其它高沸点杂质)。将该分解槽控制到 35 hPa 的运行压力和 140℃ 的塔温，该迈克尔型加合物以 245 g/h 的速率、

4H-TEMPO 以 5 g/h 的速率连续导入。同时，该分解生成的丙烯酸和丙烯酸酯从该蒸馏塔经由其顶部蒸出。当这两种化合物的回流比达到 1 时，用气相色谱法分析该馏出物和从该分解槽中提取的液体。结果列于表 1 中。

5 实施例 5

在一个配备冷凝管、容积为 500 ml 的圆底烧瓶中，放置 15 g 4H-TEMPO (4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧基) 作为催化剂和 300 g 含有烷氧基丙酸的迈克尔型加合物，在常压于 150℃ 搅拌直到它们反应。反应开始后 4 小时，用气相色谱法分析该分解液。结果列于表 1 中。

该迈克尔型加合物的组成为 46.5% 重量 β -正丁氧基丙酸正丁酯 (BPB)、20% 重量 β -丙烯酰氧基丙酸正丁酯 (APB)、2.5% 重量吩噻嗪、和 31% 重量其它高沸点副产物。

比较例 1

15 按照实施例 1 的程序，以间歇式反应使一种迈克尔型加合物分解，但不使用 4H-TEMPO。结果列于表 1 中。该迈克尔型加合物的组成与实施例 1 中使用的相同。

比较例 2

20 按照实施例 3 的程序，通过裂解蒸馏使一种迈克尔型加合物分解，但不使用 4H-TEMPO，并将回流比变成 0.9。结果列于表 1 中。该迈克尔型加合物的组成与实施例 1 中使用的相同。

比较例 3

25 按照实施例 4 的程序，进行一种迈克尔型加合物的分解，但不使用 4H-TEMPO。反应开始后 4 小时，用气相色谱法分析该分解液。结果列于表 1 中。

表 1

	温度 (°C)	4H-TEMPO	转化率 DAA, (%)	选择性系数 (%)
实施例1	140	使用	65	95
实施例2	140	使用	70	96
实施例3	140	同时使用 NaOH	75	98
实施例4	140	使用	80	98
实施例5	150	使用	60	80
比较例1	140	不使用	30	65
比较例2	140	不使用	50	70
比较例3	150	不使用	32	55

从表 1 可以看出，实施例 1 和实施例 4 与比较例 1 或比较例 2 相比，转化率是较高的，而且丙烯酸和/或丙烯酸酯的选择性系数也是较高的。特别是，当与使用 150℃ 的温度进行处理的实施例 5 和比较例 3 相比时，转化率和选择性系数在 4H-TEMPO 不存在时均较低。实施例 1 与实施例 3 的比较表明，除 N-氧基化合物外还添加碱金属盐化合物改善了转化率和选择性系数。

实施例 6

按照图 1 中说明的丙烯酸生产流程生产丙烯酸。首先，把通过向一个配备了把反应器分隔成上室和下室的中间管板的催化气相反应器 (110) 供给丙烯 (190) 和一种含分子氧气体并使这两种化合物发生催化气相氧化而得到的含丙烯酸气体导入丙烯酸吸收塔 (120) 中，并使之与水接触，以将丙烯酸收集在水溶液中，实测表明该含丙烯酸溶液含有作为杂质的丙烯醛。把这种含丙烯酸溶液导入丙烯醛散逸塔 (130) 中，以引发丙烯醛的散逸，得到一种含有 30% 重量水和 3.0% 重量乙酸的丙烯酸水溶液。

把这种丙烯酸水溶液导入一个内径为 105 mm、配备一种由 50 块间隔 147 mm 的塔板形成的不锈钢筛板、在塔顶部分配备一根蒸馏管和一根回流供给管、在其中央塔板 (第 20 块塔板) 处配备一根原料供给管和一根阻聚剂导入管、并在其塔底部分配备一根底液提取管和一根阻聚剂导入管的共沸脱水塔 (140) 中，用甲苯作为共沸溶剂，进行丙烯酸溶液的蒸馏。

在静态运行期间该共沸脱水塔(140)的运行条件是塔顶温度为 50℃、塔底温度为 105℃、塔顶压力为 170 hPa、回流比(每单位时间回流液的总摩尔数/每单位时间馏出液的总摩尔数)为 1.43、供给的丙烯酸水溶液数量为 12 吨/小时。经由共沸脱水塔(140)顶部蒸出的水相含有 7.5%重量乙酸和 1.8%重量丙烯酸,而经由塔底提取的液体的组成为 97.5%重量丙烯酸、0.03%重量乙酸、0.02%重量水和 2.45%重量其它成分。甲苯含量低于可检测极限(1 ppm)。

把塔底液导入一座配备了由 50 个塔板形成的不锈钢筛板的精馏塔(150)中,经由其塔顶得到作为成品的丙烯酸(200)。静态运行期间该精馏塔的操作条件是塔顶操作压力为 35 hPa、回流比为 1.0、塔底温度为 92℃、所供给液体的数量为 8.4 吨/小时。该精馏塔(150)的底液是一种含有诸如丙烯酸二聚物的迈克尔型加合物的液体,其组成为 30%重量丙烯酸二聚物、5%重量丙烯酸三聚物、60%重量丙烯酸、5%重量马来酸、5%重量稳定剂和高沸点物质。

把含有迈克尔型加合物的底液以 0.8 吨/小时的速率导入一座配备了由 15 个塔板形成的不锈钢筛板的高沸点物质分离塔(160)的中间塔板。其塔底温度由薄膜蒸馏器(170)控制到 90℃的高沸点物质分离塔(160)是在运行压力为 35 hPa、回流比为 1 的条件下运行的。另外,把含有该迈克尔型加合物的薄膜蒸馏器(170)的底液导入热分解槽(180)中。向该塔(180)中添加一种 N-氧基化合物(4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基),其添加量相对于从分解槽(180)底部提取的含有该迈克尔型加合物的废液(300)而言占 2%重量,以使该迈克尔型加合物分解成丙烯酸,并使该分解槽内部保持 140℃的温度和常压。

把该分解液的一部分再次导入薄膜蒸馏器(170)中,以经由高沸点物质分离塔(160)的顶部回收丙烯酸,并将该液体供给共沸脱水塔(140)。把该分解液的一部分作为废液(300)排出该体系外。结果,发现该迈克尔型加合物的转化率是 85%,选择性系数是 95%。

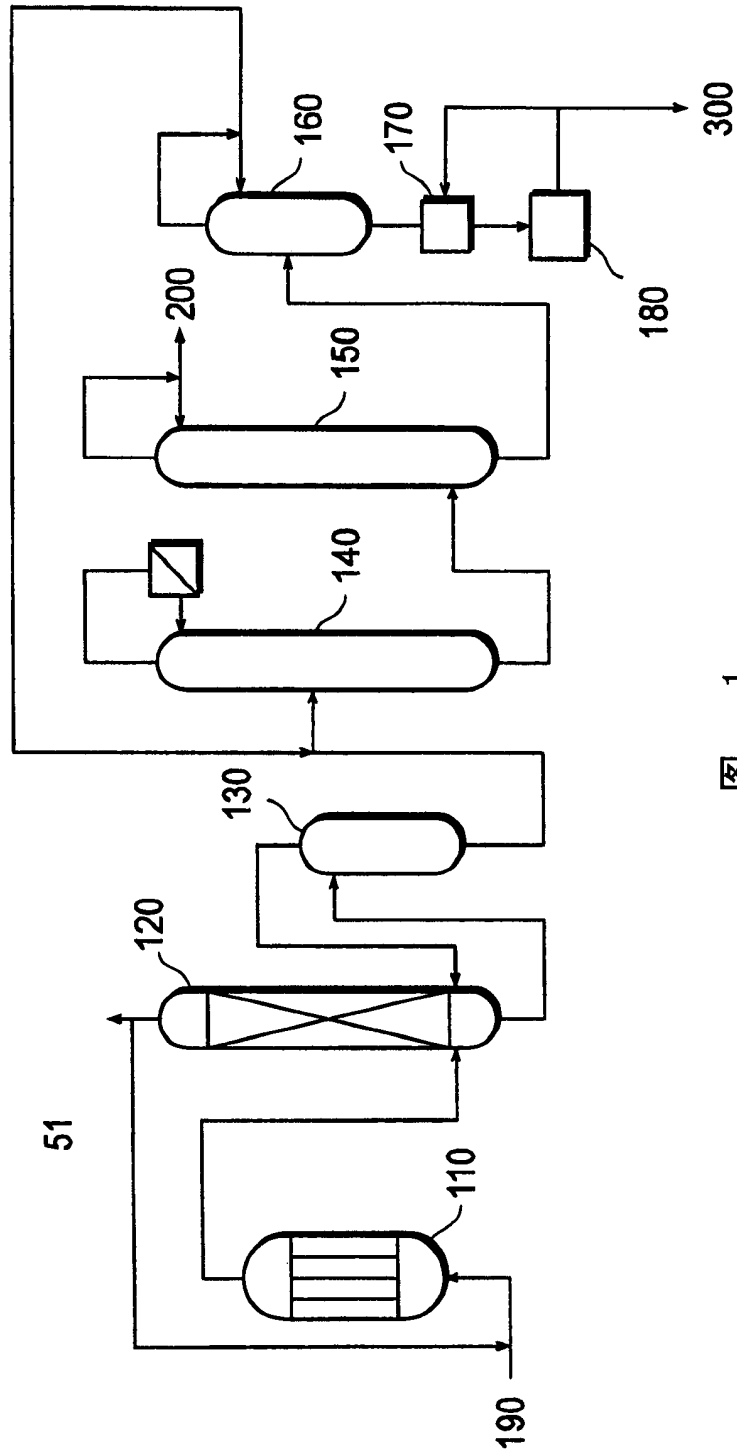


图 1

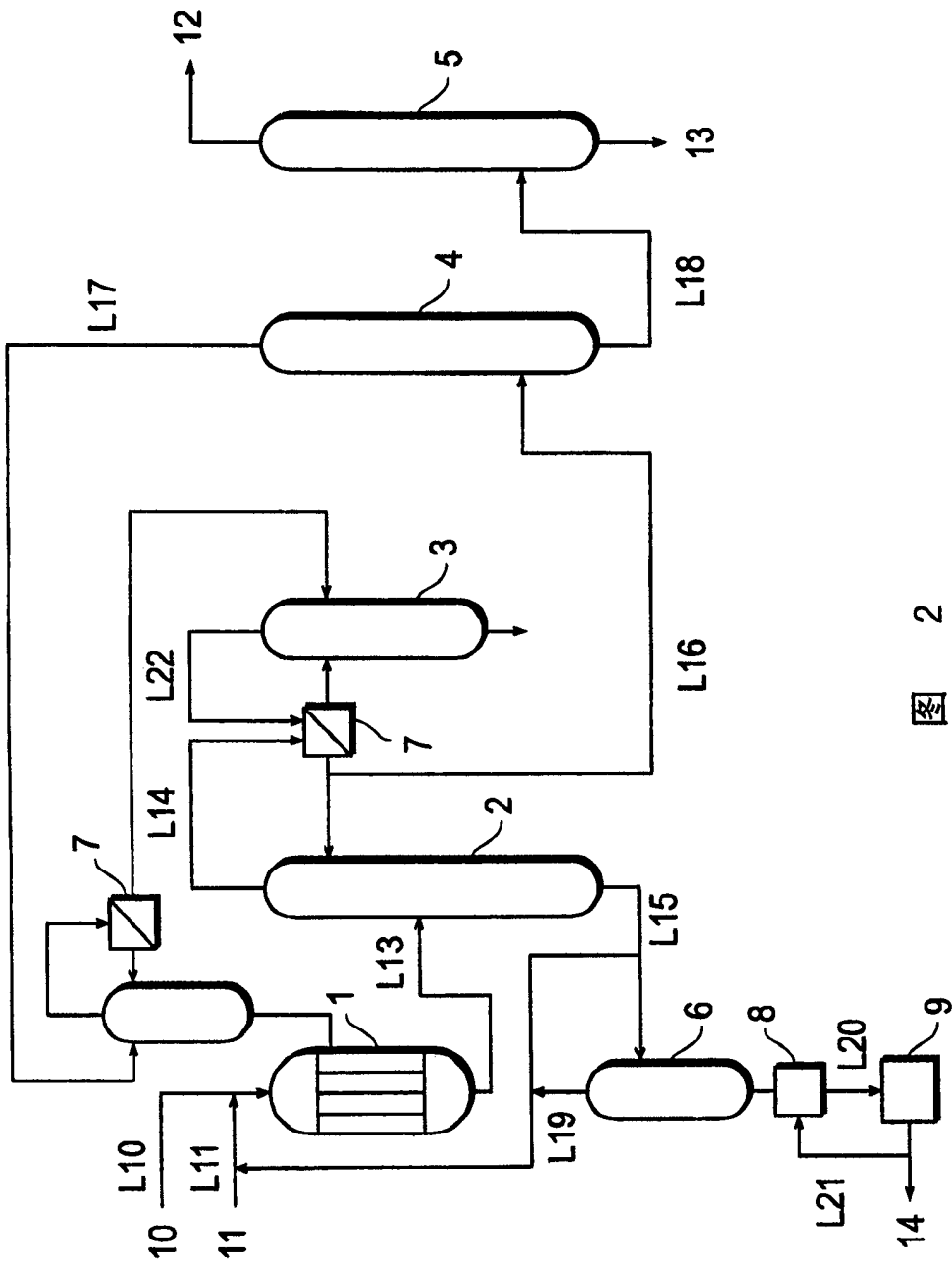


图 2