



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105541664 B

(45)授权公告日 2018.01.30

(21)申请号 201610131862.7

C07C 253/34(2006.01)

(22)申请日 2016.03.09

审查员 张艳青

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105541664 A

(43)申请公布日 2016.05.04

(73)专利权人 潍坊同业化学有限公司

地址 261000 山东省潍坊市经济开发区泰祥街88号

(72)发明人 窦荣坦 郭希田

(74)专利代理机构 济南泉城专利商标事务所

37218

代理人 贾波

(51)Int.Cl.

C07C 253/30(2006.01)

C07C 255/23(2006.01)

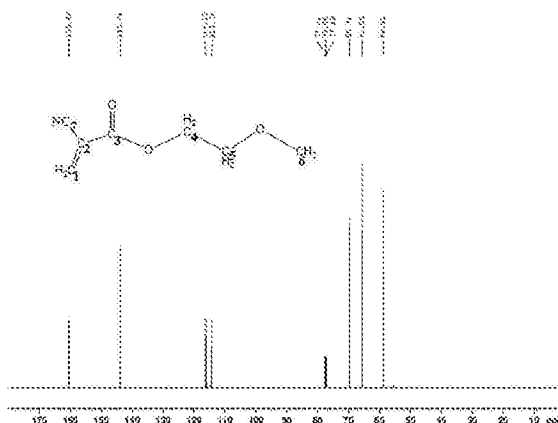
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种合成氰基丙烯酸酯的方法

(57)摘要

本发明公开了一种合成氰基丙烯酸酯的方法,步骤为:以氰基乙酸酯和二烷氧基甲烷为原料,在催化剂催化下进行缩合反应,得到含氰基丙烯酸酯低聚物和副产物醇的反应混合物;将副产物醇和未反应的二烷氧基甲烷分离出来,向剩余的反应混合物中加入稳定剂,进行减压裂解蒸馏,得氰基丙烯酸酯粗品;对粗品进行提纯,得到氰基丙烯酸酯成品。本发明不再使用固体多聚甲醛,减小了固体投料的难度,无须脱水步骤,也无须使用脱水剂,避免了常规合成氰基丙烯酸酯中的“使用固体多聚甲醛,使用溶剂连续脱水”的缩聚工艺的不足,反应过程更加容易控制,工艺简单,可操作性强,经济合理,大幅减少了三废排放和对环境的污染,具有良好的社会效益。



1. 一种合成氰基丙烯酸酯的方法,其特征是,包括以下步骤:

(1) 以氰基乙酸酯和二烷氧基甲烷为原料,在催化剂催化下进行缩合反应,得到含氰基丙烯酸酯低聚物和副产物醇的反应混合物;

(2) 反应后,将反应混合物中存在的副产物醇和未反应的二烷氧基甲烷分离出来,向剩余的反应混合物中加入稳定剂,进行减压裂解蒸馏,得氰基丙烯酸酯粗品;

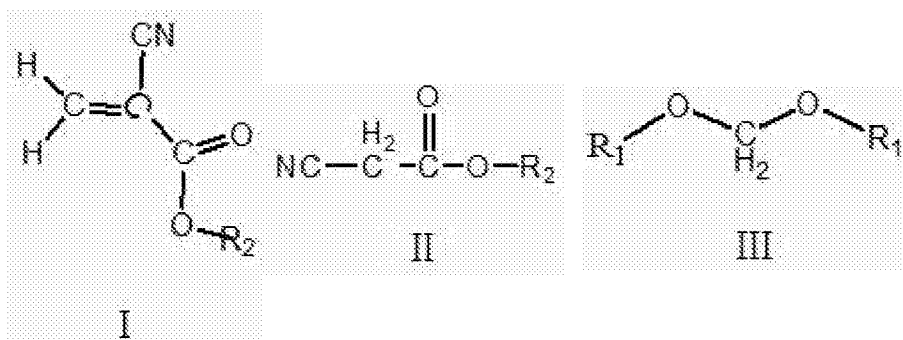
(3) 对氰基丙烯酸酯粗品进行提纯,得到氰基丙烯酸酯成品;

步骤(1)中,所述催化剂为有机仲胺与酸反应形成的有机胺盐,所述催化剂和氰基乙酸酯的摩尔比为0.005-0.03:1;

步骤(1)中,还包括在反应过程中将产生的副产物醇从反应体系中分离出来的步骤,产生的副产物醇在反应过程中连续性的从反应体系中蒸出,或者在反应过程中分多次从反应体系中蒸出;

步骤(2)中,采用蒸馏或精馏的方式将反应混合物中存在的副产物醇和未反应的二烷氧基甲烷分离出来,蒸馏为常压蒸馏或减压蒸馏。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征是:所述氰基丙烯酸酯、氰基乙酸酯、二烷氧基甲烷分别具有下式I、II、III的结构式,在式I、II和III中, R_1 均为 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 烷氧基; R_2 均为 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_6 烷氧基;



3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征是:所述氰基乙酸酯为氰乙酸乙酯、氰乙酸正丙酯、氰乙酸正丁酯、氰乙酸异丁酯、氰乙酸正辛酯、氰乙酸异辛酯、氰乙酸仲辛酯或氰乙酸甲氧基乙酯;所述二烷氧基甲烷为二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、二丙氧基甲烷、二丁氧基甲烷、二辛氧基甲烷、二甲氧乙氧基甲烷。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征是:步骤(1)中,所述催化剂为有机仲胺与酸反应形成的有机胺盐,所述有机仲胺为哌啶、哌嗪、2-甲基哌嗪、四氢吡咯、吗啉、N,N-二乙胺和N,N-二甲胺中的一种或几种,所述酸为乙酸、丙酸、丁酸、甲基磺酸、对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、萘磺酸、硫酸和磷酸中的一种或几种。

5. 根据权利要求1或4所述的方法,其特征是:步骤(1)中,所述催化剂为甲基磺酸哌啶盐、硫酸哌啶盐、磷酸哌啶盐、乙酸哌啶盐、十二烷基苯磺酸哌啶盐和对甲苯磺酸哌啶盐中的一种或几种。

6. 根据权利要求1、2或4所述的方法,其特征是:步骤(1)中,所述氰基乙酸酯与二烷氧基甲烷的摩尔比为1:1-5。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征是:步骤(1)中,所述氰基乙酸酯与二烷氧基甲烷的摩尔比为1:1.5-2。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征是:步骤(1)中,氰基乙酸酯和二烷氧基甲烷在90-140℃下进行反应;步骤(1)中,当体系中的氰基乙酸酯的质量低于原始加入的氰基乙酸酯的质量的0.5wt%时停止反应。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征是:步骤(1)中,氰基乙酸酯和二烷氧基甲烷在120-140℃下进行反应。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征是:步骤(1)中,二烷氧基甲烷一次性加入,或者分批加入,或者采用滴加的方式加入;步骤(1)中,反应在常压或加压条件下进行。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征是:步骤(2)中,所述稳定剂为硫酸、磷酸、五氧化二磷、二氧化硫、三氟化硼、对甲苯磺酸、甲基磺酸、十二烷基苯磺酸、萘磺酸、对苯二酚、BHT和对甲氧基苯酚中的一种或几种;步骤(2)中,所述稳定剂与氰基乙酸酯的质量比为600-2000ppm:1。

12. 根据权利要求1所述的方法,其特征是:步骤(2)中,减压裂解蒸馏时,采集160-250℃、0.1-3mbar条件下的馏分,即为氰基丙烯酸酯粗品;步骤(3)中,在70-120℃、压力为0.5-2mbar条件下对氰基丙烯酸酯粗品进行减压蒸馏提纯。

一种合成氰基丙烯酸酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成氰基丙烯酸酯的方法,具体地说,涉及一种以氰基乙酸酯和二烷氧基甲烷为原料合成氰基丙烯酸酯的方法,属于精细化工技术领域。

背景技术

[0002] α -氰基丙烯酸酯自发现以来,特别是 α -氰基丙烯酸乙酯,由于其固化速度快、粘结强度大、相对应用简单而被广泛应用到粘结塑料、橡胶、木材、金属和玻璃中,氰基丙烯酸正丁酯、氰基丙烯酸正辛酯、氰基丙烯酸异丁酯也在医疗方面用于粘结生物组织。

[0003] 目前工业化生产 α -氰基丙烯酸酯的技术都是基于knoevenagel反应得到,具体过程是:将氰基乙酸烷基酯(如氰基乙酸乙酯、氰基乙酸辛酯和氰基乙酸甲氧基乙酯等)与甲醛水溶液或多聚甲醛在碱性或胺碱催化剂(通常为氢氧化钠、氨水、醇钠、哌啶、哌嗪、羟胺、芳胺等)催化作用下进行缩合反应,缩合过程加入脱水剂,脱水至缩合完成生成预聚物。后加入增塑剂和稳定剂进行高温裂解蒸馏,得到 α -氰基丙烯酸酯的粗单体,粗单体再次精馏后得到相应的 α -氰基丙烯酸酯单体。如专利US3254111、US3577394、US3639361、CN87103468、CN10447077、CN1041306、CN101437789均公开了类似的合成方法。该方法脱水缩合过程多使用氯代烃类有毒溶剂,该类溶剂对人体毒害性大污染环境,三废后处理也难以达到现在化工行业的环保要求。

[0004] 目前,也有对上述缩合解聚的工艺进行改进的报道,如CN102030681、CN104402763、CN102603564所报道的缩合过程使用无卤代烃如碳酸二甲酯、正庚烷、乙酸酯类物质,解聚过程加入环保性增塑剂如柠檬酸酯、环氧类增塑剂,但它们对于合成单体收率的提高很小;再如CN1391552A报道了将氰乙酸乙酯和多聚甲醛反应后得到的预聚物与相应的醇进行酯交换反应,酯交换后的预聚物再进行热裂解反应制备相应的氰基丙烯酸酯单体。该工艺中预聚物的酯交换过程中在防止预聚物热解和保证酯交换反应完全程度方面相互影响,导致热解后会得到混合的氰基丙烯酸酯,反而使工艺过程更加复杂。

[0005] 除了缩合解聚制备工艺外,还有非热裂解法合成氰基丙烯酸酯的报道,如US2467926中公开了以氰乙酸酯、醇钠、醋酸甲基氯或氯甲基乙醚为原料进行烷基化反应得到中间体,烷基化中间体热解得到相应的氰基丙烯酸酯和副产酸或醇。显而易见,醇钠催化下氯代物与活泼亚甲基化合物烷基化反应的反应程度难以进行完全,并且反应的选择性使氰基乙酸酯难以控制在单氰基阶段,会生成大量的双氰基产物,加上反应过程副产的盐使工艺过程的分离操作难以进行。再如US2391251报道了以丙酮酸甲酯、氢氰酸、醋酐为原料合成氰醇醋酸酯中间体,再以中间体的热解的方式来合成氰基丙烯酸酯单体,但由于过程以氢氰酸为原料,生产过程安全、环保操作难度大。

[0006] 此外,Masaji Yonezawa(Yuki Gasei Kagaku Kyokaiishi 27 1224(1969))以丙烯酸酯、氯气、甲醇钠、氰化钾为原料合成中间体甲氧基氰基丙酸酯,后在酸催化下经热解反应得到相应的氰基丙烯酸酯单体。该工艺过程反应步骤冗长、原料毒性大,且副产大量固体废盐,同样具有相当大的工业化难度。其他,如US5504252还公开了以氰基丙酸乙酯为原料

通过单烷基化、氧化反应得到氰基丙烯酸酯单体的方法；TW201307261中公开了以氰基丙烯酸酯高温热解得到的氰基丙烯酸为原料，通过酰氯化、酯化反应得到氰基丙烯酸酯单体的方法；JP49-35608中公开了以氰基乙炔为原料，通过与一氧化碳和醇在高压下一步合成氰基丙烯酸酯单体的方法，这些报道的工艺都是由于过程冗杂、操作条件苛刻而难以工业化。

[0007] CN102471240中报道了以氰基丙烯酸乙酯为原料和醇通过酯交换反应得到相应的氰基丙烯酸酯的方法。众所周知，醇和醇醚都是氰基丙烯酸酯单体聚合的引发剂，且酸催化下的酯交换过程为可逆反应，反应速度取决于副产醇分离出反应体系的难易，反应过程中一般醇或醇醚过量，大量引发剂的存在条件下氰基乙酸酯为达到较高的转化率会不可避免的引起大量氰基丙烯酸酯的聚合。

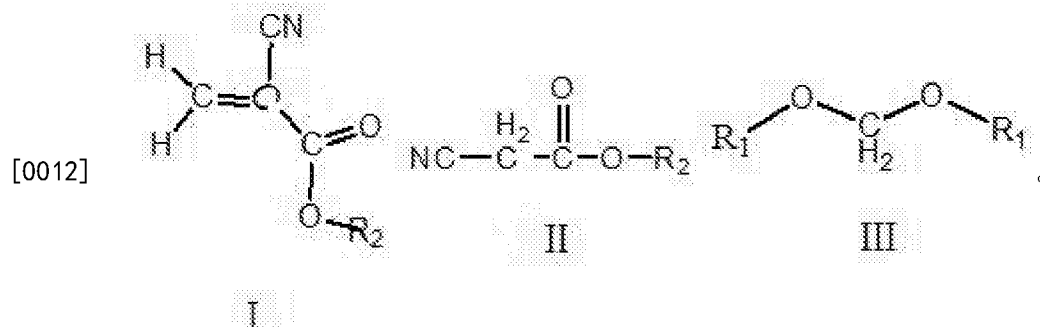
[0008] 专利CN103228623、CN101896454、CN101528674、US8053589、US7973119、US7718821和US104334521中报道了以叔烷基伯胺或其他有机胺和甲醛源物质及有机酸合成相应的离子液体，该离子液体作为反应物质与相应的氰基乙酸酯反应得到氰基丙烯酸酯单体。从专利报道可以看出，氰乙酸酯反应转化率和选择性很大程度上取决于离子液体的选择，同时与甲醛源物质反应后的离子液体的循环使用是该工艺很难解决的问题，尤其是当离子液体相对于氰乙酸酯的用量远大于理论量的时候。

[0009] 基于以上陈述可以看出，氰基丙烯酸酯的合成方法仍需要不断改进。

发明内容

[0010] 本发明针对现有氰基丙烯酸酯合成方法存在的不足，提供了一种合成氰基丙烯酸酯的方法，该方法以氰基乙酸酯和二烷氧基甲烷为原料，不使用脱水剂，不使用甲醛或多聚甲醛，催化剂用量少，工艺简单，经济效益好。

[0011] 本发明氰基丙烯酸酯的合成方法，首次提出以氰基乙酸酯和二烷氧基甲烷为原料，二烷氧基甲烷的使用不须水为溶剂，也无须加入毒性的脱水剂，克服了甲醛或多聚甲醛作为原料的诸多不足。本发明中，合成的氰基丙烯酸酯指的是 α -氰基丙烯酸乙酯，氰基丙烯酸酯是多种物质的合称，其结构式如式I所示。合成氰基丙烯酸酯所用的氰基乙酸酯结构式如式II所示，二烷氧基甲烷结构式如式III所示。在式I、II和III中， R_1 均为 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_6 烷氧基； R_2 均为 C_1 - C_8 烷基或 C_1 - C_6 烷氧基；



[0013] 本发明提供的合成氰基丙烯酸酯的方法，包括以下步骤：

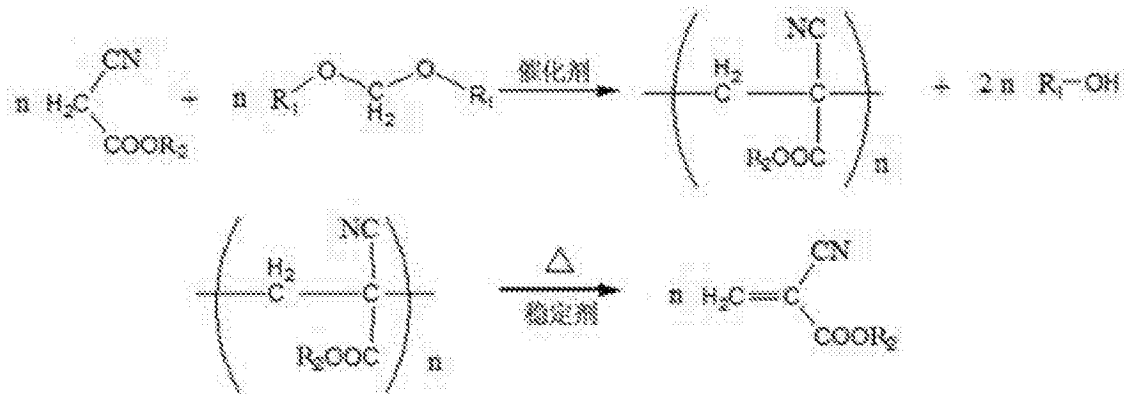
[0014] (1) 以氰基乙酸酯和二烷氧基甲烷为原料，在催化剂催化下进行缩合反应，得到含氰基丙烯酸酯低聚物和副产物醇的反应混合物；

[0015] (2) 反应后，将反应混合物中存在的副产物醇和未反应的二烷氧基甲烷分离出来，向剩余的反应混合物中加入稳定剂，进行减压裂解蒸馏，得氰基丙烯酸酯粗品；

[0016] (3)对氰基丙烯酸酯粗品进行提纯,得到氰基丙烯酸酯成品。

[0017] 上述合成方法中,反应方程式如下,低聚物的聚合度n一般为8-10左右,可利用常规分析仪器如凝胶渗透色谱测出其分子量分布和重均、数均分子量。

[0018]



[0019] 本发明以二烷氧基甲烷为原料,替换了甲醛或多聚甲醛,避免了甲醛作为原料的种种不足。二烷氧基甲烷作为原料与氰基乙酸酯反应时,需要在催化剂催化下才能进行,而实验发现目前已经工业化的用于催化甲醛和氰乙酸酯发生knoevenagel缩合反应的胺碱催化剂(如哌啶、氢氧化钠、氨水等)不能催化二烷氧基甲烷与氰基乙酸酯的反应,需要寻找新的催化剂。发明人进行大量研究发现,有机胺盐可以作为本发明催化剂,在其催化下,氰基乙酸酯能够与二烷氧基甲烷进行缩合反应,且氰基乙酸酯转化率高。

[0020] 进一步的,所述有机胺盐催化剂是以有机仲胺与酸反应形成的有机胺盐,所述有机仲胺可以为哌啶、哌嗪、2-甲基哌嗪、四氢吡咯、吗啉、N,N-二乙胺和N,N-二甲胺中的一种或几种,所述酸可以为乙酸、丙酸、丁酸、甲基磺酸、对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、萘磺酸、硫酸和磷酸中的一种或几种,上述有机仲胺和酸发生中和反应形成的胺盐都可以用作本发明的催化剂。本发明有机胺催化剂活性适中,稳定性更好,在反应过程中不易损失。

[0021] 优选的,所述有机胺盐催化剂为甲基磺酸哌啶盐、硫酸哌啶盐、磷酸哌啶盐、乙酸哌啶盐、十二烷基苯磺酸哌啶盐和对甲苯磺酸哌啶盐中的一种或几种。当采用优选催化剂时,二烷氧基甲烷与氰基乙酸酯的反应速度更快,氰基乙酸酯转化率更高,所得产物氰基丙烯酸酯的收率进一步提高,收率可提高5%以上(以氰基乙酸酯计)。

[0022] 上述步骤(1)中,催化剂的用量影响反应速度的快慢和低聚物聚合度的大小,催化剂用量不易过大,过大易使聚合度过大,后期解聚和催化剂后处理困难,过小易使反应速度变慢,氰基乙酸酯转化率降低。一般的,所述催化剂和氰基乙酸酯的摩尔比为0.001-0.1:1,例如0.001:1、0.003:1、0.005:1、0.007:1、0.01:1、0.015:1、0.02:1、0.025:1、0.03:1、0.05:1、0.07:1、0.1:1,优选为0.005-0.03:1。

[0023] 上述步骤(1)中,所述氰基乙酸酯与二烷氧基甲烷的摩尔比为1:1-5,例如1:1.5-3.5、1:1.5-2。二烷氧基甲烷过量能够加快缩合反应,但是过量过大会增加后处理成本。

[0024] 上述步骤(1)中,氰基乙酸酯和二烷氧基甲烷的反应可以在常压下进行,也可以在加压条件下进行。原料二烷氧基甲烷可以一次性加入,也可以分批加入,也可以采用滴加的方式加入。

[0025] 上述步骤(1)中,氰基乙酸酯和二烷氧基甲烷可以在90-140℃下进行反应,例如可

以在90℃、95℃、100℃、105℃、110℃、115℃、120℃、125℃、130℃、135℃、140℃进行反应。温度过低会降低反应速率,也会降低氰基乙酸酯的转化率,使产品收率和纯度降低。优选的,反应温度为120-140℃。

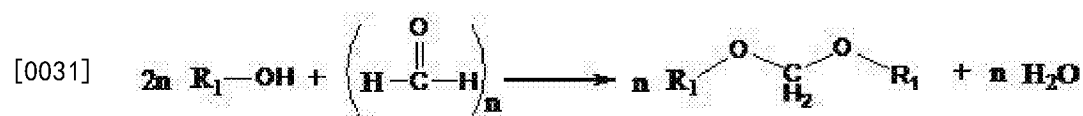
[0026] 上述步骤(1)中,氰基乙酸酯充分反应有利于提高产品纯度,因此,一般当氰基乙酸酯的质量低于原始加入的氰基乙酸酯的质量的0.5wt%时停止反应。

[0027] 进一步的,在氰基乙酸酯和二烷氧基甲烷进行缩合反应的过程当中,也可以包括将产生的副产物醇从反应体系中分离出来的步骤。即步骤(1)中,氰基乙酸酯和二烷氧基甲烷反应的过程中也将产生的副产物醇从反应体系中分离出来,反应完后,反应混合物进入步骤(2)再除去剩余的副产物醇和未反应的二烷氧基甲烷。应该说明的是,因为除去方法的不同以及副产物醇的沸点的差异,在除去副产物醇的过程中,不可避免的会将二烷氧基甲烷也从体系中带出。

[0028] 进一步的,步骤(1)中分离副产物醇的方式比较灵活,可以采用现有技术中报道的各种方式。例如,可以分多次的将醇分离出来,次数的多少、每次间隔的时间等可以自行调整。还可以在反应过程中连续性将醇从反应体系中分离出来。此外,醇一般采用蒸馏的方式从体系中分离出来,蒸馏可以采用常压蒸馏,也可以采用减压蒸馏,蒸馏的压力和温度可以根据醇的类型调整。反应过程中醇的分离方式可以根据二烷氧基甲烷的加入方式和反应条件来选择,例如当二烷氧基甲烷一次加入、常压反应时,副产醇既可以采用分次的方式分离,也可以采用连续蒸馏的方式分离;当二氧基甲烷以滴加的方式加入、常用反应时,副产醇可以以连续蒸馏的方式分离,也可以按分次的方式分离;当加压密封反应时,副产醇最好以分次的方式分离。此外,还可以根据醇的种类调整反应温度,使反应的同时能方便的分离出副产醇。

[0029] 如上面所述,本发明所用氰基乙酸酯具有式II所示的结构式,二烷氧基甲烷具有式III所示的结构式。其中,所述氰基乙酸酯包括氰乙酸乙酯、氰乙酸正丙酯、氰乙酸正丁酯、氰乙酸异丁酯、氰乙酸正辛酯、氰乙酸异辛酯、氰乙酸仲辛酯、氰乙酸甲氧基乙酯等,所述二烷氧基甲烷包括二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、二丙氧基甲烷、二丁氧基甲烷、二辛氧基甲烷、二甲氧乙氧基甲烷(此物质分子式为 $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2$, $\text{R}_1=\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$,是由两分子乙二醇单甲醚和甲醛在酸催化下反应得到)等。合成的氰基丙烯酸酯可以是氰基丙烯酸乙酯、氰基丙烯酸正丁酯、氰基丙烯酸异丁酯、氰基丙烯酸甲氧基乙酯、氰基丙烯酸正辛酯等。

[0030] 进一步的,所用的氰基乙酸酯和二烷氧基甲烷可以从市场上购买(如二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、二丙氧基甲烷、二丁氧基甲烷),也可以采用现有技术中报道的方法制备(如二辛氧基甲烷、二甲氧乙氧基甲烷),本领域技术人员容易获取。例如,氰基乙酸酯可以利用氰乙酸和相应的醇在催化剂(硫酸、对甲苯磺酸或甲基磺酸)催化下反应得到,也可以利用氰乙酸甲酯与相应的醇在钛酸酯、叔丁醇钠、分子筛或离子交换树脂作用下发生酯交换反应得到,可参考专利CN102633681A和CN101245034;二烷氧基甲烷可以利用醇或醇醚和多聚甲醛在酸催化下反应得到,可参考TICONA GmbH专利US2006/0129000A1。下式为制备二烷氧基甲烷的反应式,以醇为例:



[0032] 缩合反应后,需要将低聚物解聚形成丙烯酸酯单体,步骤(2)的目的即是将丙烯酸酯低聚物解聚为丙烯酸酯单体。步骤(1)缩合反应后,反应混合物中除了丙烯酸酯低聚物还含有副产物醇、未反应的二烷氧基甲烷、催化剂,要先将副产物醇和未反应的二烷氧基甲烷从反应混合物中分离出来,再通过减压裂解蒸馏技术将低聚物解聚。进一步的,可以采用蒸馏或精馏的方式将反应混合物中存在的副产物醇和未反应的二烷氧基甲烷分离出来,蒸馏可以为常压蒸馏,也可以为减压蒸馏。

[0033] 上述步骤(2)中,分离出二烷氧基甲烷和副产醇后,得到含氰基丙烯酸酯低聚物、催化剂的混合物,向该混合物中加入稳定剂,即可进行减压裂解蒸馏。所述稳定剂为硫酸、磷酸、五氧化二磷、二氧化硫、三氟化硼、对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、萘磺酸、甲基磺酸、对苯二酚、BHT(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)和对甲氧基苯酚中的一种或几种,优选为十二烷基苯磺酸、三氟化硼、甲基磺酸、对甲氧基苯酚和对苯二酚中的一种或几种。在本发明具体实施方式中,稳定剂与氰基乙酸酯的质量比为600-2000ppm:1(即稳定剂与氰基乙酸酯的质量比为 $(600-2000) \times 0.001\% : 1$),例如可以600ppm:1,700ppm:1,900ppm:1,1000ppm:1,1200ppm:1,1400ppm:1,1800ppm:1,2000ppm:1。

[0034] 上述步骤(2)中,减压裂解蒸馏采用常规方法,可以采用薄膜蒸发器、刮膜蒸发器或短程蒸馏装置等进行,裂解蒸出的氰基丙烯酸酯粗品用于后续提纯,同时实现了氰基丙烯酸酯同催化剂、高沸点物质的分离,大幅减少了三废排放和对环境的污染。在本发明具体实施方式中,减压裂解蒸馏时采集温度为160-250℃(优选160-220℃)、压力为0.1-3mbar(优选1-2mbar)条件下的馏分,即为氰基丙烯酸酯粗品。

[0035] 上述步骤(2)中,蒸出的醇和二烷氧基甲烷可以经过常规精馏或萃取精馏等分离操作使过量的二烷氧基甲烷分离出来并返回反应过程循环使用。副产的醇可以用于其他领域,也可以与甲醛反应制备二烷氧基甲烷,作为原料使用,该方式充分增加了原料的利用率,避免了因外排造成的环境污染,具有良好的社会效益。

[0036] 上述步骤(3)中,提纯方法可以采用现有技术中公开的任意对氰基丙烯酸酯粗品进行提纯的方法,例如蒸馏提纯或者精馏提纯。在本发明具体实施方式中,在温度为70-120℃、压力为0.5-2mbar条件下对氰基丙烯酸酯粗品进行减压蒸馏提纯。

[0037] 本发明采用氰基乙酸酯和二烷氧基甲烷为原料合成氰基丙烯酸酯,具有以下有益效果:

[0038] 1、本发明以氰基乙酸酯和二烷氧基甲烷为原料,以有机胺盐为催化剂,常压下或加压下保温反应合成氰基丙烯酸酯,不再使用固体多聚甲醛,减小了固体投料的难度,同时使固液反应转化为液液均相反应,避免了常规合成氰基丙烯酸酯中的“使用固体多聚甲醛,使用溶剂连续脱水”的缩聚工艺的不足,反应过程更加容易控制,工艺简单,可操作性强,经济合理,同时提高了产品的纯度,所得产品经提纯后质量稳定,收率高,纯度最高可达99wt%以上(GC),保证了产品的使用性能。

[0039] 2、本发明催化剂为有机胺盐,而非有机胺,该催化剂活性适中,且反应过程中不易损失,使用常规用量即可起到很好的催化作用,减少了反应后物料的处理难度和三废的数量,克服了传统工艺“以有机胺为催化剂时催化剂容易与水共沸损失、从而使缩合反应的产物难以保证批次间的平行性”的不足。

[0040] 3、本发明无须脱水步骤,也无须使用脱水剂,将产生的副产醇和过量的二烷氧基

甲烷分离出来即可。醇和二烷氧基甲烷可以经过常规精馏或萃取的方式分离,回收的二烷氧基甲烷可以返回反应过程循环使用,回收的醇可以与甲醛反应制得二烷氧基甲烷返回反应过程使用。本方法充分增加了原料的利用率,大幅减少了三废排放和对环境的污染,具有良好的社会效益。

附图说明

[0041] 图1实施例6所得氰基丙烯酸甲氧基乙酯产品的¹³C核磁谱图。

具体实施方式

[0042] 下面的实施例对本发明做进一步说明,其目的是能更好的理解本发明的内容。但是实施例不以任何方式限制本发明的范围。本领域的技术人员在本发明权利要求范围内做出的改进和调整也应属于本发明的权利和保护范围。

[0043] 下述实施例中,所得氰基丙烯酸酯的收率=(氰基丙烯酸酯成品质量×含量)/氰基丙烯酸酯理论质量。

[0044] 实施例 1 氰基丙烯酸乙酯的合成

[0045] 2L不锈钢压力反应釜中加入氰基乙酸乙酯452g(4mol)、二乙氧基甲烷832g(8mol)、乙酸哌啶盐5.8g,搅拌30min使物料充分混合,用氮气排空气三次后充压至1Mpa。开加热维持反应温度约为130℃,反应2h。2h后关闭反应釜加热,釜料降温至30℃,泄压后将反应液转移至2L玻璃烧瓶内。常压蒸馏蒸出反应混合物中的乙醇和二乙氧基甲烷后,加入416g(4mol)的二乙氧基甲烷,搅拌均匀重新投入2L不锈钢反应釜中,重复上述压力反应步骤,进行二次反应,130℃反应2小时后,再次泄压降温取出反应物转入2L四口烧瓶中,气相检测反应物中氰乙酸乙酯含量为原氰乙酸乙酯的0.45%(wt%),常压蒸馏出反应物中的乙醇和二乙氧基甲烷。玻璃烧瓶中加入甲基磺酸100mg,对甲氧基苯酚0.452g,在裂解温度160-200℃/2mbar高真空下蒸出粗氰基丙烯酸乙酯单体450g。粗单体在釜温70-85℃/2mbar高真空下蒸馏提纯得到成品氰基丙烯酸乙酯405g,含量99.1%(含量采用气相检测,下同),以氰基乙酸乙酯计收率为80%。

[0046] 将两次蒸馏出来的乙醇和二乙氧基甲烷采用常规精馏方法进行分离,得到的乙醇作为制备二乙氧基甲烷的原料回用,所得二乙氧基甲烷回用于反应。

[0047] 实施例 2 氰基丙烯酸乙酯的合成

[0048] 1L四口烧瓶中加入氰乙酸乙酯452g(4mol),催化剂甲基磺酸哌啶盐3g,搅拌均匀后升温并维持反应温度在120℃,1664g(16mol)二乙氧基甲烷逐渐滴加到反应液中,反应生成的乙醇和未反应的二乙氧基甲烷被同时蒸出反应体系,滴加完后气相检测反应物质氰乙酸乙酯的含量为原氰乙酸乙酯的0.5%(wt%),在真空下蒸出体系中的剩余的乙醇和二乙氧基甲烷。玻璃烧瓶中加入甲基磺酸75mg,对苯二酚0.723g,在裂解温度160-200℃/2.0mbar高真空下蒸出粗氰基丙烯酸乙酯单体460g。粗单体在釜温70-80℃/1.5mbar高真空下蒸馏提纯得到成品氰基丙烯酸乙酯380g,含量99.2%,以氰乙酸乙酯计收率为75%。

[0049] 蒸馏出来的乙醇和二乙氧基甲烷混合物利用乙二醇萃取得到乙二醇-乙醇的萃取相和二乙氧基甲烷的萃余相,萃取相和萃余相进一步通过常规的精馏分离得到纯度在99.5%以上的乙醇和二乙氧基甲烷。

[0050] 实施例 3 氰基丙烯酸丁酯的合成

[0051] 配有搅拌、精馏柱的2L四口烧瓶中加入氰乙酸正丁酯564g (4mol), 催化剂十二烷基苯磺酸哌啶盐8.6g, 二丁氧基甲烷1200g (7.5mol), 搅拌均匀后升温并维持反应温度在125-127℃, 保温反应的同时将反应生成的丁醇逐渐从反应体系中精馏分离出来, 4.5h后检测反应釜样其中氰乙酸正丁酯的含量为原氰乙酸正丁酯的0.3% (wt%)。玻璃烧瓶中加入甲基磺酸120mg, 对苯二酚0.5g, 在裂解温度170-220℃/2mbar下蒸出粗氰基丙烯酸正丁酯单体475g。粗单体在釜温80-95℃/1.5mbar下蒸馏提纯得到成品氰基丙烯酸正丁酯420g, 含量99.1%, 以氰乙酸正丁酯计收率为68%。

[0052] 精馏出来的丁醇中含带有一部分二丁氧基甲烷混合物, 丁醇和二丁氧基甲烷沸点差在63℃, 可以进一步通过常规的精馏分离得到高纯度的丁醇和二丁氧基甲烷。

[0053] 实施例4

[0054] 按照实施例3的方法制备氰基丙烯酸正丁酯, 不同的是: 所用的催化剂为丁酸吗啉盐, 催化剂用量为3.5g (0.02mol)。最终所得成品氰基丙烯酸正丁酯385.2g, 含量98.5%, 以氰乙酸正丁酯计收率为62%。

[0055] 实施例5

[0056] 按照实施例3的方法制备氰基丙烯酸正丁酯, 不同的是: 反应温度为90℃。最终所得成品氰基丙烯酸正丁酯343.5g, 含量98.1%, 以氰乙酸正丁酯计收率为55%。

[0057] 实施例 6 氰基丙烯酸甲氧基乙酯的合成

[0058] 配有搅拌、精馏柱的2L四口烧瓶中加入氰乙酸甲氧基乙酯214.5g (1.5mol), 催化剂乙酸哌嗪盐4.4g, 二甲氧乙氧基甲烷603g (4.5mol), 搅拌均匀后升温并维持反应温度在130℃, 6h后检测反应釜样其中氰乙酸甲氧基乙酯的含量为原氰乙酸甲氧基乙酯的0.35% (wt%), 减压蒸馏将反应生成的乙二醇单甲醚和过量的原料二甲氧乙氧基甲烷从反应体系中精馏分离出来。玻璃烧瓶中加入十二烷基苯磺酸17mg, BHT0.283g, 在裂解温度160-210℃/2mbar下蒸出粗氰基丙烯酸甲氧基乙酯单体159.8g。粗单体在釜温83-95℃/1.5mbar下蒸馏提纯得到成品氰基丙烯酸甲氧基乙酯123.0g, 含量98.3%, 以氰乙酸甲氧基乙酯计收率为52%。

[0059] 所得氰基丙烯酸甲氧基乙酯的核磁谱图如图1所示, 从图中可以看出, C1的核磁共振化学位移为114.38ppm, C2的化学位移为143.91ppm, C3的化学位移为160.42ppm, C4的化学位移为65.58ppm, C5的化学位移为58.82ppm, C6的化学位移为69.71ppm, C7的化学位移为116.19ppm, 77.61ppm、77.40ppm和77.18ppm为溶剂的化学位移值。

[0060] 实施例 7 氰基丙烯酸正辛酯的合成

[0061] 配有搅拌、精馏柱的2L四口烧瓶中加入氰乙酸正辛酯394g (2mol), 催化剂磷酸二甲胺盐8.58g, 二正辛氧基甲烷726g (3.0mol), 搅拌均匀后升温并维持反应温度在115℃, 10h后检测反应釜样其中氰乙酸正辛酯的含量为原氰乙酸正辛酯的0.48% (wt%), 减压蒸馏将反应生成的正辛醇和过量的原料二正辛氧基甲烷从反应体系中精馏分离出来。玻璃烧瓶中加入对甲苯磺酸24mg, 对甲氧基苯酚0.213g, 在裂解温度150-230℃/1mbar下蒸出粗氰基丙烯酸正辛酯单体290.3g。粗单体在釜温85-110℃/0.5mbar下蒸馏提纯得到成品氰基丙烯酸正辛酯199.6g, 含量98.4%, 以氰乙酸正辛酯计收率为47%。

[0062] 实施例 8 氰基丙烯酸异辛酯的合成

[0063] 配有搅拌、精馏柱的2L四口烧瓶中加入氰乙酸异辛酯197g (1.0mol), 催化剂四氢吡咯乙酸盐13.1g, 二丁氧基甲烷325g (2.5mol), 搅拌均匀后升温并维持反应温度在135℃, 9h后检测反应釜样其中氰乙酸异辛酯的含量为原氰乙酸异辛酯的0.46% (wt%), 减压蒸馏将反应生成的正丁醇和过量的原料二丁氧基甲烷从反应体系中精馏分离出来。玻璃烧瓶中加入萘磺酸12mg, 对苯二酚0.165g, 在裂解温度150-240℃/1mbar下蒸出粗氰基丙烯酸异辛酯单体135g。粗单体在釜温85-105℃/0.5mbar下蒸馏提纯得到成品氰基丙烯酸异辛酯89.1g, 含量98.5%, 以氰乙酸异辛酯计收率为42%。

[0064] 实施例 9 氰基丙烯酸正丙酯的合成

[0065] 配有搅拌、精馏柱的2L四口烧瓶中加入氰乙酸正丙酯254g (2.0mol), 催化剂2-甲基哌嗪丙酸盐0.348g, 二正丙氧基甲烷714g (7mol), 搅拌均匀后升温并维持反应温度在120℃, 20h后检测反应釜样其中氰乙酸正丙酯的含量为原氰乙酸正丙酯的0.39% (wt%), 减压蒸馏将反应生成的正丙醇和过量的原料二正丙氧基甲烷从反应体系中精馏分离出来。玻璃烧瓶中加入对甲苯磺酸25mg, BHT0.483g, 在裂解温度160-220℃/2mbar下蒸出粗氰基丙烯酸正丙酯单体239.9g。粗单体在釜温80-95℃/1.5mbar下蒸馏提纯得到成品氰基丙烯酸正丙酯177.3g, 含量98.8%, 以氰乙酸正丙酯计收率为63%。

[0066] 实施例 10

[0067] 按照实施例1的方法制备氰基丙烯酸乙酯, 不同的是: 所用的催化剂为0.02mol的萘磺酸哌嗪盐。最终所得成品氰基丙烯酸乙酯370.2g, 含量98.6%, 以氰乙酸乙酯计收率为73%。

[0068] 实施例11

[0069] 按照实施例6的方法制备氰基丙烯酸甲氧基乙酯, 不同的是: 所用的催化剂为0.03mol的对甲苯磺酸哌啶盐。最终所得成品氰基丙烯酸甲氧基乙酯136.1g, 含量99.1%, 以氰乙酸甲氧基乙酯计收率为58%。

[0070] 实施例12

[0071] 按照实施例7的方法制备氰基丙烯酸正辛酯, 不同的是: 所用的催化剂为0.06mol的甲基磺酸哌啶盐。最终所得成品氰基丙烯酸正辛酯219.1g, 含量99.2%, 以氰乙酸正辛酯计收率为52%。

[0072] 实施例13

[0073] 按照实施例9的方法制备氰基丙烯酸正丙酯, 不同的是: 所用的催化剂为0.002mol的乙酸哌啶盐。最终所得成品氰基丙烯酸正丙酯190.6g, 含量99.2%, 以氰乙酸正丙酯计收率为68%。

[0074] 对比例

[0075] 在1L四口烧瓶中加入氰乙酸乙酯452g (4mol), 催化剂哌啶1.7g, 搅拌均匀后升温并维持反应温度在120℃, 1664g (16mol) 二乙氧基甲烷逐渐滴加到反应液中, 滴加完后气相检测二乙氧基甲烷的含量未变, 无氰基丙烯酸乙酯生成, 显示其未反应, 滴加完4h后采用气相再次检测二乙氧基甲烷的含量仍未变, 无氰基丙烯酸乙酯生成, 说明哌啶无法催化氰乙酸乙酯与二乙氧基甲烷的缩合反应。

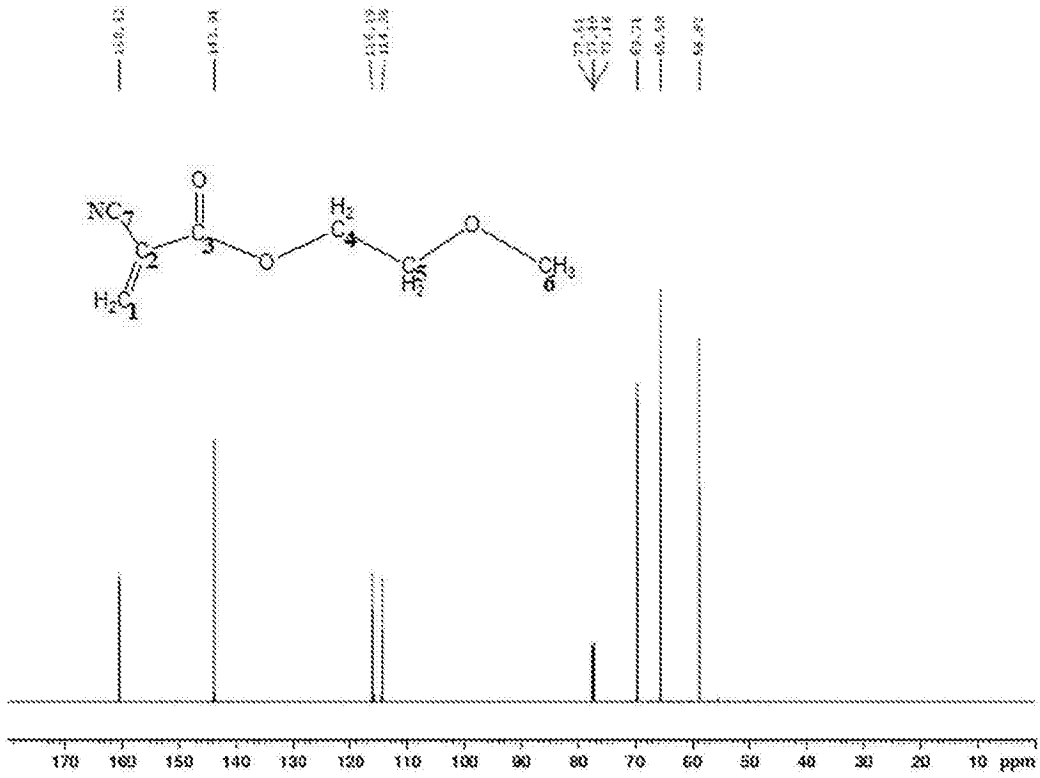


图1