

# 丙烯腈制丙烯酸酯类的研究

陈一飞 丘礼元 金荣华  
(化学系)

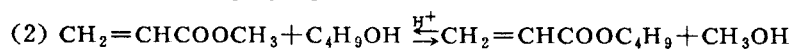
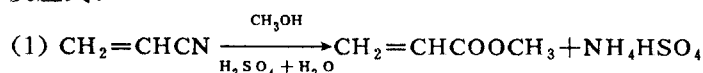
**提 要** 本文叙述了以丙烯腈、甲醇、丁醇为原料合成丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯,经处理后,产品含量均大于98%,并对反应条件及三废治理进行了有益的讨论.

**关键词** 丙烯酸甲酯;丙烯酸丁酯;丙烯腈

**中图法分类号** O623.624.1

丙烯酸酯类是重要的精细化工原料和高分子单体,它广泛应用在涂料、粘合剂、制革、合成纤维、塑料等工业上,用廉价的工业原料丙烯腈开发系列产品是符合我国国情的有效途径.

反应式:



本研究之丙烯酸甲酯的生产工艺已被上海申浦皮革化工厂采用,并已批量生产.

## 1 实验部分

### 1.1 丙烯酸甲酯的合成

在三口烧瓶中加入 20 mL 水和 98% 浓硫酸 110 g, 以及少量硫酸铜(丙烯腈重量的 0.5%) 并对苯二酚(丙烯腈重量的 0.5%) 加热至 85~90℃, 滴加丙烯腈 53 g (当滴加 12g 后, 同时滴加甲醇 48 g), 反应温度必须控制在(105±5)℃, 约 1 h 滴加完毕, 回流 2 h, 常压蒸出所有低沸点馏份后, 经饱和食盐水萃取, 无水氯化钙干燥, 减压精馏, 得含量 98%~99.70% 的丙烯酸甲酯(取 3 次实验所得平均值), 其中主要杂质为丙烯酸、丙烯酰胺、阻聚剂等. 所用分析仪器为 103 型气相色谱仪(上海分析仪器厂, 精度为 1‰).

### 1.2 丙烯酸丁酯的合成

在装有温度计、米氏分馏柱和毛细管的三口烧瓶中, 加入一定配比的丙烯酸甲酯、丁醇和催化剂以及阻聚剂, 加热至 80~85℃, 取样蒸出一定量的丙烯酸甲酯和甲醇的共沸物, 气相色谱跟踪, 当馏出液中甲醇含量 < 5% 时, 反应完成. 常压下蒸出过量丙烯酸甲酯, 再减压精馏收集 84~86℃/3365.32 Pa 馏份为丙烯酸丁酯, 含量 98%~99.60% (上海试剂一厂测试结果), 其中主要杂质有丁醇、阻聚剂等.

本文于 1994 年 11 月 24 日收到.

## 2 结果与讨论

### 2.1 关于丙烯酸甲酯的合成

#### 2.1.1 甲醇纯度的影响

表1 甲醇纯度与甲酯产率

Tab.1 The relationship between the purity of methanol and the yield of methyl acrylate

甲 醇(%)	甲酯产率(%)
99	82
回收甲醇 95	80

由表1看出,可以利用回收甲醇生产甲酯.

#### 2.1.2 滴加丙烯腈的温度

根据实践,反应体系在85~100℃之间滴加丙烯腈比较安全.如滴加温度<85℃或滴加速度过快致使体系温度>110℃,则会引起冲料造成事故.

#### 2.1.3 常压蒸出后之残液的处理

常压蒸出后的残液,加适量甲醇回流反应,再次常压蒸馏,然后再减压蒸馏,可以增加3%~4%粗甲酯的得率.反应锅内残液中含有硫酸、硫酸氢铵、丙烯酰胺、丙烯酸聚合物等可以用作生产氮-磷复合肥料的原料,为治理三废提供合理的方法.

#### 2.1.4 萃取和干燥

粗酯中丙烯酸甲酯和甲醇形成共沸物(沸点62.5℃),必须用饱和食盐水作为萃取剂.油相中甲酯和水又可形成共沸物,必须用无水氯化钙干燥后才能送减压精馏.饱和食盐水中必须添加一定量的硫酸铜,否则产品因聚合而报废.

#### 2.1.5 铁锈能引发丙烯酸甲酯的聚合

反应后常压蒸出所有低沸物时,如果接受槽中含有铁锈,则会有大量聚合物沉淀出现,致使产品报废.所以反应前必须对铁制冷凝器进行彻底除锈.我们发现如果用铜制冷凝器则绝不会出现上述聚合现象.

#### 2.1.6 萃取后饱和食盐水的处理

萃取后饱和食盐水中含有甲醇、甲酯、丙烯酸、丙烯酰胺等,如果直接排放,必然严重污染环境,采用加NaHCO<sub>3</sub>调节至中性,精馏可得粗低酯(可作常压蒸出粗甲酯时的添加液使用),甲醇(含量95%可作原料使用),搭釜排出之食盐水经加食盐,除聚合物,澄清后可反复使用,为治理三废提供合理的方法.

### 2.2 丙烯酸丁酯的合成

以下反应条件均为反应温度80~85℃,硫酸1g,阻聚剂2g,反应时间5h.

#### 2.2.1 原料配比与得率关系

表2 原料配比与得率关系

Tab.2 The relationship between the ratio of the reactants and the yields of butyl acrylate

丙烯酸甲酯(mol)	丁醇(mol)	得率(%)
1.0	0.5	78.10
0.8	0.5	73.40
0.6	0.5	67.50

从表2可以看出,较适宜的丙烯酸甲酯与丁醇的比例为1:0.5.

### 2.2.2 反应体系导入氮气与得率关系

表3 充氮气对得率的影响

Tab. 3 The influence to productivity by flowing nitrogen

气 体	得 率(%)
通氮气	73.4
无氮气	61.20

在反应体系中导入惰性气体  $N_2$  流量为 50 mL/min, 既可防止或减少甲酯和丁酯的产生聚合的副反应, 又可防止釜中发生暴沸和局部过沸现象, 还有利于反应的进行, 从而提高反应的得率.

### 2.2.3 丙烯酸甲酯的纯度与得率的关系

表4 丙烯酸甲酯纯度与得率关系

Tab. 4 The relationship between the purity of methyl acrylate and the yields of butyl acrylate

丙烯酸甲酯的纯度(%)	丙烯酸丁酯得率(%)
98	78.10
60	70.25

从表4中可知, 用粗甲酯作原料产品得率在70%左右, 这样便为丙烯酸甲酯联产丙烯酸丁酯工艺路线提供了依据.

## 参 考 文 献

- [1] 邓文煜等, 丙烯酸酯化合成丙烯酸甲酯, 成都科技大学学报, 1984, 2
- [2] 周国容, 丙烯酸酯化合成丙烯酸乙酯, 成都科技大学学报, 1984, 2
- [3] 日本特许公报, 昭 49-38254
- [4] 布劳脱等编, 单体, 科学出版社, 1959
- [5] 徐积功编, 有机化学基础, 高教出版社, 1987
- [6] E. C 霍宁主编, 有机合成(第三集), 科学出版社, 1981
- [7] 天津隆行, 竹本喜一, ビニール重合实验法, 共立出版株式会社, 1960

## A Group of Acrylates are Prepared from Acrylonitrile

Chen Yifei    Qiu Liyuan    Jin Ronghua

(Department of Chemistry)

### Abstract

The methyl acrylate and butyl acrylate are prepared from acrylonitrile with methanol and butanol respectively. The content of products are greater than 98 percent after treatment. The conditions of the reactions and the treatment of wastes are also discussed in this paper.

**Keywords** methyl acrylate; butyl acrylate; acrylonitrile