

2-甲基丙烯酸酐的合成工艺

奚 强¹, 张 晓¹, 陈 建², 郭志荣¹, 王庆利¹

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉理工大学化学工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘 要:以乙酸酐和甲基丙烯酸为原料, 反应过程中采用减压精馏除去副产物的方法合成了 2-甲基丙烯酸酐; 并考察了各因素对反应收率的影响, 确定了最适反应条件: 反应温度为 100 ℃, 反应时间为 10 h, 精馏回流比为 8, 在减压精馏过程中的压力为 4 kPa. 最终产品收率可达 87.5%, 纯度 98.00% 以上, 并用核磁(¹H NMR, ¹³C NMR)对产品的结构进行了表征.

关键词:2-甲基丙烯酸酐; 减压精馏; 合成工艺

中图分类号:TQ225.23

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.04.005

0 引 言

2-甲基丙烯酸酐为一种较强的酯化剂, 是制备甲基丙烯酸硫酸酯, 甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸酯(尤其是叔醇的酯)所必需的试剂^[1], 同时可作为聚合反应交联剂用于光固化涂料^[2]、交联树脂^[3]等材料的合成.

2-甲基丙烯酸酐的合成主要采用甲基丙烯酸与丙酰氯^[4]或甲基丙烯酸与乙酸酐反应^[5]制得. 第一条路线由于反应原料丙酰氯化学性质比较活泼, 生产危险系数较高, 已经逐渐被第二条路线酐交换法所取代. 然而酐交换法在工艺中存在甲基丙烯酸极易聚合, 反应时间较长且转化率不理想, 反应完毕时产品杂质太多, 纯化困难等缺陷. 种种困难制约了 2-甲基丙烯酸酐在国内的工业化生产, 因此, 目前国内市场上所销售的 2-甲基丙烯酸酐均来自国外进口, 且纯度较低(仅能达到 95%). 如何提高产品产率, 同时保证较高的纯度, 使之具有工业化开发的价值是目前 2-甲基丙烯酸酐生产工艺中亟待解决的问题.

本实验采用乙酸酐与甲基丙烯酸为原料制备了 2-甲基丙烯酸酐, 在反应过程中用减压精馏的方法不断除去反应生成的副产物乙酸, 从而促进反应正向进行, 这样不仅解决了反应收率偏低的问题, 而且提高了产物的纯度. 此外通过考察不同反应温度, 时间, 精馏回流比等因素对反应收率的影响, 最终确定了最佳反应条件, 并对产物进行了 ¹H NMR, ¹³C NMR 表征.

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

GC4000A 气相色谱仪, 北京东西分析仪器有限公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限公司; 精馏柱(塔板数为 10), 定制; 2XZ 型双级旋片式真空泵; 甲基丙烯酸, 化学线, 国药集团化学试剂有限公司生产; 乙酸酐, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 聚合抑制剂, 自制.

1.2 实验步骤

于四口瓶中投入 253 g 甲基丙烯酸, 150 g 乙酸酐, 0.6 g 聚合抑制剂, 将四口瓶置于精馏柱下, 搅拌升温使至 100 ℃. 反应 2 h 后, 调节真空泵, 使瓶内压力为 12 kPa, 待精馏柱顶出现回流后, 调节回流比为 7, 开始接收副产物乙酸. 随着反应的进行, 缓慢降低瓶内压力(12 kPa~4 kPa). 精馏柱顶回流停止后, 反应完毕, 控制整个反应过程在 10 h 左右. 反应结束后将四口瓶内产物在 3.5 kPa 压力下进行减压蒸馏, 收集 88~90 ℃ 馏分, 即为本实验最终产品, 得到 2-甲基丙烯酸酐 215 g, 收率为 87.5%, 通过气相色谱测得纯度为 98.17%.

表 1 产品纯度

Table 1 The purity of 2-Methacrylic Anhydride

序号	1	2	3
峰面积百分比	1.67%	98.17%	0.16%

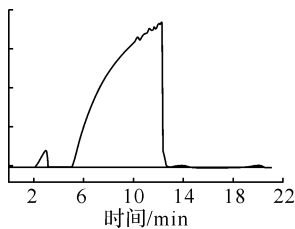


图 1 产品 GC 图谱

Fig. 1 GC spectra of 2-methacrylic anhydride

2 结果与讨论

以反应温度为 100 ℃,反应时间为 10 h,减压精馏回流比为 8,以及体系压力为 4 kPa 为基本条件,研究各因素的改变对 2-甲基丙烯酸酐收率的影响。

2.1 反应温度对收率的影响

其它条件不变,改变反应温度,考察其对收率的影响。

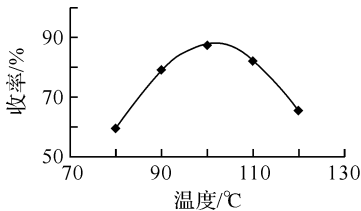


图 2 温度对收率的影响

Fig. 2 The effect of temperature on yield of product

由上图可见,改变温度对反应收率的影响较为明显,温度为 100 ℃时反应收率最高,可以达到 87.5%,当温度低于 100 ℃时,反应不完全,收率偏低,当温度大于 100 ℃后,温度越高产品聚合越严重,也会影响收率,因此我们选择 100 ℃作为反应的最佳温度。

2.2 反应时间对收率的影响

其它条件不变,改变反应时间,考察其对收率的影响。

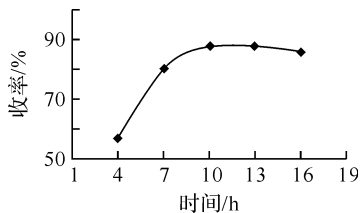


图 3 时间对收率的影响

Fig. 3 The effects of reaction time on yield of product

由图 3 可知,随着反应时间的延长收率增高,但是 10 h 以后收率增高不明显,甚至在 16 h 时,还会略微降低,这是因为当反应时间过长,会有部分产品发生聚合,从而影响收率。因此 10 h 为最佳反应时间。

2.3 精馏回流比对反应收率的影响

其它条件不变,改变精馏回流比,考察其对收率的影响。

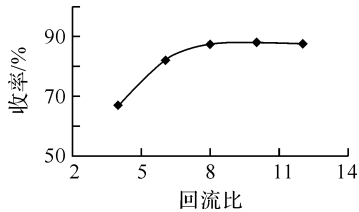


图 4 回流比对收率的影响

Fig. 4 The effect of reflux ratio on yield of product

回流比是精馏的核心,由图 4 可知,当回流比小于 8 时,由于精馏过程中分离效果不理想,部分原料损失,收率自然偏低,回流比大于 8 时,收率几乎没有变化,但是却增大了能耗,因此将最适回流比定为 8。

2.4 减压精馏过程压力对反应收率的影响

其它条件不变,改变精馏过程中的压力,考察其对反应收率的影响。

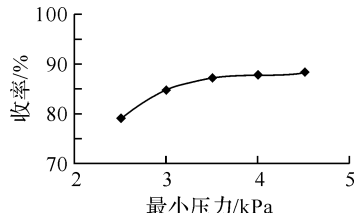


图 5 压力对收率的影响

Fig. 5 The effect of pressure on yield of product

由图 5 可知,在精馏过程中如果最小压力过低,在反应的最后阶段,会有部分原料甚至产物流出,收率降低,当最小压力大于 4 kPa 时,虽然也可以达到较高的收率,但是由于有部分的乙酸没有除干净,产品纯度偏低,因此在反应过程中减压精馏的时候应把 4 kPa 设为最小压力。

2.5 产物的表征

2-甲基丙烯酸酐的 ^1H NMR 图谱 (300 MHz, CDCl_3), δ : 1.93(s, 6H); δ : 5.75(s, 2H); δ : 6.18(s, 2H)。

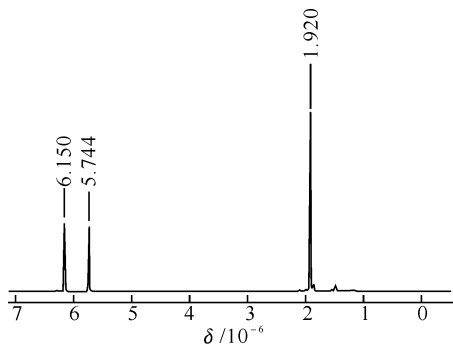


图 6 2-甲基丙烯酸酐的 ^1H NMR 图谱

Fig. 6 ^1H NMR spectra of 2-methacrylic anhydride

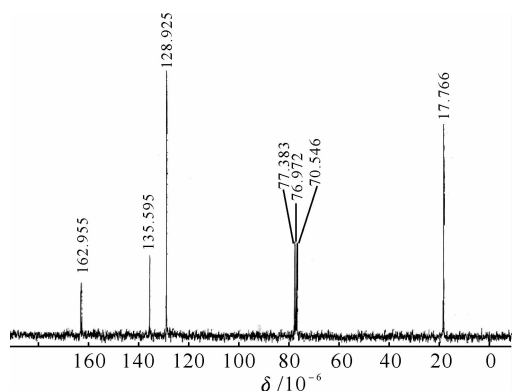


图 7 2-甲基丙烯酸酐的¹³C NMR 图谱

Fig. 7 ¹³C NMR spectra of 2-methacrylic anhydride

注:300 MHz,CDCl₃,δ:18.1,127.5,137.2,162.9.

3 结 语

课题组通过在反应过程中减压精馏除去副产物乙酸的方法合成了 2-甲基丙烯酸酐,收率为 87.5%,纯度为 98.17%。此工艺不仅在收率上高于传统的合成工艺,纯度上也高于目前市场上销

售的大多数同种产品,具有明显的优势,工业化前景良好。

参考文献:

- [1] 许朝中,刘常青,胡惠萍. 甲基丙烯酸酐对氨基水杨酸功能单体的合成[J]. 工业催化,2008,16(11): 58-60.
- [2] 聂俊,肖鸣,何勇. 光固化涂料研究进展[J]. 工业涂料,2009(12):13-16.
- [3] 寇会光,施文芳. 超支化聚(胺-酯)的合成及其光固化性能研究[J]. 高分子学报,2000(5):555-558.
- [4] Krivonogov V P, Chernyshenko Y N, Kozlova G G. 2, 4-dioxo-1, 2, 3, 4-tetrahydropyrimidin-5-yl methacrylates [J]. Russian Journal of Organic Chemistry,2005,41(1):141-143.
- [5] Jean-Michel P, Frederic F, Sylvain R. Improved method for producing sym-metrical carboxylic anhydrides by the condensative decarboxylation of alkyl carbonate anhydrides and carboxylic acids; WO, 2001028969[P]. 2001-04-26.

Research on process for synthesis of 2-Methacrylic Anhydride

XI Qiang¹, ZHANG Xiao¹, CHEN Jian², GUO Zhi-rong¹, WANG Qing-li¹

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Chemical Engineering Institute, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: 2-Methacrylic anhydride was synthesized from acetic anhydride and methacrylic acid under vacuum distillation. The product was obtained in a yield of ca 87.5% with a purity over 98% under best reaction condition, which was 100 °C with reflux ratio of 8, and pressure of 4 kPa during rectification under reduced pressure for 10 h. Chemical structure of product was characterized by ¹H NMR and ¹³C NMR.

Key words: 2-methacryloyl anhydride; vacuum distillation; synthesis process

本文编辑:张瑞