

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040930**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.08.18

(51) Int. Cl. **C07C 67/343 (2006.01)**
C07C 69/54 (2006.01)

(21) Номер заявки
201990906

(22) Дата подачи заявки
2017.10.11

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФИРОВ ЭТИЛЕННАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ЕГО КАТАЛИЗАТОРЫ

(31) **1617534.1**

(32) **2016.10.14**

(33) **GB**

(43) **2019.09.30**

(86) **PCT/GB2017/053075**

(87) **WO 2018/069702 2018.04.19**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**МИЦУБИСИ КЕМИКАЛ ЮКей
ЛИМИТЕД (GB)**

(56) Michael Beaumont: "Towards a low temperature, liquid phase methyl methacrylate process through mechanism-guided process design - The University of Liverpool Repository", 1 September 2016 (2016-09-01), XP55427805, Retrieved from the Internet: URL:https://livrepository.liverpool.ac.uk/2037982/ [retrieved on 2017-11-22] abstract
US-B1-6544924
US-A-4990662

(72) Изобретатель:
**Истхэм Грэхам Рональд, Игго
Джонатан Эйнсли, Бомон Майкл (GB)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Описан способ получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, предпочтительно эфира α , β этиленненасыщенной карбоновой кислоты. Способ осуществляют посредством взаимодействия формальдегида или подходящего его источника с эфиром карбоновой кислоты в присутствии сореагента, основного метилкарбоната металла, где способ продуцирует вторую основную соль металла, и где способ включает стадию взаимодействия второй основной соли металла с а) диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или b) диметилкарбонатом для регенерации сореагента, основного метилкарбоната металла. Изобретение включает применение диоксида углерода и/или диметилкарбоната для регенерации основного метилкарбоната металла.

B1

040930

040930

B1

Настоящее изобретение касается способа получения эфиров этиленненасыщенных карбоновых кислот, в частности эфиров α , β ненасыщенных карбоновых кислот, конкретнее эфиров акриловой кислоты, таких как алкил(алк)акрилаты, в частности алкил(мет)акрилатов, таких как метил(мет)акрилаты, конденсацией эфиров карбоновых кислот с формальдегидом или его источником в присутствии оснований, в частности, но не исключительно, способа получения алкиловых эфиров (мет)акриловой кислоты, например метилметакрилата, конденсацией алкиловых эфиров пропионовой кислоты, например метилпропионата с формальдегидом или его источником в присутствии такого основания. Изобретение, в частности, касается получения метилметакрилата (ММА).

Такие сложные эфиры можно получить взаимодействием алканового эфира формулы $R^3-CH_2-COOR^4$, где R^3 и R^4 , каждый независимо, обозначает подходящий заместитель, известный в области акриловых соединений, такой как алкильная группа, главным образом низшая алкильная группа, содержащая, например, 1-4 атома углерода, с подходящим источником метилена, таким как формальдегид. Таким образом, например, алкиловые эфиры метакриловой кислоты, в частности метилметакрилат, можно получить каталитическим взаимодействием метилпропионата с формальдегидом как источником метилена.

Как упоминается выше, известным способом получения ММА является каталитическая конверсия метилпропионата (МЕР) в ММА с использованием формальдегида. В US 6544924 описано получение эфиров этиленненасыщенных кислот посредством каталитического взаимодействия сложного эфира алкановой кислоты, в частности метилпропионата, с формальдегидом в присутствии катализатора на носителе из диоксида кремния. Получение метилметакрилата (ММА) из метилпропионата, метанола и формалина с использованием таких катализаторов выполняют при 350°C и получают выходы ММА и МА от 3 до 12% и селективности для ММА и МА от 88 до 97%.

Известно, что каталитическая эффективность катализатора, применяемого для получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, может снижаться во времени.

В WO 00/58298 описан способ получения α -метиленлактонов и α -замещенных гидрокарбилиденов нагреванием лактонов и формальдегида в присутствии основания. Основание можно регенерировать посредством взаимодействия с кислородом (O_2) при повышенных температурах до 500°C. Использование высоких температур невыгодно экономически.

Согласно первому аспекту настоящего изобретения предлагается способ получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, предпочтительно эфира α , β этиленненасыщенной карбоновой кислоты, взаимодействием формальдегида или подходящего его источника с эфиром карбоновой кислоты в присутствии сореагента, основного метилкарбоната металла, где получается вторая основная соль металла, и где способ включает стадию взаимодействия второй основной соли металла с

- a) диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или
- b) диметилкарбонатом,

для регенерации сореагента, основного метилкарбоната металла.

Описанное выше взаимодействие формальдегида или подходящего его источника с эфиром карбоновой кислоты в присутствии сореагента, основного метилкарбоната металла, преимущественно дает диоксид углерода (CO_2) в качестве побочного продукта. Таким образом, по меньшей мере, некоторое количество диоксида углерода (CO_2), используемого в первом аспекте, представляет собой побочный диоксид углерода (CO_2).

При использовании диоксида углерода (CO_2) предпочтительно, чтобы стадию взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO_2) можно было проводить в присутствии метанола. Если CO_2 применяют вместе с диметилкарбонатом, то использование метанола не является обязательным, так как диметилкарбонат после взаимодействия работает в качестве источника метанола. Таким образом, способ по изобретению включает стадию взаимодействия второй основной соли металла с

- a) диоксидом углерода (CO_2) и
- b) диметилкарбонатом, необязательно в присутствии метанола,

для регенерации сореагента, основного метилкарбоната металла.

Описанное выше взаимодействие формальдегида или подходящего его источника с эфиром карбоновой кислоты в присутствии сореагента, основного метилкарбоната металла, преимущественно дает метанол в качестве побочного продукта. Таким образом, по меньшей мере, некоторое количество метанола при его использовании представляет собой такой побочный метанол.

Способ получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, предпочтительно эфира α , β этиленненасыщенной карбоновой кислоты, по настоящему изобретению может представлять собой периодический или непрерывный процесс. Предпочтительным способом является непрерывный способ.

Взаимодействие может протекать в твердой/жидкой фазе, жидкой фазе, жидкой/газообразной фазе или их комбинации. Предпочтительно проводить взаимодействие в жидкой фазе. Таким образом, любой один или несколько реагентов из эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, формальдегида или подходящего его источника, эфира карбоновой кислоты, сореагента, основного метилкарбоната металла, и второй основной соли металла могут быть растворены в жидкой фазе, обычно в жидкой фазе растворе-

ны, по меньшей мере, формальдегид или подходящий его источник, эфир карбоновой кислоты и сореагент, основной метилкарбонат металла, чаще в жидкой фазе растворены по меньшей мере 80% мас./мас. каждого или любого из упоминаемых выше компонентов, наиболее часто по меньшей мере 90% мас./мас., в частности по меньшей мере 95% мас./мас. каждого или любого из упоминаемых выше компонентов полностью растворены в жидкой фазе.

Сореагент, основной метилкарбонат металла

Предпочтительно сореагент, основной метилкарбонат металла, используемый здесь при получении эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, может представлять собой любой такой сореагент, достаточно основной для протонирования эфира карбоновой кислоты, например метилпропионат. Более предпочтительно, чтобы сореагент обладал такой способностью в жидкой фазе при температуре взаимодействия. Обычно сореагент, основной метилкарбонат металла, представляет собой метилкарбонат металла группы I или группы II. Дабы избежать сомнений, под используемыми здесь металлами группы I подразумевают литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb) и цезий (Cs). Дабы избежать сомнений, под используемыми здесь металлами группы II подразумевают бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba). Предпочтительно металл группы I или группы II выбран из калия (K), цезия (Cs), рубидия (Rb) или бария (Ba), более предпочтительно из цезия (Cs) или рубидия (Rb). Наиболее предпочтительным металлом группы I или группы II является цезий (Cs).

Сореагент, основной метилкарбонат металла, предпочтительно может быть выбран из метилкарбоната калия, метилкарбоната натрия, метилкарбоната цезия, метилкарбоната рубидия или метилкарбоната бария, более предпочтительно метилкарбоната цезия или метилкарбоната рубидия, наиболее предпочтительно метилкарбоната цезия.

Подходящие сореагенты, основные метилкарбонаты металлов, включают метилкарбонаты цезия (Cs) или рубидия (Rb). Сореагенты, основные метилкарбонаты металлов, по настоящему изобретению преимущественно дают необыкновенно высокие степени конверсии и селективности для продуктов по изобретению.

Подходящими сореагентами, основными метилкарбонатами металлов групп I и II, являются те метилкарбонаты металлов групп I и II, которые, по меньшей мере частично, растворимы в жидкой фазе при температурах до 300°C, более типично при температурах до 250°C, наиболее предпочтительно при температурах до 200°C.

Сореагент, основной метилкарбонат металла, может присутствовать в жидкой фазе во время получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты в любом подходящем виде.

Предпочтительно, если сореагент, основной метилкарбонат металла, можно растворить, обычно, по существу, полностью растворить в жидкой фазе, или жидкая фаза и сореагент, основной метилкарбонат металла, вместе могут представлять собой суспензию, где часть сореагента, основного метилкарбоната металла, растворена в жидкой фазе и часть является нерастворенной и, таким образом, остается в твердом виде. Более предпочтительно, если сореагент, основной метилкарбонат металла, по существу, полностью растворен в жидкой фазе.

Непрерывное взаимодействие с целью получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты можно проводить, используя некоторые из реагентов в твердой или газообразной фазе, но предпочтительно проводить, используя реагенты, растворенные в жидкой фазе.

Периодическое взаимодействие с целью получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты можно проводить, используя некоторые реагенты в твердой или газообразной фазе, но предпочтительно проводить, используя реагенты, растворенные в жидкой фазе. Не будучи связанными теорией, при периодическом взаимодействии жидкая фаза и сореагент, основной метилкарбонат металла, вместе могут представлять собой суспензию в начале получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, но по мере протекания реакции больше сореагента, основного метилкарбоната металла, может растворяться в жидкой фазе вследствие образования метанола, в котором сореагент, основной метилкарбонат металла, может быть лучше растворим, так что в конце взаимодействия сореагент, основной метилкарбонат металла, может иметь более высокую концентрацию в жидкой фазе. Дабы избежать сомнений, ссылка на количество сореагента, основного метилкарбоната металла, растворенного в жидкой фазе, представляет количество, растворенное в жидкой фазе при температуре, при которой будет производиться производство эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты.

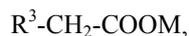
В одном варианте осуществления жидкая фаза полностью насыщена сореагентом, основным метилкарбонатом металла, применяемым при получении эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты. Предпочтительно, если жидкая фаза полностью насыщена сореагентом, основным метилкарбонатом металла, любое количество сореагента, основного метилкарбоната металла, который присутствует в нерастворенном виде, может раствориться в жидкой фазе, так как растворенный сореагент, основной метилкарбонат металла, вступает во взаимодействие.

Предпочтительно, чтобы по меньшей мере часть сореагента, основного метилкарбоната металла, была растворена в жидкой фазе во время получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты.

Вторая основная соль металла

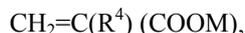
Способ по настоящему изобретению продуцирует вторую основную соль металла. Вторая основная соль металла обычно представляет собой соответствующую соль металла и реагента, эфира карбоновой кислоты, и/или соответствующую соль металла и продукта, эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, предпочтительно продукта, эфира α , β этиленненасыщенной карбоновой кислоты. Дабы избежать сомнений, вторая основная соль металла может содержать любой металл, присутствующий в реакции, например металл, который введен в виде сореагента, основного метилкарбоната металла. Вторая основная соль металла может содержать один или более металлов. Вторая основная соль металла может содержать одну или обе соли из соли металла и реагента, эфира карбоновой кислоты, и соли металла и продукта, эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, здесь более предпочтительно, если вторая основная соль металла содержит обе соли: соль металла и реагента, эфира карбоновой кислоты, и соль металла и продукта, эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты.

Таким образом, если вторая основная соль металла представляет собой соответствующую соль металла и реагента, эфира карбоновой кислоты, то вторая основная соль металла обычно является карбоксилатом металла следующей формулы:



где М обозначает металл из сореагента, метилкарбоната металла, и R^3 обозначает атом водорода или (C_1-C_4)-алкильную группу, предпочтительно метильную группу.

Таким образом, если вторая основная соль металла представляет собой соответствующую соль металла и продукта, эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, предпочтительно продукта, эфира α , β этиленненасыщенной карбоновой кислоты, то вторая основная соль металла обычно является карбоксилатом металла следующей формулы:



где М обозначает металл из сореагента, основного метилкарбоната металла, и R^4 обозначает атом водорода или (C_1-C_4)-алкильную группу, предпочтительно метильную группу.

Вторая основная соль металла предпочтительно представляет собой соль металла из группы I или II. Более предпочтительно, если вторая основная соль металла представляет собой пропионат и/или метакрилат металла из группы I или II. Дабы избежать сомнений, металлы из группы I или II определяют также, как в отношении сореагента, основного метилкарбоната металла. Предпочтительно вторая основная соль металла выбрана из пропионата калия, пропионата цезия, пропионата рубидия, пропионата бария, метакрилата калия, метакрилата цезия, метакрилата рубидия или метакрилата бария, более предпочтительно из пропионата цезия, пропионата рубидия, метакрилата цезия или метакрилата рубидия. Наиболее предпочтительно вторая основная соль металла выбрана из пропионата цезия и/или метакрилата цезия.

Обычно металл из второй основной соли металла является таким же как металл из сореагента, основного метилкарбоната металла.

Вторая основная соль металла может присутствовать в жидкой фазе во время получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты в любом подходящем виде. Предпочтительно, если вторую основную соль металла можно растворить, обычно, по существу, полностью растворить в жидкой фазе, или жидкая фаза и вторая основная соль металла вместе могут представлять собой суспензию, где часть второй основной соли металла растворена в жидкой фазе и часть является нерастворенной и, таким образом, остается в твердом виде. Более предпочтительно, если вторая основная соль металла, по существу, полностью растворится в жидкой фазе.

Предпочтительно по меньшей мере часть второй основной соли металла находится в жидкой фазе.

Вторая основная соль металла может также действовать в реакции в качестве сореагента. Однако основные карбоксилаты металлов, такие как карбоксилаты металлов группы I или группы II, являются относительно слабыми основаниями для способа по изобретению и не способны осуществлять достаточное депротонирование реагента, эфира карбоновой кислоты, чтобы обеспечить приемлемую скорость взаимодействия, особенно в промышленном масштабе. Таким образом, способ по настоящему изобретению включает стадию взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом для регенерации сореагента, основного метилкарбоната металла. Так как сореагент, основной метилкарбонат металла, является более основным, чем вторая основная соль металла, он способен осуществлять достаточное депротонирование реагента, эфира карбоновой кислоты, обеспечивая приемлемую скорость взаимодействия. Таким образом, неожиданно было обнаружено, что способ по настоящему изобретению делает получение эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, предпочтительно эфира α , β этиленненасыщенной карбоновой кислоты, посредством взаимодействия формальдегида или подходящего его источника с эфиром карбоновой кислоты коммерчески более жизнеспособным.

Стадия взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом дает в результате регенерацию сореагента, основного метилкарбоната металла. Таким образом, регенерированный сореагент, основной метилкарбонат металла, является

таким же как сореагент, основной метилкарбонат металла.

Предпочтительно регенерированный сореагент, основной метилкарбонат металла, представляет собой метилкарбонат металла группы I или группы II. Предпочтительно регенерированный сореагент, основной метилкарбонат металла, может быть выбран из метилкарбоната калия, метилкарбоната натрия, метилкарбоната цезия, метилкарбоната рубидия или метилкарбоната бария, более предпочтительно метилкарбоната цезия или метилкарбоната рубидия, наиболее предпочтительно метилкарбоната цезия.

Предпочтительным регенерированным сореагентом, основным метилкарбонатом металла, является метилкарбонат цезия.

Регенерированный сореагент, основной метилкарбонат металла, может присутствовать в жидкой фазе во время получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты в любом подходящем виде. Предпочтительно регенерированный сореагент, основной метилкарбонат металла, можно растворить, обычно, по существу, полностью растворить в жидкой фазе, или жидкая фаза и регенерированный сореагент, основной метилкарбонат металла, вместе могут представлять собой суспензию, где часть регенерированного сореагента, основного метилкарбоната металла, растворена в жидкой фазе, и часть является нерастворенной и, таким образом, остается в твердом виде. Более предпочтительно, если регенерированный сореагент, основной метилкарбонат металла, по существу, полностью растворен в жидкой фазе.

Предпочтительно, если по меньшей мере часть регенерированного сореагента, основного метилкарбоната металла, находится в жидкой фазе.

Регенерированный сореагент, основной метилкарбонат металла, получаемый на стадии взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом, как определено здесь, преимущественно является более основным, чем вторая основная соль металла и, следовательно, способен лучше осуществлять депротонирование реагента, эфира карбоновой кислоты. Таким образом, заявители настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что регенерированный сореагент, основной метилкарбонат металла, получаемый на стадии взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO_2) и, необязательно, метанолом и/или диметилкарбонатом, является достаточно основным, чтобы осуществлять достаточное депротонирование реагента, эфира карбоновой кислоты. Здесь предпочтительно, чтобы при непрерывном процессе по меньшей мере 30% основного металла находилось в виде основного метилкарбоната металла для дальнейшей конверсии эфира кислоты в продукт.

Предпочтительно стадию взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом проводят при температуре ниже примерно 250°C . Предпочтительно стадию взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом проводят при температуре примерно от 100 до 250°C , более предпочтительно примерно от 130 до 220°C , наиболее предпочтительно примерно от 150 до 200°C .

Предпочтительно стадию взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом проводят под давлением. Предпочтительно стадию взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO_2) и/или диметилкарбонатом проводят при давлении примерно от атмосферного давления до $13,8$ МПа, более предпочтительно примерно от $0,7$ и $6,9$ МПа, наиболее предпочтительно примерно от $1,4$ и $5,2$ МПа.

Метанол, если присутствует, можно добавлять в реактор дополнительно, или он может присутствовать в жидкой фазе при его образовании во время получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, или он может присутствовать в жидкой фазе вследствие использования в качестве источника полуацетала формальдегида (алкоформы).

Результатом стадии взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом преимущественно может быть получение реагента, эфира карбоновой кислоты. Например, можно получить соответствующий реагент, метиловый эфир, если применяют диоксид углерода (CO_2) в присутствии метанола. Например, можно получить соответствующий реагент, метиловый эфир, если применяют диметилкарбонат. Например, можно получить соответствующий реагент, метиловый эфир, если используют диоксид углерода (CO_2) и диметилкарбонат.

Эфир карбоновой кислоты, получаемый на стадии взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом, преимущественно можно вернуть обратно в реакцию.

Количество метанола, если таковой присутствует, обычно составляет от $0,5$ до 500 моль метанола на 1 моль сореагента, основного метилкарбоната металла, предпочтительно от 1 до 50 моль метанола на 1 моль сореагента, основного метилкарбоната металла, более предпочтительно от 2 до 10 моль метанола на 1 моль сореагента, основного метилкарбоната металла, от 5 до 10 моль метанола на 1 моль сореагента, основного метилкарбоната металла.

Стадию взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом предпочтительно можно проводить в течение периода примерно от 5 мин до 24 ч, более предпочтительно примерно от 30 мин до 12 ч, наиболее предпочтительно при-

мерно от 1 до 3 ч.

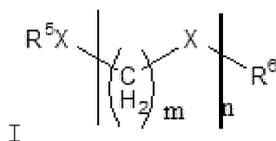
Стадию взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO₂) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом можно проводить один или несколько раз в течение процесса. Например, при периодической реакции получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты можно проводить взаимодействие второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO₂) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом один раз в конце взаимодействия. После стадии взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO₂) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом в конце периодического взаимодействия полученный регенерированный сореагент, основной метилкарбонат металла, можно экстрагировать и/или выделить из жидкой фазы и, например, использовать в последующем процессе. При непрерывной реакции получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты можно проводить взаимодействие второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO₂) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом любое подходящее количество раз и с подходящими временными интервалами, чтобы взаимодействие протекало с приемлемой скоростью. По-другому, или, кроме того, при непрерывной реакции получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты можно проводить взаимодействие второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO₂) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом непрерывно.

Сореагент, основной метилкарбонат металла, является таким же, как регенерированный сореагент, основной метилкарбонат металла. Таким образом, сореагенты по настоящему изобретению могут действовать каталитически, так как сореагент, основной метилкарбонат металла, можно регенерировать из второй основной соли металла посредством взаимодействия с диоксидом углерода (CO₂) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом. Таким образом, заявители настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что способ можно выполнять каталитически. Возможность запустить процесс каталитически имеет особое преимущество при непрерывном процессе, где регенерация сореагента, основного метилкарбоната металла, позволяет процессу идти непрерывно.

Указанный сореагент, основной метилкарбонат металла, вторая основная соль металла и/или регенерированный основной метилкарбонат металла могут обеспечить от 90 до 100 мас.% общего количества металла, присутствующего в жидкой фазе, например, 95, 99, 99,5 или 99,9 мас.% общего количества металла, присутствующего в жидкой фазе, более предпочтительно, по существу, 100 мас.% общего количества металла, присутствующего в жидкой фазе, в расчете на сухую массу металлов, присутствующих в жидкой фазе. Обычно в описанной выше жидкой фазе для получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты отсутствуют следовые количества других типов металлов, отличных от металлов основных солей, которые определены здесь выше, в частности, в жидкой фазе отсутствуют типы металлов, отличных от металлов группы I или группы II, в частности, отсутствуют типы металлов, отличных от металлов группы I или группы II определенных здесь солей.

Формальдегид.

Подходящим источником формальдегида может быть соединение формулы I



где R⁵ и R⁶ независимо выбраны из C₁-C₁₂ углеводородов или H, X обозначает O, n равно целому числу от 1 до 100 и m равно 1.

Предпочтительно R⁵ и R⁶ независимо выбраны из (C₁-C₁₂)-алкила, алкенила или арила, которые определены здесь, или H, более предпочтительно (C₁-C₁₀)-алкила или H, наиболее предпочтительно (C₁-C₆)-алкила или H, в частности метила или H. Предпочтительно n равно целому числу от 1 до 10, более предпочтительно от 1 до 5, в частности 1-3. Однако можно использовать другие источники формальдегида, в том числе триоксан.

Таким образом, подходящий источник формальдегида включает любую равновесную композицию, которая может обеспечить источник формальдегида. Примеры таких композиций включают, но не ограничены этим, метилаль (1,1-диметоксиметан), триоксан, полиоксиметилены R¹-O-(CH₂-O)_i-R², где R¹ и/или R² обозначают алкильные группы или атом водорода, i равно от 1 до 100, параформальдегид, формалин (формальдегид, метанол, вода) и другие равновесные композиции, такие как смесь формальдегида, метанола и метилпропионата. Однако в реакции не используют или, по меньшей мере, предпочтительно не используют источники формальдегида, содержащие более 30% воды.

Обычно полиоксиметилены представляют собой высшие формали или полуформали формальдегида и метанола CH₃-O-(CH₂-O)_i-CH₃ ("формаль-и") или CH₃-O-(CH₂-O)_i-H ("полуформаль-и"), где i равно от 1 до 100, предпочтительно 1-5, в частности 1-3, или другие полиоксиметилены по меньшей мере с одной неметильной концевой группой. Таким образом, источником формальдегида также может быть полиоксиметилен формулы R³¹-O-(CH₂-O)_i-R³², где R³¹ и R³² могут быть одинаковыми или разными группами и по меньшей мере одна выбрана из C₂-C₁₀ алкильных групп, например R³¹=изобутил и R³²=метил.

В качестве сырья для формальдегида можно использовать формалин, но обычно его обезвоживают

до применения в реакции. Предпочтительно под термином "формалин" понимают смесь формальдегид:метанол:вода при соотношении 25-65:0,01-25:25-70 мас.%. Более предпочтительно под термином "формалин" понимают смесь формальдегид:метанол:вода при соотношении 30-60:0,03-20:35-60 мас.%. Наиболее предпочтительно под термином "формалин" понимают смесь формальдегид:метанол:вода при соотношении 35-55:0,05-18:42-53 мас.%.
Подходящий источник формальдегида предпочтительно может быть выбран из формалина (формальдегид, метанол, вода), полуформальдегида низкой молекулярной массы (параформальдегид), газообразного формальдегида, полуацетала формальдегида (алкоформа), триоксана, безводного формальдегида или формальдегида из процесса дистилляционной сушки или других источников формальдегида, где содержание воды составляет <30%, предпочтительнее <20 мас.% от содержания формальдегида, более предпочтительно полуформальдегида низкой молекулярной массы (параформальдегида), полуацетала формальдегида (алкоформа) или безводного формальдегида, наиболее предпочтительно полуацетала формальдегида (алкоформа) или безводного формальдегида, в частности, подходящим источником формальдегида может быть полуацеталь формальдегида (алкоформа). Применение параформальдегида (алкоформы), триоксана, безводного формальдегида и полуацетала формальдегида (алкоформы), в частности полуацетала формальдегида (алкоформы), является предпочтительным, так как это уменьшает необходимость удаления воды из процесса. Подходящий источник формальдегида можно генерировать в процессе дистилляционной сушки, таком как процесс, описанный в WO 9964387, в этом случае источник может содержать кроме формальдегида метанол и небольшое количество воды, растворителя, в наиболее подходящем случае метилпропионата, применяемого для содействия дистилляционной дегидратации.

Формальдегидсодержащий продукт, описанный в WO 9964387 и подходящий в качестве источника формальдегида для настоящего изобретения, получают из формальдегидного раствора, содержащего формальдегид, воду и метанол, где указанный формальдегидсодержащий продукт содержит, по существу, меньше воды, чем указанный формальдегидный раствор. Формальдегидсодержащий продукт получают способом, включающим дистилляцию формальдегидного раствора в присутствии захватывающего воду соединения, такого как метилпропионат, так что формальдегидсодержащий продукт получается в виде комплекса с метанолом и также обычно включает захватывающее воду соединение. Процесс дистилляции формальдегида можно объединить со способом по настоящему изобретению так, чтобы формальдегидсодержащий продукт поставлялся непосредственно в настоящий процесс. Преимущественно в этом источнике формальдегида также может присутствовать метилпропионат, так что метилпропионат, формальдегид и метанол могут поставляться из такого потока продуктов реактивной дистилляции.

Реакционная смесь, например смесь, включающая формальдегид или подходящий его источник и эфир карбоновой кислоты, предпочтительно содержит менее примерно 5 мас.% воды (мас./мас.). Более предпочтительная реакционная смесь, например смесь, включающая формальдегид или подходящий его источник и эфир карбоновой кислоты, содержит менее примерно 2 мас.% воды. Наиболее предпочтительная реакционная смесь, например смесь, включающая формальдегид или подходящий его источник и эфир карбоновой кислоты, может содержать примерно от 0,1 до 1,0 мас.% воды.

Формальдегид или подходящий его источник предпочтительно может иметь содержание воды примерно менее 15 мас.% (мас./мас.), более предпочтительно примерно менее 5% мас./мас., наиболее предпочтительно примерно менее 1% мас./мас. Предпочтительный формальдегид или подходящий его источник является, по существу, безводным.

В некоторых вариантах осуществления формальдегид или подходящий его источник представляет собой полуацеталь формальдегида (алкоформу). Применение полуацетала формальдегида (алкоформы) обеспечивает преимущественно безводный формальдегид.

Растворитель.

Как описано выше, формальдегид или подходящий его источник, эфир карбоновой кислоты и реагент, первую основную соль металла, реагент, вторую основную соль металла, и/или соль металла с повышенной основностью предпочтительно растворяют в жидкой фазе. Эта жидкая фаза может включать растворитель для взаимодействия.

Таким образом, способ по настоящему изобретению может необязательно дополнительно включать один или более растворителей.

Предпочтительно растворитель является полностью или, по существу, апротонным. Подходящие апротонные растворители представлены в табл. А-1, стр. 112-114, работы "Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology", Josef Barthel, Heiner-J. Gores, Georg Schmeer и Rudolf Wachter, Topics in Current Chemistry, Vol. III, page 33, 1983, под заголовками "Aprotic protophilic solvents", "Aprotic protophobic solvents", "Low permittivity electron donor solvents" и "Inert solvents". Предпочтительно растворитель представляет собой апротонный протофильный растворитель или апротонный протофобный растворитель, более предпочтительно апротонный протофильный растворитель. Предпочтительно растворитель выбран из диметилформамида, диэтилформамида, диметилацетамида (DMAc), 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2(1H)-пиримидинона (DMPU), 1,3-диметил-2-имидазолидинона (DMEU или DMI), 3-метил-2-оксазолидинона, пропиленкарбоната, диэтилацетамида, 1-метил-2-пирролидинона, гексаметилфосфотриамида, пиридина, тетраметилкарбамида, диметилсульфоксида, ацетонитрила, пропионитрила, бензо-

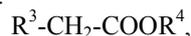
нитрила, ацетона, 2-бутанона, 3-пентанона, ацетофенона, нитрометана, нитробензола, тетрагидротиофен-1,1-диоксида (сульфолана), диэтилового эфира, диизопропилового эфира, 1,4-диоксана, диметилкарбоната, тетрагидрофурана, 1,2-диметоксиэтана, диглима, бензола, циклогексана, ксилола или толуола. Более предпочтительный растворитель выбран из диметилформамида, диэтилформамида, диметилацетамида (DMAc), 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2(1H)-пиримидинона (DMPU), 1,3-диметил-2-имидазолидинона (DMEU или DMI), 3-метил-2-оксазолидинона, диэтилацетамида, 1-метил-2-пирролидинона, гексаметилфосфортриамида, пиридина, тетраметилкарбамида, диметилсульфоксида, ацетонитрила, пропионитрила, бензонитрила, ацетона, 2-бутанона, 3-пентанона, ацетофенона, нитрометана, нитробензола, тетрагидротиофен-1,1-диоксида (сульфолана), диэтилового эфира, диизопропилового эфира, 1,4-диоксана, тетрагидрофурана, 1,2-диметоксиэтана или диглима. Наиболее предпочтительный растворитель выбран из диметилформамида, диэтилформамида, диметилацетамида (DMAc), 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2(1H)-пиримидинона (DMPU), 1,3-диметил-2-имидазолидинона (DMEU или DMI), 3-метил-2-оксазолидинона, диэтилацетамида, 1-метил-2-пирролидинона, гексаметилфосфортриамида, пиридина, тетраметилкарбамида, диметилсульфоксида, ацетонитрила, пропионитрила, нитрометана или тетрагидротиофен-1,1-диоксида (сульфолана).

Метанол, если таковой присутствует, можно вводить в реакционную смесь из источника формальдегида. Однако эти спирты обычно следует использовать в сочетании с растворителями, как подробно описано выше, и они должны присутствовать в жидкой фазе в количестве примерно менее 50 мас.%, предпочтительно примерно менее 45 мас.%, предпочтительнее примерно менее 20 мас.% от общей массы жидкой фазы.

Применение растворителей, которые здесь описаны, преимущественно может улучшить скорость взаимодействия.

Реагент.

Реагент, эфир карбоновой кислоты, может быть циклическим или нециклическим. Предпочтительно реагент, эфир карбоновой кислоты, является нециклическим. Предпочтительно реагент, эфир карбоновой кислоты, имеет следующую формулу:



где R^4 обозначает алкильную группу, предпочтительно (C_1-C_4)-алкильную группу, более предпочтительно метильную группу, и R^3 обозначает атом водорода или (C_1-C_4)-алкильную группу, предпочтительно метильную группу.

Таким образом, согласно второму аспекту настоящего изобретения предложен способ получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, предпочтительно эфира α , β этиленненасыщенной карбоновой кислоты, взаимодействием формальдегида или подходящего его источника с нециклическим эфиром карбоновой кислоты в присутствии сореагента, основного метилкарбоната металла, где способ продуцирует вторую основную соль металла, и где способ включает стадию взаимодействия второй основной соли металла с

- a) диоксидом углерода (CO_2) и
- b) диметилкарбонатом, необязательно, в присутствии метанола, для регенерации сореагента, основного метилкарбоната металла.

Предпочтительно эфир карбоновой кислоты по любому аспекту настоящего изобретения представляет собой метилпропионат.

Продукты.

Эфир этиленненасыщенной карбоновой кислоты, получаемый способом по настоящему изобретению, предпочтительно выбран из метилметакрилата, этилметакрилата, пропилметакрилата или бутилметакрилата или соли металла и метакриловой кислоты, наиболее предпочтительно из метилметакрилата или соли металла и метакриловой кислоты.

Способ по изобретению подходит, в частности, для получения алкиловых эфиров метакриловой кислоты. Соответственно, эфиры метакриловой кислоты представляют собой (C_1-C_4)-алкилметакрилаты, обычно получаемые взаимодействием соответствующего эфира пропионовой кислоты с формальдегидом или подходящим его источником в присутствии основной соли металла, предпочтительно получение метилметакрилата (MMA) из метилпропионата.

Обнаружено, что способ по настоящему изобретению преимущественно продуцирует необыкновенно низкие уровни нежелательных побочных продуктов при взаимодействии формальдегида или подходящего его источника с нециклическим эфиром карбоновой кислоты с получением эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты.

Показано, что селективность по продукту, эфиру этиленненасыщенной карбоновой кислоты, способа по настоящему изобретению преимущественно, по существу, не снижается с увеличением скоростей конверсии, как следовало ожидать. Обычно в способах прототипов селективность снижается по мере увеличения скорости конверсии, без связи с теорией, с образованием большего количества нежелательных побочных продуктов во время взаимодействия при указанных более высоких скоростях конверсии. Однако в способе по настоящему изобретению получают необыкновенно низкие уровни нежелательных побочных продуктов и, таким образом, способ по настоящему изобретению, как неожиданно обнаруже-

но, дает улучшенные скорости конверсии, сохраняя или улучшая при этом селективность по продукту, эфиру этиленненасыщенной карбоновой кислоты.

Кроме того, основным побочным продуктом настоящего изобретения является аддукт метанола с метакрилатным эфиром (метил 3-метоксиизобутират) или основная соль металла и аддукта метанола с метакриловой кислотой (металл 3-метоксиизобутират). Его можно легко преобразовать в соответствующий метакрилат способом, катализируемым основанием (либо *in situ*, либо в отдельном процессе). Таким образом, эти побочные продукты не ведут к необратимой потере селективности и безусловно могут быть уменьшены при расчете общей селективности взаимодействия.

Отделение и/или очистку эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, предпочтительно эфира α , β этиленненасыщенной карбоновой кислоты, от непрореагировавшего реагента, эфира карбоновой кислоты, можно проводить подходящим способом, известным в данной области.

В периодическом процессе стадию извлечения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, предпочтительно эфира α , β этиленненасыщенной карбоновой кислоты, предпочтительно выполняют в конце взаимодействия.

При непрерывном взаимодействии стадию извлечения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, предпочтительно эфира α , β этиленненасыщенной карбоновой кислоты, предпочтительно можно проводить в любой подходящий момент(ы) в течение процесса или можно проводить непрерывным образом.

Реакционные условия.

Способ по настоящему изобретению может необязательно включать начальную стадию до взаимодействия формальдегида или подходящего его источника с эфиром карбоновой кислоты в присутствии сореагента, основного метилкарбоната металла. Предпочтительно способ по настоящему изобретению может необязательно включать начальную стадию взаимодействия формальдегида или подходящего его источника с эфиром карбоновой кислоты в присутствии сореагента, первой основной соли металла, до процесса по первому или второму аспекту настоящего изобретения.

Предпочтительно сореагент, первая основная соль металла, может представлять собой соль металла I или II группы. Предпочтительно сореагент, первая основная соль металла, может быть выбран из оксидов, гидроксидов, карбонатов, гидрокарбонатов, метилкарбонатов, алкоксидов, таких как метоксиды и трет-бутоксиды, фторидов и фосфатов металлов I или II группы, более предпочтительно сореагент, первая основная соль металла, выбран из метоксидов, карбонатов или метилкарбонатов металлов I или II группы. Дабы избежать сомнений, под металлами группы I, которые здесь применяются, понимают литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb) и цезий (Cs). Дабы избежать сомнений, под металлами группы II, которые здесь применяются, понимают бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba). Металл группы I или группы II предпочтительно выбран из калия (K), цезия (Cs), рубидия (Rb) или бария (Ba), более предпочтительно из цезия (Cs) или рубидия (Rb). Наиболее предпочтительным металлом группы I или группы II является цезий (Cs).

Предпочтительно сореагент, первая основная соль металла, может быть выбран из оксида калия, оксида цезия, оксида натрия, оксида рубидия, оксида бария, гидроксида калия, гидроксида цезия, гидроксида натрия, гидроксида рубидия, гидроксида бария, фосфата калия, фосфата цезия, фосфата натрия, фосфата рубидия, фосфата бария, метоксида натрия, метоксида калия, метоксида рубидия, трет-бутоксид натрия, трет-бутоксид калия, трет-бутоксид рубидия, трет-бутоксид цезия, фторида натрия, фторида калия, фторида рубидия, фторида цезия, карбоната калия, карбоната цезия, карбоната натрия, карбоната рубидия, карбоната бария, гидрокарбоната калия, гидрокарбоната натрия, гидрокарбоната рубидия, гидрокарбоната цезия, гидрокарбоната бария, более предпочтительно метоксида цезия, метоксида рубидия, карбоната цезия, карбоната рубидия, наиболее предпочтительно карбоната цезия.

Получение эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, предпочтительно эфира α , β этиленненасыщенной карбоновой кислоты, можно предпочтительно проводить при температуре ниже примерно 300°C, более предпочтительно ниже примерно 280°C, наиболее предпочтительно ниже примерно 240°C, в частности ниже примерно 190°C, например, примерно от 80 до 250°C, более предпочтительно примерно от 100 до 200°C, в частности примерно от 120 до 190°C. Способ по настоящему изобретению преимущественно можно осуществлять при меньших температурах, чем обычно следует ожидать из прототипов, описывающих газофазные взаимодействия. Это особенно неожиданно, учитывая, что в промышленных процессах депротонирование метилпропионата (MeP) при его взаимодействии с формальдегидом происходит при высоких температурах.

Получение эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, предпочтительно эфира α , β этиленненасыщенной карбоновой кислоты, предпочтительно можно проводить при давлении примерно от 5 кПа до 13,8 МПа, более предпочтительно примерно от 69 кПа до 6,9 МПа, наиболее предпочтительно примерно от атмосферного давления или 97 кПа до 3,4 МПа. Обычно давление можно выбрать таким, чтобы реагенты оставались растворенными в жидкой фазе при данной температуре.

Реагенты можно подавать в реактор независимо или после предварительного перемешивания.

Формальдегид или подходящий его источник можно добавлять с подходящей скоростью в реактор,

содержащий жидкую фазу, включающую эфир карбоновой кислоты вместе с растворенной основной солью металла. Обычно при периодическом процессе формальдегид или подходящий его источник добавляют в реактор, содержащий жидкую фазу, включающую эфир карбоновой кислоты вместе с растворенной основной солью металла, со скоростью, которая подходит для поддержания молярного избытка эфира карбоновой кислоты по сравнению с указанным формальдегидом или подходящим его источником.

Используемый здесь термин "молярный избыток" означает, если не указано иное, что формальдегид или подходящий его источник присутствует в количестве по меньшей мере на 1 моль.% меньше, предпочтительно по меньшей мере, на 5 моль.% меньше, более предпочтительно по меньшей мере на 10 моль.% меньше, чем количество эфира карбоновой кислоты при расчете на общее количество формальдегида или подходящего его источника и эфира карбоновой кислоты, присутствующих в жидкой фазе.

Например, при периодическом процессе формальдегид или подходящий его источник можно добавлять в реактор со скоростью примерно от 1 до 10 моль.%/мин относительно эфира карбоновой кислоты.

Молярное отношение формальдегида или подходящего его источника к эфиру карбоновой кислоты предпочтительно поддерживают на протяжении процесса примерно от 1:100 до 1:2, более предпочтительно примерно от 1:50 до 1:5.

При периодическом взаимодействии молярное отношение основной соли металла к эфиру карбоновой кислоты, добавляемым к жидкой фазе, предпочтительно составляет примерно от 5:1 до 0,2:1, более предпочтительно молярное отношение составляет примерно от 2:1 до 0,4:1, наиболее предпочтительно молярное отношение составляет примерно от 2:1 до 0,5:1.

Жидкую фазу, состоящую из эфира карбоновой кислоты, основной соли металла и необязательно растворителя, предпочтительно нагревают примерно до температуры, при которой взаимодействие будет проходить до добавления формальдегида или подходящего его источника. Предпочтительно формальдегид или подходящий его источник нагревают примерно до температуры, при которой взаимодействие будет проходить до смешивания с жидкой фазой. Специалистам в данной области понятно, что жидкую фазу, состоящую из эфира карбоновой кислоты, основной соли металла и необязательно растворителя, можно нагревать до температуры, превышающей 30°C или меньшей, чем температура, при которой будет проходить взаимодействие.

Обычно при непрерывном способе формальдегид или подходящий его источник добавляют в реактор, содержащий жидкую фазу, включающую эфир карбоновой кислоты вместе с растворенной основной солью металла, со скоростью, при которой сохраняется молярный избыток эфира карбоновой кислоты по сравнению с указанным формальдегидом или подходящим его источником в жидкой фазе. При непрерывном взаимодействии формальдегид или подходящий его источник можно подавать в жидкую фазу, содержащую эфир карбоновой кислоты и растворенную основную соль металла, вместе с дополнительным реагентом, эфиром карбоновой кислоты и/или основной солью металла.

Дабы избежать сомнений, термин "молярный избыток", используемый при ссылке на непрерывное взаимодействие, имеет такое же значение, как описано выше для периодической реакции.

При непрерывном взаимодействии формальдегид или подходящий его источник предпочтительно можно подавать в реактор при молярном отношении с эфиром карбоновой кислоты от 1,1:1 до 1:1.

При непрерывном взаимодействии молярное отношение основной соли металла к эфиру карбоновой кислоты в жидкой фазе предпочтительно можно поддерживать от 5:1 до 0,2:1, более предпочтительно примерно от 2:1 до 0,4:1, наиболее предпочтительно примерно от 2:1 до 0,5:1.

Преимущественно при периодическом или непрерывном взаимодействии добавление формальдегида или подходящего его источника в реактор описанным выше образом неожиданно дает в результате повышенную степень конверсии. Преимущественно добавление формальдегида или подходящего его источника в реактор определенным выше образом неожиданно ограничивает накопление формальдегида, снижая, таким образом, нежелательные побочные взаимодействия, продуцирующие нежелательные побочные продукты.

Преимущественно, не будучи связанными теорией, добавление формальдегида или подходящего его источника к жидкой фазе, содержащей эфир карбоновой кислоты вместе с растворенным сореагентом, основным метилкарбонатом металла, и необязательно растворителем, делает возможным нагревание формальдегида до температуры реакции без риска разложения, катализируемого сореагентом, основным метилкарбонатом металла.

При периодическом взаимодействии время контакта для реагентов в присутствии сореагента, основного метилкарбоната металла, зависит от температуры, давления и концентрации основной соли металла, но обычно составляет от 2 мин до 12 ч, более предпочтительно от 5 мин до 8 ч, наиболее предпочтительно от 10 мин до 4 ч.

При непрерывном взаимодействии средние времена пребывания в реакторе могут соответствовать временам контакта при периодическом взаимодействии, которые указаны выше.

Количество сореагента, основного метилкарбоната металла, используемое в способе по настоящему изобретению, не обязательно является критическим и определяется практичностью процесса, в котором

применяется. Однако количество основания обычно выбирают таким образом, чтобы получить оптимальную селективность и выход. Тем не менее, специалисту в данной области понятно, что минимальное количество основания должно быть достаточно для осуществления достаточного депротонирования эфира карбоновой кислоты с целью обеспечения приемлемой скорости взаимодействия.

Относительные количества применяемых или подаваемых реагентов в способе по изобретению можно варьировать в широких пределах, но обычно мольное отношение формальдегида или подходящего его источника к эфиру карбоновой кислоты находится в диапазоне от 1:20 до 2:1, более предпочтительно от 1:10 до 1,5:1, наиболее предпочтительно от 1:5 до 1,2:1. Наиболее предпочтительное отношение зависит от формы формальдегида и способности основания высвобождать формальдегид из формальдегидного образца. Таким образом, высокореактивные формальдегидные вещества, где один или оба радикала из R^{31} и R^{32} в $R^{31}O-(CH_2-O-)_iR^{32}$ обозначают H, требуют относительно низких отношений, обычно в этом случае мольное отношение формальдегида или подходящего его источника к эфиру карбоновой кислоты находится в диапазоне от 1:9 до 1:1. Если формальдегидные вещества являются низкоактивными, например, там, где ни один из R^{31} и R^{32} не является H, как, например, в $CH_3O-CH_2-OCH_3$ или в триоксане, то наиболее предпочтительными являются более высокие отношения, обычно от 1:9 до 20:1.

Способ по любому аспекту настоящего изобретения может необязательно дополнительно включать один или более спиртов. Предпочтительно и необязательно спирт(ы) для применения в основной реакции настоящего изобретения представляет собой метанол. Количество метанола не является критичным. Как правило, используемое количество является настолько низким, насколько это практически возможно для его присутствия в некоторых источниках формальдегида, если только метанол не выбран в качестве реакционного растворителя, хотя при желании можно использовать отдельные или дополнительные растворители.

Молярное отношение спирта, если таковой присутствует в реакции, к эфиру карбоновой кислоты обычно составляет от 20:1 до 1:20, предпочтительно от 3:1 до 1:10, наиболее предпочтительно от 2:1 до 1:5.

Молярное отношение метанола, если таковой присутствует в реакции, к эфиру карбоновой кислоты обычно составляет от 20:1 до 1:20, предпочтительно от 3:1 до 1:10, наиболее предпочтительно от 2:1 до 1:5.

Осушители.

Как упоминается выше, вследствие использования источника формальдегида, в реакционной смеси может также присутствовать вода. В зависимости от источника формальдегида может быть необходимо удалить из него некоторое или все количество воды до взаимодействия. Как упоминается выше, поддержание уровней воды меньших, чем в источнике формальдегида, может быть полезным для эффективности взаимодействия и/или последующей очистки продуктов.

Таким образом, способ по настоящему изобретению может необязательно дополнительно включать один или более осушителей. Подходящие осушители включают безводный сульфат натрия, безводный сульфат магния, молекулярные сита (с разными размерами пор), оксид кальция, хлорид кальция, карбонат калия, оксазолидины, ортоэфиры общей формулы $RC(OR')_3$, оксид алюминия, силикагель, активированный уголь, монмориллонит и их смеси.

По-другому или дополнительно способ по настоящему изобретению необязательно может включать стадию дегидратации. Предпочтительно и необязательно стадию дегидратации можно проводить до стадии взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом или после стадии взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом, более предпочтительно до стадии взаимодействия второй основной соли металла с диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или диметилкарбонатом.

Стадию дегидратации, если применяют, можно проводить любым подходящим способом. В одном варианте осуществления стадию дегидратации, если применяют, можно проводить, растворяя жидкую фазу в метаноле с последующим пропусканием полученного раствора через молекулярные сита. В альтернативном варианте осуществления стадию дегидратации, если применяют, можно выполнить посредством флеш-дистилляции.

При непрерывном способе стадия дегидратации, если применяется, может необязательно включать стадию захвата диоксида углерода (CO_2). Применение стадии захвата диоксида углерода (CO_2) преимущественно означает, что захваченный диоксид углерода (CO_2) можно повторно использовать в способе по настоящему изобретению. Например, если применяют флеш-дистилляцию, стадию захвата диоксида углерода (CO_2) можно включать после проведения флеш-дистилляции.

Определения.

Используемый в данном документе термин "алкил" обозначает, если не указано иное, C_1 - C_{12} -алкил и включает следующие группы: метил, этил, этенил, пропил, пропенилбутил, бутенил, пентил, пентенил, гексил, гексенил и гептил, предпочтительно метил, этил, пропил, бутил, пентил и гексил. Если не указано иное, алкильные группы при достаточном числе атомов углерода могут представлять собой линейные

или разветвленные, циклические, ациклические или частично циклические/ациклические группы, незамещенные, замещенные или с терминальным одним или несколькими заместителями, выбранными из следующих: галоген, циано, нитро, $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-NR^{23}R^{24}$, $-C(O)NR^{25}R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$, $-C(S)NR^{27}R^{28}$, незамещенный или замещенный арил или незамещенный или замещенный Нет, где с R^{19} по R^{30} , и обычно здесь каждый радикал независимо представляет собой атом водорода, галоген, незамещенный или замещенный арил или незамещенный или замещенный алкил, или в случае R^{21} галоген, нитро, циано и amino, и/или прерывается одним или несколькими (предпочтительно менее 4) атомами кислорода, серы, кремния или силано, или диалкилсиликонового группой, или их смеси. Предпочтительно алкильные группы являются незамещенными, предпочтительно линейными и предпочтительно насыщенными.

Термин "алкенил" следует понимать, как указанный выше "алкил" за исключением того, что по меньшей мере одна связь углерод-углерод в нем является ненасыщенной и, таким образом, термин касается C_2-C_{12} алкенильных групп.

Обозначение "алк" или подобное при отсутствии противоположной информации следует применять в соответствии с приведенным выше определением "алкила".

Используемый в данном документе термин "арил" включает (пяти-десяти)членные, предпочтительно (пяти-восьми)членные, карбоциклические ароматические или псевдоароматические группы, такие как фенильный, циклопентадиенильный и инденильный анионы и нафтил, которые могут быть незамещенными или замещенными одним или несколькими заместителями, выбранными из незамещенного или замещенного арила, алкила (причем сама группа может быть незамещенной или замещенной или иметь терминальный заместитель, который определен здесь), Нет (причем сама группа может быть незамещенной или замещенной или иметь терминальный заместитель, который определен здесь), атома галлогена, циано, нитро, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$ или $C(S)NR^{27}R^{28}$, где радикалы с R^{19} по R^{30} , каждый независимо, представляют атом водорода, незамещенный или замещенный арил или алкил (причем сама алкильная группа может быть незамещенной или замещенной или иметь терминальный заместитель, который определен здесь), или в случае R^{21} галогена, нитро, циано или amino.

Используемый в данном документе термин "гало" означает атом хлора, брома, иода или фтора, предпочтительно хлора или фтора.

Используемое в данном документе обозначение "Нет" включает (четырёх-двенадцати)членные, предпочтительно (четырёх-десяти)членные кольцевые системы, циклы которых содержат один или более гетероатомов, выбранных из атома азота, кислорода, серы и их смесей, и циклы которых не содержат одной или нескольких двойных связей или могут быть неароматическими, частично ароматическими или полностью ароматическими по типу. Циклические системы могут быть моноциклическими, бициклическими или конденсированными. Каждая идентифицированная здесь группа "Нет" может быть незамещенной или замещенной одним или несколькими заместителями, выбранными из атома галогена, циано, нитро, оксо, алкила (причем сама алкильная группа может быть незамещенной или замещенной или иметь терминальный заместитель, который определен здесь) $-OR^{19}$, $-OC(O)R^{20}$, $-C(O)R^{21}$, $-C(O)OR^{22}$, $-N(R^{23})R^{24}$, $-C(O)N(R^{25})R^{26}$, $-SR^{29}$, $-C(O)SR^{30}$ или $-C(S)N(R^{27})R^{28}$, где радикалы с R^{19} по R^{30} , каждый независимо, представляют атом водорода, незамещенный или замещенный арил или алкил (причем сама алкильная группа может быть незамещенной или замещенной или иметь терминальный заместитель, который определен здесь) или в случае R^{21} атом галогена, нитро, amino или циано. Таким образом, обозначение "Нет" включает такие группы как необязательно замещенный азетидинил, пирродинил, имидазол, индолил, фуранил, оксазол, изоксазол, оксадиазол, триазол, тиadiaзол, триазол, оксатриазол, тиатриазол, пиридазинил, морфолинил, пиримидинил, пиразинил, хинолинил, изолхинолинил, пиперидинил, пиразол и пиперазинил. Замещение по Нет может быть по атому углерода от Нет-цикла или, где уместно, по одному или нескольким гетероатомам.

"Нет" группы также могут быть в виде N-оксидов.

Используемые в данном документе термины "основание" или "основной" обозначают, если не указано иное, химический вид или молекулярный объект, имеющий по меньшей мере одну доступную пару электронов, способную образовывать ковалентную связь с атомом водорода (протоном) или с вакантной орбиталью другого вида. Основание может представлять собой основание Бренстеда или основание Льюиса. Дабы избежать сомнений, основание Бренстеда представляет собой химический вид или молекулярный объект, способный принимать атом водорода (протон) (т.е. акцептор водорода) от кислоты или соответствующего молекулярного объекта или химического вида. Дабы избежать сомнений, основание Льюиса представляет собой химический вид или молекулярный объект, способный обеспечить пару электронов и, таким образом, способный координационно связать кислоту Льюиса, продуцируя тем самым аддукт Льюиса.

Используемый в данном документе термин "гомогенный" обозначает, если не указано иное, процесс, в котором все компоненты, такие как реагенты, основная соль металла и растворитель, если присутствует, находятся в одной фазе.

Используемый в данном документе термин "гетерогенный" обозначает, если не указано иное, про-

цесс, в котором один или более компонентов, таких как реагенты, основная соль металла и растворитель, если присутствует, находятся в фазах, отличных от остальных компонентов.

Используемый в данном документе термин "периодический процесс" обозначает, если не указано иное, способ, в котором определенное количество реагентов взаимодействует в реакционных условиях с получением продукта. Взаимодействие обычно продолжается до полного использования реагентов.

Используемый в данном документе термин "непрерывный процесс" обозначает, если не указано иное, способ, в котором реагенты подают в реактор и продукты выводят из реактора после начала взаимодействия и в течение процесса. Взаимодействие обычно продолжается до остановки реактора.

Используемый в данном документе термин "сореагент" обозначает, если не указано иное, компонент, который расходуется наряду с другими реагентами в течение взаимодействия.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения предложено применение

а) диоксида углерода (CO₂) и необязательно метанола и/или

б) диметилкарбоната для регенерации сореагента, основного метилкарбоната металла, из второй основной соли металла, которая продуцируется во время получения эфира этиленненасыщенной карбоновой кислоты, предпочтительно эфира α , β этиленненасыщенной карбоновой кислоты, взаимодействием формальдегида или подходящего его источника с эфиром карбоновой кислоты в присутствии сореагента, основного метилкарбоната металла.

Теперь будут описаны варианты осуществления изобретения со ссылкой на следующие неограничительные примеры и фигуры и только с целью иллюстрации, где

на фиг. 1 показан график конверсии пропионата цезия относительно температуры;

на фиг. 2 - график конверсии пропионата цезия относительно давления диоксида углерода;

на фиг. 3 - график конверсии метакрилата цезия относительно температуры;

на фиг. 4 - график конверсии солей цезия относительно температуры;

на фиг. 5 - график конверсии метакрилата цезия относительно давления диоксида углерода;

на фиг. 6 - график конверсии солей цезия относительно давления диоксида углерода.

Примеры

Пример 1.

Смесь нелетучих солей, выходящую из взаимодействия формальдегида и метилпропионата в присутствии метилкарбоната цезия (содержащую примерно 57% пропионата цезия, 22% метакрилата цезия и 21% метилкарбоната цезия), загружают в автоклав. Медленно повышают давление в автоклаве при помощи диоксида углерода до значения 40 бар и затем автоклав герметизируют. Смесь нагревают до температуры взаимодействия 180°C в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. Остаточное давление медленно сбрасывают. Выходящую смесь анализируют методом ¹H и ¹³C{¹H} ЯМР спектроскопии в d₄-метаноле.

Результаты показаны в табл. 1.

Таблица 1

Номер цикла	Ввод	Метилкарбонат цезия, %	Пропионат цезия, %	Метакрилат цезия, %
1	нелетучие соли	21	57	22
2	Конец цикла 1	64	17	20
3	Конец цикла 2	81	5	14
4	Конец цикла 3	87	1	12
5	Конец цикла 4	93	следы	7

Результаты показывают, что, по существу, весь пропионат цезия превращается в метилкарбонат цезия после 5 циклов регенерации.

Пример 2.

Пропионат цезия растворяют в 9 мл метанола, получая 5 мМ раствор, и добавляют в реактор. Затем нагнетают в реактор CO₂ до давления 15 бар и герметизируют. Нагревают реакционную смесь до температуры 160°C в течение 1 ч (повышение температуры со скоростью 2°C/мин). По достижении этой температуры реакционной смеси проводят взаимодействие в течение 2 ч. Определяют конверсию в метилкарбонат цезия.

Примеры 3-9.

Повторяют пример 2 за исключением того, что применяют различные основные соли металлов, давления CO₂ и температуры в соответствии с табл. 2.

Таблица 2

Пример №	Основная соль металла в начале реакции	Давление CO ₂ , бар	Температура °С	Время взаимодействия, час.	Конверсия в метилкарбонат металла, %
2	CsP	15	160	2	36
3	CsP	40	160	2	43
4	CsP	40	180	2	71
5	CsP*	40	200	2	88
6	RbP	40	200	2	81
7	KP	40	200	2	88
8	CsMA	40	200	2	63
9	CsP*	40	160	2	29

* Взаимодействие протекает с 2 мл DMAc

* CsP - пропионат цезия

* CsMA - метакрилат цезия

Все примеры показывают, что возможна реактивация основной соли металла, т.е. образование метилкарбоната металла из пропионата металла или метакрилатной соли.

Эксперименты по регенерации с пропионатом цезия.

Дополнительные реакции регенерации проводят на образцах пропионата цезия в метаноле.

Исследуют следующие переменные параметры реакции на их влияние на конверсию взаимодействия:

- 1) температура реакции и
- 2) давление CO₂.

Для каждого набора данных сообщаемые величины конверсии основаны на ЯМР-анализе выходящих реакционных растворов.

Пример 10.

Исследование влияния температуры реакции на конверсию CsP в CsMC (циклы 1-6).

Исследуют зависимость конверсии CsP в CsMC от температуры реакции. Все взаимодействия проводят при давлении CO₂ 25 бар, молярном отношении CsP:MeOH 1:50 и времени взаимодействия 2 ч. Температуру меняют для каждого цикла, при том, что взаимодействия проводят при каждой температуре из следующих: 120°C, 140°C, 160°C, 180°C, 200°C и 220°C (циклы 1-6 соответственно). Результаты показаны на фиг. 1.

Как показано на фиг. 1, конверсия не происходит при 120°C, но когда температуру реакции повышают, происходит устойчивое увеличение конверсии с максимальной конверсией 72% при 180°C. Когда температуру поднимают выше 180°C, конверсия снижается.

Пример 11.

Исследование влияния давления CO₂ на конверсию CsP в CsMC (циклы 7-13).

Следующей рассматриваемой переменной является давление CO₂, нагнетаемого в автоклав в начале реакции. Все взаимодействия проводят при молярном отношении CsP:MeOH 1:50, температуре реакции 160°C и времени взаимодействия 2 ч. Давление меняют для каждого цикла, при том, что взаимодействие проводят при каждом значении из следующих: 10, 15, 20, 25, 30, 35 и 39 бар (циклы 7-13 соответственно). После добавления CO₂ давление всегда падает вследствие растворения газа в растворителе метаноле. Как ожидается, если температуру реакционной смеси повышают, давление в реакторе увеличивается. Все опубликованные значения давлений диоксида углерода соответствуют давлениям, получаемым в автоклаве в начале эксперимента, когда содержимое находится при комнатной температуре. Результаты показаны на фиг. 2.

Как показано на фиг. 2, больших степеней конверсии пропионата цезия в метилкарбонат цезия достигают, если повышают давление загрузки CO₂.

Это общая тенденция повышения конверсии. Повышение давления от 10 до 40 бар в CsP-экспериментах дает в результате 10% увеличение конверсии.

Эксперименты по регенерации с метакрилатом цезия.

Переменные параметры взаимодействия, которые исследуют на их влияние на конверсию взаимодействия, тестируют также на метакрилате цезия.

Для каждого набора данных сообщаемые величины конверсии основаны на ЯМР-анализе выходящих реакционных растворов.

Пример 12.

Исследование влияния температуры на взаимодействие растворов метакрилата цезия в метаноле (циклы 14-19).

Первым переменным параметром, подлежащим исследованию, является зависимость конверсии CsMA в CsMC от температуры реакции. Все взаимодействия проводят при давлении CO₂ 25 бар, молярном отношении 1:50 CsMA:MeOH и времени взаимодействия 2 ч. Температуру меняют для каждого цикла при том, что взаимодействия проводят при каждой температуре из следующих: 120°C, 140°C, 160°C, 180°C, 200°C и 220°C (циклы 41-19 соответственно). Результаты показаны на фиг. 3.

Как показано на фиг. 3, конверсия не происходит при 120°C, но когда температуру реакции повышают, происходит устойчивое увеличение конверсии с максимальной конверсией 60% при 200°C. Когда температуру поднимают выше 200°C, конверсия снижается.

Влияние температуры на степень конверсии двух солей цезия (метакрилата и пропионата) сравнивают на фиг. 4.

Пример 13. Исследование влияния давления CO₂ на взаимодействие растворов метакрилата цезия в метаноле (циклы 20-22).

Следующей рассматриваемой переменной является давление CO₂, закачиваемого в автоклав в начале реакции. Все взаимодействия проводят при молярном отношении CsP:MeOH 1:50, температуре реакции 160°C и времени взаимодействия 2 ч.

Давление меняют для каждого цикла при том, что взаимодействие проводят при каждом значении из следующих: 10, 15, 20, 25, 30, 35 и 39 бар (циклы 20-22 соответственно). Все опубликованные значения давлений диоксида углерода соответствуют давлениям, получаемым в автоклаве в начале эксперимента, когда содержимое находится при комнатной температуре. Результаты показаны на фиг. 5.

Как показано на фиг. 5, для трех давлений CO₂, добавляемого в начале эксперимента (25 бар, 35 бар и 39 бар) наблюдают очень небольшие изменения степени конверсии метакрилата цезия.

На фиг. 6 показано сравнение эффекта давления диоксида углерода на конверсию солей цезия, пропионата цезия и метакрилата цезия.

Пример 14.

Эксперименты по регенерации, выполняемые с несколькими солями цезия (циклы 23-24).

Реальная смесь, выходящая из реакции конденсации MeP и формальдегида при использовании CsMC в качестве катализатора реакции, будет содержать смеси солей Cs, которые необходимо конвертировать обратно в CsMC.

Эксперименты выполняют, используя смеси пропионата цезия и метакрилата цезия, для определения, будут ли они конкурировать (или нет) в реакции регенерации за имеющийся метанол и диоксид углерода. Конверсию CsP и CsMA в CsMC проводят с использованием метанольных растворов, содержащих 1:1 молярные смеси CsP и CsMA. Эксперименты выполняют при 25 бар CO₂ и времени взаимодействия 2 ч. Эксперименты выполняют при 160 и 180°C. Результаты этих экспериментов показаны в табл. 3.

Таблица 3

Номер цикла	Температура, °C	Смеси из циклов 23 и 24		Эксперименты с одним компонентом	
		Конверсия CsMA, %	Конверсия CsP, %	Конверсия CsMA, %	Конверсия CsP, %
23	160	20%	48%	17%	51%
24	180	37%	75%	42%	71%

Результаты в табл. 3 показывают в пределах экспериментальной ошибки, что уровень конверсии солей пропионата цезия и метакрилата цезия в экспериментах со смесями солей аналогичен уровню, наблюдаемому в экспериментах с одной солью.

Пример 15.

Эксперименты по регенерации с использованием диметилкарбоната.

В автоклав Hastelloy на 1 л добавляют метилпропионат (62,04 г, 0,70 моль), метоксикарбоната цезия (56,57 г, 0,27 моль), N,N-диметилацетамид (127,10 г, 1,46 моль) и диметилкарбонат (68,47 г, 0,76 моль). Затем автоклав герметизируют, проверяют давление и далее нагревают до 160°C. При этой температуре добавляют метилалкоформу (55 мас.% формальдегида, 36,90 мл, 0,68 моль) со скоростью 1,23 мл/мин в течение 30 мин. Затем автоклав нагревают еще 90 мин перед охлаждением до комнатной температуры.

Затем содержимое автоклава подвергают вакуумной перегонке для удаления летучих соединений с температурами кипения ниже, чем у диметилацетамида. Остается реакционный остаток в виде диметилацетамида и солей цезия. Летучие соединения взвешивают и анализируют, применяя ГХ Agilent. Это позволяет определить количество молей метилметакрилата в летучих соединениях.

Остаток после вакуумной перегонки суспендируют в смеси метилпропионата (62,04 г, 0,70 моль) и диметилкарбоната (68,47 г, 0,76 моль) и эту смесь подают в автоклав. Затем выполняют эксперимент в автоклаве с этой смесью аналогичным образом, как начальный эксперимент.

Таким образом, проводят всего семь экспериментов (циклы 1-7), и количество молей MMA, продуцируемого в каждом цикле, и совокупное количество молей показано в табл. 4.

Таблица 4

Номер цикла	Молей продуцируемого MMA
1	0,08
2	0,12
3	0,06
4	0,13
5	0,13
6	0,14
7	0,13
Совокупное число молей продуцируемого MMA	0,79

Из табл. 4 можно видеть, что в этих рециркуляционных экспериментах, начиная с 0,27 моль цезиевого катализатора метоксикарбоната цезия, получают 0,79 моль MMA. Это показывает, что катализатор полностью рециркулирует три раза на протяжении семи рециркуляционных экспериментов, и что не происходит явного уменьшения количества MMA, продуцируемого в каждом цикле, когда количество циклов увеличивается.

Выводы.

Выполнен ряд экспериментов по регенерации метилкарбоната цезия с использованием однокомпонентных и многокомпонентных систем, содержащих пропионат цезия и метакрилат цезия. Из экспериментальных результатов можно сделать ряд выводов.

В обоих экспериментах с пропионатом цезия и метакрилатом цезия повышение температуры реакции увеличивает уровень конверсии до температуры плато, при которой уровень конверсии снижается.

В обоих экспериментах с пропионатом цезия и метакрилатом цезия повышение давления диоксида углерода, добавляемого в начале экспериментов, дает в результате увеличение конверсии.

Пропионат цезия и метакрилат цезия, будучи регенерированы как часть смешанной системы, не демонстрируют признаков конкуренции за диоксид углерода и метанол, присутствующих в реакционном растворе.

Направляется внимание на все статьи и документы, которые зарегистрированы одновременно или до данного описания в связи с настоящей заявкой и которые открыты для общественного рассмотрения с этим описанием, и содержимое всех таких статей и документов включено здесь в виде ссылок.

Все отличительные признаки, раскрытые в данном описании (в том числе приложенной формуле изобретения, реферате и чертежах), и/или все стадии любого способа или процесса, раскрытого таким образом, можно объединить в любой комбинации, за исключением комбинаций, где, по меньшей мере, некоторые такие признаки и/или стадии являются взаимоисключающими.

Каждый признак, раскрытый в этом описании (в том числе приложенной формуле изобретения, реферате и чертежах), можно заменить альтернативными признаками, служащими той же, эквивалентной или аналогичной цели, пока определено не указано иное. Таким образом, пока определено не указано иное, каждый раскрытый признак является только примером общей серии эквивалентных или аналогичных признаков.

Изобретение не ограничено деталями описанного выше варианта(ов) осуществления. Изобретение распространяется на любой новый признак или любую новую комбинацию признаков, раскрытых в этом описании (в том числе приложенной формуле изобретения, реферате и чертежах), или на любую новую стадию или любую новую комбинацию стадий любого способа или процесса, раскрытого таким образом.

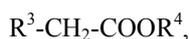
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения эфира α , β этиленненасыщенной карбоновой кислоты, взаимодействием формальдегида или подходящего его источника с эфиром карбоновой кислоты в присутствии сореагента, который представляет собой метилкарбонат основного металла, где способ продуцирует вторую соль основного металла, и где способ включает стадию взаимодействия второй соли основного металла с

а) диоксидом углерода (CO_2) и/или

б) диметилкарбонатом,

для регенерации сореагента, представляющего собой метилкарбонат основного металла, где эфир карбоновой кислоты имеет следующую формулу:



где R^4 представляет собой C_1 - C_4 -алкильную группу, а R^3 представляет собой водород или метильную группу,

где вторая основная соль металла представляет собой соответствующую соль металла карбоновой кислоты эфирного реагента и/или соответствующую соль металла этиленненасыщенной карбоновой кислоты эфирного продукта.

2. Способ по п.1, где, по меньшей мере, некоторое количество диоксида углерода (CO_2) представляет собой побочный диоксид углерода (CO_2).

3. Способ по п.1 или 2, где, если применяют диоксид углерода (CO_2), стадию взаимодействия второй соли основного металла с диоксидом углерода (CO_2) проводят в присутствии метанола.

4. Способ по п.3, где, по меньшей мере, некоторое количество метанола представляет собой побочный метанол.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, где формальдегид или его подходящий источник добавляют в реактор, содержащий жидкую фазу, содержащую эфир карбоновой кислоты вместе с растворенной солью основного металла, со скоростью, которая поддерживает молярный избыток эфира карбоновой кислоты по сравнению с указанным формальдегидом или его подходящим источником в жидкой фазе.

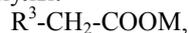
6. Способ по любому из предыдущих пунктов, где способ представляет собой непрерывный процесс.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, где происходит взаимодействие реагентов и сореагента, растворенных в жидкой фазе.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, где сореагент, метилкарбонат основного металла, представляет собой метилкарбонат металла группы I или группы II.

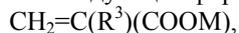
9. Способ по п.6, где сореагент, метилкарбонат основного металла, представляет собой метилкарбонат цезия.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, где вторая соль основного металла представляет собой карбоксилат металла следующей формулы:



где M обозначает металл из сореагента, метилкарбоната основного металла, и R^3 обозначает атом водорода или метильную группу, или

представляет собой карбоксилат металла следующей формулы:



где M обозначает металл из сореагента, метилкарбоната основного металла, и R^4 обозначает атом водорода или метильную группу.

11. Способ по п.10, где вторая соль основного металла представляет собой соль металла группы I или группы II.

12. Способ по п.11, где вторая соль основного металла представляет собой пропионат и/или метакрилат металла группы I или группы II.

13. Способ по п.11 или 12, где вторая соль основного металла представляет собой пропионат цезия и/или метакрилат цезия.

14. Способ по любому из предыдущих пунктов, где стадию взаимодействия второй соли основного металла с а) диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или б) диметилкарбонатом проводят при температуре ниже примерно $250^\circ C$.

15. Способ по любому из предыдущих пунктов, где стадию взаимодействия второй соли основного металла с а) диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или б) диметилкарбонатом проводят при давлении примерно от атмосферного давления до 13,8 МПа.

16. Способ по любому из предыдущих пунктов, где подходящий источник формальдегида выбран из формалина, параформальдегида, газообразного формальдегида, полуацетала формальдегида, триоксана, или безводного формальдегида, или формальдегида из процесса дистилляционной сушки, или других источников формальдегида, где содержание воды составляет <30%, более предпочтительно <20 мас.% от содержания формальдегида.

17. Способ по п.15, где формальдегид из процесса дистилляционной сушки представляет собой формальдегидсодержащий продукт, получаемый способом, включающим дистилляцию формальдегидного раствора в присутствии захватывающего воду соединения, например метилпропионата, так что формальдегидсодержащий продукт извлекается в виде комплекса с метанолом и обычно также включает захватывающее воду соединение, в наиболее подходящем случае метилпропионат.

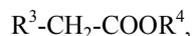
18. Способ по любому предыдущему пункту, где способ дополнительно включает один или более растворителей.

19. Способ по п.18, где растворитель является полностью апротонным.

20. Способ по п.19, где растворитель является апротонным протофильным растворителем или апротонным протофобным растворителем, более предпочтительно апротонным протофильным растворителем.

21. Способ по п.20, где растворитель выбран из диметилформаида, диэтилформаида, диметил-ацетаида (DMAc), диэтилацетаида, 1-метил-2-пирролидинона, гексаметилфосфортриаида, пиридина, тетраметилкарбаида, диметилсульфокида, ацетонитрила, пропионитрила, бензонитрила, ацетона, 2-бутанона, 3-пентанона, ацетофенона, нитрометана, нитробензола, тетрагидротиофен-1,1-диокида (сульфолана), диэтилового эфира, диизопропилового эфира, 1,4-диокидана, тетрагидрофурана, 1,2-диметоксизтана, диглима, бензола, циклогексана, ксилола или толуола.

22. Способ по любому из предыдущих пунктов, где реагент, эфир карбоновой кислоты, имеет следующую формулу:



где R^4 обозначает алкильную группу, предпочтительно (C_1-C_4)-алкильную группу, более предпочтительно метильную группу, и R^3 обозначает атом водорода или метильную группу.

23. Способ по любому из предыдущих пунктов, где способ включает начальную стадию взаимодействия формальдегида или подходящего его источника с эфиром карбоновой кислоты в присутствии первой соли основного металла, гидроксидного или оксидного сореагента до способа согласно пп.1-22.

24. Способ по п.23, где гидроксидный или оксидный сореагент, первая соль основного металла, представляет собой соль металла I или II группы.

25. Способ по п.24, где гидроксидный или оксидный сореагент, первая соль основного металла, выбран из оксидов, гидроксидов, карбонатов, гидрокарбонатов, метилкарбонатов, алкокидов металлов I или II группы, таких как метокиды и трет-бутокиды, фториды и фосфаты.

26. Способ по п.25, где гидроксидный или оксидный сореагент, первая соль основного металла, выбран из оксида калия, оксида цезия, оксида натрия, оксида рубидия, оксида бария, гидрокида калия, гидрокида цезия, гидрокида натрия, гидрокида рубидия, гидрокида бария, фосфата калия, фосфата цезия, фосфата натрия, фосфата рубидия, фосфата бария, метокида натрия, метокида калия, метокида рубидия, трет-бутокида натрия, трет-бутокида калия, трет-бутокида рубидия, трет-бутокида цезия, фторид натрия, фторид калия, фторид рубидия, фторид цезия, карбоната калия, карбоната цезия, карбоната натрия, карбоната рубидия, карбоната бария, гидрокарбоната калия, гидрокарбоната натрия, гидрокарбоната рубидия, гидрокарбоната цезия и гидрокарбоната бария.

27. Способ по любому из предыдущих пунктов, где способ включает стадию дегидратации.

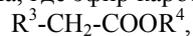
28. Способ по п.27, где стадию дегидратации выполняют до стадии взаимодействия второй соли основного металла с а) диоксидом углерода (CO_2) и необязательно метанолом и/или б) диметилкарбонатом.

29. Способ по п.27, где стадию дегидратации проводят после стадии взаимодействия второй соли основного металла с а) диоксидом углерода (CO_2) и, необязательно, метанолом, и/или б) диметилкарбонатом.

30. Способ по пп.27, 28 или 29, где стадию дегидратации выполняют, растворяя жидкую фазу в метаноле с последующим пропусанием полученного раствора через молекулярные сита, или флеш-дистилляцией жидкой фазы.

31. Способ по любому из предыдущих пунктов, где эфир карбоновой кислоты является нециклическим.

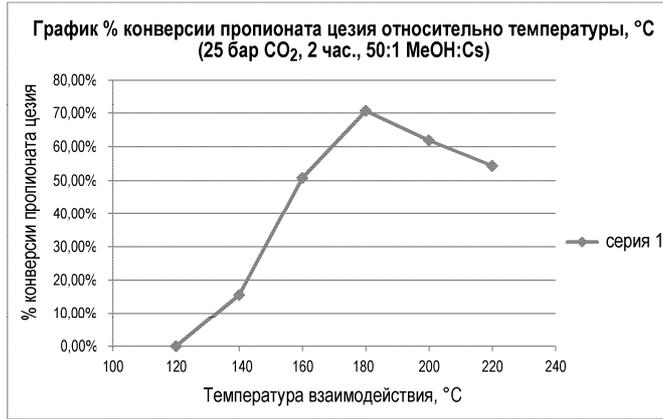
32. Применение а) диоксида углерода (CO_2) и/или б) диметилкарбоната для регенерации сореагента, метилкарбоната основного металла, из второй соли основного металла, которая продуцируется во время получения эфира α , β этиленненасыщенной карбоновой кислоты, взаимодействием формальдегида или подходящего его источника с эфиром карбоновой кислоты в присутствии сореагента, который представляет собой метилкарбонат основного металла, где эфир карбоновой кислоты имеет следующую формулу:



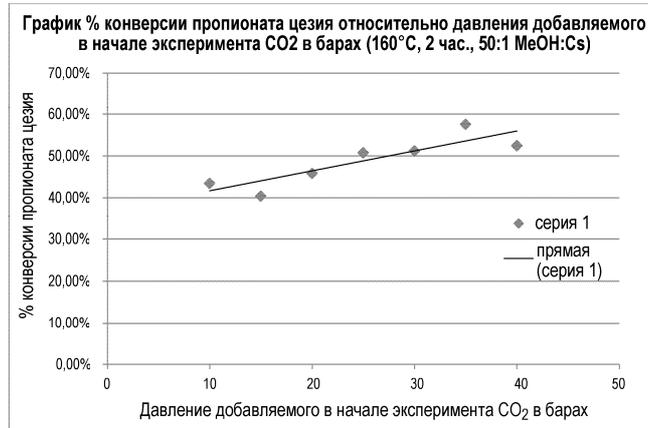
где R^4 представляет собой алкильную группу, а R^3 представляет собой водород или метильную группу,

где вторая основная соль металла представляет собой соответствующую соль металла карбоновой кислоты эфирного реагента и/или соответствующую соль металла этиленненасыщенной карбоновой кислоты эфирного продукта.

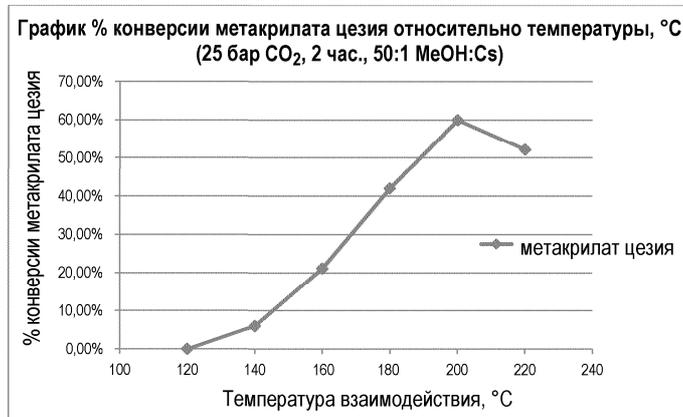
33. Применение по п.32, где, если применяют диоксид углерода (CO_2), стадию взаимодействия второй соли основного металла с диоксидом углерода (CO_2) проводят в присутствии метанола.



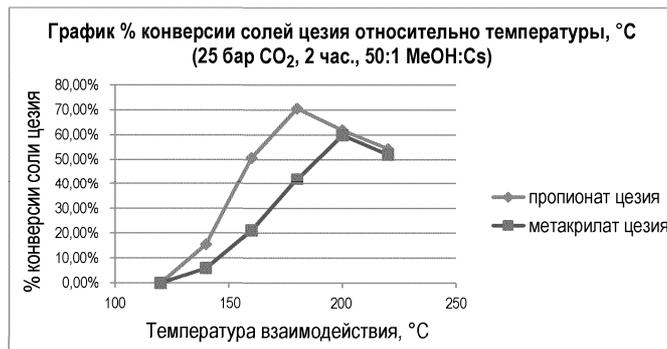
Фиг. 1



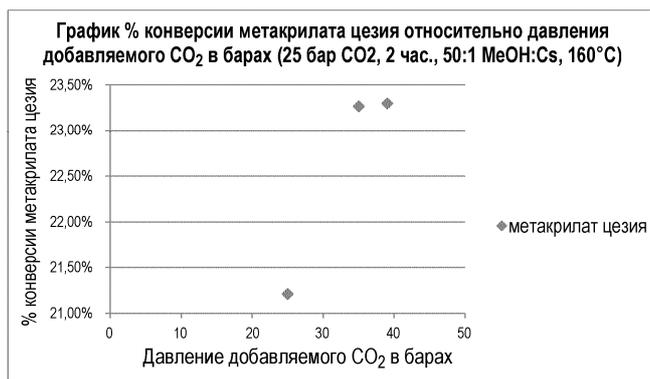
Фиг. 2



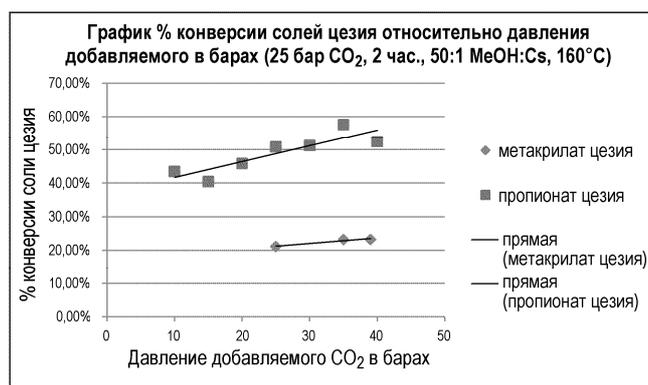
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6

