



(21)申請案號：106109417

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 21 日

(51)Int. Cl.：

C07C51/09 (2006.01)

B01J29/08 (2006.01)

B01J29/40 (2006.01)

C07C51/50 (2006.01)

C07C51/44 (2006.01)

C07C57/04 (2006.01)

(30)優先權：2016/03/21 美國

62/311,262

(71)申請人：諾沃梅爾公司(美國) NOVOMER, INC. (US)

美國

(72)發明人：蘇克拉杰 薩德許 H SOOKRAJ, SADESH H. (ZA)；采林 亞歷山大 TSEITLIN, ALEXANDER (CA)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：2 共 14 頁

(54)名稱

丙烯酸及其製造方法

ACRYLIC ACID, AND METHODS OF PRODUCING THEREOF

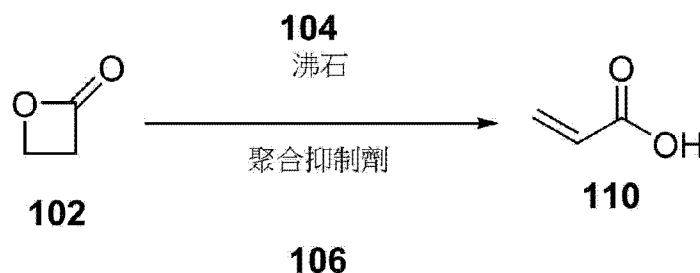
(57)摘要

本文提供由β-丙內酯製造丙烯酸之方法。此類方法可涉及使用非均相催化劑，諸如沸石。

Provided herein are methods of producing acrylic acid from beta-propiolactone. Such methods may involve the use of a heterogeneous catalyst, such as a zeolite.

指定代表圖：

100



符號簡單說明：

100 . . . 製程

102 . . . β-丙內酯

104 . . . 沸石

106 . . . 聚合抑制劑

110 . . . 丙烯酸

【圖1】



201802061

申請日: 106/03/21

IPC分類: *G07C 51/09* (2006.01)
B01J 29/08 (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01)
G07C 51/50 (2006.01)
G07C 51/44 (2006.01)
G07C 51/04 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

丙烯酸及其製造方法

【英文發明名稱】

ACRYLIC ACID, AND METHODS OF PRODUCING THEREOF

【中文】

本文提供由 β -丙內酯製造丙烯酸之方法。此類方法可涉及使用非均相催化劑，諸如沸石。

【英文】

Provided herein are methods of producing acrylic acid from beta-propiolactone. Such methods may involve the use of a heterogeneous catalyst, such as a zeolite.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

100	製程
102	β -丙內酯
104	沸石
106	聚合抑制劑
110	丙烯酸

【發明說明書】

【中文發明名稱】

丙烯酸及其製造方法

【英文發明名稱】

ACRYLIC ACID, AND METHODS OF PRODUCING THEREOF

【技術領域】

本發明大體上係關於丙烯酸之製造，且更具體言之，由 β -丙內酯製造丙烯酸。

【先前技術】

近幾十年來，隨著對聚丙烯酸基超級吸附劑聚合物(SAP)之需求之增長，丙烯酸(AA)之製造及應用已得到顯著發展。SAP廣泛用於尿布、成人失禁產品及女性衛生產品之製造，以及農業應用。

目前，商用丙烯酸通常自丙二醇氧化獲得。丙二醇主要係煉油之產物且其價格及可獲得性與原油價格緊密聯繫。由此，近年來丙烯酸價格大幅上升。因此，在此項技術中需要合成丙烯酸之替代方法。

【發明內容】

本文提供由 β -丙內酯製造丙烯酸之方法。在一些態樣中，提供藉由組合 β -丙內酯、非均相催化劑、聚合抑制劑及視情況存在之溶劑由 β -丙內酯製造丙烯酸；及由至少一部分 β -丙內酯製造丙烯酸之方法。在一些實施例中，該非均相催化劑係沸石。在一些變化形式中，該沸石係酸性沸石。

【圖式簡單說明】

可組合附圖參照以下描述來最好地理解本申請案，在附圖中相同部件可由相同編號表示。

圖1描繪在沸石及聚合抑制劑存在下由 β -丙內酯製造丙烯酸之例示性製程。

圖2描繪根據本文所描述之方法由 β -丙內酯製造丙烯酸之例示性反應系統。

【實施方式】

相關申請案之交叉參考

本申請案主張於2016年3月21日申請之美國臨時專利申請案第62/311,262號之優先權，其以全文引用之方式併入本文中。

以下描述闡述例示性方法、參數及其類似者。然而，應認識到此類描述並不意欲限制本發明之範疇，而是經提供作為例示性實施例之描述。

本文提供使用諸如沸石之非均相催化劑，由 β -丙內酯製造丙烯酸之方法。此類方法以一鍋式反應由 β -丙內酯製造丙烯酸。此類方法亦可藉由使可能形成之其他產物(諸如聚丙內酯及聚丙烯酸)減至最低而以高產率製造丙烯酸。

在一些態樣中，提供藉由組合 β -丙內酯、沸石及聚合抑制劑由 β -丙內酯製造丙烯酸；及由至少一部分 β -丙內酯製造丙烯酸之方法。舉例而言，參看圖1，製程100係製造丙烯酸之例示性製程。 β -丙內酯102與沸石104及聚合抑制劑106組合以製造丙烯酸110。在一些變化形式中，製程100在無溶劑下進行。在其他變化形式中，製程100在溶劑存在下進行。在一些實施例中，方法進一步包括連續地分離所製造之丙烯酸。在一些變化形式中，丙烯酸藉由蒸餾分離。

在下文進一步詳細描述 β -丙內酯、催化劑、聚合抑制劑、溶劑及反應條件，以及所製造之丙烯酸。

β -丙內酯(BPL)

在一些實施例中，本文所描述之方法中使用之 β -丙內酯可藉由環氧化物羰基化製造。舉例而言， β -丙內酯可自環氧乙烷與一氧化碳經羰基化反應來製造。參見例如，WO 2010/118128。在一種變化形式中，藉由使環氧乙烷與一氧化碳在羰基化催化劑及視情況存在之溶劑之存在下反應來製造 β -丙內酯。

適合之羰基化催化劑描述於例如WO 2010/118128中。舉例而言，羰基化催化劑包含 [(TPP)Al][Co(CO)₄]、[(ClTPP)Al][Co(CO)₄]、[(TPP)Cr][Co(CO)₄]、[(ClTPP)Cr][Co(CO)₄]、[(salcy)Cr][Co(CO)₄]、[(salph)Cr][Co(CO)₄]或[(salph)Al][Co(CO)₄]。通常應理解「TPP」指代四苯基卟啉；「ClTPP」指代內消旋四(4-氯苯基)卟啉；「salcy」指代(*N,N'*-雙(3,5-二-第三丁基亞柳基)-1,2-二胺基環己烷)；及「salph」指代(*N,N'*-雙(亞柳基)-鄰苯二胺)。

在一些變化形式中， β -丙內酯在一氧化碳之初始壓力下添加至反應中。在方法為連續之其他變化形式中，添加 β -丙內酯無需初始壓力。

催化劑

在一些實施例中， β -丙內酯向丙烯酸轉化中使用之催化劑係非均相催化劑。在某些變化形式中，催化劑係沸石。在一種變化形式中，催化劑係酸性沸石。舉例而言，沸石可為Y型沸石或ZSM-5型沸石。

在某些變化中，沸石係呈粉末形式之氫形Y型沸石。在一種變化形式中，氫形Y型沸石之SiO₂/Al₂O₃莫耳比係80:1，且粉末表面積係780 m²/g。

在使用之前，沸石可使用此項技術中已知之任何適合之方法或技術

(例如，使用熱及/或真空)乾燥。

亦可使用本文所描述之任何催化劑之組合。

聚合抑制劑

在一些實施例中， β -丙內酯向丙烯酸之轉化中使用之聚合抑制劑係自由基聚合抑制劑。適合之聚合抑制劑可包括例如啡噻嗪。

溶劑

在本文所描述之方法之一些實施例中，在無溶劑下進行 β -丙內酯向丙烯酸之轉化。在其他實施例中，在溶劑存在下進行 β -丙內酯向丙烯酸之轉化。

在一些變化形式中，所選擇之溶劑(i)溶解，或至少部分溶解 β -丙內酯，但並不與 β -丙內酯反應或最低限度地反應；或(ii)具有高沸點以致所製造之丙烯酸可蒸餾出而溶劑仍留在反應器中，或(i)及(ii)之組合。在某些變化形式中，溶劑係極性非質子溶劑。舉例而言，溶劑可為高沸點極性非質子溶劑。在一種變化形式中，溶劑包括環丁砜。

可改變所使用之溶劑之量以平衡添加之 β -丙內酯之定量及反應混合物中反應劑之總濃度。舉例而言，在一種變化形式中，在反應中 β -丙內酯比溶劑之比約為1:1。

在使用之前可使用此項技術中已知之任何適合之方法或技術乾燥溶劑。

亦可使用本文所描述之任何溶劑之組合。

加工條件

本文所描述之方法可分批或連續地進行。根據本文所描述之方法，各種因素可影響 β -丙內酯向丙烯酸之轉化。

舉例而言， β -丙內酯之添加速率可影響丙烯酸之產率。在一些變化形式中，方法進一步包括控制 β -丙內酯之添加速率。意外地觀測到較慢之 β -丙內酯之添加速率使所製造之丙烯酸之產率升高。在本文所描述之方法之一些變化形式中，以小於1.5 g/min、小於1.4 g/min、小於1.3 g/min、小於1.2 g/min、小於1.1 g/min、小於1 g/min、小於0.9 g/min或小於0.8 g/min；或在0.5 g/min與1.5 g/min之間、或在0.75 g/min與1.25 g/min之間；或約1 g/min之速率提供 β -丙內酯。

亦意外地觀測到較慢之 β -丙內酯之添加速率使形成之其他產物(諸如聚丙內酯及聚丙烯酸)之量減少。在一些變化形式中，方法進一步包括使聚丙內酯自至少一部分 β -丙內酯之製造減至最低或抑制此製造。在一種變化形式中，極少或無聚丙內酯生成。在可與前述內容組合之其他變化形式中，方法進一步包括使自至少一部分所製造之丙烯酸製造聚丙烯酸減至最低或抑制此製造。在一種變化形式中，極少或無聚丙烯酸生成。

添加之 β -丙內酯之量可藉由此項技術中任何適合之方法或技術計量。舉例而言， β -丙內酯可經計量或經由針閥緩慢添加至反應器中。

對所製造之丙烯酸之移除亦影響丙烯酸之產率。亦意外地觀測到汽提出所製造之丙烯酸使所製造之丙烯酸之產率升高。在一些變化形式中，方法進一步包括汽提出至少一部分所製造之丙烯酸(例如，藉由蒸餾)。在前述內容之某些變化形式中，汽提出至少一部分所製造之丙烯酸使丙烯酸之聚合及由此導致之聚丙烯酸之形成降至最低。

在一些實施例中，丙烯酸可在汽提出至少一部分所製造之丙烯酸之壓力下製造。舉例而言，在一種變化形式中，方法可在100 mm Hg之低於大氣壓下進行。在其他變化形式中，可施加200至20 mm Hg範圍內之真

空。

根據本文所描述之方法丙烯酸可在高溫下製造。在一些實施例中，溫度係至少100°C，至少105°C，至少110°C，至少115°C，至少120°C，至少125°C，至少130°C，至少135°C，至少140°C，至少145°C，至少150°C，至少155°C，至少160°C，至少165°C，至少170°C，至少175°C，至少180°C，至少185°C，至少190°C，至少195°C，至少200°C，至少205°C，至少210°C，至少215°C，或至少220°C；或在100°C與220°C之間，或在170°C與200°C之間。在一些變化形式中，將進行該方法之反應器加熱至本文所描述之溫度。在其他變化形式中，在本文所描述之溫度下將β-丙內酯、聚合抑制劑、催化劑及/或溶劑提供至反應器。

丙烯酸

在本文所描述之方法之一些實施例中，丙烯酸以至少50%、至少55%、至少60%、至少65%、至少70%、至少75%、至少80%、至少85%、至少90%或至少95%之產率製造。

在本文所描述之方法至少一些實施例中，所製造之丙烯酸之純度係至少95%、至少96%、至少97%或至少98%。在所製造之丙烯酸經例如藉由蒸餾分離之一些變化形式中，丙烯酸之純度係至少98%、至少98.5%、至少99%、至少99.1%、至少99.2%、至少99.3%、至少99.4%、至少99.5%、至少99.6%、至少99.7%、至少99.8%或至少99.9%。

下游產物

根據本文所描述之方法製造之丙烯酸可用於各種應用。舉例而言，丙烯酸可用於為超級吸附劑聚合物(SAP)製造聚丙烯酸。SAP尤其可用於尿布、成人失禁產品及女性衛生產品。

在一些態樣中，提供用於製造超級吸附劑聚合物之方法，藉由：在交聯劑存在下聚合根據本文所描述之方法中之任一者所製造的丙烯酸以製造超級吸附劑聚合物。

丙烯酸製造系統

在其他態樣中，本文提供用於製造丙烯酸之系統。舉例而言，參看圖2，其描繪示例性之丙烯酸製造系統。根據本文所描述之方法，系統200經組態以由 β -丙內酯製造丙烯酸。

系統200包括反應器210，其經組態以接收 β -丙內酯、沸石及聚合抑制劑且根據本文所描述之方法由至少一部分該 β -丙內酯製造丙烯酸。反應器210經組態以在高溫下製造丙烯酸。在系統中可採用用於方法之本文所描述之任何溫度。舉例而言，在一種變化形式中，反應器210經組態以在170°C與200°C之間的溫度下製造丙烯酸。適合之反應器可包括例如巴氏(Parr)反應器。

在一些變化形式中，反應器210經組態以控制所添加之 β -丙內酯、沸石及聚合抑制劑中之一或多者之添加速率。舉例而言，在一種變化形式中， β -丙內酯及聚合抑制劑之混合物可使用針閥緩慢添加至催化劑於溶劑中之混合物中。

再次參看圖2，反應器210進一步包括蒸氣口214。在一些變化形式中，反應器210經組態以連續地汽提出至少一部分所製造之丙烯酸，且蒸氣口214經組態以將丙烯酸蒸氣傳遞至收集容器220。

再次參看圖2，系統200進一步包括酸/鹼洗滌器230，其經組態以接收來自收集容器220之丙烯酸。在系統之其他變化形式中，可省略酸/鹼洗滌器230。此外，參看圖2，元件212、216及222係汲取管。

本文所提供之系統可經組態用於分批或連續製造丙烯酸。

實例

以下實例僅為例示性且不意欲以任何方式限制本發明之任何態樣。

實例1

使用沸石將 β -丙內酯轉化為丙烯酸

此實例展示使用沸石由 β -丙內酯製造丙烯酸。

在165°C下在50 psi之一氧化碳下使用針閥將 β -丙內酯(3.0 g)與啡噻嗪(9.0 mg)之混合物添加至環丁砜(40.0 g)及氫形Y型沸石(20.0 g)之混合物中。在使用前，將氫形Y型沸石($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比80:1，粉末S.A. 780 m^2/g)在100°C下於真空下乾燥一天。使用之聚合抑制劑係啡噻嗪。使用之溶劑係環丁砜，且其在使用前經3Å分子篩乾燥。使用針閥經約8.6分鐘緩慢添加 β -丙內酯。將反應混合物加熱至170°C以製造丙烯酸。

藉由紅外光譜法(IR)監測反應。觀察到反應在約3小時之後，當無 β -丙內酯可經IR偵測到時完成。隨後自反應混合物中過濾出沸石，且將所得混合物之樣本溶解於氘(D_2O)及氯仿(CDCl_3)中用於磁共振(NMR)分析。在 ^1H NMR中觀測到之 δ 5.80與6.47 ppm之間的乙烯基峰證實了丙烯酸之生成。

【符號說明】

100	製程
102	β -丙內酯
104	沸石
106	聚合抑制劑
110	丙烯酸

200	系統
210	反應器
212	汲取管
214	蒸氣口
216	汲取管
220	收集容器
222	汲取管
230	酸/鹼洗滌器

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種由 β -丙內酯製造丙烯酸之方法，其包含：
組合 β -丙內酯、沸石及聚合抑制劑；及
由至少一部分該 β -丙內酯製造丙烯酸。

【第2項】

如請求項1之方法，其中該沸石係酸性沸石。

【第3項】

如請求項1或2之方法，其中該沸石係Y型沸石或ZSM-5型沸石或其組合。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該聚合抑制劑係噻吩。

【第5項】

如請求項1至4中任一項之方法，其中該 β -丙內酯以小於1.5 g/min之速率提供。

【第6項】

如請求項5之方法，其中該 β -丙內酯以在0.75 g/min與1.25 g/min之間的速率提供。

【第7項】

如請求項1至6中任一項之方法，其中該所製造之丙烯酸係連續地分離。

【第8項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中該丙烯酸以至少50%之產率生

成。

【第9項】

如請求項1至8中任一項之方法，其中該丙烯酸在170°C與200°C之間的溫度下製造。

【第10項】

如請求項1至9中任一項之方法，其中該 β -丙內酯、該聚合抑制劑及該沸石進一步與溶劑組合。

【第11項】

如請求項10之方法，其中該溶劑包含極性非質子溶劑。

【第12項】

如請求項10之方法，其中該溶劑包含環丁砜。

【第13項】

如請求項1至12中任一項之方法，其中該所製造之丙烯酸具有大於95%之純度。

【第14項】

如請求項1至13中任一項之方法，其進一步包含分離丙烯酸。

【第15項】

如請求項14之方法，其中該丙烯酸藉由蒸餾分離。

【第16項】

如請求項1至15中任一項之方法，其中該 β -丙內酯由環氧乙烷及一氧化碳製造。

【第17項】

一種製造超級吸附劑聚合物之方法，其包含：

在交聯劑存在下聚合如請求項1至16中任一項之方法所製造之丙烯酸以製造該超級吸附劑聚合物。

【第18項】

一種系統，其包含：

反應器，其中該反應器包含一或多個入口及蒸氣口；及

收集容器，

其中該反應器之該一或多個入口經組態以接收 β -丙內酯、沸石及聚合抑制劑，

其中該反應器經組態以由至少一部分所接收之該 β -丙內酯製造丙烯酸蒸氣，及連續地汽提出至少一部分該所製造之丙烯酸蒸氣，及

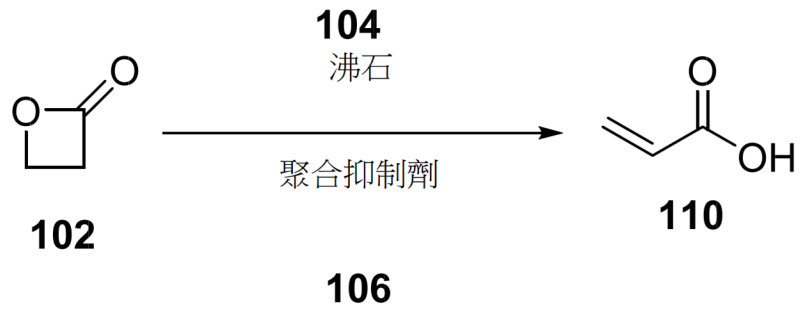
其中該蒸氣口經組態以將至少一部分該丙烯酸蒸氣傳遞至該收集容器。

【第19項】

如請求項18之系統，其進一步包含酸/鹼洗滌器。

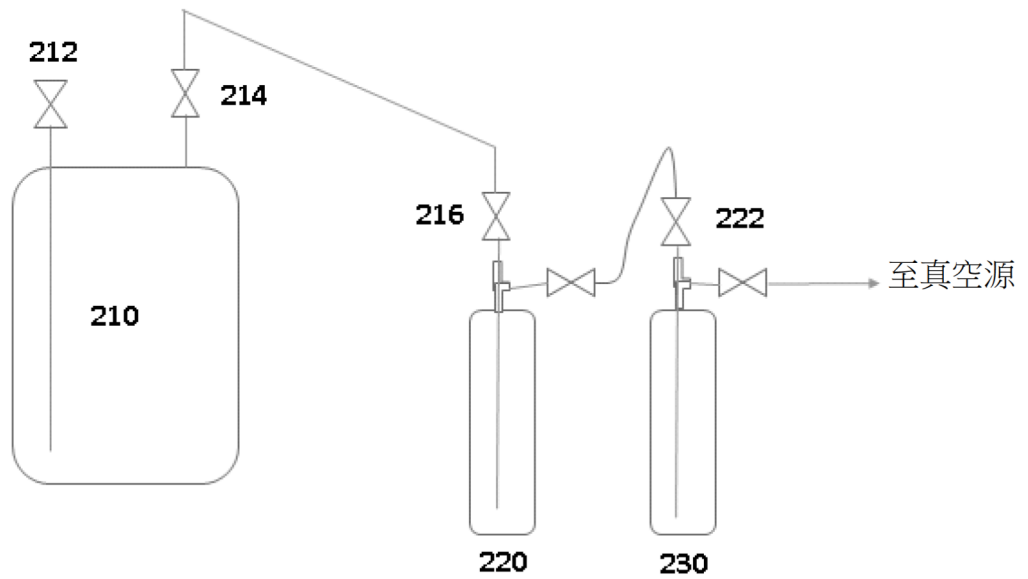
【發明圖式】

100 ↷



【圖1】

200 ↷



【圖2】