

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02811841.3

[51] Int. Cl.

C07C 59/00 (2006.01)

C07C 51/42 (2006.01)

C07C 59/245 (2006.01)

C07C 59/08 (2006.01)

C07C 69/66 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1279013C

[22] 申请日 2002.5.7 [21] 申请号 02811841.3

[30] 优先权

[32] 2001.5.7 [33] US [31] 60/289,235

[32] 2001.5.7 [33] US [31] 60/289,234

[86] 国际申请 PCT/US2002/014315 2002.5.7

[87] 国际公布 WO2002/090312 英 2002.11.14

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.12

[71] 专利权人 嘉吉有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 X·孟 P·索巴那基斯

J·马尔萨姆 T·W·阿伯拉罕姆

审查员 田 芳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 4 页

[54] 发明名称

羧酸及其衍生物的制备方法

[57] 摘要

羧酸及其衍生物的制备方法，其中，在有机试剂存在下加热所述羧酸的铵盐，使铵盐分解，并形成酸，或者当有机试剂为酯化剂时，形成相应的酯。可使所述酸和酯脱水形成不饱和的对应的化合物。

1. 一种从发酵液中萃取羟基-官能羧酸的方法，所述方法包括：
 - (a) 在含羟基-官能羧酸的发酵液中加入 1 大气压下测定的沸点不高于 175
5 ℃的氨或胺以中和酸，从而生成所述酸的铵盐；
 - (b) 将 1 大气压下测定的沸点高于 175℃的有机萃取溶剂与包括羟基-官能羧酸的铵盐的发酵液混合，形成混合物；和
 - (c) 加热所述混合物，使所述铵盐分解和生成包括所述羧酸和所述有机萃取溶剂的反应产物。
- 10 2. 如权利要求 1 所述的方法，所述有机萃取溶剂含 1 大气压下测定的沸点高于 175℃的不溶混于水的有机胺。
3. 一种从发酵液制备羟基-官能羧酸酯的方法，所述方法包括：
 - (a) 在含羟基-官能羧酸的发酵液中加入 1 大气压下测定的沸点不高于 175
℃的氨或胺以中和酸，从而生成所述酸的铵盐；
 - 15 (b) 将 1 大气压下测定的沸点至少为 100℃的醇与包括羟基-官能羧酸的铵盐的发酵液混合，形成混合物；
 - (c) 在没有酸化剂条件下加热所述混合物，使所述铵盐分解生成包括所述羧酸和所述醇的反应产物的酯。
- 20 4. 权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其特征在于，所述羧酸是β-羟基官能羧酸。
5. 权利要求 2 所述的方法，所述方法还包括从所述有机胺中分离所述羧酸。
6. 一种制备羟基化合物的方法，所述方法包括：
如权利要求 1 或 2 所述制得羟基-官能羧酸，和
加氢处理所得羧酸。
- 25 7. 一种制备不饱和羧酸的方法，所述方法包括：
如权利要求 1 或 2 所述制得羟基-官能羧酸，和
使所得羧酸脱水，生成不饱和羧酸。
8. 一种制备不饱和羧酸酯的方法，所述方法包括：
如权利要求 7 所述制得不饱和羧酸，和
30 酯化所得不饱和羧酸，生成不饱和羧酸酯。
9. 权利要求 1 所述的方法，所述方法还包括从所述有机萃取溶剂中分离所述

羧酸。

10. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，在没有酸化剂条件下加热所述铵盐，使所述盐分解生成所述反应产物。

11. 一种制备羧酸的方法，该方法包括：

5 如权利要求 3 所述制得羟基-官能羧酸酯，和
 使所得酯水解，生成相应的羧酸。

12. 权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述醇在 1 个大气压下测定的沸点高于 100℃。

13. 权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述醇包括烷基醇，所述烷基选自具有 8-26 个碳原子的支链或直链烷基。

14. 一种制备羟基-官能化合物的方法，包括
 如权利要求 3 所述制得羟基-官能羧酸酯，和
 加氢处理所得酯，生成羟基-官能团化合物。

15. 一种制备不饱和酯的方法，包括
15 如权利要求 3 所述制得羟基-官能羧酸酯，和
 使所得酯脱水，生成不饱和酯。

羧酸及其衍生物的制备方法

5 相关案子的陈述

本申请优先权源自 2001 年 5 月 7 日提交的临时申请 No.60/289,235 和 2001 年 5 月 7 日提交的临时申请 No.60/289,234,这两个申请全部内容参考引用于此。

技术领域

10 本发明涉及羧酸及其衍生物的制备方法。

发明背景

羧酸,包括例如羟基-官能羧酸在许多工业有用的方法包括聚酯和聚酰胺的合成上有应用。这些酸可由发酵制备。为了改进发酵操作,通常把碱如氢氧化钙加入到反应器中以中和酸。为了回收酸,可用硫酸等无机酸酸化发酵液。在
15 这个工艺中,生成的副产物硫酸钙(石膏)必须除去和废弃。这些附加的工艺步骤会提高整个工艺的成本。

发明概述

20 总的来说,本发明提供了一种成本低而有效的从容易得到的原料高产率地制备羧酸及其衍生物,包括羟基-官能羧酸及其衍生物的方法。它可以通过间歇法或连续法来实现。不同于会生成必须除去和废弃的如石膏等副产物的方法,本发明生成能循环和再利用而不废弃的氨或胺。此外,不需要用无机酸或二氧化碳等试剂酸化反应混合物,也不需要使用包括共沸蒸馏在内的精馏工艺得到
25 酸。

一方面,本方法包括在有机试剂存在下加热羧酸的铵盐而使所述盐分解形成含有羧酸和该试剂的混合物。这里使用的术语“铵”是式子 NR_4^+ 表示的阳离子,其中 R 分别是氢原子或者取代或未取代的烷基、芳基、芳烷基和烷氧基。最好每个 R 都是氢原子。

30 在本方法的一个实例中,所述试剂是不溶混于水的有机胺如烷基胺等。这里使用的“不溶混”有机胺是和水混合时形成两相混合物的有机胺。所述有机

胺还能起酸的有机萃取溶剂的作用，从而便于从反应混合物中分离酸。

在本方法的第二个实例中，所述试剂是1个大气压下测量的沸点至少为175℃的有机溶剂。适宜的溶剂的实例包括醇、酰胺、醚、酮、磷酸、氧化磷、硫化磷、烷基硫醚及其它们的混合物。所述溶剂也能起酸的有机萃取溶剂的作用，
5 从而便于从反应混合物中分离酸。

所述的方法可以结合发酵方法来制备羧酸。发酵液含有所述羧酸的铵盐，也含有别的发酵副产品和未反应的原料。如上所述，有机试剂加入到发酵液后，加热分解盐。去除氨(当铵阳离子的R基团为氢原子时)或胺(当铵阳离子的R基团不全为氢原子时)等盐分解反应副产物得到含羧酸和有机试剂的混合物。如果
10 需要，所述氨或胺副产物能循环加入到发酵反应器中。

也可以通过在用以分解盐并形成酯的酯化剂的存在下加热相应酸的(如上所定义)铵盐来制备羧酸酯。此方法也可以结合发酵方法来实现，因此将酯化剂加入到发酵液中，然后加热使盐分解，使酸和酯化剂反应形成酯。

如上所制备羟基-官能羧酸及其酯可以脱水形成不饱和羧酸及其酯。

15 下面的附图及描述阐明了本发明的一个或多个实例的细节。从附图及描述以及权利要求书中可清楚地了解本发明的别的特征、目的和优点。

附图简要说明

图1是说明制备羧酸的方法的流程图。

20 图2是说明由羧酸制备单-官能醇、二醇和多醇的方法的流程图。

图3和图4是说明制备羧酸酯的方法的流程图。

详细说明发明

图1-4阐明了最初采用发酵生成酸而制备羟基-官能羧酸及其衍生物的方法。
25 然而，也能用除发酵外的方法制备原料。另外，可制备除羟基官能羧酸及其酯之外的羧酸及其酯。例子包括一元羧酸(也就是有单个酸基团的羧酸，比如乙酸、丙酸、丁酸等)及其酯、多元羧酸(也就是有多于1个酸基团的羧酸，比如丁二酸、富马酸、衣康酸等)及其酯。

参照图1-4，发酵反应，典型的包括在微生物存在下葡萄糖等糖类在发酵反
30 应器里发酵得到含羟基-官能羧酸的发酵液。可以使用任一微生物，包括例如2001年4月20日提交的题为“3-羟基丙酸及其它有机化合物”的申请

No.60/285,478 叙述的微生物,其内容全部参考引用于此。把氨或胺加入到反应器中中和酸,从而生成所述酸的铵盐。适宜的胺包括伯胺、仲胺和叔胺。胺的沸点不宜高于 175℃ 以便于随后从反应混合物中去除。具体例子有三甲胺、三乙胺、三丁胺、二元胺以及类似胺。

- 5 所述羟基-官能羧酸包含至少一个羟基和至少一个羧基。一类有用的羟基-官能羧酸包括 α -羟基羧酸。其代表性的例子有乳酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸和羟基乙酸。第二类有用的羟基-官能羧酸包括 β -羟基羧酸,例如 3-羟基丙酸、3-羟基丁酸、3-羟基戊酸、3-羟基己酸、3-羟基庚酸和 3-羟基辛酸。第三类有用的羟基-官能羧酸包括 γ -羟基羧酸,例如 4-羟基丁酸、4-羟基戊酸和 4-羟基己酸。
- 10 第四类有用的羟基-官能羧酸包括 ϵ -羧酸,例如 5-羟基戊酸和 5-羟基己酸。另一类有用的羟基-官能羧酸是柠檬酸。乳酸和 3-羟基丙酸是特别优选的。

参照图 1-2,为了从发酵液的残留物中分离羧酸的铵盐,将有机萃取剂加入到反应器中,然后加热使铵盐分解。合适的萃取剂能溶解酸。另外,萃取剂最好有相对高的沸点,使它们在萃取的盐分解过程中不会蒸发。

- 15 一类有用的萃取剂包括不溶混于水的有机胺。所述胺宜总共至少有 18 个碳原子。所述胺的沸点也宜高于 100℃(1 个大气压下测定),更好的是高于 175℃(1 个大气压下测定)。可以使用伯、仲、叔胺,以及季铵盐,叔胺是优选的。胺的氮原子可以用包括烷基、芳基(例如苯基)和芳烷基(例如苄基)来取代。这些基团又可以为直链或支链的,可以为取代或未取代的。取代基团的实例包括卤代
- 20 基团(例如卤代烷基)和含羟基的基团(例如羟乙基、羟丙基等羟烷基)。这些基团可以是相同的也可以是彼此不同的。

较佳的是烷基,特别是高级烷基(例如至少有 8 个碳原子的烷基,优选是 8-14 个碳原子的烷基)。有用的烷基胺的例子包括三烷基胺,例如三辛基胺、三癸基胺和三(十二)烷基胺以及它们的混合物。

- 25 第二类有用的萃取剂包括沸点至少为 175℃(1 个大气压下测定)的溶剂化萃取剂,例如碳-氧萃取剂、磷-氧萃取剂、硫化磷萃取剂和烷基硫醚萃取剂。有用的碳-氧萃取剂的具体例子包括醇(例如辛醇、癸醇、十二烷醇等 8-14 个碳原子的烷基醇)、醚(例如二丁基卡必醇等烷基醚)、酮(例如癸酮)和酰胺(例如 N,N-二丁基甲酰胺、N,N-二丁基乙酰胺、N,N-二丁基丙酰胺、N,N-二丙基丙酰胺、
- 30 N,N-二正丁基乳酰胺等 N,N-二烷基酰胺)。有用的磷-氧萃取剂的具体例子包括磷酸酯(例如磷酸三正丁酯、丁基磷酸二丁酯、甲基磷酸二甲酯等磷酸烷基酯)和

氧化膦(例如氧化三正辛基膦)。有用硫化膦的具体例子包括硫化三-异丁基膦。有用的烷基硫醚的具体例子包括二己基硫醚和二庚基硫醚。任一上述萃取剂能单独使用或者与别的萃取剂混合使用。例如可以将有机胺萃取剂和 8-14 碳原子的烷基醇混合使用。醇在可萃取盐-分解过程中促进了酸的分离。

- 5 将所述发酵液加热使铵盐分解,从而制备酸、有机萃取剂和别的发酵液成分的混合物。反应温度和反应时间宜根据具体羧酸反应物来选择。温度应足够高使得盐能有效地分解但是也应低于羧酸、有机萃取剂或两者分解的温度,否则会分解。通常,合适的反应温度范围约在 20℃-200℃,优选的反应温度范围约在 40℃-120℃。反应宜在大气压下或减压下进行。减压是优选的因为这样能降低要使用的反应温度。

随后将盐-分解反应生成的副产物氨或胺从反应器中分离和去除,例如通过加热、采用真空、加入氮气等惰性气体或者组合使用这些方法将氨或胺从反应混合物的残留物中去除。如果需要,氨或胺可以循环并加入到发酵反应器中。

- 15 可从发酵液中去除所述酸-有机萃取剂混合物并反萃取以从酸中分离萃取剂,从而制得纯的酸。然后萃取剂可以循环,在随后的热盐分解反应中使用。或者,酸-萃取剂混合物也能直接用于氢化反应而制得多羟基化合物。

- 根据图 2 所示的一个有用的氢化简图,可在包括所述酸-萃取剂混合物和氢化催化剂的反应介质中用氢处理羟基-官能羧酸。所述氢化催化剂根据羟基-官能羧酸的特性而选择。通常,对 α -羟基酸有用的催化剂包括固态金属和金属氧化物。具体例子有基于 Rh、Ru、Cu、Rh、Pd 和 Re 的催化剂,例如 Rh_2O_3 、 RuO_2 , Ru/C, Cu-铬铁矿、用钨促进的 Cu-铬铁矿、 $Pd(NO_3)_2$ 和 Re_2O_7 。有用的催化剂也包括第 VIII 族贵金属的合金和美国专利 4,985,572 和 5,149,680 中所述的能与第 VIII 族金属产生合金的至少一种金属。应根据催化剂活性、酸的特性以及操作方式(也就是间歇工艺过程还是连续工艺过程)选择催化剂的量。

- 25 在一些情况下,当有溶剂时最好包括占溶液总重量的最高至 50 重量%的水。因为多羟基化合物通常相对于有机溶剂来说更易溶于水中,所以加入水促进了从反应介质中分离多羟基化合物及随后的氢化反应。加入水也增强了选择性。

- 如果需要的话,除了制备羧酸还能制备羧酸酯。图 3 显示了用如上制备的羧酸和酯化剂反应制备酯的一个方法。图 4 显示了第二种方法:将酯化剂加入到反应器中,然后加热使铵盐分解,使得酯化剂和酸反应生成相应的酯。合适的酯化剂能溶解羧酸。另外,由于在高温下酯化反应比羧酸生成反应有利,所

述酯化剂宜有相对高的沸点(例如至少 100℃, 更佳的是 175℃, 1 个大气压下测定)这样, 在反应过程中酯化剂不会蒸发。

一类有用的酯化剂包括醇。所述醇包含单个羟基或者多个羟基。有用的醇的具体例子包括烷基醇, 特别是有 8-26 个碳原子的烷基醇, 例如辛醇、癸醇和
5 十二烷醇。所述酯化剂可以单独使用也可以和任一上述萃取溶剂混合使用。

加热所述发酵液, 使铵盐分解, 并使羧酸和酯化剂反应, 从而制备酯和别的发酵液成分的混合物。反应温度和时间应根据具体的羧酸反应物和酯化剂来选取。温度应足够高使得盐能有效地分解和酯化, 从而与羧酸相比有利于生成酯, 但是也应低于羧酸、酯化剂或两者的分解的温度否则会分解。反应宜在大
10 气压下或减压下进行。减压是优选的因为这样能降低要使用的反应温度。

盐-分解反应生成随后要从反应器分离去除的副产物氨和胺。如果需要, 氨或胺可以循环并加入到发酵反应器中。

所述酯也能水解制备纯的酸, 或者通过使用和甲醇、乙醇等醇发生酯交换反应。或者, 所述酯还能直接用于氢化反应制得单-或多羟基化合物。

15 在羟基-官能羧酸和酯的情况下, 所述酸和酯能脱水形成相应的不饱和对应化合物。例如, 3-羟基丙酸能脱水形成丙烯酸, 而 3-羟基丙酸的酯能脱水形成相应的丙烯酸酯。同样地, 3-羟基异丁酸能脱水形成甲基丙烯酸, 而 3-羟基异丁酸的酯能脱水形成相应的甲基丙烯酸酯。

脱水可以通过加热含酸或酯的萃取液进行。可以加入催化剂促进脱水过程。
20 合适的催化剂的例子包括酸(例如无机酸)、碱(例如胺或金属氢氧化物)以及中性催化剂, 例如磷酸钙盐、乳酸钙盐、氧化铝、二氧化硅、沸石等。脱水产物能通过蒸馏而纯化。也可以先制备脱水的酸, 然后将它和醇反应形成酯而制备脱水的酯。

现在将通过下面的实施例进一步描述本发明。

25

实施例

实施例 1

在 500ml 三颈瓶中加入 30g 70% 的乳酸铵溶液(含 17.66g 乳酸)、180g 三癸基胺和 20g 十二烷醇, 然后将其浸没在油浴中, 连接上真空泵。一边加热三颈
30 瓶, 一边搅拌溶液。当溶液温度达到 85℃ 时, 开动真空泵。

在反应过程中, 因乳酸铵分解而释放的水和氨, 在减压下除去通往冷阱。

同时，乳酸铵分解释放的乳酸被萃取到三癸基胺和十二烷醇形成的有机相中。

- 将反应混合物在 85℃、1.1-1.6 毫米汞柱的减压下加热 3 小时，然后将三颈瓶从油浴中取出，冷却到室温。然后向烧瓶加入 22g 水便于残留乳酸铵的分析。有机相和水相的乳酸浓度都可以通过滴定法分析。有机相含有 15.93g 乳酸，水相含有 0.57g 乳酸。反应完毕时残余乳酸铵的量为 2.14g。这相应于从乳酸铵到乳酸的转化率约为 92%。这些结果可重现到误差在 1-2% 的范围内。

实施例 2

- 按照实施例 1 叙述的步骤进行，只是反应溶液由 7.13g 26% 的 3-羟基丙酸铵盐溶液、45g 三辛基胺和 5g 十二烷醇组成。将反应混合物在 105℃、1.1-1.7 毫米汞柱的减压下加热 1 小时，结果从 3-羟基丙酸铵盐到 3-羟基丙酸的转化率约为 84%。

实施例 3

- 按照实施例 1 叙述的步骤进行，只是反应溶液由 7.13g 26% 的 3-羟基丙酸铵盐溶液、45g 十二烷醇组成。将反应混合物在 100℃、1.1-1.7 毫米汞柱的减压下加热 1 小时，结果从 3-羟基丙酸铵盐到 3-羟基丙酸的转化率约为 90%。

实施例 4

- 按照实施例 1 叙述的步骤进行，只是由 14g 26% 的 3-羟基丙酸铵盐溶液和 50g 十二烷醇混合。将反应混合物在 115℃、1.1-1.7 毫米汞柱的减压下加热 1.5 小时，结果从 3-羟基丙酸铵盐到 3-羟基丙酸的转化率约为 98%。

实施例 5

- 按照实施例 1 叙述的步骤进行，只是由 7g 26% 的 3-羟基丙酸铵盐溶液和 50g 十二烷醇混合。将反应混合物在 120-140℃、大气压下加热 1 小时，结果从 3-羟基丙酸铵盐到 3-羟基丙酸的转化率约为 84%。

实施例 6

- 按照实施例 1 叙述的步骤进行，只是由 50g 25% 的琥珀酸铵盐溶液和 50g 十二烷醇混合。将反应混合物在 105-110℃、1.1-2.2 毫米汞柱的减压下加热 3

小时，结果从琥珀酸铵盐到琥珀酸和琥珀酸酯的混合物的转化率约为 99%。

实施例 7

按照实施例 1 叙述的步骤进行，只是由 20g 25% 的琥珀酸铵盐溶液、45g 三
5 辛基胺和 5g 十二烷醇混合。将反应混合物在 120-125℃、大气压下加热 1.5 小时，结果从琥珀酸铵盐到琥珀酸和琥珀酸酯的混合物的转化率约为 84%。

实施例 8

按照实施例 1 叙述的步骤进行，只是由 10g 25% 的琥珀酸铵盐溶液、80g 三
10 辛基胺和 20g 十二烷醇混合。将反应混合物在 120-150℃、大气压下加热 2 小时，结果从琥珀酸铵盐到琥珀酸和琥珀酸酯的混合物的转化率约为 98%。

实施例 9

按照实施例 1 叙述的步骤进行，只是由 7.57g 70% 的乳酸铵溶液和 50g 磷酸
15 三丁酯混合。将反应混合物在 110-118℃、4.5-5.5 毫米汞柱的减压下加热 0.5 小时，结果从乳酸铵到乳酸的转化率约为 97%。

实施例 10

按照实施例 1 叙述的步骤进行，只是由 14g 26% 的 3-羟基丙酸铵盐溶液和
20 25g 辛醇混合。将反应混合物在 120℃、60 毫米汞柱的减压下加热 2 小时，结果从 3-羟基丙酸铵盐到 3-羟基丙酸和 3-羟基丙酸辛酯混合物的转化率约为 93%，其中 80% 是酸，13% 是酯。可以用相同的步骤制备基于 2-癸基-1-十四烷醇，而不是辛醇的酯。

实施例 11

按照实施例 1 叙述的步骤进行，只是由 14g 18% 的 3-羟基丁酸铵盐溶液和
27g 辛醇混合。将反应混合物在 120℃、50 毫米汞柱的减压下加热 2 小时，结果从 3-羟基丁酸铵盐到 3-羟基丁酸和 3-羟基丁酸辛酯混合物的转化率约为 100%，其中 86% 是酸，14% 是酯。

30

实施例 12

按照实施例 1 叙述的步骤进行,只是将反应混合物在 100℃下加热 1.5 小时,结果从乳酸铵到乳酸的转化率约为 86%。

实施例 13

- 5 按照实施例 1 叙述的步骤进行,只是将反应混合物在 115℃下加热 0.5 小时,结果从乳酸铵到乳酸的转化率约为 96%。

实施例 14

- 10 按照实施例 1 叙述的步骤进行,只是反应溶液由 30g 70%的乳酸铵溶液和 70g 十二烷组成。将反应混合物在 105-110℃、1.1-2.2 毫米汞柱的减压下加热 1.5 小时,结果从乳酸铵到乳酸的转化率约为 88%。一部分的十二烷和乳酸反应形成酯。从乳酸铵到乳酸和乳酸酯混合物的转化率约为 96%。

实施例 15

- 15 按照实施例 1 叙述的步骤进行,只是反应溶液由 31g 70%的乳酸三乙基铵溶液、90g 三辛基胺和 12g 癸醇组成。将反应混合物在 50-55℃、1.1-1.6 毫米汞柱的减压下加热 1.5 小时,结果从乳酸三乙基铵到乳酸的转化率约为 94%。

实施例 16

- 20 按照实施例 1 叙述的步骤进行,只是反应溶液由 10g 70%的乳酸铵溶液、45g 三辛基胺和 5g 十二烷组成。将反应混合物在 160℃、大气压下加热 2 小时,结果从乳酸铵到乳酸的转化率约为 98%。一部分的十二烷和乳酸反应形成酯。从乳酸铵到乳酸和乳酸酯混合物的转化率约为 99%。

25 实施例 17-26

用 3-羟基丙酸铵盐溶液根据取盐分解反应制备含 3-羟基丙酸溶于胺萃取剂的溶液。在实施例 17-23 中,所述溶液含 7 重量%的酸溶于三辛基胺中。在实施例 24-25 中,所述溶液含 12 重量%的酸溶于三(十二烷基)胺中。在实施例 26 中,所述溶液含 18%质量含量的酸溶于三(十二烷基)胺中。

- 30 把 10g 的酸/胺溶液加入到三颈瓶中,之后加入脱水催化剂。给三颈瓶装上热电偶和通过干冰阱连接真空泵的冷凝器。将所述含催化剂的溶液加热到

190-200℃的温度生成丙烯酸,生成的丙烯酸收集在干冰阱中。记录达到 190-200℃所需要的反应时间。反应时间为 1 小时,但是在实施例 17 中, 反应时间为 0.5 小时。

干冰阱中收集到的丙烯酸用气相色谱分析。结果到在表 1 中。所有的催化剂
5 的量是重量百分数。

表 1

实施例	催化剂	丙烯酸产率
17	Ca(OH) ₂ , 30%	32%
18	Ca ₃ (PO ₄) ₂ , 30%	34%
19	Ca(La) ₂ , 20%	60%
20	Al ₂ O ₃ , 40%	75%
21	硅酸, 40%	66%
22	沸石, 40%	65%
23	二氧化硅, 40%	73%
24	Al ₂ O ₃ , 36%	80%
25	Al ₂ O ₃ , 17%	90%
26	Al ₂ O ₃ , 4.5%	85%

实施例 27

把 20g 70%的乳酸铵水溶液、100g 三辛基胺、10g 十二烷醇加入到连接氮气管线的 250ml 洗气瓶中。一边搅拌一边加热洗气瓶。当瓶内物质温度达到 110℃时打开氮气。然后将瓶内物质在 110-115℃的温度、氮气流速 13cc/min 下加热 50 分钟,然后关闭氮气,将该瓶冷却到室温。之后,往该瓶中加入 50g 水以便于反应瓶内物质的分析。用滴定法分析有机相和水相的乳酸浓度。分析表明从乳酸铵到乳酸和乳酸酯的混合物的转化率为 87%。

15

实施例 28-38

通过混合乳酸(“HLa”)和三癸基胺(“TDA”)形成有机溶液进行氢化反应。把所述溶液用 Isopar K 异链烷烃溶剂(“Ipk”)稀释。把得到的溶液加入到压力反应器中(可从 Parr 公司购得),之后加入 4.0g 催化剂,需要的话加入不同量的
20 水。所述催化剂是可以产品目录号 3310 从 Precious Metals Corp.,Sevierville, TN

购得的含 5% 钨、50% 水的湿钨/碳催化剂。然后，将反应器密封，反应器中空气和溶液用氮气置换。然后用氢气使反应器加压至需要的压力水平，一边加热反应器至反应温度，一边以 50rpm 的速度搅拌。一旦达到需要的压力和温度，搅拌速度提高到 500rpm。保持这个搅拌速度 5 小时，使得反应持续进行。

- 5 反应阶段完成时，用气相色谱分析反应混合物的成分含量，测定残留乳酸的量和生成的丙二醇的量。用这个数据来计算百分选择性和百分转化率。百分转化率是通过把最初加入的 HLa 的摩尔数减去残留的 HLa 的摩尔数，然后除以最初加入的 HLa 的摩尔数而计算的。百分选择性是通过生成的丙二醇的摩尔数除以最初加入的 HLa 的摩尔数和残留的 HLa 的摩尔数之差而计算的。
- 10 反应条件和结果如表 2 所示。“加入的总有机物”指的是 TDA、IpK 和 HLk 的总量。

表 2

实施例	Hla(g)	TDA/IpK (w/w)	加入的总 有机物(g)	加入的水 (g)	T(°C)	氢气压 力(psig)	选择性 (%)	转化率 (%)
28	9.84	31/59	97.52	0.00	150	500	18.99	84
29	8.70	32/58	85.00	0.00	100	1000	2.89	10
30	9.94	32/58	97.70	0.00	120	1000	2.38	30
31	9.92	32/58	96.49	0.00	150	1000	10.51	63
32	9.59	29/61	93.86	30.00	150	500	72.30	24
33	3.04	60/40	90.01	30.00	150	500	53.83	22
34	9.71	28/62	95.49	4.81	150	500	59.47	70
35	9.49	29/61	93.12	4.81	150	300	39.33	57
36	10.80	29/61	97.54	4.93	150	700	26.07	75
37	10.08	30/60	100.09	4.78	150	500	77.20	60
38	10.16	30/60	100.83	4.87	160	500	79.74	74

- 上面叙述了本发明的许多实例。但是，应当理解的是在不偏离本发明的精神
- 15 神和范围的情况下能作许多变动。因此，其它实例在所附的权利要求书范围内。

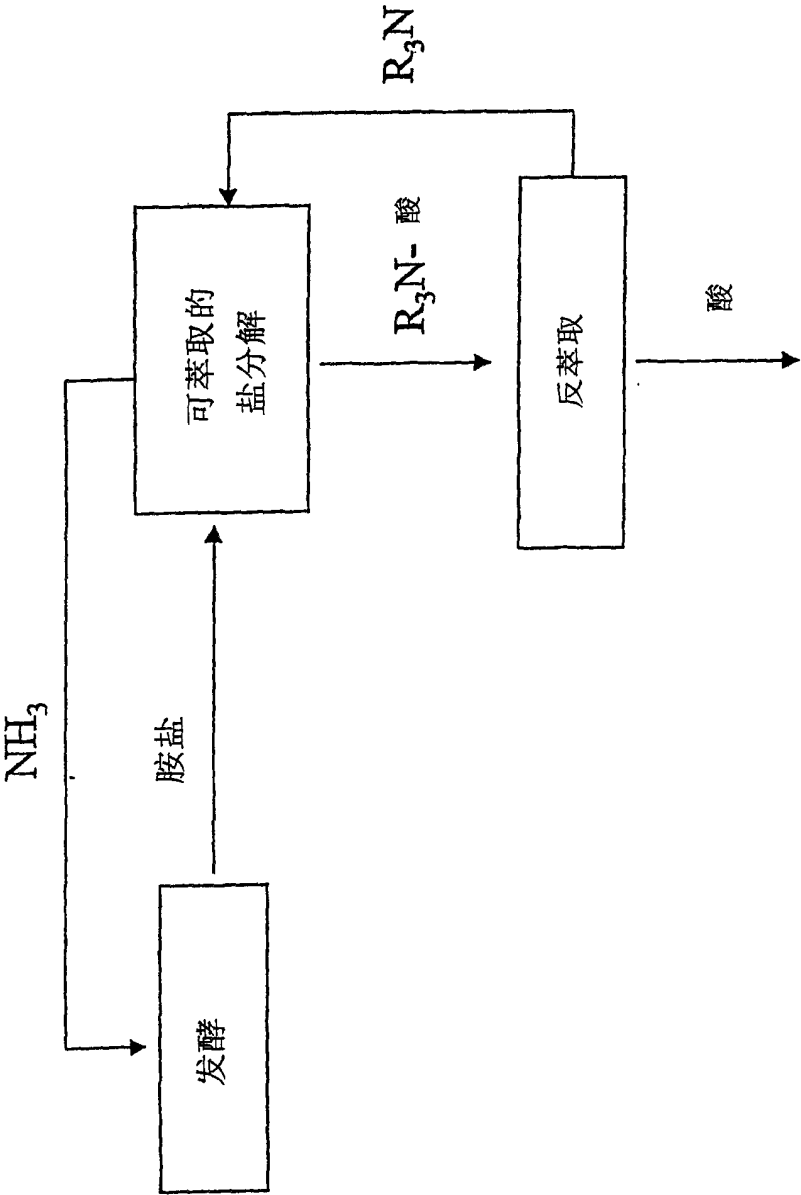


图 1

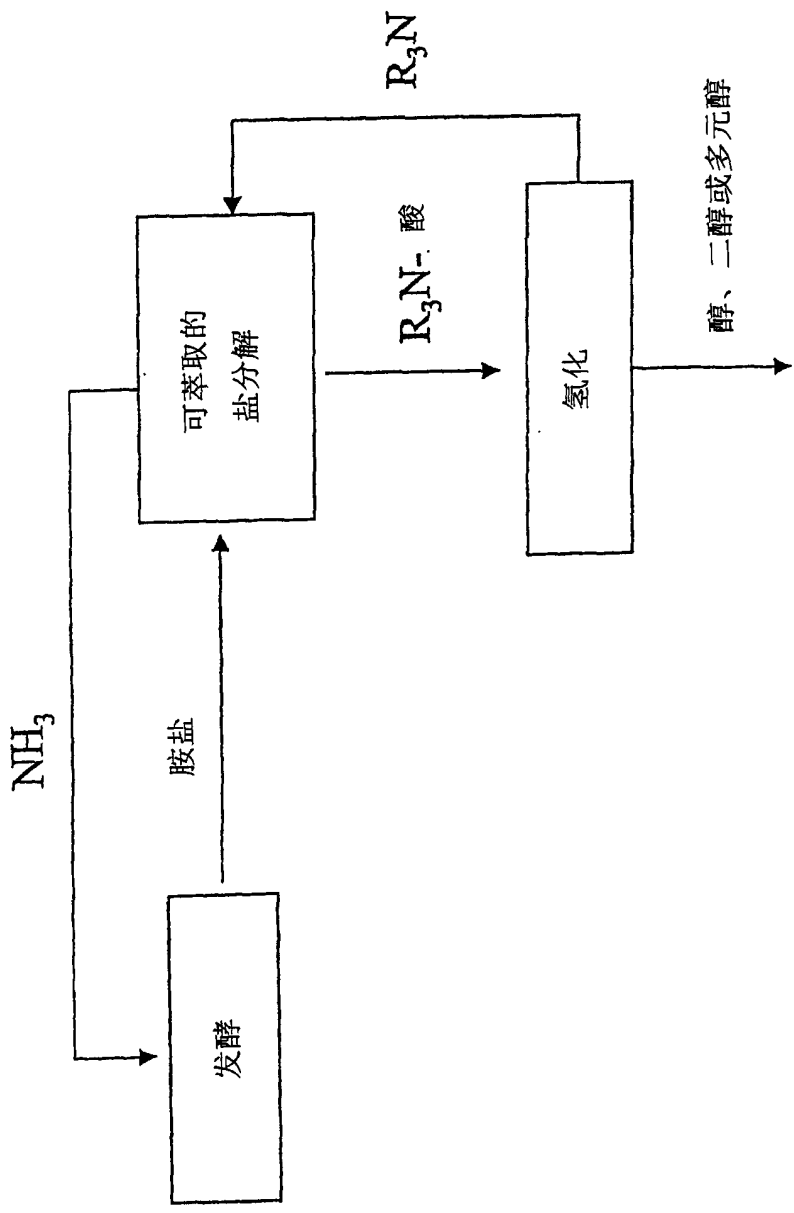


图 2

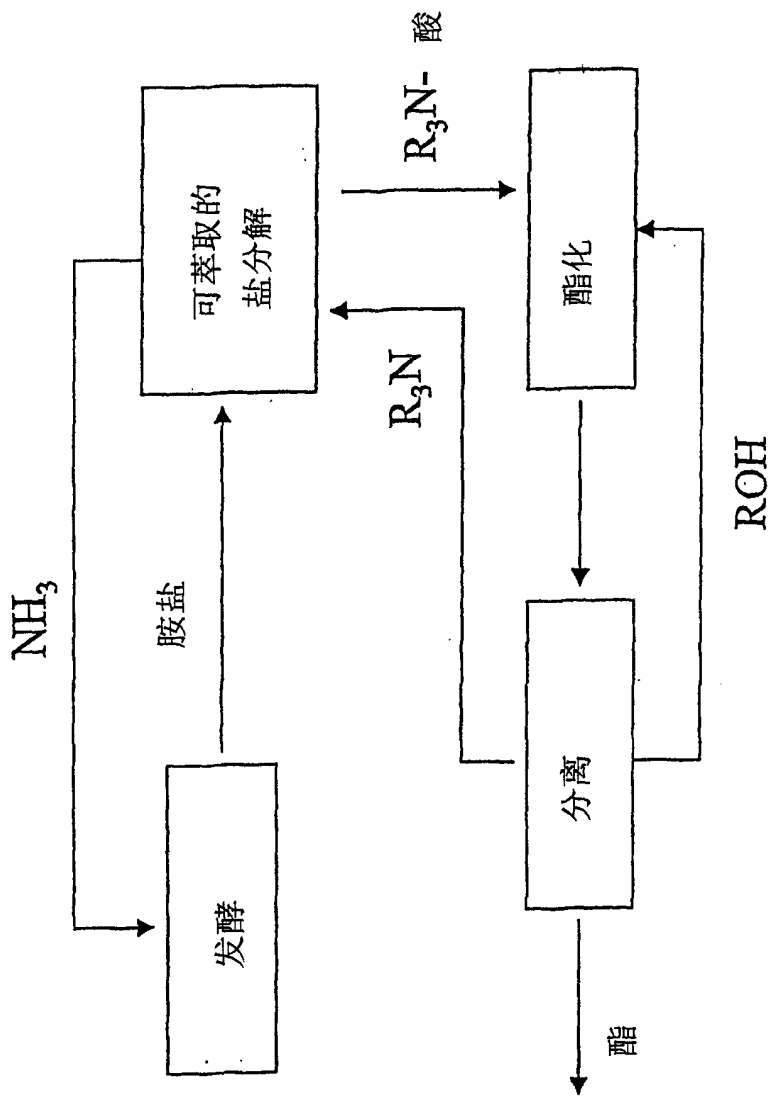


图 3

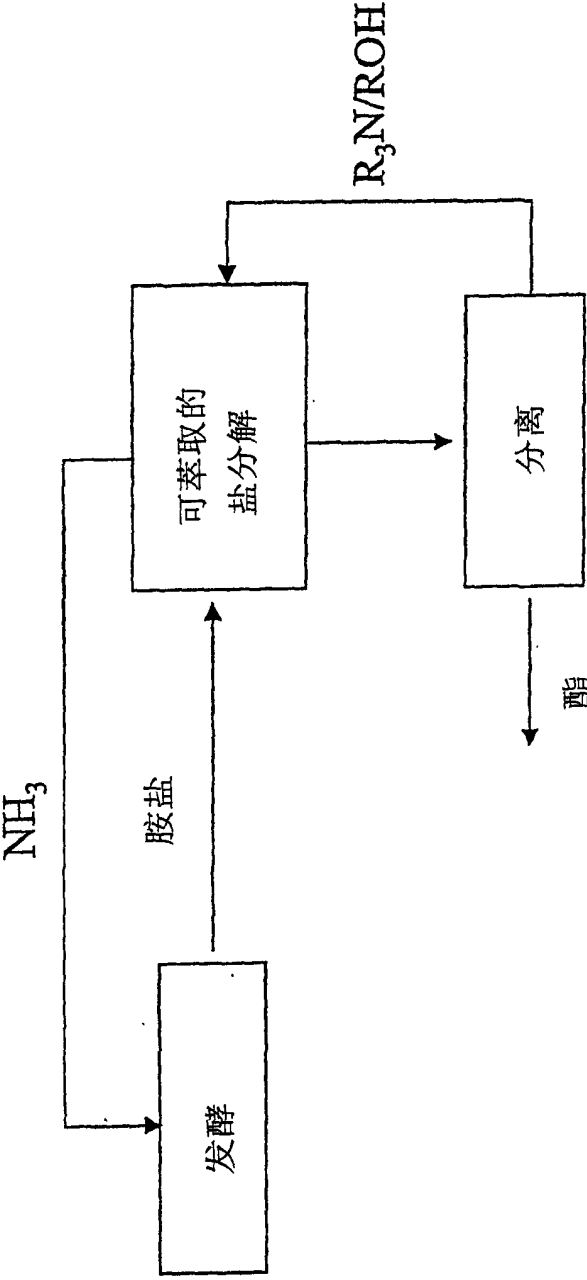


图 4