

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 67/04

C07C 69/01



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97198446.8

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1125024C

[22] 申请日 1997. 10. 14 [21] 申请号 97198446.8

[30] 优先权

[32] 1996. 10. 15 [33] EP [31] 96202874.2

[86] 国际申请 PCT/EP97/05765 1997. 10. 14

[87] 国际公布 WO98/16494 英 1998. 4. 23

[85] 进入国家阶段日期 1999. 3. 31

[71] 专利权人 荷兰解决方案研究有限公司

地址 荷兰阿姆斯特丹

[72] 发明人 J·J·凯斯普 J·P·兰吉

B·D·穆瑞

[56] 参考文献

US2932663 1960. 04. 12

审查员 吕 青

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

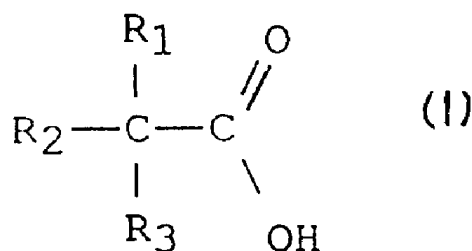
代理人 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 乙烯基酯的制备方法

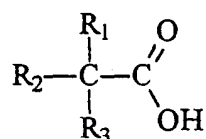
[57] 摘要

羧酸与乙炔催化转化为乙烯基酯的方法。至少一种羧酸，优选饱和的仲羧酸和/或至少一种羧酸，优选叔羧酸以气相状态与乙炔一起于升温条件下，优选 150 至 400℃ 通过含有锌和固体惰性氧化物载体，优选氧化铝的催化剂。羧酸便利地具有分子式(I)，其中 R₁ 是氢原子或烷基，R₂ 与 R₃ 是烷基，R₁ + R₂ + R₃ 的总碳原子数范围为 3 至 18。这些乙烯基酯具有优良的稳定性，是乳化漆中特别有用的组分，并作为改性剂用于醇酸树脂和环氧树脂。



1. 羧酸与乙炔催化转化为乙烯基酯的方法，其特征在于，至少一种具有至多 20 个碳原子的仲碳羧酸和/或至少一种具有至多 20 个碳原子的叔碳羧酸以气相状态与乙炔一起于 150 至 400℃ 的温度下通过含有锌和固体惰性氧化物载体的催化剂。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于仲碳羧酸和/或叔碳羧酸具有如下分子式：



其中 R_1 是氢原子或烷基， R_2 与 R_3 是烷基，所述每一个烷基都具有 1 至 6 个碳原子， $\text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$ 的总碳原子数范围为 3 至 13。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于乙炔与羧酸之间的摩尔比范围为 0.5 至 10。

4. 根据权利要求 3 的方法，其特征在于乙炔与羧酸之间的摩尔比范围为 1 至 5。

5. 根据上述权利要求中任一项的方法，其特征在于压力范围为 0.1 至 5 巴。

6. 根据权利要求 5 的方法，其特征在于压力低于 2.4 巴。

7. 根据上述权利要求中任一项的方法，其特征在于羧酸的重时空速范围为 0.2 至 10 克酸/克催化剂/小时。

8. 根据权利要求 7 的方法，其特征在于羧酸的重时空速范围为 0.5 至 5 克酸/克催化剂/小时。

9. 根据上述权利要求中任一项的方法，其特征在于催化剂的锌含量范围为 0.1 至 30% (重量)。

10. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于催化剂的锌含量范围为 1 至 20% (重量)。

11. 根据上述权利要求中任一项的方法, 其特征在于固体惰性氧化物载体含有 γ - 氧化铝。

12. 根据上述权利要求中任一项的方法, 其特征在于通过用硝酸锌和/或乙酸锌的溶液浸渍固体惰性氧化物载体并干燥浸渍后的载体制备催化剂。

乙烯基酯的制备方法

本发明涉及羧酸与乙炔催化转化为乙烯基酯的方法。

该方法从 DE-A-3,030,044 描述的乙炔与羧酸气相催化反应中已知。该催化剂优选含有载于固体惰性载体上的锌。该羧酸是伯碳羧酸，如乙酸、丙酸、丁酸和甲酸。

业已发现，仲碳羧酸和叔碳羧酸与乙炔能催化转化为乙烯基酯。因此，本发明涉及羧酸与乙炔催化转化为乙烯基酯的方法，其特征在于至少一种仲碳羧酸和/或至少一种叔碳羧酸以气相状态与乙炔一起于高温通过含有锌和固体惰性氧化物载体的催化剂。

仲碳羧酸和叔碳羧酸的乙烯基酯具有优良的化学稳定性并具体地应用于聚合物和共聚物中，如乳化漆以及作为改性剂用于醇酸树脂和环氧树脂。

本发明提出有效的方法将这些支链羧酸转化为乙烯基酯，预料制备该支链乙烯基酯要比按照 DE-A-3,030,044 制备低沸点伯碳羧酸的乙烯基酯更加困难。

然而，本方法已被发现能适应各种仲碳羧酸和叔碳羧酸原料，但重要的是要注意该方法操作要求蒸发羧酸。

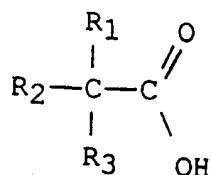
所有的羧酸于温度 400℃ 以上会分解，因此，于或低于 400℃ 能被蒸发的羧酸是采用本方法制备乙烯基酯的最适用的原料，本方法的温度优选不超过 400℃。

一般地，含超过 20 个碳原子的羧酸在蒸发之前易于热分解，因此不是适用于本方法的原料。

非常重要的一类适用作原料的羧酸是相对于羧基的 α - 或 β - 位含有叔碳原子或季碳原子的羧酸类，即饱和脂族一元酸，该一元酸中羧基直接与叔碳原子或季碳原子相连。由于这些酸具有支链，所以它们的沸点一般低于每个分子含 20 个或低于 20 个碳原子的异

构非支链酸。因此，这些 α -位支链酸为本方法的优选原料。

优选原料是具有如下分子式的饱和仲羧酸和/或叔羧酸：



其中 R_1 是氢原子或具有 1 个至 6 个碳原子的烷基， R_2 与 R_3 是烷基，它们每一个都具有 1 至 6 个碳原子， $\text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$ 总碳原子数范围为 3 至 13。适用的例子是 2-乙基己酸或 VERSATIC 9 酸或 VERSATIC 10 酸(VERSATIC 是商品名)。该羧酸可经 C_{3-18} 烯烃馏分与甲酸或另外与一氧化碳和水在酸催化反应中反应予以制备。

新戊酸(三甲基乙酸)是有待在本方法中被转化的一种酸，此时该酸 $\text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$ 的总碳原子数是 3，即优选范围最低数值。

由于该酸沸点一般高于 150°C ，这取决于在气体反应混合物中它的分压，所以本方法的最低温度优选为 150°C 。

尽管在转化为乙烯基酯的气体混合物中乙炔对已蒸发的羧酸的摩尔比可在较宽的限度内改变，但优选范围是 0.5 至 10，更优选是 1 至 5。

也可用优选限度以外的比例，但是这样会降低收率。

当反应在常压下实施的情况下，已蒸发的羧酸与乙炔转化为乙烯基酯的反应可获得较佳的转化，尽管也可在较低或较高的压力下进行。该反应优选实施压力范围为 0.1 至 5.0 巴。

有利地，压力不超过 2.4 巴，因为施加大体上高于此值的压力需要使用装有安全措施以排除爆炸危险的特殊设备。

本反应适合以连续方式实施，为了保证反应物在反应器中停留足够长的时间，当乙炔和酸之间摩尔比保持在上述范围内时，酸的重时空速(WHSV)优选范围为 0.2 至 10，更优选 0.5 至 5 克酸每克催化剂每小时。

催化剂含有锌和任一种固体惰性氧化物载体，适用的载体是二

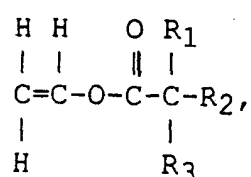
氧化硅、氧化铝、二氧化硅/氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化铬、氧化铌、氧化锰、氧化钒、铜系金属氧化物和沸石以及这些氧化物的混合物。

优选催化剂载体是由氧化铝具体成形，具体地说是 γ -氧化铝，其原因在于使用这类载体可获得最佳结果。

有利地，通过用至少一种锌盐溶液，优选硝酸锌和/或乙酸锌溶液浸渍固体惰性氧化物载体并干燥浸渍后的载体来制备催化剂。若使用无机酸锌盐或乙酸锌盐，则使用锌盐的水溶液浸渍。若使用其它有机锌盐，则用锌盐在一种醚醇中的溶液适当地浸泡载体，随后蒸发溶剂。载体上锌的浓度可在较宽的限度之间改变，但催化剂的锌含量优选范围为0.1至30%(重量)，在绝大多数场合便利地使用锌含量范围为1至20%(重量)。

催化剂可以是任何形状，其依赖于本方法实施方式，如固定床、流化床或移动床。对于固定床或移动床，适用的催化剂为大小为0.3至5毫米的球体、丸粒或挤出物。对于流化床，催化剂呈粉末状。

虽然，我们不想为理论所约束，但可以假定在载体上的锌以仲碳酸或叔碳酸的锌盐形式存在，该羧酸有待与乙炔转化为下式的乙烯基酯：



R_1 、 R_2 、 R_3 如上文定义。

本发明通过如下非限定性实施例予以说明。

实施例 1

通过用硝酸锌溶液浸渍 γ -氧化铝载体制备催化剂。干燥之后制备成的催化剂含10%锌(重量)。

每个分子含10个碳原子的饱和叔碳酸与乙炔的混合物在下述条件下通过催化剂的固定床：

温度: 252℃
WHSV: 0.714 克羧酸/克催化剂/小时
0.497 克乙炔/克催化剂/小时
压力: 1 巴
乙炔/羧酸摩尔比: 4.6
转化率(以酸为基准计): 94.7%(摩尔)
形成乙烯基酯的选择性: 99.1%(重量)

实施例 2

重复实施例 1 的试验,除温度此刻是 300℃ 外使用同样的条件。

转化率(以酸为基准计): 98.0%(摩尔)
形成乙烯基酯的选择性: 99.2%(重量)

实施例 3

使用同样的条件重复实施例 1 的试验,所不同的是温度此刻是 249℃,羧酸和乙炔的 WHSV 此刻分别为 0.815 和 0.565 克/克/小时。并且催化剂的锌含量是 20%(重量)。

转化率(以羧酸为基准计): 96.6%(摩尔).
形成乙烯基酯的选择性: 99.0%(重量).

实施例 4

使用同样的条件重复实施例 3 的试验,所不同的是温度此刻是 300℃。

转化率(以羧酸为基准计): 98.4%(摩尔).
形成乙烯基酯的选择性: 99.0%(重量).