

公 告 本

申請日期	84.12.09
案 號	84113145
類 別	C17D ²⁰ / ₂₆₇ , C11J ²¹ / ₀₆ , ²³ / ₄

A4
C4

305835
305335

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl⁶

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	常壓氣相反應產製 N-乙烷基-2-氮五環酮之方法
	英 文	Method for the production of N-vinyl-2-pyrrolidone by gas phase dehydration reaction at normal pressure
二、發明 創作人	姓 名	1.郭品璽 3.戴志強 5.林慶堂 2.朱小蓉 4.許希彥 6.林奕妘
	國 籍	中華民國
	住、居所	新竹市光復路二段 321 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	財團法人工業技術研究院
	國 籍	中華民國
	住、居所 (事務所)	新竹縣竹東鎮中興路四段 195 號
	代 表 人 姓 名	孫 震

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種常壓氣相脫水反應以製造 N-乙 烯基-2-氮五環酮(N-Vinyl Pyrrolidone, 簡稱 NVP)的方法, 係利用第IV族元素共同結合而成的混合氧化物為觸媒, 在溫度 300 ~ 450 °C 及空間流速 500 ~ 4500hr⁻¹ 間, 將 N-β- 羥乙基-2-氮五環酮(N-β-Hydroxyethyl-2-Pyrrolidone, 簡稱 NHEP)脫水轉化成 N-乙 烯基-2-氮五環酮。

N-乙 烯基-2-氮五環酮是一種用途廣泛且單價高的特 用化學品, 由於其特殊的物理性質如水溶性、高極性、無 毒、化學穩定性佳以及具陽離子活性等, 所以廣泛應用於 接著劑、塗料、紡織、食品及個人醫藥用品等, 其自聚合 或共聚合後的產品可增加薄膜強度、染料相容度、硬度以 及接著性。

傳統的 N-乙 烯基-2-氮五環酮製法均採用 Reppe 法, 由 吡咯酮(2-Pyrrolidone, 簡稱 2-P)和乙炔氣進行烯化反應製 得。但是, 以乙炔為原料的 Reppe 法仍有許多問題, 加上 乙炔容易爆炸, 運輸及處理均非常困難。為了安全考量, 已有幾種代替方法被提出。其中以 N-β-羥乙基-2-氮五環 酮為原料之 N-乙 烯基-2-氮五環酮之生產製程最被看好。例 如美國專利 2,775,599 指出先把 N-β-羥乙基-2-氮五環酮與 亞硫醯氯(thionyl chloride)反應製得 N-β-氯乙基-2-氮五環 酮, 然後脫氯化氫即得 N-乙 烯基-2-氮五環酮。此外蘇聯專 利 125,567 先由 N-β-羥乙基-2-氮五環酮與醋酸酐反應製 得酯, 然後再脫醋酸即得 N-乙 烯基-2-氮五環酮。不經由中 間體的 N-β-羥乙基-2-氮五環酮的直接脫水方法, 則揭示

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (2)

於美國專利 2,669,570，其以活性鋁或氧化鈣-鋁或氧化鐵-氫氧化鉀當觸媒，在溫度 300 ~ 340 °C 及壓力小於 100 毫米汞柱減壓下，以每小時 500 ~ 4000hr⁻¹ 之空間流速，將 N-β-羥乙基-2-氮五環酮與觸媒接觸脫水，最好的觸媒為活性鋁粉，可得產率 64 莫耳%的 N-乙烯基-2-氮五環酮。該法不需經由中間體，以一步直接觸媒脫水之操作頗有意義，但需用 100 毫米汞柱以下減壓操作，是工業化實際生產的一大障礙。

美國專利 3,821,245 使用 Zr、Th、Ce、Zn 及 Cr 當觸媒，不僅 N-乙烯基-2-氮五環酮的產率提高，且反應可在常壓下操作。在這些氧化物觸媒中，以氧化鋯的催化結果最好，在溫度 350 °C 及全空間流速 1800hr⁻¹ 下，反應 2.5 小時後，N-β-羥乙基-2-氮五環酮的轉化率達 95.7 莫耳%，唯缺點是 N-乙烯基-2-氮五環酮之選擇率不高，僅 73.8 莫耳%，且觸媒壽命不長，反應 50 小時後，轉化率即快速下降為 80 莫耳%，而無法商業化生產。

為有效的提高 N-乙烯基-2-氮五環酮產率及減少裂解產物的生成，並增加觸媒的操作壽命，本發明之目的以開發同時具有酸-鹼活性基之第 IV 族元素共同結合而成的混合氧化物或以第 I、II 族元素改質之第 IV 族元素所形成之氧化物為觸媒，使 N-β-羥乙基-2-氮五環酮在常壓下即可進行脫水反應而製得高產率之 N-乙烯基-2-氮五環酮。

以本發明技術進行 N-β-羥乙基-2-氮五環酮之脫水反應，常壓下操作，可大幅提升 N-乙烯基-2-氮五環酮的產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (3)

率，使達 84 莫耳%以上，且副產物亦為利用價值頗高的吡咯酮，兩者合計起來的產率高達 95 莫耳%以上。

本發明所用的觸媒主要係由第IV族的矽、錫、鈦、鋇及鉛等元素共同結合而成的混合氧化物。由於脫水反應與觸媒表面的酸-鹼性質極有關係，所以本發明技術的另一特徵是可以調整觸媒表面的酸鹼性質，包括原料鹽類與溶媒種類、焙燒溫度、及添加第I、II族元素等，其中原料鹽類可以選擇硝酸鹽或氯化鹽，溶媒可以選擇水溶液或有機溶媒，而添加鹼金屬或鹼土金屬元素則可以改善上述混合氧化物觸媒酸性過強的缺點。這些觸媒的製法很多，代表性的方法係依共沉澱法將第IV族元素的鹽類以水或有機溶媒溶解混合後，滴入 28% 的氨水或尿素，控制混合溶液的 PH 值維持在 8 ~ 11 間。形成氫氧化物沉澱後經過濾、水洗、烘乾程序，成型為適當形狀及大小，再於 300 ~ 1000 °C 高溫焙燒數小時，即可做為反應觸媒。當然，用上述方法以外方法，例如含浸法或捏合法等所製得的混合氧化物亦可做為本發明觸媒。

鹼金屬或鹼土金屬元素改質的脫水觸媒係以含浸法製備，將上述混合氧化物合成後浸泡於微量的鹼金屬或鹼土金屬元素的水溶液中數小時，過濾後烘乾，再於 300 ~ 1000 °C 高溫焙燒數小時，即可製備具有極為優異催化能力的脫水觸媒。

做為本發明所用觸媒組成以鋇為主成份，其他第IV族元素成份則佔 1 ~ 49wt%，其中以 1 ~ 30wt% 為宜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (4)

以本發明方法合成之觸媒，不但表面同時具有酸-鹼活性基存在，且酸或鹼的強度適中，特別適合 N-β-羥乙基-2-氮五環酮之脫水反應。由於表面沒有特別酸的活性基存在，可抑制裂解產物的生成，而增加觸媒的操作壽命。又由於表面為酸-鹼活性基共同存在的狀態，所以觸媒活性相當高。以本發明觸媒進行反應之結果，N-乙炔基-2-氮五環酮之選擇率超過 90 莫耳%，且觸媒具有極長的壽命。本發明案的另一優點是觸媒可再生，在觸媒活性降低後，只要經簡單的再生方式，例如通入空氣或含氧氣體或水蒸汽在 400 ~ 700 °C 處理 2 ~ 5 小時，即可完全回復其原始活性。

使用這種觸媒的脫水反應，宜在 250 ~ 500 °C 進行，尤其在 300 ~ 450 °C 反應最佳。250 °C 以下時雖然也會反應，但是轉化率低、反應速率緩慢，而 500 °C 以上時裂解產物會增加。反應壓力可用減壓或加壓，但本發明的最大特徵是在常壓下反應，因此不需減壓或加壓。至於進料的氣相空間速率(GHSV)，可視反應溫度而選定，通常以 500 ~ 4500hr⁻¹ 進行，最佳範圍為 900 ~ 3600hr⁻¹。而反應用原料 N-β-羥乙基-2-氮五環酮可直接氣化後進料，或用氮氣等惰性氣體稀釋後共同進料方式。

如前所述，使用本發明觸媒，則 N-β-羥乙基-2-氮五環酮脫水時，不僅主產物 N-乙炔基-2-氮五環酮的選擇率超過 90 莫耳%，副產物吡咯酮也是頗具經濟價值的物質，兩者合計的選擇率超過 95 莫耳%。而 N-乙炔基-2-氮五環酮及吡咯酮的分離非常容易，使用減壓蒸餾法即可分離。

五、發明說明 (5)

為便於瞭解本發明之優異性及實用性，下面舉例說明本發明觸媒之優異特性，同時亦與其它專利觸媒作一比較。反應係在一常壓固定床反應器內進行，反應器為一外徑 3/8 英吋的不銹鋼管，全長 60 公分，觸媒床的高度在 5 ~ 10 公分間。反應管外的預熱區以加熱帶控制溫度在 300 °C，而反應器則以電爐控制溫度維持在 300 ~ 400 °C 間。原料 N-β-羥乙基-2-氮五環酮由幫浦打入反應器上方與氮氣依 1:1 比例混合後通入反應，其氣相空間流速依溫度不同維持在 500 ~ 4500hr⁻¹ 間，產物係經冷凝後收集於取樣瓶，再以氣相層析儀分析，採內標準法定量產物組成。氣相層析儀為 HP5890，使用的分離管為 HP-FFAP 0.53mm × 30m 毛細玻璃管，檢測器為 FID。

實施例及比較例內之轉化率，N-乙烯基-2-氮五環酮產率及選擇率乃依下(1)，(2)及(3)式計算。

(1)轉化率(莫耳%)=

$$\frac{(N-\beta-\text{羥乙基}-2-\text{氮五環酮之莫耳數})_{\text{反應前}} - (N-\beta-\text{羥乙基}-2-\text{氮五環酮之莫耳數})_{\text{反應後}}}{(N-\beta-\text{羥乙基}-2-\text{氮五環酮之莫耳數})_{\text{反應前}}} \times 100\%$$

(2)N-乙烯基-2-氮五環酮產率(莫耳%)=

$$\frac{(N-\text{乙烯基}-2-\text{氮五環酮之莫耳數})_{\text{反應後}}}{(N-\beta-\text{羥乙基}-2-\text{氮五環酮之莫耳數})_{\text{反應前}}} \times 100\%$$

(3)N-乙烯基-2-氮五環酮選擇率(莫耳%)=

$$\frac{(N-\text{乙烯基}-2-\text{氮五環酮之莫耳數})_{\text{反應後}}}{(N-\beta-\text{羥乙基}-2-\text{氮五環酮之莫耳數})_{\text{反應前}} - (N-\beta-\text{羥乙基}-2-\text{氮五環酮之莫耳數})_{\text{反應後}}} \times 100\%$$

五、發明說明(6)

以下實施例，旨在闡明本發明之較佳實施結果，而非包含本發明之所有範圍，凡熟悉此項技藝者，依據本發明所揭示之技術內容所作顯而易見之修改者，應屬本發明請求之專利範圍內。

實施例一

214克的氯化氧鋇($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)及19克的四氯化鈦($TiCl_4$)溶於無水酒精後，混合均勻。滴入氨水，溶液轉為黏稠，控制PH值=10時停止氨水加入。過濾、水洗、烘乾後，於550℃下焙燒4小時。壓片、研磨至30~50mesh。

取上述觸媒3ml填入反應器中，預熱區維持溫度在300℃，反應溫度則控制在370℃。N-β-羥乙基-2-氮五環酮以10g/hr的速率與30cc/min的氮氣混合後通入反應器，其全空間流速為 $3600hr^{-1}$ ，反應2小時後，收集2.0~2.5小時的液體產物，以GC定量產物組成。其反應結果，N-β-羥乙基-2-氮五環酮之轉化率為91.0莫耳%，N-乙烯基-2-氮五環酮之選擇率為76.3莫耳%，而吡咯酮之選擇率為21.6莫耳%。

實施例二

296克的氯化氧鋇($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)及26克的四氯化錫($SnCl_4$)分別溶於無水酒精後，混合均勻。滴入氨水，溶液轉為黏稠，控制PH值=9時停止氨水加入。過濾、水洗、烘乾後，於500℃焙燒4小時。壓片、研磨至30~50mesh。

取上述觸媒3ml填入反應器中預熱區維持溫度在300℃，反應溫度則控制在360℃。N-β-羥乙基-2-氮五環酮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (7)

以 10g/hr 的速率與 30cc/min 的氮氣混合後通入反應器，其全空間流速為 3600hr^{-1} ，反應 2 小時後，收集 2.0 ~ 2.5 小時的液體產物，以 GC 定量產物組成。其反應結果：N- β -羥乙基-2-氮五環酮之轉化率為 99.2 莫耳%，N-乙烯基-2-氮五環酮之選擇率為 88.7 莫耳%，而吡咯酮之選擇率為 10.7 莫耳%。

實施例三

如實施例二之觸媒合成方法及反應操作方式，惟反應溫度改為 $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，結果 N- β -羥乙基-2-氮五環酮之轉化率為 84.0 莫耳%，N-乙烯基-2-氮五環酮之選擇率為 97.1 莫耳%，而吡咯酮之選擇率為 2.9 莫耳%。

比較例一

214 克的氯化氧鋯溶於無水酒精後，滴入氨水，溶液轉為黏稠後，控制 PH 值=10，再以與實施例三完全相同的方法合成觸媒及進行反應，結果 N- β -羥乙基-2-氮五環酮之轉化率為 42.1 莫耳%，N-乙烯基-2-氮五環酮之選擇率為 89.1 莫耳%，吡咯酮之選擇率為 4.2 莫耳%。

實施例四

如實施例二之觸媒合成方法及反應操作方式，惟觸媒合成時的焙燒溫度改為 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 且反應溫度改為 $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，反應結果 N- β -羥乙基-2-氮五環酮之轉化率為 83.4 莫耳%，N-乙烯基-2-氮五環酮之選擇率為 94.0 莫耳%，而吡咯酮之選擇率為 6.0 莫耳%。

比較例二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

與比較例一完全相同的方法合成觸媒，惟改變反應溫度為 370 °C，結果 N-β-羥乙基-2-氮五環酮之轉化率為 99.5 莫耳%，N-乙烯基-2-氮五環酮之選擇率為 65.9 莫耳%，而吡咯酮之選擇率為 32.9 莫耳%。

實施例五

如實施例二之觸媒合成方法及反應操作方式，惟 Sn-Zr 觸媒合成後取 50 克 Sn-Zr 觸媒，加入含有 0.001 克的氫氧化鉀水溶液 200ml 含浸改質，焙燒後，再進行 N-β-羥乙基-2-氮五環酮之脫水反應，結果列於表一。

實施例六

如實施例五之觸媒合成方法及反應操作方式，惟改以加入含有 0.5 克的氫氧化鈣水溶液 200ml 含浸改質觸媒，其觸媒之催化結果如表一所示。

表 一

實施例	添加劑	觸媒焙燒溫度(°C)	反應溫度(°C)	轉化率(%)	NVP 選擇率(%)
實施例五	氫氧化鉀	800	360	96.8	92.1
實施例六	氫氧化鈣	500	360	96.4	94.3

實施例七

如實施例一之觸媒合成方法及反應操作方式，惟觸媒合成時改用乙二醇當溶媒，且焙燒溫度為 600 °C，在溫度 350 °C 按實施例一之條件反應，結果 N-β-羥乙基-2-氮五環酮之轉化率為 93.9 莫耳%，N-乙烯基-2-氮五環酮之選擇率為 88.7 莫耳%。

實施例八

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

五、發明說明(9)

如實施例二之觸媒合成方法及反應操作方式，惟反應溫度改為 330 °C，且全空間流速為 900hr⁻¹，反應結果 N-β-羥乙基-2-氮五環酮之轉化率為 96.3 莫耳%，N-乙烯基-2-氮五環酮之選擇率為 87.2 莫耳%。

比較例三

以比較例一完全相同之觸媒及實施例八之反應條件進行，反應之結果 N-β-羥乙基-2-氮五環酮之轉化率為 52.4 莫耳%，N-乙烯基-2-氮五環酮之選擇率為 84.1 莫耳%。

實施例九

如實施例二之觸媒合成方法及反應操作方式，惟觸媒合成時改用水當溶媒，且焙燒溫度為 500 °C，在溫度 350 °C 按實施例二之條件反應，結果 N-β-羥乙基-2-氮五環酮之轉化率為 94.4 莫耳%，N-乙烯基-2-氮五環酮之選擇率為 90.9 莫耳%。

實施例十

如比較例二之觸媒合成方法及反應操作方式，惟 ZrO₂ 觸媒合成後取 50 克 ZrO₂，加入含有 0.001 克氫氧化鉀的水溶液 200ml 含浸改質，焙燒後，再進行 N-β-羥乙基-2-氮五環酮之脫水反應，結果列於表二。

實施例十一

如實施例十之觸媒合成方法及反應操作方式，惟改以加入含有 0.5 克的氫氧化鈣水溶液 200ml 含浸改質觸媒，其觸媒之催化結果如表二所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

表 二

實施例	添加劑	觸媒焙燒 溫度(°C)	反應溫度 (°C)	轉化率 (%)	NVP 選擇率 (%)
實施例十	氫氧化鉀	800	370	98.9	81.8
實施例十一	氫氧化鈣	500	370	97.8	85.8

實施例十二

依實施例二之觸媒及反應操作條件進行長時間觸媒壽命測試，所得結果列於表三中。由表三之結果可知本發明不但有極高之 N-乙烯基-2-氮五環酮產率，且觸媒壽命佳，在連續反應 100 小時後，其 N-β-羥乙基-2-氮五環酮之轉化率仍在 80 莫耳%以上。

表 三

反應時間 (小時)	10	20	30	40	50	70	100
NHEP 轉化率(莫耳%)	99.6	96.8	97.2	92.3	91.8	83.2	82.8
NVP 選擇率(莫耳%)	78.9	91.3	90.2	94.6	94.6	97.1	97.2
2-P 選擇率(莫耳%)	20.0	8.2	8.7	4.9	4.7	2.9	2.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：常壓氣相反應產製 N-乙烯基-2-氮五環)
 酮之方法

本發明係有關一種常壓氣相反應產製 N-乙烯基-2-氮五環酮之方法，其特徵為以 N-β-羥乙基-2-氮五環酮為原料，使用 IV 族元素共同結合而成的混合氧化物或以第 I、II 族元素改質之第 IV 族元素所形成之氧化物為觸媒，在溫度 300 ~ 450 °C 間及空間流速 500 ~ 4500 hr⁻¹ 間進行氣相反應的方法。

英文發明摘要 (發明之名稱：Method for the production of N-vinyl-)
 2-pyrrolidone by gas phase dehydration
 reaction at normal pressure

The present invention relates to a method for the production of N-vinyl-2-pyrrolidone by gas phase reaction at normal pressure. The method is characterized in that a gas phase reaction is conducted by using N-β-Hydroxyethyl-2-Pyrrolidones serving as raw materials, at a temperature of 300-450 °C, a space velocity of 500-4500 hr⁻¹ in the presence of a mixed oxide of group IV elements, or an oxide of group IV elements, which has been modified by group I or group II elements.

六、申請專利範圍

第84113145號專利申請案
申請專利範圍修正本

1. 一種常壓氣相反應產製N-乙烯基-2-氮五環酮之方法，包括：
 - (a) 在氣相中常壓下，溫度300-450°C令N-β-羥乙基-2-氮五環酮在使用第IV族元素共同結合而成的混合氧化物或以第I、II族元素改質之第IV族元素所形成之氧化物為觸媒，在500~4500hr⁻¹之空間速度進行脫水反應形成N-乙烯基-2-氮五環酮及副產物吡咯酮；以及
 - (b) 分離N-乙烯基-2-氮五環酮。
2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中觸媒組成係選自鋇-錫、鋇-鈦、鋇-矽、鋇-鉛等兩種或兩種以上之混合氧化物。
3. 如申請專利範圍第2項所述之方法，其中混合氧化物中鋇的含量在10~99wt%間。
4. 如申請專利範圍第3項所述之方法，其中混合氧化物中鋇的含量為50-99wt%。
5. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中可在觸媒組成中添加0-1.0wt%的鹼金屬或鹼土金屬元素。
6. 如申請專利範圍第5項所述之方法，其中鹼金屬或鹼土金屬元素為鈉、鉀、銫、鎂、鈣、鋇。
7. 一種製備用作產製N-乙烯基-2-氮五環酮之觸媒之方法，此方法包括：
 - (a) 將第IV族元素之鹽類溶解混合；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

六、申請專利範圍

- (b) 將混合溶液之pH值控制在8-11以形成氫氧化物沈澱；
- (c) 於300-1000°C之高溫培燒2-12小時。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該第IV族元素之鹽類為氯化鹽者。
9. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該第IV族元素之鹽類為硝酸鹽者。
10. 如申請專利範圍第7項之方法，其中步驟(b)中pH值之控制乃加入氨水或尿素者。
11. 如申請專利範圍第7項之方法，其中步驟(a)中第IV族元素之鹽類乃加入擇自水、醇類或醚類之溶劑溶解者。
12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中醇類乃為乙醇或乙二醇。
13. 如申請專利範圍第7項之方法，更包括以下步驟：
- (d) 將經高溫培燒後之混合氧化物含浸於鹼金屬或鹼土金屬之水溶液中；及
- (e) 於300~1000°C培燒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線