



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105793231 B

(45)授权公告日 2017.09.15

(21)申请号 201480065286.X

(22)申请日 2014.11.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105793231 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(30)优先权数据
102013224496.7 2013.11.29 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.05.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/075014 2014.11.19

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/078747 DE 2015.06.04

(73)专利权人 瓦克化学股份公司

地址 德国慕尼黑

(72)发明人 P·吉格莱尔 J·施托雷尔

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 李振东 过晓东

(51)Int.Cl.
C07C 67/10(2006.01)
C07C 69/24(2006.01)

(56)对比文件
EP 0351603 A2,1990.01.24,
CN 102958899 A,2013.03.06,
WO 2013/117294 A1,2013.08.15,

审查员 高虎

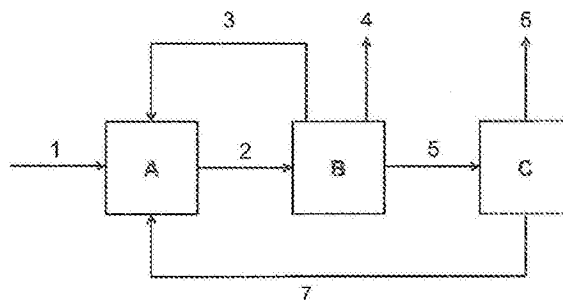
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

钨催化的羧酸的乙烯基转移的方法

(57)摘要

本发明提供在存在一种或多种钨催化剂的情况下反应物羧酸与反应物乙烯基酯进行选择性的乙烯基转移生成产物乙烯基酯和反应物乙烯基酯的对应的酸的方法,其中a)将反应物乙烯基酯、反应物羧酸和钨催化剂送入反应器,其特征在于,b)反应物乙烯基酯与反应物羧酸的摩尔比例为1:3至3:1,及c)实施乙烯基转移反应,d)在乙烯基转移反应完成后,通过蒸馏由反应混合物分离出反应物乙烯基酯和对应的酸,e)通过蒸馏由蒸馏的底部产物分离出产物乙烯基酯,及f)将剩余的反应混合物送回反应器。



1. 在存在一种或多种钨催化剂的情况下反应物羧酸与反应物乙烯基酯进行选择性的乙烯基转移生成产物乙烯基酯和反应物乙烯基酯的对应的酸的方法, 其中

a) 将反应物乙烯基酯、反应物羧酸和钨催化剂送入反应器, 其特征在于

b) 反应物乙烯基酯与反应物羧酸的摩尔比例为1:3至3:1, 及

c) 实施乙烯基转移反应,

d) 在乙烯基转移反应完成后, 通过蒸馏由反应混合物分离出反应物乙烯基酯和对应的酸,

e) 通过蒸馏由蒸馏的底部产物分离出产物乙烯基酯, 及

f) 将剩余的反应混合物送回反应器。

2. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 在步骤e) 中分离出产物乙烯基酯之后将水添加至剩余的反应底部残留物, 对反应底部残留物进行处理, 使得羧酸酐馏份水解, 并将在此之后剩余的反应混合物送回反应器。

3. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 在步骤d) 中由反应混合物分离出反应物乙烯基酯和对应的酸之后将水添加至蒸馏的底部产物, 对反应底部残留物进行处理, 使得羧酸酐馏份水解, 然后通过蒸馏分离出产物乙烯基酯, 并将在此之后剩余的反应混合物送回反应器。

4. 根据权利要求1至3之一的方法, 其特征在于, 使用通式 $R-C(O)O-CH=CH_2$ 的羧酸乙烯基酯作为反应物乙烯基酯, 其中R是具有1至12个碳原子的脂族基团, 或者是具有最多12个碳原子的脂环族基团, 或者是具有最多12个碳原子的芳族基团。

5. 根据权利要求1至3之一的方法, 其特征在于, 使用乙酸乙烯酯作为反应物乙烯基酯。

6. 根据权利要求1至3之一的方法, 其特征在于, 使用通式 $R'-COOH$ 的羧酸作为反应物羧酸, 其中 R' 是具有1至22个碳原子的脂族基团, 或者是具有最多22个碳原子的脂环族基团, 或者是具有最多22个碳原子的芳族基团。

7. 根据权利要求1至3之一的方法, 其特征在于, 所用的反应物羧酸是选自以下组中的羧酸: 具有9至12个碳原子的新羧酸以及月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸和硬脂酸。

8. 根据权利要求1至3之一的方法, 其特征在于, 所用的反应物羧酸是选自以下组中的羧酸: 具有9至12个碳原子的Versatic酸。

9. 根据权利要求1至3之一的方法, 其特征在于, 添加各种反应物羧酸的酸酐作为反应物。

10. 根据权利要求1至3之一的方法, 其特征在于, 部分或完全地分离出存在于反应混合物中的聚合物成分。

11. 根据权利要求1至3之一的方法, 其特征在于, 所述方法的子步骤均连续地实施。

12. 根据权利要求1至3之一的方法, 其特征在于, 在空间-时间产率为 $\geq 280g/l \cdot h$ 的情况下, 所述乙烯基转移反应的选择性为 $\geq 95\%$ 。

钌催化的羧酸的乙烯基转移的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在存在一种或多种钌催化剂的情况下反应物羧酸与反应物乙烯基酯进行选择性乙烯基转移生成产物乙烯基酯和反应物乙烯基酯的对应的酸的方法。

背景技术

[0002] 羧酸的乙烯基转移用于制备乙烯基酯。这理解为反应物乙烯基酯(1V)的乙烯基单元转移至反应物羧酸(2S)以产生产物乙烯基酯(2V)和反应物乙烯基酯的对应的酸(1S)。

[0003]



[0004] EP 376 075 B1公开了在存在钌催化剂的情况下乙烯基酯与羧酸的乙烯基转移，其中将溴化铜及尤其是锂化合物用作助催化剂。

[0005] 在用于使乙烯基酯与羧酸进行乙烯基转移的现有技术中，除了钌催化剂和汞催化剂，还将钌化合物用作催化剂。钌化合物的特征在于其溶解度高、挥发性低及热稳定性高。此外，其具有高的温度诱导活性。然而，在乙烯基酯与羧酸的乙烯基转移中使用钌化合物作为催化剂的问题是形成羧酸酐作为乙烯基转移的副反应。该副反应降低了该反应的选择性。此外，反应物羧酸的酸酐是沸点比较高的副产物，只能以相当大的花费由包含催化剂的反应物料去除，因此在其再利用时发生累积。

[0006] EP 351 603 A2(US 4,981,973)描述了使用各种不同的Ru化合物作为催化剂使羧酸进行乙烯基转移的方法。为了使平衡移动，建议连续地由反应混合物去除反应产物之一。在存在水的情况下，建议提高催化剂的浓度。例如，在实施例60中在水含量为2%时，使用比无水的情况高十倍的催化剂浓度。在乙烯基转移完成后，通过蒸馏分离产物混合物。并没有述及Ru催化剂的再循环。

[0007] EP 497 340 A2(US 5,210,207)描述了用于制备产物乙烯基酯的乙烯基转移方法，其沸点高于反应物乙烯基酯。通过反应蒸馏至少一种产物组分，使反应平衡向产物侧移动。同时蒸馏出的反应物乙烯基酯被送回该反应。描述了在使用Ru催化剂时形成酸酐作为副产物。通过高的反应温度、高的转化率、长的停留时间及高的反应物浓度，有利于其形成。为了实现最大的选择性及使酸酐的形成最小化，作者建议以尽可能低的转化率及短的停留时间实施反应。在实施例3中描述了在这些条件下包含Ru的催化剂的再利用。在此，以仅50%的转化率进行新癸酸的乙烯基转移。然而，反应蒸馏要求大量过量的反应物乙烯基酯，这是由于短的停留时间所需的，从而为反应物羧酸提供足够的反应伙伴。因此通过该方法无法实现高的空间-时间产率。

[0008] WO 92/09554 A1描述了一种方法，在第一步骤中在乙烯基转移之后由反应物料分离出反应物羧酸和催化剂，随后通过共沸蒸馏分离出产物乙烯基酯。该方法的目标尤其是在于分离沸点差别小的酸/乙烯基酯混合物。乙烯基转移过程本身连续地进行。只有反应物

乙烯基酯以及催化剂与反应物羧酸的混合物被连续地送回反应器。并没有述及酸酐的形成及其再循环。

[0009] 由于已述的在使用Ru催化剂时的问题,由于形成酸酐导致的低选择性,在现有技术的较新的出版物中在具体公开的实施方案中,主要通过使用钌催化剂实施所述方法。WO 2011/139360 A1描述了通过反应蒸馏连续制备羧酸乙烯基酯的方法。在此情况下,连续地蒸馏出作为反应物乙烯基酯的乙酸乙烯酯及由此产生的乙酸,其中乙酸乙烯酯被送回该过程。在实施例仅给出了Pd催化的系统,其特征在于高选择性并且不形成酸酐。WO 2011/139361 A1描述了一种非常相似的方法,唯一的区别是,乙烯基转移不是连续地实施,而是半连续地实施。

[0010] WO 2013/117294 A1描述了连续制备羧酸乙烯基酯的方法。与刚刚讨论的反应蒸馏法不同,过渡金属催化的乙烯基转移以稳态运行,在后序步骤中分离反应混合物。WO 2013/117295描述了该方法的另一个实施方案,其中随后对产生的反应物乙烯基酯的共轭酸进行衍生化。在这两篇文献中涉及Ru催化的乙烯基转移的低的产率和选择性以及转化率受限制的运行模式,以抑制酸酐的形成。与Pd催化的系统不同,在这两篇文献的Ru催化的实施例中描述了虽然转化率低,选择性低及随后空间-时间产率低。

[0011] 与Pd催化剂相比,在乙烯基转移反应中使用Ru催化剂在溶解度、挥发性、热稳定性及热诱导活性方面具有明显的优点。与Pd催化不同,在现有技术中将明显出现的形成酸酐的现象描述为这些系统的主要缺点,显著降低了该方法的选择性,因此降低了再利用催化剂的可能性。因为在蒸馏底部残留物中产生高的温度、长的停留时间及高的浓度,所以尤其是蒸馏处理产物乙烯基酯也有利于酸酐的形成。因此即使在等摩尔组成或者起始组分之一少量过量及因此低的理论上可实现的转化率的情况下,仍然无法完全避免酸酐的形成。然而,这些组成是使人感兴趣的,这是因为由此可以使物料流最小化及由此可以实现高的空间-时间产率。所述的反应蒸馏法要求明显过量的反应物乙烯基酯,这是因为其仅在非常短的停留时间后蒸发,不再可用于该反应。因此通过这些方法无法实现高的空间-时间产率。

发明内容

[0012] 因此,本发明的目的在于开发乙烯基转移的方法,其特征在于高的选择性及同时高的空间-时间产率。

[0013] 本发明提供在存在一种或多种钌催化剂的情况下反应物羧酸与反应物乙烯基酯进行选择性的乙烯基转移生成产物乙烯基酯和反应物乙烯基酯的对应的酸的方法,其中

[0014] a) 将反应物乙烯基酯、反应物羧酸和钌催化剂送入反应器,其特征在在于

[0015] b) 反应物乙烯基酯与反应物羧酸的摩尔比例为1:3至3:1,及

[0016] c) 实施乙烯基转移反应,

[0017] d) 在乙烯基转移反应完成后,通过蒸馏由反应混合物分离出反应物乙烯基酯和对应的酸,

[0018] e) 通过蒸馏由蒸馏的底部产物分离出产物乙烯基酯,及

[0019] f) 将剩余的反应混合物送回反应器。

[0020] 根据本发明的方法的基本流程如图1所示。将反应物(1)单独地或作为混合物送入反应器(A)。在反应器(A)中实施乙烯基转移反应。产生的反应混合物(2)在蒸馏装置(B)中

去除反应物乙烯基酯 (3) 及其对应的酸 (4)。任选将反应物乙烯基酯 (3) 送回反应器 (A)。随后在蒸馏装置 (C) 中由剩余的产物混合物 (5) 部分或完全地分离出产物乙烯基酯 (6)。将剩余的包含催化剂的反应底部残留物 (7) 送回反应器 (A), 并由此重新使用催化剂。

[0021] 可以使用搅拌罐、搅拌罐级联或管式反应器作为反应器 (A)。反应器 (A) 优选为管式反应器。

[0022] 可以使用任意的通式 $R-C(O)-O-CH=CH_2$ 的羧酸乙烯基酯作为反应物乙烯基酯, 其中 R 可以是具有 1 至 12 个碳原子的脂族基团, 或者可以是具有最多 12 个碳原子的脂环族基团, 或者可以是具有最多 12 个碳原子的芳族基团。优选使用低分子量的反应物乙烯基酯, 其中 R 是具有 1 至 6 个碳原子的烷基。特别优选使用乙酸乙烯酯。

[0023] 此外, 将至少一种通式 $R'-COOH$ 的反应物羧酸送入反应器, 其中 R' 可以是具有 1 至 22 个碳原子的脂族基团, 或者可以是具有最多 22 个碳原子的脂环族基团, 或者可以是具有最多 22 个碳原子的芳族基团。优选使用所述的具有 6 至 18 个碳原子的化合物种类的反应物羧酸。其例子是己酸、环己烷羧酸、正庚酸、2-甲基己酸、2-乙基己酸、正辛酸、正壬酸、异壬酸、新壬酸、正癸酸、新癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、苯甲酸及萘甲酸。特别优选为 Versatic 酸^R (购自 Momentive 的具有 9 至 12 个碳原子的 α 分支的羧酸) 或具有 9 至 12 个碳原子的新羧酸以及诸如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸和硬脂酸的脂肪酸。

[0024] 适合作为催化剂的钌化合物是本领域技术人员已知的, 例如公开自第 4,981,973 号美国专利, 在此引入其所公开的内容作为参考。合适的钌化合物例如是羰基钌化合物及羧酸钌化合物。产生高活性催化剂的其他钌化合物是乙酰丙酮钌 (III)、钌 (IV) 氧化物、在诸如碳或氧化铝的载体上的钌、卤化钌, 如 Ru (III) 氯化物和 Ru (III) 碘化物。

[0025] Ru 催化剂通常以 0.1 至 10 000 ppm 的浓度使用 (钌含量基于反应物乙烯基酯和反应物羧酸的反应物料), 优选使用 1 至 1000 ppm (钌含量基于反应物乙烯基酯和反应物羧酸的反应物料)。

[0026] 任选可以将聚合抑制剂添加至反应物。基于反应物乙烯基酯和反应物羧酸的反应物料, 优选使用 100 至 10 000 ppm 的聚合抑制剂。聚合抑制剂的例子是氢醌、甲氧基氢醌、叔丁基儿茶酚、吩噻嗪或氮氧自由基 (nitroxide radicals), 如 TEMPO 或 4-OH-TEMPO (TEMPO = 2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基)。优选使用吩噻嗪或氢醌。

[0027] 任选还可以添加各种反应物羧酸的酸酐作为反应物。任选添加的通式 $R^1-C(O)-O-C(O)-R^2$ 的反应物羧酸的酸酐可以作为混合 ($R^1 \neq R^2$) 或对称 ($R^1 = R^2$) 酸酐存在, 其中 R^1 和 R^2 各自是具有 1 至 22 个碳原子的脂族基团, 或者是具有最多 22 个碳原子的脂环族基团, 或者是具有最多 22 个碳原子的芳族基团。其例子是以下酸的混合或对称酸酐: 乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、正戊酸、2-甲基丁酸、3-甲基丁酸、新戊酸、己酸、环己烷羧酸、正庚酸、2-甲基己酸、2-乙基己酸、正辛酸、正壬酸、异壬酸、新壬酸、正癸酸、新癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、苯甲酸及萘甲酸。优选使用反应物羧酸的对称酸酐。

[0028] 为了进行乙烯基转移, 可以作为反应物将反应物乙烯基酯、反应物羧酸和 Ru 催化剂以及任选存在的抑制剂和任选存在的反应物羧酸的酸酐单独地或以混合物的形式送入反应器。

[0029] 发现反应物乙烯基酯与反应物羧酸的摩尔比例决定最大可实现的空间-时间产率, 这是因为由此确定平衡反应的理论上可实现的转化率并且确定每单位体积的质量流

量。因此只有通过等摩尔比例的反应物乙烯基酯和反应物羧酸或者两种起始组分之一少量过量,才能实现高的空间-时间产率。反应物乙烯基酯与反应物羧酸的摩尔比例可以是1:3至3:1。反应物乙烯基酯与反应物羧酸的比例优选为1:1至2:1,特别优选为约1:1的比例。

[0030] 乙烯基转移通常在100℃至170℃的温度下,优选在120℃至150℃的温度下进行。实施乙烯基转移所处的压力取决于温度,通常为 ≥ 2 巴(绝对),优选为5至15巴(绝对),更优选为5至10巴(绝对)。该反应优选在保护气体气氛例如氮气中以本身已知的方式进行。

[0031] 在根据本发明的方法中在反应器中的停留时间通常为0.25至5小时,优选为1小时至4小时。

[0032] 与反应蒸馏不同,在根据本发明的方法中,仅在乙烯基转移完成后才优选通过在合适的蒸馏塔中进行蒸馏而分离所获得的产物混合物。蒸馏的压力和温度以及蒸馏塔的设计取决于存在于产物混合物中的组分,例如可由本领域技术人员通过常规实验加以确定。在根据本发明的方法中,不实施共沸蒸馏。

[0033] 在分离产物混合物时,在第一步骤中由产物混合物各自分离出反应物乙烯基酯及其对应的酸的未反应的剩余物。任选可以将由此获得的反应物乙烯基酯送回反应器以进行再一次的乙烯基转移。由此获得的反应物乙烯基酯的对应的酸可以在其他化学过程中用作反应物;在乙酸的情况下例如用于生产乙酸乙烯酯。

[0034] 为了进一步处理在此之后剩余的产物混合物,可以选取各种不同的途径:

[0035] 在第一实施方案中,由剩余的产物混合物通过蒸馏至少部分或完全地分离出产物乙烯基酯。产生的反应底部残留物可以包含反应物羧酸、反应物羧酸的酸酐、钌催化剂及任选存在的其他组分如产物乙烯基酯或聚合物成分,在添加新鲜的反应物及任选存在的新鲜的催化剂的情况下被送回反应器以进行再一次的乙烯基转移。

[0036] 在一个替代性的实施方案中,同样由在分离出反应物乙烯基酯及其对应的酸之后剩余的产物混合物通过蒸馏至少部分或完全地分离出产物乙烯基酯。在分离出产物乙烯基酯之后,将水添加至产生的反应底部残留物。基于存在于反应底部残留物中的反应物羧酸的酸酐的量,添加的水的量优选为1至5摩尔当量。特别优选每一当量的反应物羧酸的酸酐添加约一个当量的水。随后,对反应底部残留物进行处理,使得反应物羧酸的酸酐完全水解,优选达到至少80摩尔%。为此设定温度为40℃至160℃,优选为100℃至140℃。实施水解历时1至30分钟、优选1至10分钟的时间。在反应物羧酸的酸酐水解之后获得的反应底部残留物可以包含反应物羧酸、Ru催化剂及任选存在的其他组分如产物乙烯基酯或聚合物成分,在添加新鲜的反应物及任选存在的新鲜的催化剂的情况下被送回反应器以进行再一次的乙烯基转移。

[0037] 在另一个实施方案中,在第一步骤中将水添加至在分离出反应物乙烯基酯及其对应的酸之后剩余的产物混合物。基于存在于反应底部残留物中的反应物羧酸的酸酐的量,添加的水的量优选为1至5摩尔当量。特别优选每一当量的反应物羧酸的酸酐添加约一个当量的水。随后,对反应底部残留物进行处理,使得反应物羧酸的酸酐完全水解,优选达到至少80摩尔%。为此设定温度为40℃至160℃,优选为100℃至140℃。实施水解历时1至30分钟、优选1至10分钟的时间。随后通过蒸馏至少部分或完全地分离出产物乙烯基酯。在对产物乙烯基酯进行蒸馏后获得的反应底部残留物可以包含反应物羧酸、Ru催化剂及任选存在的其他组分如产物乙烯基酯或聚合物成分,在添加新鲜的反应物及任选存在的新鲜的催化

剂的情况下被送回反应器以进行再一次的乙烯基转移。

[0038] 新鲜的反应物及任选存在的新鲜的催化剂可以各自作为与被送回的反应底部残留物的混合物或者各自与被送回的反应底部残留物分离地添加至反应器以进行再一次的乙烯基转移。

[0039] 任选可以部分或完全地分离出存在于产物混合物中的聚合物成分。例如可以通过过滤、萃取、沉积或沉淀分离出聚合物成分,优选通过沉淀、沉积或过滤进行分离。可以在添加水之前或者仅在添加水之后才进行分离。在保留Ru催化剂的情况下进行分离,使得与被送回反应器(A)的反应底部残留物(7)中相比,分离出的聚合物成分具有更少的质量的重金属。

[0040] 所述方法的子步骤,乙烯基转移以及处理步骤,可以分批、半连续及连续的方式实施。所述方法优选以连续的方式实施。

[0041] 通过根据本发明的方法,即使在优选为 $\geq 280\text{g}/1\cdot\text{h}$ 、更优选为 $\geq 300\text{g}/1\cdot\text{h}$ 、特别优选为 $\geq 330\text{g}/1\cdot\text{h}$ 的高的空间-时间产率的情况下,也可以实现高的选择性。空间-时间产率是根据 $\text{STY}(\text{g}/1\cdot\text{h}) = m_p / (V_R \cdot t_R)$ 计算的,其中 m_p 是产物乙烯基酯的质量, V_R 是总的反应物体积, t_R 是反应时间。乙烯基转移反应的选择性优选为 $\geq 95\%$,更优选为 $\geq 97\%$,特别优选为 $\geq 99\%$ 。根据 $S=Y/R$,选择性是指每发生反应的起始组分,产物乙烯基酯的产率Y。产率是根据 $Y(\%) = 100 \times (p_E - p_0) / n_0$ 计算的,其中 p_E 是在反应后获得的产物乙烯基酯的物质的量, p_0 是在反应开始时产物乙烯基酯的物质的量(存在于重新使用的包含催化剂的反应底部残留物中), n_0 是以较低的摩尔比例使用的起始组分的物质的量。

[0042] 出人意料地没有观察到,通过重复地再循环催化剂和包含反应物羧酸的酸酐的反应底部残留物而发生羧酸酐的累积。出人意料地发现,羧酸酐可以在Ru催化的乙烯基转移反应中转化成产物乙烯基酯。

[0043] 此外,可以通过添加水使羧酸酐水解。出人意料地发现,即使向包含Ru的反应底部残留物添加比较大量的水,在重新用于乙烯基转移时也不会损害催化剂的活性。

[0044] 因此,根据本发明的方法实现了经济的乙烯基转移方法,其中可以通过再循环反应底部残留物重复地使用Ru催化剂。

实施例:

[0045] 以下实施例用于更详细地阐述本发明。

[0046] 产率是根据 $Y(\%) = 100 \times (p_E - p_0) / n_0$ 计算的,其中 p_E 是在反应后获得的产物乙烯基酯的物质的量, p_0 是在反应开始时产物乙烯基酯的物质的量(存在于重新使用的包含催化剂的反应底部残留物中), n_0 是以较低的摩尔比例使用的起始组分的物质的量。

[0047] 空间-时间产率是根据 $\text{STY}(\text{g}/1\cdot\text{h}) = m_p / (V_R \cdot t_R)$ 计算的,其中 m_p 是产物乙烯基酯的质量, V_R 是总的反应物体积, t_R 是反应时间。

[0048] 根据 $S=Y/R$,所述选择性S是指每发生反应的起始组分,产物乙烯基酯的产率Y。转化率C定义为 $C(\%) = 100 \times (n_0 - n_E) / n_0$,其中 n_0 是在反应开始时起始组分的物质的量, n_E 是在反应结束时的物质的量。

[0049] 比较例1:

[0050] 以比较低的空间-时间产率(月桂酸/乙酸乙烯酯摩尔比例=1:6)和高的选择性实施乙烯基转移,其中再循环包含酸酐的反应底部残留物。

[0051] 在100ml Berghof高压釜中,将20.5克的月桂酸、52.9克的乙酸乙烯酯和0.016克的十二羰基三钨在5巴(绝对)下加热至140℃历时1小时。冷却后,在旋转式蒸发器去除乙酸和乙酸乙烯酯,在减压下蒸馏出月桂酸乙烯酯。在添加新鲜的月桂酸和新鲜的乙酸乙烯酯之后,在相同条件下重新使用月桂酸酐、月桂酸和Ru催化剂的剩余物。

[0052] 在每次循环之后,借助定量NMR谱测定用于计算空间-时间产率和选择性所需的在反应混合物中的量和摩尔比例。

[0053]

循环		摩尔比例			空间-时间产率	选择性
		月桂酸	月桂酸 乙烯酯	月桂酸酐	月桂酸乙烯酯 [g/(l·h)]	月桂酸乙烯酯 [%]
1	开始	0.990	0.010	0.000		
	结束	0.139	0.854	0.008	247	99.1
2	开始	0.961	0.022	0.018		
	结束	0.136	0.853	0.012	250	100.7
3	开始	0.965	0.010	0.025		
	结束	0.160	0.830	0.010	246	101.9
4	开始	0.968	0.010	0.022		
	结束	0.126	0.859	0.015	254	100.8
5	开始	0.957	0.014	0.029		
	结束	0.146	0.840	0.014	250	101.9

[0054] 该实施例表明,在重新使用包含催化剂的反应底部残留物时,月桂酸酐在首次增加之后并没有发生进一步的累积。此外明显的是,在一次循环的反应结束与下一次循环开始之间,通过蒸馏处理使酸酐比例增大。该酸酐的一部分也在后序的循环中转化成月桂酸乙烯酯,由此获得计算上大于100%的选择性。此外明显的是,在所用的月桂酸/乙酸乙烯酯摩尔比例为1:6的情况下,仅获得<260g/1·h的空间-时间产率。

[0055] 实施例2:

[0056] 以高的空间-时间产率(月桂酸/乙酸乙烯酯摩尔比例=1:1)和高的选择性实施乙烯基转移,其中再循环包含酸酐的反应底部残留物。

[0057] 在100ml Berghof高压釜中,将50克的月桂酸、21.5克的乙酸乙烯酯和0.16克的十二羰基三钨在2巴(绝对)下加热至140℃历时1小时。冷却后,在旋转式蒸发器去除乙酸和乙酸乙烯酯,在减压下蒸馏出月桂酸乙烯酯。在添加新鲜的月桂酸和新鲜的乙酸乙烯酯之后,在相同条件下重新使用月桂酸酐、月桂酸和Ru催化剂的剩余物。

[0058]

循环		摩尔比例			空间-时间产率	选择性
		月桂酸	月桂酸 乙烯酯	月桂酸酐	月桂酸乙烯酯 [g/(l·h)]	月桂酸乙烯酯 [%]
1	开始	0.995	0.005	0.000		
	结束	0.488	0.493	0.019	348	96.3
2	开始	0.994	0.005	0.001		
	结束	0.580	0.400	0.020	282	95.3
3	开始	0.963	0.005	0.033		
	结束	0.558	0.419	0.022	305	102.6
4	开始	0.959	0.006	0.035		
	结束	0.501	0.472	0.027	344	101.8
5	开始	0.926	0.035	0.040		
	结束	0.496	0.475	0.030	337	102.3

[0059] 该实施例表明,在采用1:1的月桂酸/乙酸乙烯酯比例时,获得明显更高的空间-时间产率(>280g/1·h)。同时,除了所用的月桂酸,一定比例的酸酐也转化成月桂酸乙烯酯。酸酐没有发生累积。

[0060] 实施例3:

[0061] 月桂酸酐的乙烯基转移

[0062] 将25克的月桂酸酐和454ppm Ru以包含催化剂的反应底部残留物的形式初始装入100ml Berghof高压釜中,并在6巴(绝对)下加热至140℃。在此温度下添加45克的乙酸乙烯酯。随后,通过NMR谱随时间进程监测反应混合物的组成。

[0063]

时间	转化率 [%]	产率 [%] 月桂酸乙烯酯	选择性 [%]
10 分钟	18.5	11.4	62
20 分钟	27.4	21.1	77
30 分钟	34.4	28.7	83
45 分钟	40.1	35.1	88
60 分钟	45.7	41.9	92
90 分钟	54.0	50.5	94
120 分钟	60.2	57.2	95

[0064] 该实施例表明,月桂酸酐在给定的条件下也转化成月桂酸乙烯酯。在稳态下,转化率在此也高于60%。

[0065] 实施例4:

[0066] 以高的空间-时间产率(月桂酸/乙酸乙烯酯摩尔比例=1:3)和高的选择性实施乙烯基转移,其中再循环包含酸酐的反应底部残留物。

[0067] 在100ml Berghof高压釜中,将23.2克的月桂酸、29.9克的乙酸乙烯酯和0.074克的十二羰基三钌在4巴(绝对)下加热至140℃历时1小时。冷却后,在旋转式蒸发器去除乙酸和乙酸乙烯酯,在减压下蒸馏出月桂酸乙烯酯。在添加新鲜的月桂酸和新鲜的乙酸乙烯酯之后,在相同条件下重新使用月桂酸酐、月桂酸和Ru催化剂的剩余物。

[0068]

循环		摩尔比例			空间-时间产率	选择性
		月桂酸	月桂酸 乙烯酯	月桂酸酐	月桂酸乙烯酯 [g/(l·h)]	月桂酸乙烯酯 [%]
1	开始	0.996	0.004	0.000		
	结束	0.253	0.741	0.006	331	99.2
2	开始	0.932	0.053	0.015		
	结束	0.223	0.759	0.018	340	99.5
3	开始	0.899	0.023	0.078		
	结束	0.233	0.735	0.032	355	106.9
4	开始	0.910	0.008	0.083		
	结束	0.240	0.733	0.027	358	108.3
5	开始	0.913	0.028	0.058		
	结束	0.249	0.729	0.022	344	105.4

[0069] 实施例5:

[0070] 以高的空间-时间产率(月桂酸/乙酸乙烯酯摩尔比例=1:3)和高的选择性实施乙烯基转移,其中在添加水之后再循环反应底部残留物(在添加水之前分离月桂酸乙烯酯)。

[0071] 在100ml Berghof高压釜中,将32.5克的月桂酸、41.9克的乙酸乙烯酯和0.010克的十二羰基三钌在4巴(绝对)下加热至140℃历时1小时。冷却后,在旋转式蒸发器去除乙酸和乙酸乙烯酯,随后在减压下蒸馏出月桂酸乙烯酯。在添加5重量%水(基于反应底部残留物的质量)之后及在140℃下搅拌5分钟之后,将月桂酸和Ru催化剂的剩余物在添加新鲜的月桂酸和新鲜的乙酸乙烯酯之后在相同条件下重新用于乙烯基转移。

[0072]

循环		摩尔比例			空间-时间产率	选择性
		月桂酸	月桂酸 乙烯酯	月桂酸酐	月桂酸乙烯酯 [g/(l·h)]	月桂酸乙烯酯 [%]
1	开始	0.997	0.003	0.000		
	结束	0.226	0.766	0.008	343	99.0
2	开始	0.988	0.012	0.000		
	结束	0.221	0.757	0.021	338	97.2
3	开始	0.920	0.043	0.037		
	结束	0.217	0.765	0.018	352	102.8
4	开始	0.933	0.015	0.052		
	结束	0.210	0.762	0.028	359	103.4
5	开始	0.923	0.013	0.063		
	结束	0.212	0.761	0.026	363	105.2

[0073] 实施例6:

[0074] 以高的空间-时间产率(月桂酸/乙酸乙烯酯摩尔比例=1:3)和高的选择性实施乙烯基转移,其中在添加水之后再循环反应底部残留物(在添加水之后分离月桂酸乙烯酯)。

[0075] 在100ml Berghof高压釜中,将26.9克的月桂酸、34.7克的乙酸乙烯酯和0.086克的十二羰基三钌在4巴(绝对)下加热至140℃历时1小时。冷却后,在旋转式蒸发器去除乙酸和乙酸乙烯酯。在添加10重量%水(基于产物混合物)之后,在减压下蒸馏出月桂酸乙烯酯。将月桂酸和Ru催化剂的剩余物在添加新鲜的月桂酸和新鲜的乙酸乙烯酯之后在相同条件下重新用于乙烯基转移。

[0076]

循环		摩尔比例			空间-时间产率	选择性
		月桂酸	月桂酸 乙烯酯	月桂酸酐	月桂酸乙烯酯 [g/(l·h)]	月桂酸乙烯酯 [%]
1	开始	0.996	0.004	0.000		
	结束	0.253	0.741	0.006	331	99.2
2	开始	0.932	0.022	0.045		
	结束	0.263	0.720	0.018	336	104.1
3	开始	0.936	0.020	0.044		
	结束	0.276	0.708	0.016	330	104.2
4	开始	0.950	0.013	0.037		
	结束	0.271	0.716	0.013	332	103.5
5	开始	0.946	0.017	0.037		
	结束	0.261	0.724	0.015	336	103.2

[0077] 实施例4的结果与实施例5和6的比较表明,添加水(实施例5和6)并不会在重新使用催化剂时抑制Ru催化。获得了空间-时间产率和选择性的相似高的数值。

[0078] 实施例7:

[0079] 由反应底部残留物分离出聚合物成分

[0080] 由15.6克的包含Ru(0.023克Ru)的反应底部残留物,其包含月桂酸、月桂酸酐、月桂酸乙烯酯和聚合物成分,通过沉积分离出0.34克的聚合物成分。剩余的溶液包含0.021克的钌。

[0081] 该实施例表明,可以在不明显损失Ru催化剂的情况下分离出聚合物成分。

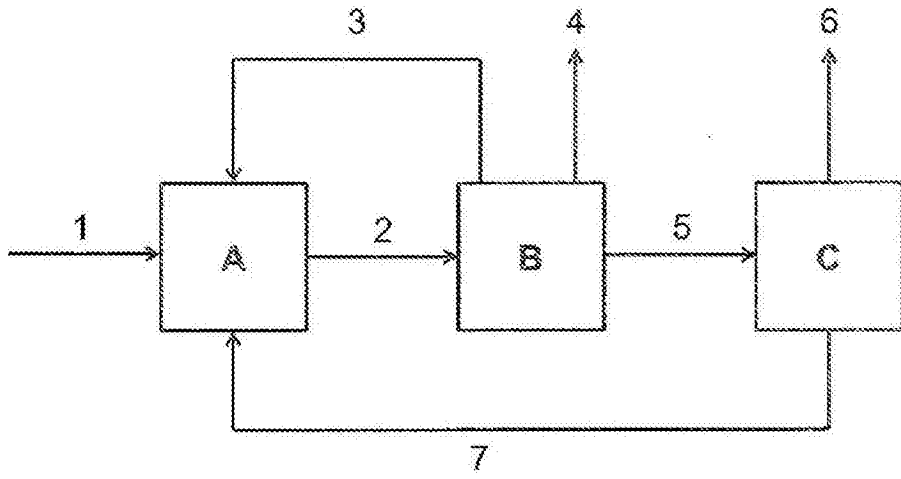


图1