[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07C 29/10
C07C 29/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95191422.7

[45]授权公告日 2001 年 9 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1071295C

[22]申请日 1995.1.30
[21]申请号 95191422.7
[30]优先权
[32]1994.1.31 [33]EP [31]94200255.1
[86]国际申请 PCT/EP95/00341 1995.1.30
[87]国际公布 WO95/20559 英 1995.8.3
[85]进入国家阶段日期 1996.7.30
[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙
[72]发明人 W·G·雷曼
E·M·G·A·宛·克鲁彻滕
[56]参考文献
EP0156449 1985.10. 2
JP57139026 1982. 8.27
审查员 侯 曜

[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 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 亚烷基二醇的制备方法

[57]摘要

一种在以下催化剂组合物存在下,通过烯化氧与水反应制备亚烷基二醇的方法,催化剂组合物含有有一个或多个正电性中心的固体材料,所述正电性中心与一个或多个不是金属化物阴离子和卤素阴离子的阴离子配位,附加条件是当固体材料是季铵类阴离子交换树脂以及阴离子为碳酸氢根时,该方法在基本上没有二氧化碳的条件下进行。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种在催化剂组合物存在下，通过烯化氧与水反应制备亚烷基二醇的方法，所述催化剂组合物含有有一个或多个正电性中心的固体材料，所述正电性中心与一个或多个选自碳酸氢根、亚硫酸氢根和有 1－20 个碳原子的羧酸根的阴离子配位，附加条件是当固体材料是季铵类阴离子交换树脂以及阴离子是碳酸氢根时，该方法在基本上没有二氧化碳的条件下进行。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，烯化氧选自环氧乙烷和环氧丙烷。

3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，固体材料是阴离子交换树脂。

4. 根据权利要求 3 的方法，其特征在于，阴离子交换树脂为季铵类阴离子交换树脂。

5. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，羧酸根是甲酸根。

6. 根据权利要求 5 的方法，其特征在于，该方法在基本上没有二氧化碳的条件下进行。

7. 根据权利要求 1～6 任一项的方法，其特征在于，水与烯化氧的摩尔比为 1:1 至 15:1，反应温度为 80～200℃，反应压力为 200～3000KPa。

说　　明　　书

亚烷基二醇的制备方法

本发明涉及一种在催化剂存在下通过烯化氧与水反应制备亚烷基二醇的方法。

亚烷基二醇特别是单亚烷基二醇具有重要的工业意义。例如，单亚烷基二醇用于防冻剂组合物，用作溶剂，以及在生产纤维或制瓶用聚对苯二甲酸乙二醇脂中用作基本原料。

通过烯化氧与过量水(如20～25mol水/mol烯化氧)水合，或在多相体系中水合，由烯化氧水解生产亚烷基二醇是已知的。人们认为该反应是亲核取代反应，因此发生烯化氧环开环，水作为亲核剂。因为最初生成的单亚烷基二醇也起亲核剂的作用，通常会生成单亚烷基二醇、二亚烷基二醇和更高级的亚烷基二醇的混合物。为了提高生成单亚烷基二醇的选择性，必须抑制一次反应产物与烯化氧的二次反应，该反应与烯化氧的水解竞争。

抑制二次反应的一个有效方法是提高水在反应混合物中的相对数量。虽然这样可提高生成单亚烷基二醇的选择性，但是出现了这样一个问题，为了从反应混合物中回收单亚烷基二醇必须除去大量的水。通常是通过蒸发，随后通过从蒸发残留物中蒸馏出所需的产物来做到这一点。应当理解，从产物中分离出大量的水需消耗大量的能量，因此在经济上是没有吸引力的。

人们作了相当大的努力来寻找提高该法生成单亚烷基二醇的选择性而又不必使用大量过量水的各种替代方法。通常，这些努力集中在选择更有效的水合催化剂上，已有许多发表物，其中公开了各种类型催化剂得到的结果。

研究了酸性和碱性水合催化剂，由此可看出，酸性催化剂的使用提高了反应速率而又不明显影响选择性，而使用碱性催化剂通常使生成单亚烷基二醇的选择性下降。

在US－A－4393254中，公开了一种烯化氧水合的方法，使用部

分胺中和的磺酸树脂作催化剂，例如用三乙胺中和50%的Amberlyst XN－1010。虽然这些催化剂可使用低的水/烯化氧比，但是得到的转化率不能令人满意，即转化率约70%。

用EP－A－156.449公开的方法可得到更高的转化率、良好的选择性和低的水/烯化氧比。根据该文献，烯化氧在提高选择性的含金属化物阴离子的材料存在下进行水解，优选有对金属化物阴离子有亲合性的正电性配合中心的固体材料。所述的固体材料优选是阴离子交换树脂，金属化物阴离子是钼酸根、钨酸根、偏钒酸根、焦钒酸氢根和焦钒酸根阴离子。该方法的麻烦在于，含亚烷基二醇的产物流还含有从含金属化物阴离子的 固体材料的正电性配合中心置换出的大量金属化物阴离子。为了降低金属化物阴离子在亚烷基二醇产物流中的量，使该物流与有可被所述的金属化物阴离子置换的阴离子的正电性配合中心的固体接触。

已提出用水不溶性钒酸盐和钼酸盐来简化产物回收方法。但是，使用这些金属化物阴离子盐时，所得到的选择性明显低于使用水溶性金属化物时的选择性。

EP—A—226799公开了一种在羧酸和羧酸盐的催化组合物(两者可按任意组合使用)存在下通过相应的烯化氧水合制备乙二醇和/或丙二醇的方法。这些酸/盐组合物呈溶液形式，使它们 必须从反应产物中分离。

JP—A—57—139026公开了一种在卤素型阴离子交换树脂和CO_2共存在下烯化氧与水反应的方法。

RU—C—2001901指出，上述文献公开的发明有在反应混合物中生成碳酸盐的缺点，由于沸点接近，碳酸盐难以从二醇中分离。该专利作为它的发明公开了在一个或一系列“extrusion reactor(s)”(连续反应)中，在碳酸氢盐形式中的“anionite”(季铵类阴离子交换树脂)和CO_2存在下，烯化氧水合反应的性能。与前一专利的主要差别是，日本专利看来是使用碳酸氢盐形成的阴离子交换树脂，而不是卤素形式。但俄国专利不能省去CO_2加入进料中。

现已发现，借助基本上不含金属化物阴离子或卤素阴离子的特

殊催化剂组合物进行反应，可制备亚烷基二醇，有高的转化率和高的生成单亚烷基二醇的选择性。

本发明涉及一种在催化剂组合物存在下，通过烯化氧与水反应来制备亚烷基二醇的方法，该催化剂组合物含有有一个或多个正电性中心的固体材料，所述正电中心与一个或多个选自碳酸氢根、亚硫酸氢根和1－20个碳原子的羧酸根的阴离子配位，附加条件是当固体材料是季铵类阴离子交换树脂，阴离子是碳酸氢根时，该方法在基本上没有CO_2的条件下进行。

用作本发明方法原料的烯化氧有传统的含义，即在其分子中有连氧化物基(环氧基)。

通式为$R^1-CR^2-CR^3-R^4$的烯化氧是特别适合的，式中R^1～R^4各自独立表示氢原子或任选取代的有1～6个碳原子的烷基。用R^1、R^2、R^3和/或R^4表示的任一烷基优选有1～3个碳原子。惰性部分如羟基可作为取代基存在。优选的是，R^1、R^2和R^3表示氢原子，R^4表示未取代的C_1～C_3烷基，更优选的是R^1、R^2、R^3和R^4都表示氢原子。

所以，适合的烯化氧的例子包括环氧乙烷、环氧丙烷、1,2—环氧丁烷、2,3－ 环氧丁烷和缩水甘油。环氧乙烷和环氧丙烷具有特别的工业重要性。

正如上面指出的，在不使用过量水的情况下进行烯化氧的水解是有好处的。在本发明的方法中，水用量1～15mol/mol烯化氧范围内是十分适合的，优选1～6mol/mol烯化氧。在本发明的方法中，当仅提供4或5mol水/mol烯化氧时，常常早已达到高的生成单亚烷基二醇的选择性。

适合的有一个或多个正电性的中心的固体材料包括无机材料如氧化硅、氧化硅－氧化铝、白土和沸石，以及有机材料如离子交换树脂，特别是阴离子交换树脂。

使用含有叔胺或季铵基团的固体材料已得到有吸引力的结果。这些基团与固体材料的基质连接，在反应条件下提供正电性中心。

适合的叔胺基团特别是低碳烷基胺，通过苄基与固体材料的基质连接。

季铵基团是优选的，特别是三甲基苄基铵基团。

适合用于本发明方法的阴离子交换树脂本身是已知的。其中许多可商购，并可很好地用于本发明的方法。可商购材料的适合例子是 Lewatit M 500 WS(Lewatit 为商标)、Duolite A 368 (Duolite 为商标)和 Amberlite IRA 400(都以二乙烯基苯交联的聚苯乙烯树脂为基础)和 Reillex 425(以二乙烯基苯交联的聚乙烯基吡啶树脂为基)。

虽然本申请人不希望依赖任何特定的反应机理，但可以认为，固体材料和配合化合物之间的配位导致配位的亲核基团存在，它可与烯化氧反应，生成易于水解的配合物。虽然并不知道在反应过程中在固体材料的正电性中心上的配位程度，但这一点是可能的：任何这样的配位作用都与配位化合物的性质和/或构成正电性中心的基团的性质有关。

适合用于本发明方法的配位化合物由中性或弱酸性化合物衍生得到，包括无机的非—金属化物阴离子和非卤素阴离子如碳酸氢根、亚硫酸氢根和磷酸根，以及有机阴离子如有 1～20 个碳原子的羧酸根，更优选甲酸根、乙酸根和丙酸根。优选的阴离子是碳酸氢根、亚硫酸氢根和甲酸根。在给定的固体材料上可使用一种以上配位化合物。

本发明的催化剂组合物可通过将配位化合物的水溶液加到固体材料中来制备，它可采用也可不采用上述制备步骤。例如，当固体材料是含季铵的阴离子交换树脂以及配位阴离子是碳酸氢根时，催化剂组合物可通过将碱金属碳酸氢盐(如碳酸氢钠)的水溶液加到树脂中随后用水洗涤的方法一步制备，或另一方面通过首先用氢氧化物如氢氧化钠的水溶液将树脂转化为羟基形式，随后加入 CO_2 气体，接着用水洗涤的两步法制备。

原则上也可在就地制备的催化剂存在下进行该方法。例如，该法可在固体材料和 CO_2 加到反应混合物中就地形成的碳酸氢根部分存在下进行。例如当固体材料是叔胺和/或配位化合物是亚硫酸

氢盐时，发现将 CO_2 加到反应混合物中是有利的。但是，当固体材料是含季铵的阴离子交换树脂和配位化合物是碳酸氢盐或甲酸盐时，发现本发明的方法优选在反应混合物中没有任何大量 CO_2 存在(即小于 0.1%(重)，优选小于 0.01%(重)下进行。

本发明的方法可间歇进行。但是，特别是在大规模实施方案中，优选连续进行该法。

为了得到适宜的时间—产率值，推荐在升温和加压条件下进行该法。

通常，适合的反应温度在 80～200℃ 范围内，因此优选 90～150℃。反应压力通常在 200～3000，优选 200～2000kPa。对于该法的间歇操作来说，最好用惰性气体如氮气加压来得到所选的反应压力。如果需要，可使用气体混合物，例如，除上述混合物外，在某些情况下 CO_2 和 N_2 的混合物是有利的。

以下实施例将说明本发明。

实施例 1

催化剂组合物的制备

催化剂 A

按如下步骤处理 Lewatit M 500 WS(ex－Bayer，氯化物形式，交换容量 1.5meq/ml)(一种季铵类强碱性离子交换树脂)，以使用碳酸氢根(HCO_3^-)交换氯化物阴离子(Cl^-)：

—将 150ml(69.12g)湿树脂打浆在装入玻璃管(60×2.5cm)的水中。

—用 375ml 甲醇洗涤树脂 1hr(LHSV:2.5)

—用氮气流干燥树脂 1.5hr

—用碳酸氢钠水溶液(192g $NaHCO_3$ 于 2500g 水中；10mol 过量)冲洗树脂床层约 5hr(LHSV:4)的方法，使碳酸氢根交换氯离子。

—用 1200ml 水洗涤经交换后的树脂 2hr(LHSV:4)

在这一步骤中，99.94%的氯化物阴离子被碳酸氢根置换。

未经处理的干燥树脂的氯化物含量为 12.35%(重)

经交换的干燥树脂的氯化物含量为 0.007%(重)

催化剂 B

Llwatit M 500 WS 的氯化物阴离子首先按催化剂 A 描述的方法用羟基(OH^-)置换，用氢氧化钠水溶液作冲洗溶液(90gNaOH 于 1500g 水中，10mol 过量；2.5hr 和 LHSV 为 4)。

在这一步骤中，87% 的氯化物阴离子被羟基置换：

未经处理的干燥树脂的氯化物阴离子含量：12.35%(重)

经交换的干燥树脂的氯化物阴离子含量：1.63%(重)

随后通过用 CO_2 饱和的水和 CO_2 气体洗涤树脂(2hr；LHSV：4)，然后用水洗涤(2hr；LHSV：4)的方法将生成的羟基形式树脂转变成碳酸氢盐的形式。

催化剂 C

Lewatit M 500 WS 的氯化物阴离子按催化剂 A 描述的方法用亚硫酸氢根(HSO_3^-)交换，用亚硫酸氢钠水溶液作为冲洗溶液(234g $NaHSO_3$ 于 1500g 水中；10mol 过量；2.5hr 和 LHSV：4)。

在这一步骤中，99.98% 氯化物阴离子被亚硫酸根置换：

未经处理的干燥树脂的氯化物阴离子含量：12.35%(重)。

经交换的干燥树脂的氯化物阴离子含量：0.0028%(重)。

催化剂 D

Lewatit M 500 WS 的氯化物阴离子按催化剂 A 描述的方法用甲酸根($HCOO^-$)交换，用甲酸钠水溶液作为冲洗溶液(153g HCOONa 于 1500g 水中，10mol 过量)。

在这一步骤中，99.97% 氯化物阴离子被甲酸根置换：

未经处理的干燥树脂的氯化物阴离子含量：12.35%(重)

经交换的干燥树脂的氯化物阴离子含量：0.004%(重)。

催化剂 E

Amberlite 400(ex－Rohm & Haas，Cl^- 形式，交换容量 1.4meq/ml)(一种季铵类强碱性离子交换树脂)按如下步骤用碳酸氢盐交换：

—将 40ml(18.45g)湿树脂打浆在装入玻璃管(60×2.5cm)的水中。

—通过用碳酸氢钠水溶液(24g $NaHCO_3$ 于 600g 水中)冲洗树脂床层的方法用碳酸氢盐交换氯化物。

—用 42ml 水洗涤经交换的树脂。

催化剂 F

通过用 CO_2 饱和的水和 CO_2 气体洗涤 2.5hr(LHSV:4),随后用纯水洗涤 2hr(LHSV:4)的方法来处理 Duodite A 368(ex－Duolite International Co.)(一种叔胺类弱碱性阴离子交换树脂)。

在以下的实施例 2～4 中,固体组合(催化剂)A—F 和未改性的 Lewatit 和 Duolite 树脂)以湿的沥干形式使用,而产物样用气体色谱法分析,以分别测定进料(环氧乙烷和环氧丙烷)的转化率和生成单乙二醇(MEG)和单丙二醇(MPG)的选择性。

实施例 2

在间歇操作中乙二醇的水合

将催化剂(35g)、水(90g;5mol)和 EO(44g;1mol)装入 550 ml 高压釜中,并在 1100kPa 气压下在 1hr 内加热到 120℃。加入的气体为纯氮气、纯 CO_2(在高压釜中按水和 EO 进料量计产生 4.9%(重)CO_2)或 2:98CO_2/N_2 混合物(在高压釜中按水和 EO 进料量计产生 0.1%(重)CO_2)。将反应混合物在连续搅拌下在 120℃下保持 2hr。结果列入表 1。

表 1

EO 的间歇操作转化率

实施例	固体组分	气体	EO 转化率 (%mol)	MEG 选择性 (%mol)
2.1	none	N_2	100	67.6
2.3	Lewatit	N_2	99.9	53.4
2.3	Lewatit	N_2/CO_2	100	76.4
2.4	Cat A	N_2	99.7	89.7
2.5	Cat A	N_2/CO_2	99.9	88.5
2.6	Cat A	CO_2	99.9	81.2
2.7	Cat B	N_2	99.9	92.7
2.8	Cat B	N_2/CO_2	99.7	91.2
2.9	Cat B	CO_2	100	79.9
2.10	Cat C	N_2	100	65.7
2.11	Cat C	CO_2	100	70.4
2.12	Cat D	N_2	99.9	84.8
2.13	Cat D	CO_2	100	81.3
2.14	Cat F	N_2	98.3	40.0
2.15	Cat F	CO_2	99.9	82.1
2.16	Doulite	N_2	99.8	37.8
2.17	Doulite	CO_2	99.9	86.4

这些数据表明，CO_2 对碳酸氢盐催化剂 A 和 B 以及甲酸盐催化剂 D 的选择性有不良影响。相反，CO_2 对于未改性的离子交换树脂 Lewatit 和 Duolite，对于亚硫酸氢盐—Lewatit 催化剂 C 和 CO_2 预处理的 Duolite 催化剂 F 是有利的。

实施例 3

在使用催化剂 A 的连续操作中乙二醇的水合

3.1CO_2 加到进料流中的影响

将水/EO 进料(mol 比 5∶1)在 1600kPa 压力和 LHSV2 下泵入装有 20ml 湿催化剂 A 的 20ml 等温(80℃)固定床管式反应器中。

为了研究 CO_2 在进料中的影响，用 CO_2 饱和进料水，并在水进料罐中保持 400kPa CO_2 压，使在进料水中 CO_2 浓度为 0.45%(重)。定期从反应器出口取样。结果列入表 2。

表 2

EO 的连续转化进料中 CO_2 的影响（实施例 3.1）

操作时间 (h)	样品	进料中的 CO_2	LHSV	EO 转化率 (%mol)	MEG 选择性 (%mol)
0	1	无	0.5	100	97
27	2	有	0.5	74	93
30	3	有	0.5	68	92
72	4	有	1	45	95
96	5	有	0.5	71	92
198	6	无	2	81	94
213	7	无	2	87	96
238	8	无	2	91	97
260	9	无	0.5	100	97
267	10	无	1	99	96

这些结果表明，在进料中 CO_2 的存在对催化剂 A 的 EO 转化率和生成 MEG 的选择性有不良影响。当催化剂与含 CO_2 的进料接触时，需要相当长的“再生”时间来恢复原有活性水平。

3.2 稳定性试验

用水、EO 和催化剂 A 进行如实施例 3.1 中相同的试验，不同的是进料中没有 CO_2，反应时间为 1820hr。在此期间改变工艺参数（LHSV1～10，H_2O:EO 摩尔比 3～10，温度 60～90℃）。当工艺条件为实施例 3.1 中标准条件（LHSV2，H_2O:EO 摩尔比 5，温度 80℃）时，定期取产物样。结果列入表 3。

表 3

EO 的连续转化稳定性试验（实施例 3.2）

操作时间(h)	样品	EO 转化率 (%mol)	MEG 选择性 (%mol)
330	1	98	97
352	2	98	98
906	3	97	97
1048	4	97	98
1711	5	96	97
1820	6	98	97

这些结果表明，在长期运转试验过程中，催化剂的活性和选择性未下降。

实施例 4

用催化剂 E 在间歇操作中丙二醇的水合

实施例 4.1

将 0.8mol 环氧丙烷、4.2mol 水和 42ml 催化剂 E 装入 500ml 不锈钢高压釜中。用氮气(1100kPa)给高压釜加压。反应温度为 120℃，时间 3.6hr。

产物分析表明，大于 99% 环氧丙烷转化，生成单丙二醇的选择性为 95.5%，生成二丙二醇的选择性为 3.9%。

实施例 4.2

该试验基本上如实施例 4.1 中描述的进行，但环氧丙烷、水和催化剂组合物的用量分别为 0.4mol、2.1mol 和 40ml，反应时间为 2hr。

产物的分析表明，大于 99% 环氧丙烷转化，生成单丙二醇的选择性为 97.8%，生成二丙二醇的选择性为 1.2%。

实施例 4.3(对比)

该试验类似实施例 4.1 进行，但没有催化剂和反应温度为 160℃，环氧丙烷的用量分别为 1mol 和 5mol，反应时间为 3hr。

产物的分析表明，大于 99% 环氧丙烷转化，生成单丙二醇的选择性为 81.5%，生成二丙二醇的选择性为 17.88%。