

A6
B6

大類：

IPC分類：

英 國 (地區) 申請專利，申請日期： 1998,11,02 案號： 9823980.9 ， ☐ 有 ☒ 無主張優先權

有關微生物已寄存於： _____，寄存日期： _____，寄存號碼： _____

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明係有關於一種藉由將對應之丁烯基醚氫化來製造二醇類丁基醚的方法。這些丁基醚可藉由將丁二烯在布忍斯特酸或路易斯酸之催化劑的存在下與二醇作用來製造。

正丁基二醇醚類是很有價值的化學商品。迄今為止，這樣的二醇醚類係藉由將正丁醇與諸如氧化乙烯的氧化烯烴類作用來生產。然而，這種方法的選擇性卻受限於生成大量無用的副產物，諸如二二醇醚類或三二醇醚類。這些副產物的存在增加分離所欲之正丁基單二醇醚類的複雜性。失卻選擇性、以及因此導致的分離複雜性，能夠逆影響加工方法的經濟性。

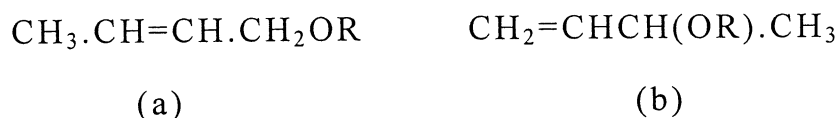
亦知可將丁二烯與醇類作用，形成同分異構不飽和醚類的混合物(例如DE2550902、US-A-2922822、US4843180、EP0025240以及DE19637895)。

US-A-2922822，舉例來說，揭載了一種製造不飽和醚類的方法，其係藉由將丁二烯在一種諸如強酸性離子交換樹脂之活性酸催化劑的存在下與醇類反應。所用的醇類以一級脂族的一元醇為較佳。舉例來說，當使用甲醇，反應生成兩種單甲基醚之異構物，二者可藉由蒸餾來分離。本專利申請係陳述若這些異構物之其中之一被再循環、生成與另一個異構物之平衡混合物並再被分離，則可能以壓倒優勢地生產一種或另一種異構物(第二列、第53到58行)。

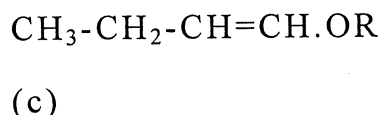
最近，US-A-5705707敘述了一個這種用來製造丁醛和正丁醇之附加化學的申請案。

五、發明說明(2)

在一種酸性催化劑的存在下，將丁二烯與醇類反應來形成同分異構不飽和醚類的混合物。如此，一種醇類與丁二烯的反應生成如下述通式(a)和(b)之同分異構加成物的混合物：



在酸性條件下，化合物(b)(3-烷氧丁-1-烯、亦稱為仲丁烯基醚)與化合物(a)(1-烷氧丁-2-烯、亦稱為正丁烯基醚或巴豆基醚)達成平衡狀態。為了生產正丁醛，(a)藉由一過渡金屬催化劑進一步異構化為一種乙烯醚化和物，其具有通式：



化合物(c)然後在催化劑的存在下，藉由水解在液相中轉換成丁醛。丁醛之氫化導致丁醇的形成。

DE19637895(同為WO 98/12164)敘述一種製備正丁基烷醚的方法，其係藉由I)將丁二烯與一種二醇反應，產生正丁烯基醚與仲丁烯基醚的混合物，II)分離所產生之加成物，III)將仲丁烯基醚異構化成正丁烯基醚，以及IV)氫化所產生的正丁烯基醚。異構化之步驟(III)可在與丁二烯和二醇之起始反應(步驟I)相同之加工階段進行。要不然，自步驟II分離之仲丁烯基醚加成物，可在分離之異構化階段中，藉由將加成物與異構化催化劑接觸來使之異構化。這個反應產生正丁烯基與仲丁烯基加成物之混合物。所產生

五、發明說明(3)

的正丁烯基加成物藉由分餾法分離，並氫化為所欲的產物。

我們現在已發現我們能夠促進丁基二醇醚類生產方法的生產力和選擇性，此係藉由A)使用一種改質的催化劑來催化將丁二烯加到飽和脂族二醇，而且/或者B)在分離的反應區域中轉化任何無用的醚類加成物成為起始反應用的丁二烯和二醇。

因此，本發明之第一方面係提供一種用來生產丁基二醇醚的方法，其包括：

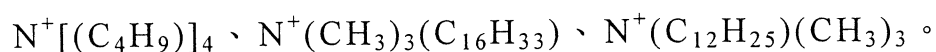
- i) 藉由在異相催化劑的存在下，將丁二烯與一種飽和脂族二醇反應，形成正丁烯基二醇醚與仲丁烯基二醇醚的混合物，此異相催化劑係藉由添加至少一種選自於包含：一種烷基吡啶鎗、四級銨、四級砷酸鎗、以及四級磷的群組之抗衡離子來改質。
- ii) 分離在步驟i)形成之正丁烯基醚和仲丁烯基醚，並且
- iii) 在催化劑的存在下，將自步驟ii)分離之正丁烯基醚氫化成對應的正丁基醚。

適合本發明之抗衡離子係描述於，舉例來說，US 4450287、US 4450288、以及US 4450289。例如，適當之吡啶鎗抗衡離子具有通式 $C_5H_5N^+R$ ，其中R為一種具有1到30個碳原子的烴基(諸如一個烷基)，較佳者為多於5個碳原子。最佳者為烷基為一個直鏈烷基者。吡啶鎗環上一個或更多之5H's可為一個諸如甲基或乙基的烷基所取代。

適合的四級銨抗衡離子具有通式 $NR_1R_2R_3R_4$ ，其中每

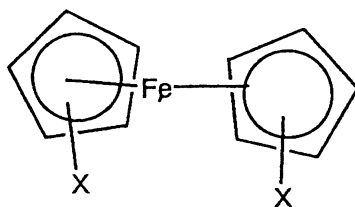
五、發明說明(4)

個 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 為具有 1 到 30 個碳原子之烴基。 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 可為相同或相異。碳原子的總數和以大於 15 較佳。特定的例子包括：



適合之四級磷抗衡離子具有通式 $PR_1R_2R_3R_4$ ，其中每個 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 為具有 1 到 30 個碳原子之烴基。磷抗衡離子中的碳原子總數和以大於 15 較佳。 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 可為相同或相異。這樣的四級磷抗衡離子的特定範例包括： $P^+(CH_3)_3(C_{16}H_{33})$ 、四苯基磷、以及甲基三苯基磷離子。

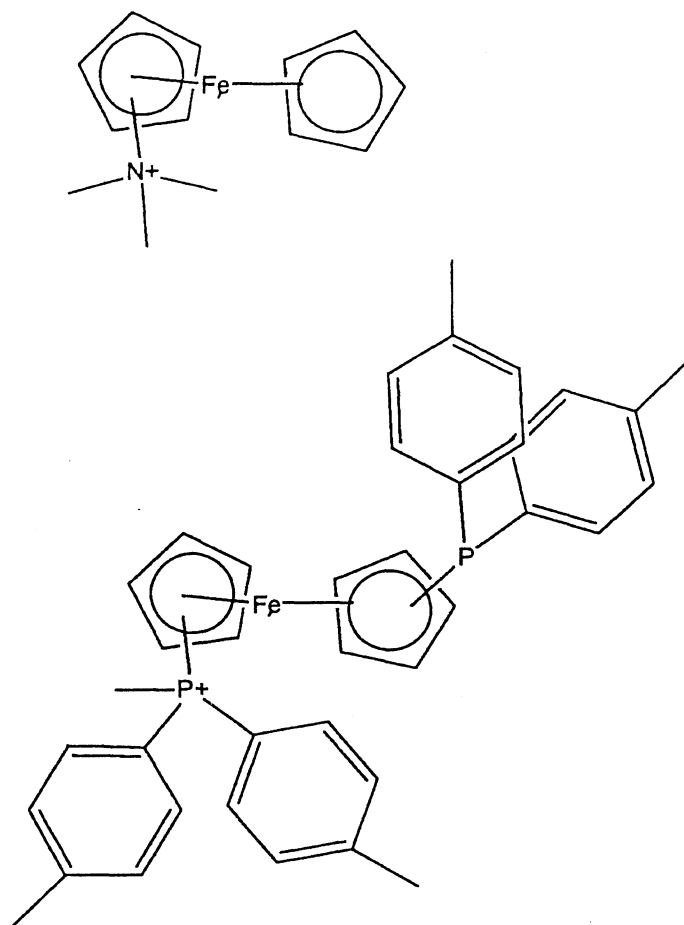
以四級銨或四級磷取代的二茂鐵也可被用做抗衡離子。這樣的抗衡離子具通式：



其中 X 為四級銨或四級磷陽離子。

這樣的抗衡離子之特定範例包括：

五、發明說明(5)



這樣的抗衡離子係用來改質異相催化劑。合適之異相催化劑包括被磺酸取代之聚合物，諸如離子交換樹脂。這樣的催化劑之範例包括巨型多孔性或膠質型磺酸官能化之聚合物（例如諸如 Amberlyst15H[®]、AmberlystIR120[®]、Amberjet1500H[®]、Nafion[®]離子交換樹脂）、磷酸官能化聚合物，鎢或鉬之擔體化雜多酸及酸性氧化物（諸如HY沸石）。要改質這些催化劑，要將四級陽離子做離子交換。起始的鹽類可以是抗衡陰離子鹵化物、硫酸鹽或羧酸鹽。被這些龐大的抗衡離子所交換的酸性部位之比例可為1-40%、以1-10%較佳。

五、發明說明(6)

使用異相催化劑的一個優點為其使得自反應混合物分離反應產物較容易。異相催化劑之物相可為液體(例如液體酸性聚合物或部分媒合化之聚合物)或為固體(例如HY沸石、強酸性巨型多孔性或膠質性離子交換樹脂、以及鎢或鉬被離子交換過和/或被擔體化在某種載體原料上之異多酸)。

自丁烯基醚混合物分離出來的仲丁烯二醇醚(3-烷氧基丁-1-烯)可再循環回i)。這使得異構化能夠適當地與起始加成反應階段混合。

在另一種實施例中，自丁烯醚混合物中分離之仲丁烯二醇醚可在分開的反應步驟中被催化性地異構化成正丁烯二醇醚。可使用酸性的催化劑來催化這個異構化反應。合適的催化劑包括非氧化性的布忍斯特酸；周期表第Ib、VIIb或VIIIb組別之複合物(諸如鈮或鎳之膦化合物)；酸性沸石諸如zeolite- β 、或是zeoliteY；以及Amberlyst[®]或Nafion[®]型之離子交換樹脂。異構反應可適當地於多相中實施。異構化步驟以在類似於第一個加成反應階段(步驟i)的條件下實施較佳。因此，在此較佳實施例中，用來異構化之催化劑係藉由與抗衡離子交換來改質。

用來將仲丁烯基二醇醚轉化成正丁烯基二醇醚的條件可能適用於酸性催化的液相反應。

兩種同分異構之二醇醚的相對沸點不同得足以回收相當純淨形式之正丁烯基二醇醚來進一步加工。

除了在一步驟中將被分離的仲丁烯基異構物轉化成正

五、發明說明(7)

丁烯基異構物，被分離的仲丁烯基二醇醚亦可被完全反裂解為乙二醇和丁二烯。這些起始原料然後可被再循環到加成反應。要不然，乙二醇類和丁二烯亦可被分離來販售或其它用途。

在另一個進一步的實施例中，被分離之仲丁烯基二醇醚被氫化、形成仲丁二醇醚。

依照本發明之第二方面提供了一種用來製造飽和丁二醇醚的方法，其包括：

- a. 將丁二烯在第一反應區域之催化劑的存在下，與一種飽和丁二醇醚反應來產生正丁烯基二醇醚與仲丁烯基二醇醚的混合物；
- b. 分離在步驟a)形成之正丁烯基二醇醚與仲丁烯基二醇醚；並
- c. 將步驟b)分離之正丁烯基二醇醚氫化；並
- d. 將在步驟b)中分離之仲丁烯基二醇醚在第二反應區域與催化劑接觸，將仲丁烯基二醇醚轉化成起始反應之丁二烯和飽和脂族二醇。

在步驟d中產生的丁二烯和飽和脂族二醇再循環回步驟a較佳。

本發明之第二方面的加成反應步驟可用多相或同相催化劑來實施。當使用異相催化劑時，可使用上述有關本發明第一方面之催化劑。這樣的異相催化劑可以以未被改質的狀態來使用。然而，將異相催化劑藉由添加最少一種如上述有關本發明第一方面的抗衡離子來改質者較佳。

五、發明說明(8)

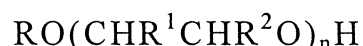
當同相催化劑被用於加成步驟a)，可使用諸如磺酸、三氟甲基磺酸或三氟甲基磺酸鹽類之可溶性布忍斯特或路易斯酸類。這樣的鹽類之範例包括鏷和/或鎢之三氟甲烷磺酸鹽。

本發明第二方面之步驟d)可在酸性催化劑之存在下實施。用於步驟d)之催化劑以同於步驟a)者較佳。更佳者為用於步驟a)與d)兩者之催化劑是改質過的異相催化劑，諸如那些敘述於有關本發明第一方面者。

步驟d)應被適當的導行，使得反應產物為氣相，並可實施於80-250°C的溫度，較佳者為120到200°C。這個階段可被導行於提高的大氣壓力或低於大氣壓力下。

在某個實施例中，反應a)和d)被施行於分別的反應區域內，舉例來說，在不同條件之不同反應器中。

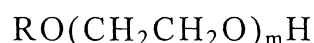
在本發明之兩個部分，如同用於此及整個本說明中，『丁二醇醚』的表現法均意指具有化學式：



的化合物，其中R為正丁基每個R¹和R²為鹵素、或為一個烴基(舉例來說，一個C₁₋₁₀烷基，較佳者為一個C₁到C₄烷基)，而n=1或更大。

請了解R¹和R²可為相同或相異。

在某個較佳實施例中，R¹和R²為H，如此丁二醇醚具通式：



其中R代表一個正丁基，而m為具1到10之數值的整數。m

五、發明說明(9)

為具1到3之數值的整數較佳。當 $m=1$ ，本式代表一個乙二醇的正丁二醇醚，其在此縮寫成“BGF”。當 $m=2$ ，本式代表一個二乙烯二醇之-正丁二二醇醚，其在此縮寫成“BDGE”。

丁二烯，其為精煉過程中比較廉價的副產物，為一種可能用以製造丁基二醇醚的回授物。丁二烯可以純化的化學藥品或以一種烴流之部份組成物自通販得到。在本發明之兩個方面中，丁二烯均可以這些形式之其一來與飽和脂族二醇(步驟a或i)反應。具有丁二烯為部分組成物之適當的烴流之一例，為通常得自於萘流連續裂解過程之C4流。這樣的流反應物包括諸如丁烷、1-丁烯、2-丁烯、異丁烷以及異丁烯等種類。當這樣混合的烴流被用成丁二烯的來源，當將烴流與飽和脂族二醇接觸時，會生成諸如特丁基醚的其它加成產物。特丁基二醇可被裂解為異丁烯和二醇。後者可被再循環，而前者可被分離利用，或做進一步加工。

在本方法中，二醇反應物適為一種飽和脂族直鏈之二醇類，其具有至少2個碳原子，較佳者為2-10個碳原子而最佳者為乙二醇和二乙二醇。因此，本方法適用於將丁二烯與乙二醇反應、生成正丁烯基二醇醚和仲丁烯基二醇醚，將後者再循環回起始階段，而將正丁烯基二醇醚催化性地氫化成所欲之乙二醇的正丁基醚。

形成正丁烯基二醇醚的加成反應適合在液相或混合氣液相中實施。可存在某種反應溶劑。兩種反應物並不須完

五、發明說明(10)

全溶於溶劑中。然而，選擇能適當地將兩種反應物溶解之溶劑是有利的。這樣的溶劑之特定範例包括諸如癸烷和甲苯的烴類、以及非質子性氧合的溶劑諸如酯類和醚類，例如丁基乙酸鹽、1,2,-二丁氧乙烷、四氫呋喃以及1,4-二噁烷。反應產物亦可被充做溶劑。舉例來說，丁基二醇醚和被再循環之仲丁烯基醚亦可被當做反應溶劑。在混合的C4流的例子中，特丁基醚亦可被用做反應溶劑。

水以反應輔助劑來存在，亦可正面影響催化劑之活性和選擇性。在本發明的方法中，使用聚合反應抑制劑亦是有益的，這些抑制劑例如諸如烷基化的酚類像是2,6-二-三級-丁基-p-甲酚(亦稱為"BHT"或是丁基羥基甲苯)、這個系列物之其它成員包括Irganox[®]系列原料(出自CibaGigy)、Lowinox[®]系列原料(出自Great Lakes Chemical Corporation)；Tropanol[®]系列(出自ICI)以及特丁基兒茶酚；諸如二-三級-丁基硝氧化物的硝氧化物；N,N-二甲基-4-亞硝基苯胺；一氧化氮以及諸如2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-1-氧基、2,2,6,6-四甲基-4-羥基六氫吡啶-1-氧基和2,2,6,6-四甲基吡咯啶-1-氧基等穩定原子基團，來預防在上述酸性催化劑的存在下，丁二烯反應物聚合反應和/或寡聚反應成無用的聚合物。

已發現步驟i)的選擇性和活性係視反應混合物中水分的水平而定。在大約重量比5%的水平時，相較於在重量比大約0.1到0.7%觀察到的活性，催化劑的活性顯著降低。此降低的活性可藉由提高反應溫度來抵消，但這樣又可能導

五、發明說明(11)

致降低的反應選擇性。因此，在步驟i/a中反應混合物之水分水平適於在二醇反應物之重量比0到5%的範圍內，較佳者為重量比0.05到1%。

在加成反應中丁二烯對二醇反應物之相對莫耳比例適為自5:1到1:50的範圍內。據信二醇反應物若存在邊際過量，可促進反應的選擇性並預防寡聚合物的生成和乙二醇的雙取代反應。然而，非常大量的過量可能導致因需要再循環而蒙受的無謂成本。

二丁烯反應物可以逐步的方式添加到加成反應中，也就是說，不是通通一起，而是以二步或更多之階段加到分批反應器中。要不然，丁二烯反應物可沿著流式反應器長度上系列的定點加入。這種方法可能有好處，因為丁二烯和它自身的反應可能成為次要，而醇類與丁二烯的反應可能成為主要，所以維持丁二烯的標準濃度低可能可以促進反應的選擇性。

這個加成反應適於在自20到170°C的溫度範圍下實施，較佳者為20到150°C之間，更佳者為50到150°C之間，而更佳者為70到120°C之間。反應適於在自生的反應壓力下實施，此壓力係決定於諸如反應溫度、存在或不存在溶劑、過量的反應物、以及存在於丁二烯流中的雜質等因素。若單一液相為較適(例如除媒合之液相外沒有丁二烯的氣相)時，可對系統施以額外的壓力。

加成反應可被適當地施行於推流式反應器(plug flow reactor)，藉由汽液分離器將未被使用的丁二烯驟沸出來並

五、發明說明(12)

再循環到反應器，但此反應亦同樣可導行於淤漿式反應器。就推流式反應器來說，丁二烯可部分以分開的汽相和被溶解的狀態存在，這將致成滴液床式操作(trickle bed operation)或是起泡床式操作(bubble bed operation)。典型二醇之LHSV(液體每小時空間速度=每小時進料液體的體積/催化劑床體積)為0.2到20(例如0.5到20)，更佳者為1到5。就沸騰漿式反應器來說，可以連續去除任何失去活性之催化劑。經濟效應上有利的是讓反應於催化劑在不同階段的去活性狀態下進行、以促進對催化劑的利用。至於催化劑之總裝填量(活性化的+去除活性的)，可達到諸如反應進料重量比50%的高水平。

在本方法中，蒸餾柱被用以提供同分異構之丁烯基二醇醚(也就是說，正丁烯基二醇醚和仲丁烯基二醇醚)的分離。水分將引發共沸混合物，其可阻礙二醇醚類的分離。這個問題可藉使用低量的水來緩和。仲丁烯基二醇醚可被選擇性地回收，並再循環至丁二烯與二醇之間的起始加成反應，以促進本方法的經濟性。已發現仲丁烯基二醇醚在反應條件下與正丁烯基醚互相轉化。將仲丁烯基二醇醚到二醇和丁二烯的轉化，可藉由在氣相中以諸如氧化鋁等酸性擔體之處理來達成。在回到加成反應之前使用這樣單獨的前-處理，對反應速率和選擇性的基礎有利。

當仲丁烯基二醇醚被異構化成對應之正丁烯基二醇醚時，這個異構化反應適於施行於二醇為溶劑的存在下。溶劑可為某種脂族或芳族的烴類溶劑，其可被鹵素原子所取

五、發明說明(13)

代。適當的溶劑包括：1)二氯苯；2)諸如二乙二醇二甲基醚、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇二丁基醚等聚氧基乙二醇醚類；3)諸如二甲基亞砷等亞砷類；4)二甲基砷；以及5)環砷烷。

兩種同分異構之二醇醚的相對沸點不同得足以回收相當純淨形式之正丁烯基二醇醚來進一步加工。

要將正丁烯基二醇醚轉化成正丁烯基二醇醚，前者必需接受一個氫化步驟。此氫化步驟以在多相條件下施行較佳，如此將易於自反應產物中分離催化劑。催化之氫化步驟適於使用一種或更多下述之催化劑來施行：過渡金屬催化劑，典型的是來自後段組別者諸如鈦、鉑、鎳、鈮，以擔體化於諸如碳或覆加一層擔體等低酸性載體上為較佳，如此僅殘留微量之自由酸性。

殘留之酸性基位可能導致選擇性的降低。這種催化劑的範例包括雷內鎳(Raney nickel)或是經擔體化的雷內鎳(supported Raney nickles)、或是碳上5%的鈦。較佳之氫化催化劑為被擔體化於碳上之雷內鎳催化劑以及被擔體化於碳上的鈦催化劑。

這個氫化反應適於被施行於自20到200°C的溫度範圍內，較佳者為自40到160°C。氫化反應適於施行在自1barg到100barg的壓力範圍內，較佳者為5到50barg。氫化反應可被施行於漿式或流式反應器中。此反應並不一定需要溶劑。本反應可被施行於完全氣相或汽相，或為混合之氣體與液體的二相混合物中。後者的話，流式反應器將被操作

五、發明說明(14)

於涓滴床式或者起泡床式的模式。對於分批式反應，正丁烯基二醇醚氫化的完成可方便地藉由停止吸收氫氣來判定，對流式及分批式反應器之兩者的話，則藉由以諸如氣相色層分析及UV等方法取樣並分析。

本發明的方法具備下列優點：

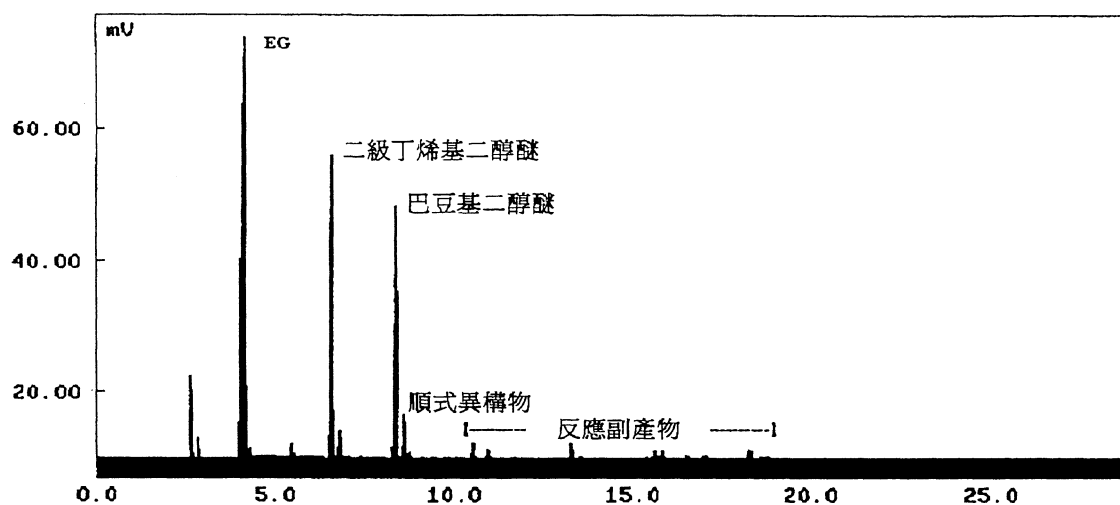
- i. 副產物的量遠低於傳統的途徑：諸如丁醇與烯烴氧化物的反應等；
- ii. 基於丁二烯的途徑適用於生產不同的正丁基二醇醚類，包括藉由改變二醇反應物得到近似物之間的丁基二二醇醚以及丁基丙二醇醚；
- iii. 本發明所提案之基於C4丁二烯的途徑使用較溫和的反應條件及較低廉的催化劑。

實施範例：

範例1 對乙二醇添加丁二烯：

對一個10升不銹鋼壓熱器，進料85g洗過的Amberlyst®15H離子交換樹脂於騎框在輪葉桿周圍之不銹鋼『茶袋』中。為了進行BS1，對此再進料乙二醇(3600g，來自Aldrich)，在系統通氮並加溫到90°C後進料丁二烯(750g)。要進行BS2的話，重覆上述之進料，除了與乙二醇一同添加78g的水之外。由GC監控反應之進展，而本反應典型之GC追溯圖示於下：

五、發明說明(15)



如同所見，反應壓倒性地產生類似量的仲丁烯基二醇醚和巴豆基二醇醚。在仲丁烯基二醇醚旁邊的小峰已被判明為乙二醇之二-丁烯基二醇醚(藉由GC/MS的斷裂模式)，其係為得自於對乙二醇兩個羥基加成上一個分子之丁二烯的產物。下面的表格提供兩個反應之產物分佈，正丁基二醇醚的GC反應係數被用於所有含二醇之原料。

進行編號	進行時間(分鐘)	仲丁烯基二醇醚(重量比%)	巴豆基二醇醚(重量比%)	4-乙烯基環己烯(重量比%)	寡聚合物(重量比%)
BS1	1440	10.6	11	0.4	4.1
BS2	1440	6.2	6.5	0.06	1.2

由上表可見添加水促進了反應的選擇性(相較於C4產物，較高分子量之寡聚合物減少)，然而降低了反應速率。對兩個C4二醇醚的反應選擇性為BS1 = 73%而BS2 = 83.2%。

範例2 C4二醇醚異構物之異構化反應：

將壓熱器導引之丁二烯對乙二醇之加成反應最終產物的樣本，製備如上述BS1，在9mbar、80°C下以旋轉式蒸發

五、發明說明(16)

，這是用來濃縮較低沸點的丁烯基二醇醚。然後將這個蒸餾過的樣本以填充塔進一步蒸餾(4mbar、55°C)來濃縮蒸餾液中的仲丁烯基二醇醚異構物和蒸餾壺中的巴豆基二醇醚異構物。

將濃縮過的樣品(100g)、乙基乙酸鹽(184g)和癸烷(1.2637g-內部參考)之混合物在Amberlyst®15樹脂(15g)的存在下加熱到50°C 5個小時。以氣相色層分析法分析起始與最終產物的樣本。

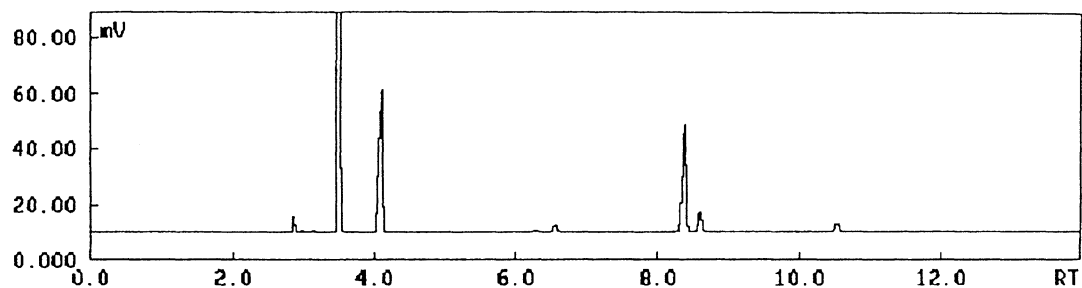
關於一個富於巴豆基二醇醚樣本之反應結果，請參見附於下之光譜。上面的追蹤圖代表富於巴豆基二醇醚(滯留時間~8.35分鐘)之起始原料。下面的追蹤圖顯示最終反應產物，其中之仲丁烯基二醇醚(6.3分鐘)增加。相同的結果可在富於仲丁烯基二醇醚異構物之樣品的實驗中觀察到。兩者中最終產物所得之異構物比例均為大約1:1。

觀察到的主峰為：

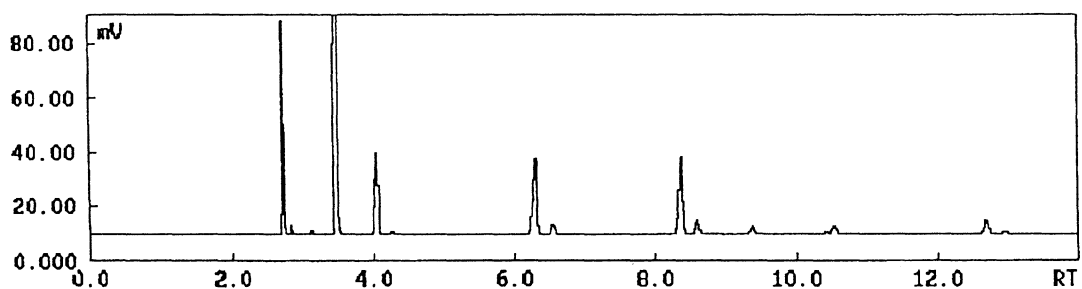
乙基乙酸鹽	3.5分鐘
乙二醇	4.1分鐘
仲丁烯基二醇醚	6.3(和6.5)分鐘
正丁烯基二醇醚	8.35(和8.6)分鐘
癸烷	10.5分鐘

五、發明說明(17)

起始樣本



最終樣本

範例3 巴豆基二醇醚的氫化反應

氫化反應係施行於一個分批、攪拌式壓熱器(500ml鋁金屬)，其在起始時進料：

濃縮巴豆基二醇醚餾出物	60g
甲苯	240g
癸烷	2.99g
催化劑(哈修擔體化雷內Ni/C、研磨60mesh)	6g

對壓熱器進料、通氫、測試壓力、然後以氫氣調整壓力至30bar。將反應混合物在1000rpm攪拌下加熱至100°C 16小時。使用氣體壓載槽將壓熱器壓力維持在30bar。以GC分析最終反應混合物，確認已將巴豆基二醇醚100%轉化，

五、發明說明(18)

得到高產量之(估計>95%)正丁基二醇醚。

範例4

這些實驗係導行於10升之不鏽鋼分批式壓熱器中。對壓熱器進料Amberlyst15H[®]催化劑(85g, 參見下文)、乙二醇(3500g)和聚合反應抑制劑(1000ppm4-t-丁基兒茶酚), 將反應混合物加熱至90°C。在同時, 對一個進料槽填充700g之1,3-丁二烯。讓壓力器達到所需的溫度, 將1,3-丁二烯以單一分裝加入壓熱器。藉由採取規律的樣本來監控反應過程。以GC分析樣本。使用相同的催化劑, 將反應在90°C、100°C、110°C下重覆三次。Amberlyst15H[®]催化劑4.5%的位置與四苯基鏽抗衡離子交換過。

所用之反應條件概述於下表。

溫度(°C)	90	100	110
乙二醇)(g)	3612	3624	3586
丁二烯(g)	270	224	204
抑制劑4-TBC	1.8	1.8	1.8
DEGDEE(g)	35.8	38.2	36.4

使用下述定義：

轉化率=所消耗之反應物/所引進之反應物

選擇性=所欲之產物/所消耗之反應物

結果如下：

關於90°C的反應後(在4小時23分鐘的反應時間後)

乙二醇的轉化率：20%

在C4's形成上的選擇性：98%

五、發明說明(19)

關於100°C的反應後(在2小時59分鐘的反應時間後)

乙二醇的轉化率：22%

在C4's形成上的選擇性：96.5%

關於110°C的反應後(在3小時45分鐘的反應時間後)

乙二醇的轉化率：29%

在C4's形成上的選擇性：96.5%

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 用以製造二醇類之丁基醚的方法)

一種用以製造正丁基二醇醚的方法，其包含：

- i. 在一異相催化劑的存在下，藉由令丁二烯與一飽合脂族二醇進行反應，來形成一由正丁烯基二醇醚與仲丁烯基二醇醚所構成的混合物，此催化劑係藉由添加至少一種選自於由烷基吡啶鎰四級銨、四級砷酸鎰與四級磷所構成之群組中的抗衡離子所改質；
- ii. 將在步驟i)所形成的正丁烯基二醇醚與仲丁烯基二醇予以分離；以及
- iii. 在一催化劑的存在下，將步驟ii)中所分離出之正丁烯基二醇醚氫化成對應的正丁基二醇醚。

英文發明摘要 (發明之名稱： A PROCESS FOR MAKING BUTYL ETHERS OF GLYCOLS)

A process for the production of n-butyl glycol ether which comprises:

- i. forming a mixture of n-butenyl glycol ether and secondary butenyl glycol ether by reacting butadiene with a saturated aliphatic glycol in the presence of a heterogeneous catalyst which is modified by the addition of at least one counterion selected from the group consisting of: an alkyl pyridinium quaternary ammonium, quaternary arsonium and quaternary phosphonium;
- ii. separating the n-butenyl glycol ether and secondary butenyl glycol ether formed in step i); and
- iii. hydrogenating the n-butenyl glycol ether separated in step ii) in the presence of a catalyst to the corresponding n-butyl glycol ether.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

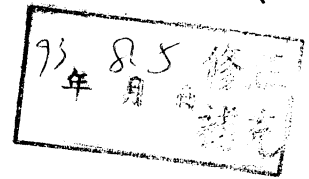
線

公告本

I242549

申請日期	88.10.28
案號	S878757
類別	C09C4/66.64/6.25/128

A4
C4



(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	用以製造二醇類之丁基醚的方法
	英文	A PROCESS FOR MAKING BUTYL ETHERS OF GLYCOLS
二、發明人	姓名	班加明 P. 格雷西
	國籍	英國
	住、居所	英國赫爾市保爾·安森維拉斯5號
三、申請人	姓名 (名稱)	密西西比研究基金會南方大學
	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國密西西比州哈堤斯堡·西第4街2609號
	代表人 姓名	戴華瑞克 安吉琳 G.

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第088118701號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：94年3月

1. 一種用以製造正丁基二醇醚的方法，其包含：
 - i. 在一異相酸性催化劑的存在下，於20至170℃之溫度且於一0.2至20hr⁻¹之液體每小時空間速度下，藉由令丁二烯與一飽合C₂-C₂₀脂族二醇進行反應，來形成一由正丁烯基二醇醚與仲丁烯基二醇醚所構成的混合物，該酸性催化劑係藉由添加至少一種選自於由下述所構成之群組的抗衡離子所改質：C₅-C₃₀烷基吡啶鎰，以及含有多於15個碳原子之四級銨、四級砷酸鎰或四級磷；
 - ii. 將在步驟i)所形成的正丁烯基二醇醚與仲丁烯基二醇予以分離；以及
 - iii. 在一異相催化劑的存在下，將步驟ii)中所分離出之正丁烯基二醇醚氫化成對應的正丁基二醇醚。
2. 如申請專利範圍第1項的方法，其中分離自正丁烯基二醇醚和仲丁烯基二醇醚的仲丁烯基二醇醚被再循環至步驟i)。
3. 一種用以製造飽合丁基二醇醚的方法，其包含：
 - a. 在第一反應區域內，於一催化劑的存在下、令丁二烯與一飽和C₂-C₂₀二醇醚進行反應，以生成一由正丁烯基二醇醚與仲丁烯基二醇醚所構成的混合物；
 - b. 將步驟a)中所形成之正丁烯基二醇醚和仲丁烯基二醇醚予以分離；

六、申請專利範圍

- c. 氫化在步驟b)中所分離出的正丁烯基二醇醚；以及
 - d. 於20至200°C的溫度以及1至100 barg之壓力下，令步驟b)中所分離出之仲丁烯基二醇醚在第二反應區域內與一酸性催化劑相接觸，俾將該仲丁烯基二醇醚轉化成起始之丁二烯和飽和脂族二醇。
4. 如申請專利範圍第3項的方法，其中該在步驟b)中所分離出的正丁烯基二醇醚係在一異相催化劑的存在下，於步驟c)中被氫化。
 5. 如申請專利範圍第3或4項的方法，其中步驟a)係被實施於一催化劑的存在下，此催化劑係藉由添加一選自於由下述所構成之群組中的抗衡離子來改質：C₅-C₃₀烷基吡啶鎢，以及含有多於15個碳原子之四級銨、四級砷酸鎢和四級鎘。
 6. 如申請專利範圍第1項的方法，其中所製造的正丁基二醇醚為一種乙二醇之單-正丁基醚。
 7. 如申請專利範圍第3項的方法，其中所製造的正丁基二醇醚為一種乙二醇之單-正丁基醚。
 8. 如申請專利範圍第1項的方法，其中在步驟i)中所用的丁二烯係呈一實質由丁二烯所構成之饋入流的形式，或呈一包含有丁二烯之煙流的形式。
 9. 如申請專利範圍第3項的方法，其中在步驟a)中所用的丁二烯係呈一實質由丁二烯所構成之饋入流的形式，或呈一包含有丁二烯之煙流的形式。
 10. 如申請專利範圍第1項的方法，其中用來催化丁二烯和飽和脂族二醇間之反應的催化劑為一種異相酸性催化

六、申請專利範圍

劑，該催化劑係選自於由下述所構成的群組：液態酸性聚合物、HY沸石、強酸性巨型多孔性或膠質型離子交換樹脂、以及鎢或鉬之擔體化聚多酸。

11. 如申請專利範圍第3項的方法，其中該位在第二反應區域的催化劑為一種布忍斯特或路易斯酸。

12. 如申請專利範圍第9項的方法，其中該位在第二反應區域的催化劑係相同於在第一反應區域所使用之催化劑。