



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101898939 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 02

(21) 申请号 201010247272. 3

汪伟志等. 羟丁基乙烯基醚的合成. 《化学世界》. 2002, (第 10 期), 第 540-543, 532 页.

(22) 申请日 2010. 08. 06

审查员 赵亚斌

(73) 专利权人 安陆新景化工有限公司

地址 432600 湖北省安陆市涇水路西巷 17 号

(72) 发明人 方钢 阎璟琪 项雄彪

(74) 专利代理机构 北京鼎佳达知识产权代理事务所 (普通合伙) 11348

代理人 蒋常雪

(51) Int. Cl.

C07C 43/178 (2006. 01)

C07C 41/08 (2006. 01)

B01J 31/26 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101555198 A, 2009. 10. 14, 权利要求 1-6.

CN 1401619 A, 2003. 03. 12, 权利要求 1-6.

US 2006/0205984 A1, 2006. 09. 14, 权利要求 1-20.

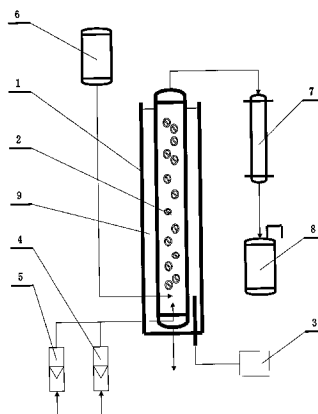
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种化合物 4- 羟丁基乙烯基醚的制备方法

(57) 摘要

本发明属于乙烯基醚化合物的制备方法, 特别是一种 4- 羟丁基乙烯基醚的制备方法: 在 1, 4- 丁二醇与乙炔反应中, 加入了二甲基亚砜, 对该反应产生了有益的效果, 4- 羟丁基乙烯基醚粗品的含量由加入前的 72% 提高到 81%, 环状缩醛副产物由加入前的 6% 降低到约 4%。再加入阳离子表面活性剂十八烷基三甲基氯化铵, 可进一步提高粗品的含量 1-2%。



1. 一种 4-羟丁基乙烯基醚的制备方法：在氢氧化钾的存在下，1,4-丁二醇与乙炔反应，得到 4-羟丁基乙烯基醚，其特征在于：反应中加入了二甲基亚砜和阳离子表面活性剂；

其中 1,4-丁二醇：二甲基亚砜 = 1 : 0.1-0.2, w/w,

其中阳离子表面活性剂是季铵型表面活性剂，

并且季铵型表面活性剂是四丁基溴化铵、三甲基苄基氯化铵、三辛基甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、三乙基苄基氯化铵、四丁基铵硫酸氢盐或十八烷基三甲基氯化铵。

2. 根据权利要求 1 所述的 4-羟丁基乙烯基醚的制备方法，其特征在于：1,4-丁二醇：十八烷基三甲基氯化铵 = 1 : 0.003-0.005, w/w。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的 4-羟丁基乙烯基醚的制备方法，其特征在于：乙炔气与氮气混合进入反应器。

4. 根据权利要求 3 所述的 4-羟丁基乙烯基醚的制备方法，其特征在于：乙炔气与氮气混合进入反应器，氮气占混合气的 40-45%，V/V。

一种化合物 4-羟丁基乙烯基醚的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于乙烯基醚化合物的制备方法,特别是一种 4-羟丁基乙烯基醚的制备方法。

背景技术

[0002] 乙烯基醚类化合物是不饱和醚,是一种很重要的有机合成中间体及高聚物的单体,它的均聚物和共聚物被广泛地应用于粘合剂、涂料、润滑剂、增塑剂、杀虫剂,以及表面保护材料等许多领域。近年来,发展很快的是作为辐射固化涂料的乙烯基醚类活性稀释剂,或用乙烯基醚将环氧树脂改性成含有乙烯基醚功能的低聚物,而应用于紫外光固化涂料中。为此,乙烯基醚类化合物应用前景极其广阔。

[0003] 4-羟丁基乙烯基醚是乙烯基醚类化合物中重要一种。

[0004] 4-羟丁基乙烯基醚工业化生产主要是乙炔法:在氢氧化钾的存在下,1,4-丁二醇与乙炔反应,得到 4-羟丁基乙烯基醚。

[0005] 反应式如下:

[0006]



[0007] 德国专利 GB773331,介绍了二羟基醇单乙烯基醚制备方法的改进,与其他乙炔法比较,该专利的优点在于:1. 反应中通入了氮气。2. 反应柱填充陶瓷填料。获得含量较高的乙烯基醚。

[0008] 具体描述如下:

[0009] GB773331 有关二羟基醇单乙烯基醚制备方法的改进

[0010] 实例一

[0011] 向一个高 100cm,直径 7cm(容积 3.8L)的铁制反应柱中,加入 2000g 含 7%氢氧化钾的乙二醇,慢慢加热到 200℃,用干燥的氮气流带出反应产生的水分,然后,将干燥并预热的乙炔气流,以 80-180L/hr 的速率通过该反应柱,柱内填充陶瓷填料,填料层高度 80cm,反应混合物连续蒸馏出料,乙二醇单乙烯基醚的含量,依据不同的乙炔气流速,在 50-70%之间变化,此外,还形成 5-20%的环状缩醛副产物,以及未反应的乙二醇,无乙二醇双乙烯基醚生成。

[0012] 用微弱的真空可以加强蒸馏速率。

[0013] 用此过程并连续加入干燥的乙二醇,以维持反应柱内的液位,使反应连续不断的进行,每小时获得 60g 含乙二醇单乙烯基醚的馏出液。

[0014] 使用含 6.8%氢氧化钾的乙二醇,反应温度 202℃,乙炔气流速 130L/hr,每小时获得 80g 馏出液,其中含 66%乙二醇单乙烯基醚、18% 2-甲基-1,3-二氧戊环及 16%未反应的原料。

[0015] 使用含 4.9%氢氧化钾的乙二醇,反应温度 201℃,乙炔气流速 125L/hr,每小时获

得 93g 馏出液,其中含 66% 乙二醇单乙基醚、11% 2-甲基-1,3-二氧戊环。

[0016] 使用含 0.9% 氢氧化钾的乙二醇,反应温度 196℃,乙炔气流速 110L/hr,每小时获得 52g 馏出液,其中含 21% 乙二醇单乙基醚、2% 2-甲基-1,3-二氧戊环。

[0017] 实例四

[0018] 采用与实例一相同的方法,使用比实例一较细一些的反应柱,用含 1% 氢氧化钾的二乙二醇,加热至 200℃,通入等量的乙炔气及氮气流 (200L/hr),可以连续获得含 75% 的二乙二醇单乙基醚的共沸混合液,其中还含有 3-5% 的二乙二醇双乙基醚及未反应的二乙二醇。

[0019] 从以上描述可以看出,德国专利 GB773331 也有不足之处:反应后乙基醚的含量仍不高,环状缩醛副产物较高,这是因为,乙炔法反应是气液相反应,GB773331 通过反应柱柱内填充陶瓷填料,以增加乙炔气与二醇类接触的时间(与不填充陶瓷填料比较),但仅靠这种方法是远远不够的。增加乙炔气与二醇类接触,使其充分反应,以进一步提高产物的含量,降低环状缩醛副产物产生,是我们急需解决的课题。

发明内容

[0020] 传统的采用乙炔法得到乙基醚的反应是气液相反应,这就是在有机合成中经常会遇到非均相反应,非均相反应的缺点是产率低。

[0021] 为了解决这个问题,我们发现,还可以有方法使乙炔气与二醇类充分反应,提高产率。

[0022] 我们发现:在氢氧化钾的催化下,1,4-丁二醇与乙炔反应,制备 4-羟丁基乙基醚中,反应中加入二甲基亚砷,对该反应产生有益的效果,4-羟丁基乙基醚的粗品含量由加入前的 72% 提高到 81%,环状缩醛副产物由加入前的 6% 降低到约 4%。

[0023] 形成上述有益效果的原因是:二甲基亚砷对乙炔易溶,每升二甲基亚砷能溶解 33 升乙炔,二甲基亚砷溶解乙炔后,使乙炔进入液体中,延长与 1,4-丁二醇接触时间,使反应得以充分进行。

[0024] 我们发现:二甲基亚砷对 1,4-丁二醇与乙炔反应没有不利的影晌,并没有产生新的副产物,并且在精馏中,可以很好地分离和回收。

[0025] 我们发现:上述的 4-羟丁基乙基醚的制备方法中,二甲基亚砷的用量为:1,4-丁二醇:二甲基亚砷=1:0.1-0.2, w/w。

[0026] 我们发现:在氢氧化钾的存在下,1,4-丁二醇与乙炔制备 4-羟丁基乙基醚的反应过程中,加入少量十八烷基三甲基氯化铵,可以促进 1,4-丁二醇转化率的提高,可使 4-羟丁基乙基醚的含量提高 1-2%。

[0027] 乙炔/1,4-丁二醇/氢氧化钾/二甲基亚砷是反应原料,4-羟丁基乙基醚是反应产物,他们的溶解性不同,该反应属于相转移催化反应。

[0028] 相转移催化反应属于非均相反应中的两相反应,一相是盐、酸、碱的水溶液或固体,另一相是溶有反应物质的有机介质溶液.通常这种两相反应由于互不相溶,水相(或固相)中的阴离子与有机相中的反应物之间的反应速度甚低,甚至不起反应.而利用相转移催化剂,可将反应物从一相转移到另一相中,随着碰撞几率的增加,反应加速,从而使离子化合物与不溶于水的有机物质在低极性溶剂中顺利地发生了反应。

[0029] 我们发现：上述的 4-羟丁基乙烯基醚的制备方法中，加入阳离子表面活性剂能使得反应加速。

[0030] 阳离子表面活性剂的亲水基离子中含有氮原子，根据氮原子在分子中的位置不同分为胺盐、季铵盐和杂环型三类。

[0031] 尤其是加入：阳离子表面活性剂是季铵型表面活性剂。

[0032] 尤其是加入：季铵型表面活性剂是四丁基溴化铵、三甲基苄基氯化铵、三辛基甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、三乙基苄基氯化铵、四丁基铵硫酸氢盐或三烷基甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵。

[0033] 我们发现：上述的 4-羟丁基乙烯基醚的制备方法中，十八烷基三甲基氯化铵用量为：1、4-丁二醇：十八烷基三甲基氯化铵 = 1 : 0.003-0.005, w/w。

[0034] 我们发现：乙炔气与氮气混合进入反应器，氮气占混合气的 40-45% (V/V)，与通常采用的氮气占混合气的 50% (V/V) 比较，仍能保证 4-羟丁基乙烯不被氧化，同时提高单位时间产量 5-10%。

[0035] 综上所述，由乙炔 /1、4-丁二醇为原料，以氢氧化钾 / 二甲基亚砷 / 阳离子表面活性剂为催化剂，合成得到 4-羟丁基乙烯基醚，二甲基亚砷能够使得乙炔 /1、4-丁二醇由气液相反应转化为液相反应，阳离子表面活性剂能使得碱溶液一相中所产生的 4-羟丁基乙烯基醚更好形成为有机相，提高有机相的产率。

附图说明

[0036] 图 14-羟丁基乙烯基醚的合成流程图。

[0037] 1：填料反应塔

[0038] 2：陶瓷环

[0039] 3：供热控制系统

[0040] 4：乙炔气阀门

[0041] 5：氮气阀门

[0042] 6：滴加漏斗

[0043] 7：冷凝器

[0044] 8：接受器

[0045] 9：导热油

具体实施方式

[0046] 实施例 1

[0047] 将 2000g 1、4-丁二醇，180g 氢氧化钾加入到 3000ml 三口瓶中，启动搅拌，油浴加热至 140℃，在 0.05MPa 真空下蒸馏，溜出约 200g 无色透明液体，得到 1980g 左右棕色粘稠液体，加入 400g 二甲基亚砷，搅拌均匀备用。

[0048] 如图 1 所示：称取上述原料约 400g，加入到填料反应塔 1 中，填料反应塔高 70cm，直径 5cm (容积 0.9L，填装陶瓷环后实际容积为 0.6L)，填料为陶瓷环 2，开启供热控制系统 3，用导热油 9 油浴供热，至温度达到 170℃后，开启乙炔气阀门 4 及氮气阀门 5，通过流量计，乙炔气：氮气 = 60 : 40 (V/V) 的配比通入塔内，混合气体流量为 15-20L/H，同时开启

滴加漏斗 6 补加反应原料,使馏出量与补加量平衡,溜出液从塔顶,通过冷凝器 7 进入接受器 8 收集溜出液体,得到 4-羟丁基乙烯基醚粗品,气相检测 4-羟丁基乙烯基醚粗品含量为 81.3%,环状缩醛 3.8%。

[0049] 实施例 2

[0050] 将 2000g 1,4-丁二醇,180g 氢氧化钾加入到 3000ml 三口瓶中,启动搅拌,油浴加热至 140℃,在 0.05MPa 真空下蒸馏,溜出约 200g 无色透明液体,得到 1980g 左右棕色粘稠液体,加入 400g 二甲基亚砷及 10g 十八烷基三甲基氯化铵,搅拌均匀备用。

[0051] 如图 1 所示:称取上述原料约 400g,加入到填料反应塔 1 中,填料反应塔高 70cm,直径 5cm(容积 0.9L,填装陶瓷环后实际容积为 0.6L),填料为陶瓷环 2,开启供热控制系统 3,用导热油 9 油浴供热,至温度达到 170℃后,开启乙炔气阀门 4 及氮气阀门 5,通过流量计,乙炔气:氮气=60:40(V/V)的配比通入塔内,混合气体流量为 15-20L/H,同时开启滴加漏斗 6 补加反应原料,使馏出量与补加量平衡,溜出液从塔顶,通过冷凝器 7 进入接受器 8 收集溜出液体,得到 4-羟丁基乙烯基醚粗品,气相检测 4-羟丁基乙烯基醚粗品含量为 83.4%,环状缩醛 2.9%。

[0052] 实施例 3

[0053] 将 2000g 1,4-丁二醇,180g 氢氧化钾加入到 3000ml 三口瓶中,启动搅拌,油浴加热至 140℃,在 0.05MPa 真空下蒸馏,溜出约 200g 无色透明液体,得到 1980g 左右棕色粘稠液体,加入 300g 二甲基亚砷及 8g 十八烷基三甲基氯化铵,搅拌均匀备用。

[0054] 如图 1 所示:称取上述原料约 400g,加入到填料反应塔 1 中,填料反应塔高 70cm,直径 5cm(容积 0.9L,填装陶瓷环后实际容积为 0.6L),填料为陶瓷环 2,开启供热控制系统 3,用导热油 9 油浴供热,至温度达到 170℃后,开启乙炔气阀门 4 及氮气阀门 5,通过流量计,乙炔气:氮气=55:45(V/V)的配比通入塔内,混合气体流量为 15-20L/H,同时开启滴加漏斗 6 补加反应原料,使馏出量与补加量平衡,溜出液从塔顶,通过冷凝器 7 进入接受器 8 收集溜出液体,得到 4-羟丁基乙烯基醚粗品,气相检测 4-羟丁基乙烯基醚粗品含量为 82.5%,环状缩醛 3.0%。

[0055] 实施例 4

[0056] 将 2000g 1,4-丁二醇,180g 氢氧化钾加入到 3000ml 三口瓶中,启动搅拌,油浴加热至 140℃,在 0.05MPa 真空下蒸馏,溜出约 200g 无色透明液体,得到 1980g 左右棕色粘稠液体,加入 200g 二甲基亚砷及 6g 十八烷基三甲基氯化铵,搅拌均匀备用。

[0057] 如图 1 所示:称取上述原料约 400g,加入到填料反应塔 1 中,填料反应塔高 70cm,直径 5cm(容积 0.9L,填装陶瓷环后实际容积为 0.6L),填料为陶瓷环 2,开启供热控制系统 3,用导热油 9 油浴供热,至温度达到 170℃后,开启乙炔气阀门 4 及氮气阀门 5,通过流量计,乙炔气:氮气=57:43(V/V)的配比通入塔内,混合气体流量为 15-20L/H,同时开启滴加漏斗 6 补加反应原料,使馏出量与补加量平衡,溜出液从塔顶,通过冷凝器 7 进入接受器 8 收集溜出液体,得到 4-羟丁基乙烯基醚粗品,气相检测 4-羟丁基乙烯基醚粗品含量为 82.8%,环状缩醛 3.4%。

[0058] 精馏:将 4-羟丁基乙烯基醚粗品液体,加入到填料精馏塔(塔径 4cm/塔高 120cm,塔内填充玻璃簧填料)塔釜内,开启真空(0.098MPa),塔釜温度 120℃,收集 78-82℃/0.098MPa 馏分为 4-羟丁基乙烯基醚,气相测定含量 99.5%,收集完毕后,塔顶温

度上升,回收 85-87℃ /0.098MPa 组分为二甲基亚砜,回收 89-90℃ /0.098MPa 未反应完的 1,4- 丁二醇,剩余少量高沸残留液,主要含副产物环状缩醛等。

[0059] 4- 羟丁基乙烯基醚的检测 :

[0060] 仪器 :FULI-9790 型气相色谱仪

[0061] 色谱柱 :DB-FFAP 型毛细管柱,规格 $\Phi 0.25\text{mm} \times 30\text{m}$

[0062] 检测器 :氢焰离子检测器

[0063] 检测条件 :

[0064] 气化温度 :220℃

[0065] 检测温度 :240℃

[0066] 柱室温度 (程序升温) :初温 100℃,升温速率 10℃ / 分钟,终温 220℃,

[0067] 保持 30 分钟。

[0068] 载气表压 :

[0069] 氮气 :0.08MPa

[0070] 氢气 :0.15MPa

[0071] 空气 :0.035MPa

[0072] 进样量 :0.4

[0073] 积分方法 :面积归一法

[0074] 允许误差 :两次平行测定结果之差不大于 0.2%。

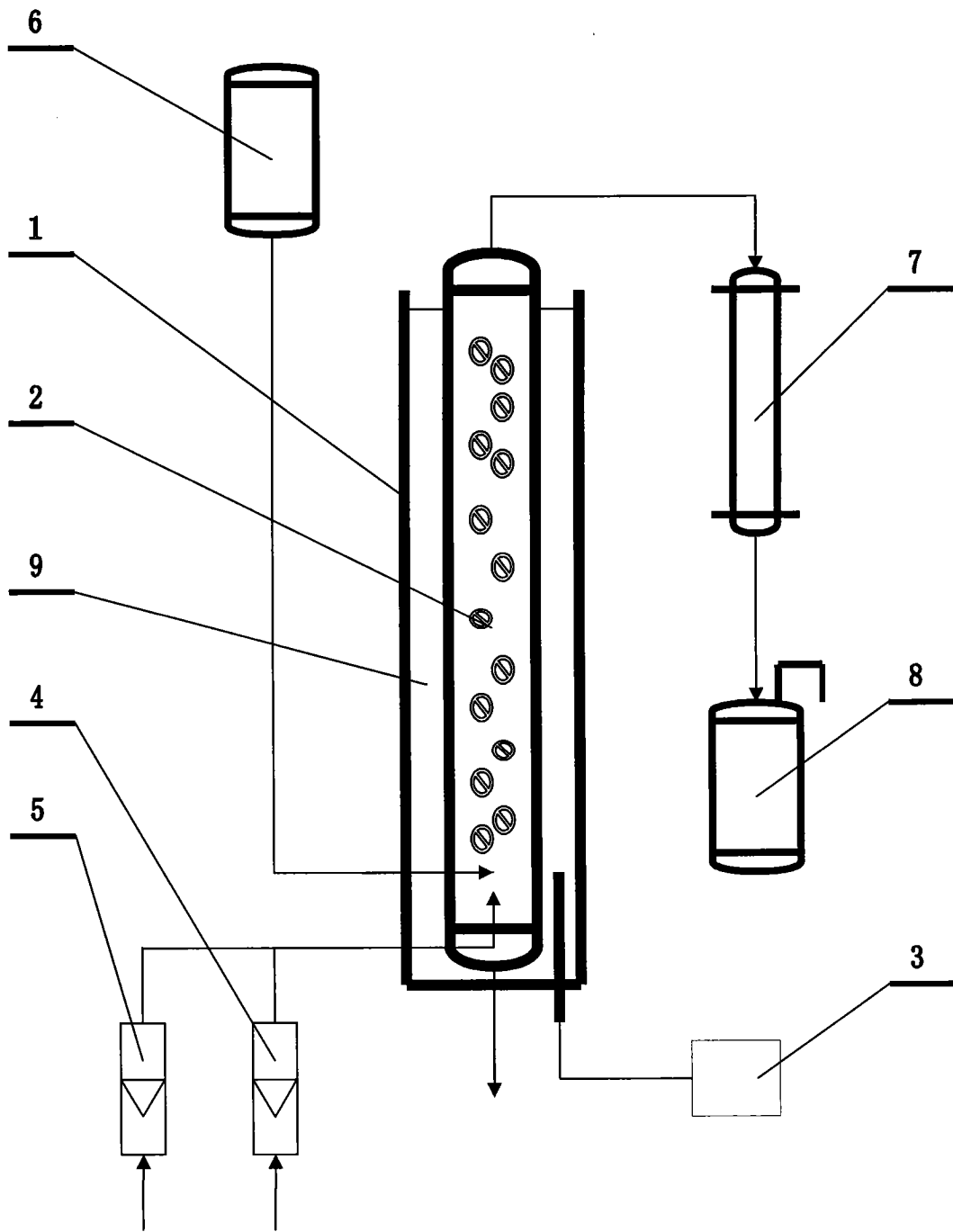


图 1