〔19〕中华人民共和国专利局

701

〔11〕公开号 CN 1037[illegible]A

# 〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 89103096.4

〔51〕 Int.Cl⁴
C07C 31/20

〔43〕公开日 1989年12月6日

〔22〕申请日 89.5.6

〔30〕优先权

〔32〕88.5.6 〔33〕US 〔31〕190,907

〔71〕申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

〔72〕发明人 理查德·爱德华·厄恩斯特

〔74〕专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 黄家伟

C07D307/08 C08F 34/02

说明书页数: 6 附图页数:

〔54〕发明名称 丁二醇混合物的制备

〔57〕摘要

本发明涉及制备2—烷基—1,4—丁二醇以及与1,4—丁二醇的混合物的方法，是在初始pH为碱性和适于反应的温度和压力条件下将4—羟基丁醛和/或其环状半缩醛2—羟基四氢呋喃、氢、未取代脂肪醛(特别是甲醛)和氢化催化剂混合在一起。也涉及自二醇混合物制备四氢呋喃和3—烷基四氢呋喃混合物和自四氢呋喃制备共聚物的方法。

<20>

1.制备2-烷基-1,4- 丁二醇的方法，该方法包括在初始pH为碱性和适于反应的温度和压力条件下将下列物质混合在一起：

(a)4- 羟基丁醛、2-羟基四氢呋喃或它们的混合物；

(b) 氢；

(c) 未取代的脂肪醛；

(d) 氢化催化剂。

2.制备2-烷基-1,4- 丁二醇的方法，该方法包括：

(a) 在初始pH为8 和14之间的范围内和适于反应的温度和压力条件下将

(i) 氢

(ii)氢化催化剂，

(iii)4- 羟基丁醛、2-羟基四氢呋喃或它们的混合物，

(iv)具有R-CHO(R 为氢或1-4 个碳原子的烷基) 结构的醛混合在一起，(4- 羟基丁醛/2- 羟基四氢呋喃)：醛的比率在约2:1 至200:1 的范围内；

(b) 从反应混合物中分离所得的2-烷基丁二醇。

3.根据权利要求2 所述的方法，其中所说的醛是甲醛。

4.根据权利要求3 所述的方法，其中所说的重量比率在10:1和25:1之间。

5.根据权利要求4 所述的方法，其中所说的pH在10和12之间。

6.制备1,4-丁二醇和2-烷基-1,4- 丁二醇混合物的方法，该方法包括在初始pH为碱性、适于反应的温度和压力条件下将下列物质混合在一起：

(a) 4-羟基丁醛、2-羟基四氢呋喃或它们的混合物，

(b) 氢

(e) 未取代的肪脂醛，

(d) 氢化催化剂。

7.制备1,4-丁二醇和2-烷基-1,4- 丁醇混合物的方法，该方法包括在初始pH为8 和14的范围内和适于反应的温度和压力条件下将下列物质混合在一起：

(a) 氢，

(b) 氢化催化剂，

(c)4- 羟基丁醛、2-羟基四氢呋喃或它们的混合物，

(d) 具有R-CHO （其中R 为氢或1-4 个碳原子的烷基）结构的醛，(4- 羟基丁醛/2- 羟基四氢呋喃）：醛的重量比率在约2:1 和200:1 之间的范围内。

8.根据权利要求7 所述的方法，其中所说的醛为甲醛。

9.根据权利要求8 所述的方法，其中所说的重量比率在约10:1和23:1之间。

10. 根据权利要求9 所述的方法，其中所说的pH是在约10-12 之间的范围内。

11. 用二醇进行环化以制备四氢呋喃和3-烷基四氢呋喃混合物的方法，其改进之处包括按照权利要求7 的方法以1,4-丁醇和2-烷基-1,4-二醇混合物为二醇起始原料进行制备。

12. 用二醇进行环化以制备四氢呋喃和3-甲基四氢呋喃混合物的方法，其改进之处包括使用1,4-丁二醇和2-甲基-1,4- 丁二醇混合物作为起始原料按照权利要求8 所述方法制备。

13. 用二醇进行环化以制备四氢呋喃和3-甲基四氢呋喃混合物的方法，其改进之处包括使用1,4-丁二醇和2-甲基-1,4- 丁二醇混合物作为起始原料按照权利要求9 所述方法制备。

14. 用二醇进行环化以制备四氢呋喃和3-甲基四氢呋喃混合物的方

法，其改进之处包括使用1,4-丁二醇和2-甲基-1,4- 丁二醇混合物作为起始原料按照权利要求10所述方法制备。

15．自四氢呋喃和3-烷基四氢呋喃混合物制备共聚物的方法，其改进之处包括将聚合催化剂加入按权利要求11的方法所生产的四氢呋喃和3-烷基四氢呋喃混合物中，并将所得的混合物置于适于聚合的条件下。

16．自四氢呋喃和3-烷基四氢呋喃混合物制备共聚物的方法，其改进之处包括将聚合催化剂加入按权利要求12的方法所生产的四氢呋喃和3-烷基四氢呋喃混合物中，并将所得的混合物置于适于聚合的条件下。

17．自四氢呋喃和3-烷基四氢呋喃混合物制备共聚物的方法，其改进之处包括将聚合催化剂加入按权利要求13的方法所生产的四氢呋喃和3-烷基四氢呋喃混合物中，并将所得的混合物置于适于聚合的条件下。

18．自四氢呋喃和3-烷基四氢呋喃混合物制备共聚物的方法，其改进之处包括将聚合催化剂加入按权利要求14的方法所生产的四氢呋喃和3-烷基四氢呋喃混合物中，并将所得的混合物置于适于聚合的条件下。

# 丁二醇混合物的制备

本发明涉及由4-羟基丁醛和/ 或其环状半缩醛制备2-烷基-1,4- 丁二醇的方法。

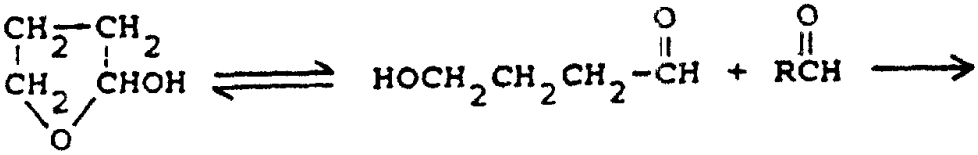
2-烷基-1,4- 丁二醇( 特别是2-甲基-1,4- 丁二醇) 具有广泛的用途，例如可将其环化生成相应的3-烷基四氢呋喃。3-烷基四氢呋喃又可与四氢呋喃共聚生成聚醚二醇，这类二醇又可用来制备聚氨酯弹性体。以前，2-烷基-1,4- 丁二醇的制备是用各种不同的技术，例如用亚甲基- 丁二酸( 衣康酸) 进行还原来制备，也有用1,4-丁二酸进行加氢甲酰化，然后再将加氢甲酰化反应产物( 据认为是2-甲酰基-1,4- 丁二醇) 氢化来制备的( 如Copelin 的美国专利3,859,369 所述)，还有如申请人的美国专利4,590,312 所公开的在醛的存在下将1,4-丁炔二醇或1,4-丁烯二醇进行催化氢化而制备的。

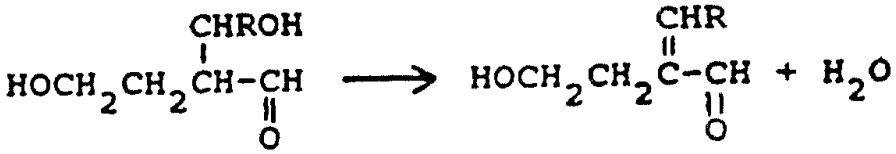
虽然先有技术的方法是有用的，但是它们也存在各自的缺点。先有技术方法中所使用的衣康酸和含乙炔基的化合物是比较昂贵的，所以就需要有成本低廉的方法。在一些先有技术方法中，2-烷基-1,4- 丁二醇的生产是伴随有1,4-丁二醇的生产的，在那些方法中产生比2-烷基1,4-丁二醇量更大的1,4-丁二醇。例如在申请人的美国专利4,590,312 所公开和在权利要求中所述的方法中所得到的2-烷基-1,4- 丁二醇最大含量约为15% ( 重量) 的二醇混合物。有时这样的结果是可以的，但另外一些时候是希望制备2-烷基-1,4- 丁二醇和1,4-丁二醇的混合物，其中前者含量大于后者。

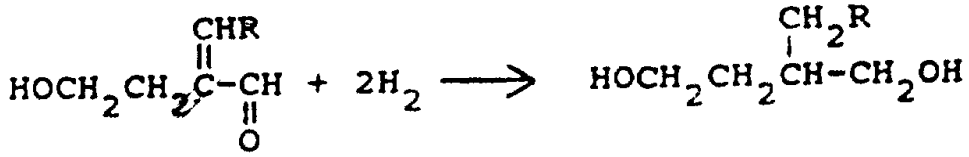
本发明的方法克服了先有技术的缺点，涉及用4-羟基丁醛和/ 或其

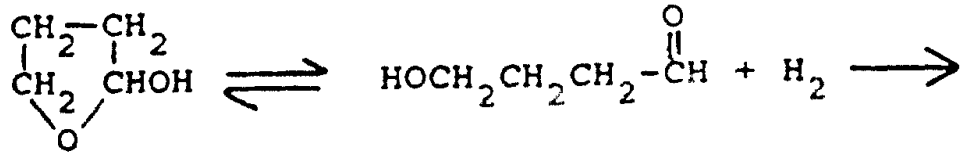
环状半缩醛2-羟基四氢呋喃在催化剂的存在下与醛和氢的混合物进行反应以合成2-烷基-1,4- 丁二醇的方法 也涉及3-烷基四氢呋喃和由三烷基四氢呋喃而生成的聚合物的制备方法。

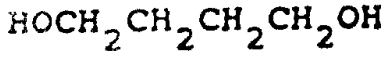
本发明的二醇合成方法可在初始pH为碱性和适于反应的温度和压力条件下将4-羟基丁醛和/或其环状半缩醛2-羟基四氢呋喃(与前者通常以平衡混合物存在)、氢、非取代的脂肪醛和氢化催化剂混合在一起进行。本发明的二醇合成方法不受任何的合成理论所限制,但在进行合成时,相信将有下面的反应发生:











分子式中的R 是氢或1-4 个碳原子的烷基,最好是甲基。

本发明的二醇合成方法的产物是混合物,其有机部分主要由1,4-丁二醇和2-烷基-1,4- 丁二醇组成,还有少量的低分子量醇和未鉴定的高沸点化合物。本发明方法的优点之一是其提供具有高含量2-烷基-1,4-丁二醇的二醇产物混合物的能力,例如按照本发明方法已经制备了含

75%（重量）的2-烷基-1,4- 丁二醇和25%（重量）1,4-丁二醇的二醇的产物；本发明方法的另一个优点是其灵活性，因而可以制备2-烷基-1,4- 丁二醇含量比1,4-丁二醇少的二醇混合物，其方法是在进行合成时使用较少的醛或用较少的碱提供碱性pH。

2-烷基-1,4- 丁二醇和1,4-丁二醇可用常规方法将其互相分离。另一方面，有时需要保留原混合物，因为二醇混合物可经一步环化，得到3-烷基四氢呋喃和四氢呋喃混合物。再者，还可以在四氢呋喃混合物中加入一聚合催化剂，在有效的聚合条件下，直接从所得到的3-烷基四喃和四氢呋喃混合物制备共聚物。

本发明的二醇合成方法可以是间歇式的，也可以是连续式的。在两种方式中，都可使用适合的氢化催化剂，如铂、莱尼镍或钴。优先选择的制备本发明二醇混合物的催化剂是莱尼镍。

在淤浆反应器中可使用极细的莱尼镍浆状催化剂（其中已去掉了大部分的铝），或可在固定床反应器中使用粒状莱尼镍催化剂（其中约去掉了25wt% 的铝）。

当以4-羟基丁醛/2- 羟基四氢呋喃(4-HBA/2-HTF）混合物为起始原料时，可有多种制备方法。例如，将2,3-二氢呋喃进行水解(Bull.Soc.Chim.France 1950,668-71)或用烯丙醇进行加氢甲酰化（美国专利4,567,305)来制备。在用于本发明之前将二法所得到的产物进行浓缩或分离，但是更方便的是不需进一步处理就使用含有4-HBA/2-HTF 的反应产物。未取代的脂肪醛常以水溶液加入反应物。用于本发明优先选择的醛是甲醛，应当加入足够的量以使(4-HBA/2-HTF):未取代脂肪醛的重量比在约2:1 和200:1 之间，最好是在约10:1和25:1之间。在与氢接触前反应混合物的pH（即初始pH）调节至约在8 和14之间的范围，最好是约在10和12之间。反应可在压力容器中以间歇模式进行，不时搅拌，以使用摇管比较方便。反应混合物在约6,895 至55,160KPa（表压），最好是约34,

475KPa 的氢压下进行加氢；时间约30至200 分钟，最好是约100 至200 分钟；温度约在100 和200 ℃之间，最好是约140 至180 ℃。本发明方法也可用适当大小的柱反应器中以连续模式进行，其条件和反应物的比例基本上与上述间歇模式所用的条件和比例相同，最好使用粒状催化剂，氢可以与其他反应物并流或逆流加入，可将反应混合物进行循环来控制温度。这种连续模式操作在申请人的美国专利4,590,285 中进行了详细叙述，在此作为参考。

在本发明的另一具体实施方案中，用本发明的二醇合成方法制备的2-烷基-1,4- 丁二醇和1,4-丁二醇是用按Coates等人的美国专利3,726,905 公开的方法用硫酸作催化剂将其催化环化生成相应的3-烷基四氢呋喃和四氢呋喃的混合物；本发明的又一具体实施方案是按Dunlap等人的美国专利3,358,042 公开的方法在氟磺酸催化剂存在下将所得到的四氢呋喃混合物共聚，得到四氢呋喃/3- 烷基四氢呋喃共聚物；所得到的共聚物又可按Pechhold的美国专利4,120,850 公开的方法用来制备聚氨酯（上述Coates等、Dunlap等和Pechhold的专利内容均在此作为参考）。

现以下述实例对本发明进行进一步的说明。除非另外指明，所使用的份数、比率和百分比均以重量表示，温度以摄氏度表示。

实例1

4-羟基丁醛/2- 羟基四氢呋喃的制备是将20份2,3-二氢呋喃在20分钟的时间里加入10份2% $H_2SO_4$ 中，使之冷却将温度保持在35°。然后用30%NaOH 溶液将混合物中和。所得到的均相产物的有机部分是2:1 的4-羟基丁醛和其环状半缩醛2-羟基四氢呋喃混合物。将该混合物30份与10份水、4.3 份37% 甲醛水溶液、0.53份30%NaOH 溶液和2 份莱尼镍混合，在摇管中于27.576KPa（表压）氢压和 150°下进行氢化2 小时。所得的产物中，其有机部分主要是1,4-丁二醇和2-甲基-1,4- 丁二醇，比率为55:45 ，还有一些未鉴定的高沸点化合物。

实例2

将5 份2,3-二氢呋喃加入10份2%$H_2SO_4$,历时20分钟，使之冷却以将温度保持在35°以制备4-羟基丁醛/2- 羟基四氢呋喃。然后用30%NaOH溶液中和混合物，此混合物再与25份水、4.3 份37% 甲醛水溶液、0.53份30%NaOH 溶液和2 份莱尼镍混合，在摇管中于27.576KPa（表压）氢压和 150°下氢化2 小时。所得产物中，其有机部份主要是1,4-丁二醇和2-甲基-1,4- 丁二醇，比率25:75 ，还有一些未鉴定的高沸点化合物。

实例3

用下述方法（参见美国专利4,567,305)制备4-羟基丁醛/2- 羟基四氢呋喃：

将23.6份烯丙醇、0.044 份$Rh_6(CO)_{16}$、9.36 份三苯膦和0.02份1,4-双（二苯膦基）丁烷于208 份甲苯中的溶液在349KPa的$H_2/CO$(1:1)压和60°下反应6 小时。用水240 份（总量）将所得混合物提取3 次。将40份水提物（含4-羟基丁醛和2-羟基四氢呋喃）与4.3 份37% 甲醛水溶液、0.53份30%NaOH 溶液和2 份莱尼镍浆催化剂混合。将此溶液(pH为10.3）在 150°和 27,576 KPa 氢压下进行氢化加氢2 小时。所得产物中的二醇含量为：1,4- 丁二醇42%；2-甲基-1,4- 丁二醇53%；2-甲基-1,3- 丙二醇5%。

取反应生成的二醇和水混合物的样品进行浓缩，蒸掉大部分的水，直至反应釜的温度达 130°为止（残留水约为5%）。加入足够的浓硫酸使其硫酸含量为3%，将此混合物加热至 130°，四氢呋喃和水由塔顶蒸出；约有半量混合物环化后(2- 甲基-1,3- 丙二醇不环化而留在反应釜中），所得产物中的四氢呋喃含61% 的3-甲基四氢呋喃和39% 的四氢呋喃。

对比实例1

将用美国专利4,567,305 的方法制备的4-羟基丁醛在pH 10 和实例

3 所用条件下进行氢化加氢，但不加甲醛。所得产物中的二醇有90% 是1,4-丁二醇、9%是2-甲基-1,3- 丙二醇和1%的2-甲基-1,4- 丁二醇。