

# 公 告 本

|      |                         |
|------|-------------------------|
| 申請日期 | 86.12.20                |
| 案 號  | 86119433                |
| 類 別  | C <sub>07</sub> C 31/00 |

A4  
C4

Int. Cl<sup>6</sup>

462961

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

|             |               |                                                                                  |
|-------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           | 多元醇之製法                                                                           |
|             | 英 文           | PREPARATION OF POLYALCOHOLS                                                      |
| 二、發明人<br>創作 | 姓 名           | 1.迪特雷夫 卡茲<br>2.艾奇姆 史泰默<br>3.傑哈德 夏茲<br>4.奎杜 佛特                                    |
|             | 國 籍           | 均德國                                                                              |
| 三、申請人       | 住、居所          | 1.德國海德堡市艾肯納街2號<br>2.德國佛倫夏姆市布特史泰德街6號<br>3.德國來恩河勞域沙芬市優蘭德街55號<br>4.德國史瑞夏姆市森特葛拉芬街41號 |
|             | 姓 名<br>(名稱)   | 德商巴地斯顏料化工廠                                                                       |
|             | 國 籍           | 德國                                                                               |
|             | 住、居所<br>(事務所) | 德國來恩河勞域沙芬市                                                                       |
|             | 代 表 人<br>姓 名  | 安德瑞斯·拜伯拜奇<br>維拉·史塔克                                                              |
|             |               |                                                                                  |

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

462961

(由本局填寫)

|        |
|--------|
| 承辦人代碼： |
| 大類：    |
| IPC分類： |

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

德國

1996年12月20日 196 53093.8 ☒有 ☐無主張優先權

196 53093.8

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明<sup>(1)</sup>

本發明關於一種以甲醛縮合醛及氫化生成之多羥醇烷醛以製備偕多羥甲基化合物之方法，沒有因偶合而產生甲酸鹽。

### 先前技藝

一種關於形成偶合產物之方法。

三羥甲基丙烷(TMP)通常由無機Cannizzaro方法工業製備，在此例正丁醛(n-BA)在如NaOH或Ca(OH)<sub>2</sub>之化學數量無機鹼之存在下和過量甲醛(FA)反應，不僅由Cannizzaro方法形成TMP，亦形成一當量之甲酸鈉或鈣，此無機鹽以偶合產物出現有許多缺點，第一，TMP之鹽之分離係複雜的，且牽涉增加之費用；第二，此無機鹽如果利用以產生良好效果，必須反應為純化；及第三，偶合產物之出現表示損失使用之化學數量之氫氧化鈉溶液及甲醛，再者，在無機Cannizzaro反應所獲得之產率，包括丁醛者，是不滿意的，因為高沸點組份在反應中形成，但無法被利用。

和述於TMP之相似問題關於其它三醇如三羥甲基乙烷(從正丙醛及甲醛)或三羥甲基丁烷(從正戊醛及甲醛)之製備，像TMP，此三醇由無機Cannizzaro方法製備，藉偶合形成無機鹽，此相同者應用於由乙醛及甲醛製備季戊四醇，三羥甲基丙烷，三羥甲基乙烷及三羥甲基丁烷是多元醇，其使用於塑膠工業，在許多方法中製備油漆、尿烷及聚酯。季戊四醇通常為塗料及油漆工業之使用中間產物，亦用於製備爆炸物(季戊四醇四硝酸酯)。

## 五、發明說明<sup>(2)</sup>

DE-A 1,952,738描述在一改進方法中，將胺存在下反應 n-BA 及 FA。n-BA : FA 之化學數量約為 1 : 6，使用過化學數量之胺然而會產生不僅 TMP，而且有化學數量之三烷基銨甲酸鹽，形成之胺及甲酸可以蒸餾作為有機鹽除去，因此必須處理及回收，以使製程商業化，使用之胺為三乙基胺及三甲基胺。

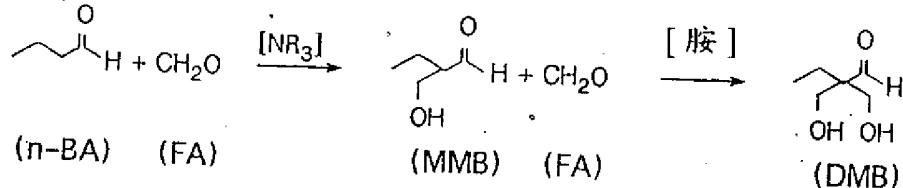
EP-A 0,142,090、EP-A 0,289,921 及案號為 P 19542035.7 及 P19542036.5 之德國專利申請描述避免有機鹽(三烷基銨甲酸鹽)生成之方法，該參考資料亦描述使用化學數量之無機鹼之三烷基胺作為鹼，在製程中形成作為偶合產物之三烷基銨甲酸鹽轉換化成甲基甲酸鹽，有機 Cannizzaro 方法對無機變體之優點為增加產率，但由此缺點為產生偶合產物(甲基甲酸鹽)及超過一當量之甲醛必須在製程中消耗掉。

因此從經濟觀點來看，一種製備 TMP，但不形成任何之偶合產物之方法是需要的。

沒有形成偶合產物之方法。

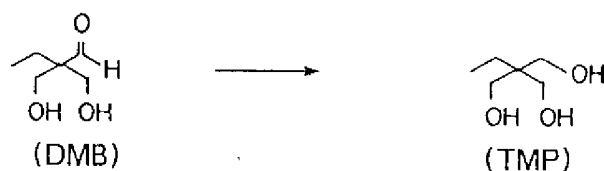
根據 DE-A 2,507,461 之說明，可在催化量之特胺存在下反應正丁醛(n-BA)及甲醛(FA)經由中間產物單羥甲基丁醛(MMB)(方程式 1)以製備二羥甲基丁醛(DMB)。繼之氫化產生 TMP(方程式 2)。

方程式 1 :



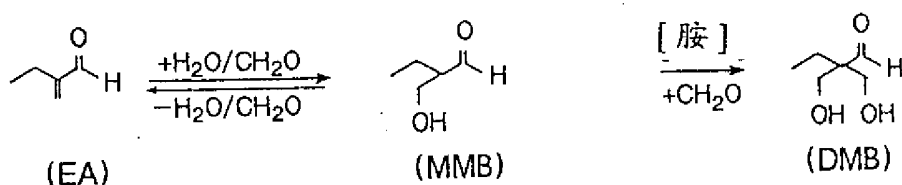
五、發明說明<sup>(3)</sup>

方程式 2：



由 n-BA 及 FA 形成中間產物二羥甲基丁醛 (DMB) 之氫化以形成 TMP 亦描述於 DE-A 25 07 461，此相同說明書顯示由生成中間產物單羥甲基丁醛 (MMB) 之減少水導致副產物乙基丙烯醛 (EA) 之產生，在水存在下經逆反應以利用 EA 之可能性 (方程式 3)，解釋於實施例 5。

方程式 3



在實施例中 DMB 之產率係大約為 85%；氫化後 TMP 產率為 75% (基於 n-BA)，而以 FA 為準之產率為提供的。

此專利說明書之方法有一缺點為必須使用特別分枝鏈三級胺 (eg. 二甲胺基新戊醇胺) 其無法以商業化量供給，使用工業可用胺如三乙基胺會產生低產率 (57% 之 TMP 以 n-BA 為準)，分枝鏈胺於該方法中不再循環，其使製程之成本高，循環至製程之 n-BA 或 FA 是轉化的。

## 五、發明說明<sup>(4)</sup>

DE-A 2,702,582描述另一變種，在從 $-5^{\circ}\text{C}$ 至 $0^{\circ}\text{C}$ 於三級胺結合鹼金屬或鹼土金屬化合物存在下，使用至少8倍量於醛之甲醛方以2-羥基丁醛化，形成之2-羥基丁醛然後氮化為TMP，使用之鹼為線性三級胺，在實施例的主要部份，另使用無機鹼，當僅使用三乙基胺(實施例， $n\text{-BA} : \text{FA} : \text{NEt}_3 = 1 : 10 : 0.18$ )，所獲得之產率為TMP之74.6%。

此方法是基於使用大量過量之甲醛及低溫度，大量之FA是形成醇組份FA加合物之貢獻因素，其存在於反應混合物中(以DMB及MMB形成乙縮醛及FA之半縮醛)，其基於使用之FA產生非所欲之產率，使用無機試劑以2-羥基丁醛化產生另一問題當藉蒸餾法純化TMP時，保持低溫( $-5^{\circ}\text{C}$ 至 $0^{\circ}\text{C}$ )另外廠之需求，使用總共18莫耳%之特胺，其不再循環至製程。

DE-A 2,813,201及DE-A 2,702,582之方法亦關於高過量之甲醛及僅在使用甲醛之費用達成基於正丁醛之可接受之產率，所以此方法亦為非商業化。

DE-A 2,714,516描述在基本催化劑存在下，在此例EA : FA從1 : 8至1 : 30下反應乙基丙烯醛(EA)及甲醛，DMB之產率基於EA為90%，然而基於FA之產率僅12%。

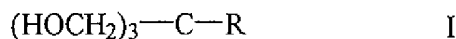
此方法無法商業化，其原因為使用大量FA及三烷基胺催化劑。

因此本發明之目的在提供一種方法在基於正丁醛及甲醛之高產率，沒有形成偶合產物，由正丁醛及甲醛製造例如

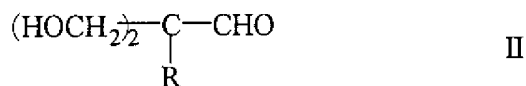
## 五、發明說明(5)

三羥甲基丙烷之多羥甲基化合物。本發明應相同適合由高及低正丁醛同系烷醛製造其它多元醇。

本目的由製造式I多羥甲基化合物之方法達成



其中R表示另一羥甲基團含1至22個碳原子之或烷基團或含6至22個碳原子之芳基或芳烷基團，使用三級胺為催化劑縮合含2至24個碳原子之醛和甲醛以形成式II之化合物



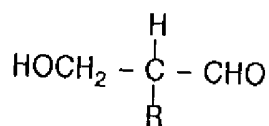
其中R具有上述之意義，其特徵為縮合為一步一步以下述方式實施：

- a) 使含2或更多碳原子之醛在第一(反應)階段，在三級胺為催化劑之存在下，和2至8倍莫耳量之甲醛反應。
- b) 在第二(分離)階段分離反應混合物成為大部份含式II化合物之塔底物及大部份含未轉化或部份轉化起始物質之餾出物液流，其再循環至第一階段，或藉相分離儀器在第一階段中分離反應混合物為一水溶液及一有機相，再循環有機相至第一階段，及
- c) 在第三階段(後反應階段)，將由第二階段之塔底物或由第二階段經相分離所獲得之水溶液相導入催化及／或熱處理，其間式III未完全羥甲基化之化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

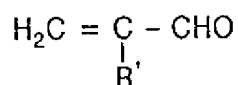
裝

訂

五、發明說明<sup>(6)</sup>

III,

轉化成式II相對應之化合物及式IV相對應之亞甲基化合物



IV,

其中R'是氫或具有上述R之意義，再循環含有式IV化合物及未轉化甲醛之蒸餾操作之塔頂餾出物至第一階段。

以習知方式氫化含實質式II化合物之該蒸餾之塔底物至式I相對應之終產物。

本發明之方法之目前描述之目的為，"第一(反應)階段"為"反應階段"、"第一階段"或"階段a)"之同義字，"第二(分離)階段"為"分離階段"、"第二階段"或"階段b)"之同義字，而"第三(後反應/蒸餾)階段"為"後反應/蒸餾階段"、"第三階段"或"階段c)"之同義字。

在較佳具體實施例，在第二階段由相分離獲得之再循環餾出物或再循環有機相，如果它們含有實質量式IV之亞甲基化合物，在它們和另外含2或多碳原子之甲醛接觸前導入甲醛和三級胺之起始反應。

在另一較佳具體實施例，第二階段之餾出物或餾出物液流導入繼之熱反應及再蒸餾及獲得餾出物，或如果操作係重複數次，最後之餾出物再循環至階段a)。

因此本方法之較佳具體實施例主要包括以甲醛起始反應

## 五、發明說明(7)

含式IV亞甲基化合物之餾出物，再循環至第一階段之前，視需要實施餾出物之繼之催化及／或熱反應，及／或視需要實施由蒸餾獲得之水溶液塔底物之繼之催化及／或熱反應。另一較佳具體實施例包括再循環藉相分離及與甲醛之起始反應，在分離階段所獲得之有機相及／或視需要實施藉相分離在分離階段所獲得之水溶液相之繼之催化及／或熱反應。

本發明之方法特別包括一反應策略其令使用之醛數量的轉化及形成為中間產物之式IV亞甲基化合物之數量的轉化，以製造式II化合物。因此本發明之方法在階段c)之催化及／或熱後處理及再循環生成餾出物至階段c)特別產生使用起始物質之較佳利用，結果在一方面階段a)包括反應物醛及FA之處理，在另一方面包括從階段b)及c)包含醛、式IV亞甲基化合物、甲醛、水及胺催化劑之再循環液流之處理。

令人驚訝地，此液流可在反應中數量地再使用，沒有任不需要的第二組份產生。如果反應是實施為此液流為所有在上流反應器和新鮮FA反應之第一部份，此後生成混合物和其它開始化合物之反應在階段a)實施，特別地可達成此液流無缺點之再循環。此反應物之"拐折添加"之方法較先前之技藝有顯著較佳產率。

本發明之方法之重要特性為包括藉相分離在分離階段獲得之蒸餾塔底物或水溶液相之繼之反應，仍含單羥甲基化或在例子為乙醛、單及二羥甲基化中間產物，由此方式其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明<sup>(8)</sup>

在氫化前轉化為相關完全羥甲基化合物及通式IV相關化合物。此發生在分離後反應器，視需要另添加三級胺，或在反應柱或結合二者可能性。

此新穎方法可分批或連續實施。

為說明本發明之通用主旨，參照圖1(其為TMP製備之圖式說明)予以描述。

在第一(反應)階段1，其可包括一單一反應器或數個反應器，最好為管狀反應器或攪拌槽之階式反應器，起始物質n-BA及FA，最好以水溶液形式導入，三級胺催化劑亦然，其分別由進料管2、3及4注入，並反應產生DMB及MMB化合物之混合物，其另包含主要組份為未轉化之n-BA、FA及EA及胺催化劑及可能為水，經由管線5，混合物注入(分離)階段，在此例蒸餾設備6，例如為一柱或薄層蒸發器，其中混合物藉蒸餾分離為較易揮發及較不易揮發組份。因適度調整在6中之蒸餾狀況之結果，形成一部份包含低沸點者，其含主要成份為未轉化n-BA及FA、水及部份胺催化劑，及已存在於從(反應)階段之流出物及在蒸餾狀況下由MMB減少水所形成之EA。低沸點部份經管線在縮合器(未示)中經縮合再循環至(反應)階段1。在蒸餾6所獲得之低揮發塔底物，其實質包括DMB、MMB及部份胺催化劑通過管線8至(後反應／蒸餾)階段9，如需要另外新鮮FA及胺催化劑可經管線14及15導入。

(後反應／蒸餾)階段9可包括蒸餾廠後1或最好多於1個攪拌鍋爐或1或多管狀反應器，即一柱或薄層蒸發器或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明<sup>(9)</sup>

Sambay 蒸發器，在階段 9 中，殘餘之 MMB 轉化成 DMB 及生成反應混合物藉蒸餾及分離低沸點水、FA、EA 及胺催化劑繼之縮合，此低沸點者經管線 10 再循環至(反應)階段 1，其中低揮發 DMB 經管線 11 注入氫化器 12，其以傳統方式利用氫(入口未示)催化氫化以形成 TMP，其經管線 13 抽出，如需要，氫化反應器之流出物可導入純化蒸餾，經管線 7 及 10 再循環及含未轉化起始物質、胺催化劑、水及中間產物 EA 之液流再於(反應)階段 1 中和如上所述新鮮導入之起始物質反應。新鮮起始物質及視需要新鮮催化劑之進料藉適當傳統調節方式有利地控制，使 1 中保持穩定狀態，任何以水溶液 FA 形式連續導入之任何水可經由管線 16 除去，在成功實施本發明之方法該水之除去是不必須的，但它有一個利益為在氫化反應器 12 欲氫化之 DMB 溶液之體積減少，在離開氫化反應器 12 後，水當然藉蒸餾分離。

因為經管線 7 及 10 再循環至 1 之化合物在穩定狀態平衡狀況下反應且本質上無副產物形成，本發明之方法之全部平衡顯示起始物質之本質地數量的轉化及以丁醛為準，形成 TMP 之選擇性超過 90%。

上述操作方法之另一選擇為有利地實施本發明之方法，其方式為由(反應)階段 1 出來經管線 5 形成。流出物之反應混合物通過相分離設備 6a，而非蒸餾廠 6，在相分離裝置中，兩個流出物分離成水溶液及有機相，此操作方法特別有利的當由反應階段 1 之反應混合物流出為兩液相，通常

五、發明說明<sup>(10)</sup>

爲此例，然而從1之流出物呈均相液相，兩相可由，比如說，添加水而產生，因爲成功地實施本發明之方法是不需要在(分離)階段之相分離儀器6a之數量的分離有機及水溶液相，沒有特別技術需求是置於欲使用之相分離設備，即此爲相分離儀器其通常應用於液／液分離，如述於Ullmanns Encyklopaedie der technischen Chemie，第4版，第2冊560至565頁，Verlag Chemie Weinheim 1972，即含擋板之澄清槽、離心機或柱以改善相分離，如篩盤柱、填充柱或含旋轉擋板之柱。

由相分離獲得及含主要組份爲EA、未轉化丁醛、微量胺催化劑、FA、MMB、水及DMB之有機相循環至(反應)階段1及含主要組份爲DMB、微量MMB及FA及胺催化劑之水溶液相注入(後反應／蒸餾)階段9，結果當使用相分離儀器6a而非蒸餾設備6，由相分離獲得之有機相再於後者方法步驟中再處理，其方式相似於描述於低沸點者，當使用蒸餾設備6，水溶液相其方式相似於描述於獲得之高沸點塔底物者。

切確地，本發明之方法可有利地實施，其方式爲參考較佳及／或另一具體實施例之圖式說明，參考圖2如由n-BA及FA之TMP之製備。其中圖2儀器對應於圖1儀器，使用相同參考數字。

在先前反應器17，爲應用之目的稱爲簡單地爲"上流反應器"，對其經由管線18及19測量，新鮮FA，較佳呈水溶液形式，在方法之連續操作中當需要達成穩定操作狀況，

五、發明說明<sup>(11)</sup>

新解三級胺催化劑，含未轉化n-BA及FA、形成之EA及水及胺催化劑作為主要組份之低沸點者，根據圖1從(分離)階段6經管線20及／或23再循環，及可能亦含胺催化劑之FA／水混合物，根據圖1由(後反應／蒸餾)階段9經管線10再循環，導至反應。

在上流反應器17，離析物以下列莫耳比存在，例如莫耳比n-BA：EA可較大的改變，決定於控制n-BA轉化或設定於蒸餾設備21及28之回流比，及是介於1：1000及1000：1莫耳比(n-BA+EA)：FA是通常為1：0.01至1：50，較佳為從1：2至1：20及使用三級胺之量通常為反應混合物之pH是介5至12，最好從6至11。

在上流反應器17中水之有機組份之水溶液之全部濃度通常從5至60 wt%，較佳從10至45 wt%。反應通常在溫度從5至100℃實施，較佳地從15至80℃，逗留時間決定於溫度，通常保持在0.25至12小時，由上流反應器17之流出物其含主要組份為未轉化FA及n-BA、EA、MMB及DMB及胺催化劑及水，經管線63注入(反應)階段1，其可為攪拌鍋爐、管狀反應器或較佳為攪拌槽之級聯。至(反應)階段1，經由管線3測量新鮮n-BA，如果需要調整穩定狀態平衡或pH於1，另外胺催化劑經管線4。當使用攪拌槽之級聯，可影響流體之測量以致分別經由管線3及4將n-BA或三級胺填充至級聯之第一攪拌槽或在級聯之一些或所有之攪拌槽，三級胺填加以比例為pH值從5至12及較佳為6至11，當使用管狀反應器，胺催化劑可沿管許多點填滿，以

五、發明說明<sup>(12)</sup>

使反應管之全部長度之pH保持於所欲值，在1中新鮮導入之n-BA對上流反應器17中加入之FA之量之莫耳比率較有利的介於1:2至1:5較佳介於1:2至1:3.5，過量存在於上流反應器17之流出物之FA在(反應)階段1和n-BA反應形成實質地DMB，注入上流反應器17及反應階段1之三級胺催化劑之量通常介於0.001至0.2，較佳從0.01至0.07，以注入(反應)階段1之n-BA為基準之當量，也就是說，使用催化量之胺，在水溶液反應混合中有機組份之所有濃度通常介於5至60 wt%及較佳從10至45 wt%，反應通常實施於一溫度介於5至100°C，較佳從15至80°C，逗留時間決定於溫度通常保持於0.25至12小時。

將實質含DMB、微量MMB及EA、過量FA、少量未轉化n-BA，水及胺催化劑之(反應)階段1之流出物經由管線5注入設計為參照圖1所示之(分離)階段6，或配置所述如下，其中圖2標示6之括弧包圍之所有儀器是視為包括設備及反應器，定義為屬於(分離)階段b)，相同於圖1之(分離)階段6。

(反應)階段1之流出物在進入(分離)階段6是所有第1部份經管線5進入蒸餾設備21(其可以為即一柱、薄層蒸發器或Sambay蒸發器)，其中由1出來之流出物經蒸餾分離進入低沸點者，其以塔頂餾出物或從蒸餾設備21之上部份分出，及高沸點者，其形成為塔底物，或由蒸餾設備21之下部份抽出，蒸餾以傳統方式實施通常介於50至200°C及較佳從90至160°C及壓力從0.1毫巴至10巴及較佳從0.5至5巴，特別

五、發明說明<sup>(13)</sup>

是在大氣壓力下。

以塔頂餾出物離開或經管線22由蒸餾設備21上部份抽出之低沸點者含主要組份為未轉化n-BA及FA、EA及水及胺催化劑，而經管線24由蒸餾儀器21之基部或低部份抽取之高沸點者含主要組份為DMB、少量MMB及殘餘量水、FA及胺催化劑，由21除去之高沸點產物之DMB濃度通常介5至90 wt%，在蒸餾設備21中之高沸點混合物經管線24及8注入(後反應／蒸餾)階段9，其中低沸點混合物可完全或以部份液流再循環，經管線22及23注入上流反應器17及／或經管線22及25，縮合後注入反應器26，其可為即攪拌鍋爐、一攪拌槽之級聯或管狀反應器，其中進行繼之反應在通常為10至100℃，較佳為從15至80℃，在一時段通常為0.25至12小時，在繼之反應中存在於餾出物中胺催化劑使餾出物中n-BA、EA及FA組份反應，以形成DMB及MMB，後處理反應器26之流出物經管線27注入蒸餾儀器28，其中以一方式相似於描述參照於蒸餾儀器21之蒸餾，蒸餾產生分離為低沸點者及高沸點者，低沸點者經管線20回至上流反應器17及高沸點者經管線29及8流至(後反應／蒸餾)階段9。

包括從蒸餾設備21出來之低沸點蒸餾物之後反應／蒸餾之操作之前述結果，如需要，可重複數次，在(分離)階段b)之範圍內，相當於圖示(分離)階段6。在(分離)階段6中之後反應／蒸餾結果可包括經管線22及23從蒸餾設備21之低沸點者之直接再循環至上流反應器17之交替或補充，其

五、發明說明<sup>(14)</sup>

和直接再循環一樣好或更好，決定於欲合成多羥甲基之種類，從(分離)階段6之低沸點者再循環至上流反應器17可為本發明之方法之有利具體實施例，當然，由(分離)階段b)再循環之低沸點液流可完全或以部份液流再循環至(反應)階段a)，如需要，相同於圖示之(反應)階段1。

決定使用哪個本發明之方法之上述具體實施例，從蒸餾設備21出來經管線24及8之高沸點者或從蒸餾設備21及28經管線24及29結合之高沸點者經管線8通至(後反應/蒸餾)階段c)之後處理反應器30，相同於圖示之(後反應/蒸餾)階段9，其目的為完成反應存在於高沸點混合物之MMB與FA以形成DMB。

如果使用相分離儀器21a，而非描述參照圖2之具體實施例之蒸餾設備21，在相分離獲得之有機相，其化學組成大約相似於描述參照圖1，其可以方法之後者階段處理以一種方式相似於描述使用蒸餾設備21獲得之低沸點者，在21a相分離中所獲得之水溶液相可以方法之後者階段處理，以一種方式相似於描述參照使用蒸餾設備21獲得之高沸點塔底物。

在後處理反應器30中，其可為一攪拌鍋爐或較佳為一攪拌槽之級聯或管狀反應器，加熱高沸點混合物一段時間為0.1至5小時，較佳為0.5至3小時，通常為30至200℃，較佳為40至150℃。

存在於高沸點混合物催化有效量之胺催化劑可使仍存於高沸點混合物中之MMB及FA本質地完全反應，任何另外

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

## 五、發明說明(15)

FA經管線15加入，以製造DMB。在高沸點混合物之一部份FA以連接MMB及DMB之半縮醛方式存在，其在該催化及／或熱後處理之行程釋放，其再一次可使MMB轉化為DMB，如需要可加速在反應器30之高沸點者之上述後處理及繼之反應，及在較溫和狀況下實施，如果一鹼，最好為使用於2-羥基丁醛化之胺催化劑經管線14a加入高沸點混合物以調整pH從5至12，較佳為從6至11，繼之高沸點混合物在上述溫度範圍處理，非低分子重三級胺，使用於此目的之鹼可為聚合三級胺，例如一鹼離子交換劑。

由後反應反應器30之流出物經管線32通至蒸餾設備33，例如一薄層蒸發器或Sambay蒸發器，當經蒸餾分離為高沸點DMB及含主要組份為FA、水、胺催化劑及可能新鮮形成之EA之低沸點者，以塔頂餾出物或由蒸餾設備上部份一點抽取之低沸點者可經管線10再循環至，例如，上流反應器17及／或如需要，直接至(反應)階段1，及從蒸餾設備33之底部或低部份之高沸點DMB經管線11注入氫化器12，氫由管線62注入，如需要，蒸餾可以一種方式實施，其為含主要為水之部份液流是凝結及除去。

從33含幾乎主要為DMB反應產物之高沸點產物，其DMB含量為20至95 wt%，較佳為30至75 wt%，是在氫化反應器12催化氫化，適當之氫化催化劑為特別含銅支持之催化劑，如描述於WO 95/32171，其它適合之催化劑為描述於EP-A 44,444、EP-A 44,412或DE-A 1,957,592，較有利地氫化連續發生於，即填充有催化床之反應器管，反

五、發明說明<sup>(16)</sup>

應溶液以淋下方式或過渡流狀況下通過催化床，如述於 DE-A 1,941,633 或 DE-A 2,040,501，其可有利的再循環流出物之部份液流，視需要冷卻，再一次通過固定催化劑床，可有利地在數個管線中反應器實施氫化，例如2至4個反應器，氫化可在分離反應器中實行，除了最後之反應器，至一程度僅為部份轉化，比如，從50至98%，僅在最後反應器完成氫化，在此例較有利的為在從一反應器出來之氫化流出物進入下一個反應器前冷卻它，例如藉冷卻儀器或射出冷氣體，例如氫或氮或注入冷反應溶液之部份液流。

氫化溫度通常介於50至180°C，較佳介90至140°C，應用於氫化之壓力通常介10至250巴，較佳從20至120巴。

氫化可以添加惰性溶劑予以實施，適當之溶劑為環醚，例如THF或二噁烷，亦為無環醚及低級醇，即甲醇、乙醇或2-乙基己醇。

在其它方面，可使用任何適當氫化方法，使用之氫化催化劑通常使用於醛之氫化及描述於標準文件中。所獲得之粗TMP可以傳統方式蒸餾(未示)予以純化。

本發明之方法可或不必要添加有機溶劑或增溶劑予以實施，當使用長鏈醛為起始物質，添加溶劑或增溶劑證明為有利的，在本發明之方法分離蒸餾階段中和低沸點化合物形成適當低沸點共沸混合物之溶劑之使用可能降低蒸餾中所消耗之能量及／或藉蒸餾方法從高沸點化合物分離低沸點者。

## 五、發明說明 (<sup>17</sup>)

適當溶劑之例子為環及無環醚，例如THF、二噁烷、甲基特丁基醚，或醇例如甲醇、乙醇或2-乙基己醇。在上流反應器、(反應)階段、(分離)階段及(後反應／蒸餾)階段及詳述於上之實施之反應可在壓力為1至30巴實施，較佳為1至15巴，更佳為1至5巴，及有利的在相關反應系統之自壓下。

新穎之方法可應用於含相對於羰基團之 $\alpha$ 位置之亞甲基團之實質地所有鏈烷醛，可使用含2至24個碳原子之脂族醛為起始物質，亦可使用芳脂族醛為起始物質，其條件為它們含相對於羰基團之 $\alpha$ 位置之亞甲基團，通常使用含8至24個碳原子之芳烷基醛，較佳為含8至12個碳原子者為起始物質，例如苯基乙醛，較佳化合物為含2至12碳原子之脂族醛，例如3-乙基、3-正丙基、3-異丙基、3-正丁基、3-異丁基、3-第二丁基、3-第三丁基丁醛及相對正戊醛、正己醛、正庚醛、4-乙基、4-正丙基、4-異丙基、4-正丁基、4-異丁基、4-第二丁基、4-第三丁基戊醛及相對正己醛、正庚醛、5-乙基、5-正丙基、5-異丙基、5-正丁基、5-異丁基、5-第二丁基、5-第三丁基、正己醛及相對正庚醛、3-甲基己醛、3-甲基庚醛、4-甲基戊醛、4-甲基庚醛、5-甲基己醛、5-甲基庚醛、3,3,5-三甲基-正戊基、3,3-二乙基戊基、4,4-二乙基戊基、3,3-二甲基-正丁基、3,3-二甲基-正戊基、5,5-二甲基庚基、3,3-二甲基庚基、3,3,4-三甲基戊基、3,4-二甲基庚基、3,5-二甲基庚基、4,4-二乙基庚基、3,3-二乙基己基、4,4-二甲基

五、發明說明 (<sup>18</sup>)

己基、4,5-二甲基己基、3,4-二甲基己基、3,5-二甲基己基、3,3-二甲基己基、3,4-二乙基己基、3-甲基-4-乙基戊基、3-甲基-4-乙基己基、3,3,4-三甲基戊基、3,4,4-三甲基戊基、3,3,4-三甲基己基、3,4,4-三甲基己基、3,3,4,4-四甲基戊基醛，特別是C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-正鏈烷醛。

我們特別喜歡使用起始物質為乙醛以製造季戊四醇、丙醛以製造三羥甲基乙烷、n-BA以製造TMP及正戊醛以製造三羥甲基丁烷。

非鏈烷醛，可使用式IV化合物，即丙烯醛，例如丙烯醛(丙烯醛)2-甲基丙烯醛、2-乙基丙烯醛、2-丙基丙烯醛、2-丁基丙烯醛、2-戊基丙烯醛、2-異丙基丙烯醛、2-異丁基丙烯醛、2-己基丙烯醛、2-庚基丙烯醛、2-十二烷基丙烯醛、2-十五烷基丙烯醛、2-甲氧基丙烯醛、2-乙氧基丙烯醛、2-丙氧基丙烯醛或2-丁氧基丙烯醛。所有這些，2-甲基丙烯醛、2-乙基丙烯醛及2-丙基丙烯醛較佳，可使用丙烯醛有利地製造季戊四醇。

如所見之上述方程式3，使用作為起始物質之通式IV之丙烯醛較使用相對飽和醛少一當量FA數量的轉化為式II化合物。

適當三級胺為那些所知適於以甲醛縮合醛，例如描述於即DE-A 2,813,201及DE-A 2,702,582，特別較佳三級胺為三正烷基胺，例如三乙基胺、三正丙基胺、三正丁基胺及特別為三甲基胺。

本發明之方法其特徵為以使用之醛及甲醛為基準之高產

五、發明說明<sup>(19)</sup>

率，產生胺催化劑非常少量損失，因為在反應中使用相當低pH's，沒有Cannizzaro反應發生，此避免甲酸鹽以偶合產物形成。

## 實施例

## 實施例1至4：分批方法

## 實施例1

在25°C攪拌288克正丁基醛(4莫耳)及3000克10%強度甲醛(10莫耳)及26克45%強度三甲基胺(0.2莫耳)，發現反應溶液含0.7莫耳n-BA(轉化成n-BA 82.5%)及0.5莫耳EA(對EA選擇性15%)，在140°C Sambay蒸發器中藉蒸餾縮合反應溶液，使用進料為10毫升/小時之低沸點者及水，獲得1195克餾出物及2119克塔底物，其再於Sambay蒸發器中濃縮，形成795克蒸餾物及1324克塔底物，該塔底物第三次在Sambay蒸發器中縮合，獲得494克餾出物及830克塔底物，攪拌結合蒸餾物(2484克)在30°C下5個小時，再於Sambay蒸發器(140°C)中縮合，產生1435克塔底物及1049克餾出物，其然後如描述於實施例2處理。

將結合塔底物(2265克DMB溶液，pH 4.1)，其不含n-BA或EA，置於連續氫化，為此目的將反應溶液及氫化30巴壓力泵入管狀反應器，管狀反應器加熱至90°C及填充有100毫升銅在SiO<sub>2</sub>催化劑上，含25 wt%銅，計算為銅，及75 wt% SiO<sub>2</sub>，以描述於WO 95/32171之方法製造，欲氫化溶液經催化床淋下，一部份仍然壓力化流出物再循環至反應器(再循環方法)，流出物以相同入料之速度由反應器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明<sup>(20)</sup>

中連續抽出，減壓及收集於收集器。

完全氫化流出物最後蒸餾，低沸點者藉數量氣體層析儀(GC)方式分析，稱重含諸如二三羥甲基丙烷或TMP/EA/TMP三聚物之齊聚物之中沸點者、TMP及較高縮合產物。

|      | MeOH | n-BuOH | Me-BuOH | diol | TMP | 較高縮合產物 |
|------|------|--------|---------|------|-----|--------|
| 分析方法 | GC   | GC     | GC      | 稱重   | 稱重  | 稱重     |
| 克    | 25.6 | 2.9    | 2.5     | 8.3  | 375 | 8      |
| 莫耳   | 0.8  | 0.04   | 0.03    | 0.08 | 2.8 | 0.06   |

(MeOH=甲醇；n-BuOH=正丁醇；Me-BuOH=甲基丁醇；diol=3-乙基丙烷-1,3-diol；TMP=三羥甲基丙烷；較高縮合產物評估為TMP相同者)

以在氫化流出物之n-BA或FA相當者為準\*)

TMP產率(以n-BA為準) 70% 90%

產率(以FA為準) 56% 84%

\*)相同者之定義

|  | MeOH | n-BuOH | Me-BuOH | diol | TMP | 較高縮合產物 |
|--|------|--------|---------|------|-----|--------|
|--|------|--------|---------|------|-----|--------|

|      |   |   |   |   |   |   |
|------|---|---|---|---|---|---|
| n-BA | - | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
|------|---|---|---|---|---|---|

|    |   |   |   |   |   |   |
|----|---|---|---|---|---|---|
| FA | 1 | - | 1 | 1 | 2 | 2 |
|----|---|---|---|---|---|---|

## 實施例2

在由實施例1之殘留餾出物(1049克)加入含9莫耳FA及

五、發明說明 (<sup>21</sup>)

26克45%強度三甲基胺(0.2莫耳)之1951克水溶液，在30℃攪拌混合物3小時，加入288克正丁醛(4莫耳)，在30℃攪拌混合物再4小時，如述於實施例1藉蒸餾法純化混合物，獲得873克餾出物，其以如述於下列實施例3處理，2441克塔底物(DMB溶液)，在一相似於述於實施例1之方式之氫化及蒸餾後產生含下列組份之產物。

|      | MeOH | n-BuOH | Me-BuOH | diol | TMP | 較高縮合產物 |
|------|------|--------|---------|------|-----|--------|
| 分析方法 | GC   | GC     | GC      | 稱重   | 稱重  | 稱重     |
| 克    | 28   | 3      | 3       | 11   | 429 | 10     |
| 莫耳   | 0.9  | 0.04   | 0.034   | 0.1  | 3.2 | 0.075  |

以在氫化流出物之n-BA或  
FA相當者為準\*)

|             |     |       |
|-------------|-----|-------|
| 產率(以n-BA為準) | 80% | 92.7% |
| 產率(以FA為準)   | 71% | 84%   |

## 實施例3

在實施例2之873克餾出物中加入含9莫耳FA及26克45%強度三甲基胺(0.2莫耳)之2127克水溶液，在30℃攪拌混合物3小時，加入288克正丁醛(4莫耳)，在30℃再攪拌混合物4小時，如述於實施例1藉蒸餾法繼之純化，獲得1096克餾出物，如述於實施例4處理。2218克DMB溶液在氫化及蒸餾後產生具下列組成之產物。

## 五、發明說明(22)

|      | MeOH | n-BuOH | Me-BuOH | diol  | TMP  | 較高縮合產物 |
|------|------|--------|---------|-------|------|--------|
| 分析方法 | GC   | GC     | GC      | 稱重    | 稱重   | 稱重     |
| 克    | 32   | 2.5    | 4       | 10    | 476  | 15     |
| 莫耳   | 1    | 0.033  | 0.045   | 0.096 | 3.55 | 0.11   |

以在氫化流出物之 n-BA 或  
FA 相當者為準

產率(以 n-BA 為準) 88.7% 92.5%

產率(以 FA 為準) 78.8% 84%

## 實施例 4

在實施例 3 之 1096 克餾出物在所有第一部份加入含 8.5 莫耳 FA 及 26 克 45% 強度三甲基胺 (0.2 莫耳) 之 1904 克水溶液，在 30°C 下攪拌混合物 5 小時，加入 288 克正丁醛 (4 莫耳)，在 30°C 下再連續攪拌 5 小時，在如述實施例 1 藉蒸餾純化後，獲得 1150 克餾出物，其可進一步處理，含 2164 克 DMB 溶液之塔底物在氫化及蒸餾後具下列組成。

|      | MeOH | n-BuOH | Me-BuOH | diol | TMP | 較高縮合產物 |
|------|------|--------|---------|------|-----|--------|
| 分析方法 | GC   | GC     | GC      | 稱重   | 稱重  | 稱重     |
| 克    | 35   | 2      | 2.5     | 15   | 482 | 20     |
| 莫耳   | 1.1  | 0.027  | 0.03    | 0.14 | 3.6 | 0.15   |

以在氫化流出物之 n-BA 或  
FA 相當者為準\*)

產率(以 n-BA 為準) 90% 91.2%

產率(以 FA 為準) 84.7% 82%

五、發明說明<sup>(23)</sup>

由實施例1至4之累積產生下列平衡

| 使用n-BA之重量   | 使用FA之重量       | 使用NMe <sub>3</sub> (45%)之重量 |
|-------------|---------------|-----------------------------|
| 1152克(16莫耳) | 9558克(36.5莫耳) | 104克(0.79莫耳)                |

在餾出物中之殘留物(再循環): 1.75當量之n-BA與5.1當量之FA。

|      | MeOH  | n-BuOH | Me-BuOH | diol  | TMP   | 較高縮合產物 |
|------|-------|--------|---------|-------|-------|--------|
| 分析方法 | GC    | GC     | GC      | 稱重    | 稱重    | 稱重     |
| 克    | 120.6 | 10.4   | 12      | 44.3  | 1762  | 53     |
| 莫耳   | 3.76  | 0.14   | 0.136   | 0.426 | 13.15 | 0.4    |

以在氫化流出物之n-BA或  
FA相當者為準\*)

|             |       |       |
|-------------|-------|-------|
| 產率(以n-BA為準) | 82.2% | 92.3% |
| 產率(以FA為準)   | 72%   | 83.7% |

下列實驗如圖示於圖3在實驗儀器中實施，實驗儀器含3個加熱攪拌鍋爐34、35及36之級聯，其藉下流管37及38互相連接，在每一例中有1000毫升之容積，攪拌鍋爐36之下流液經下流管39直接通至Sambay蒸發器之上部區域，其藉蒸餾法分離成低沸點塔頂餾出物及高沸點塔底物，塔頂餾出物在縮合(未示)經管線41注入後反應器42，一加熱攪拌鍋爐其500毫升容積，由此液體反應混合物經下流管43直接注入第二Sambay蒸發器44之上部區域，在Sambay蒸

五、發明說明<sup>(24)</sup>

發器44中產生之反應混合物藉蒸餾分離成低沸點塔頂餾出物及高沸點塔底物，塔頂餾出物在縮合(未示)後，經管線45再循環至級聯之攪拌鍋爐34，Sambay蒸發器40及44之塔底物流出物經管線46及47抽出及結合及經管線48注入接收器(未示)，收集之塔底物流出物如述於個別實施例分批處理，攪拌鍋爐34不僅由經管線45之回流液流且由管線49及50帶入之FA溶液及胺催化劑NR<sub>3</sub>注入，n-BA經管線51注入攪拌鍋爐35。

實施例5至7：連續操作

實施例5

示於圖3之設備注入如述於表1之離析物及在如述溫度下操作，關於MMB、DMB及FA之數俱由HPLC分析方式決定及以重量百分比記錄。

表1

|                  | 克/ 克在 |       | MMB |     | DMB |     | FA  |     |
|------------------|-------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                  | 小時    | 24小時  | [%] | [克] | [%] | [克] | [%] | [克] |
| n-BA             | 17    | 408   |     |     |     |     |     |     |
| FA               | 28.4  | 681.6 |     |     |     |     |     |     |
| H <sub>2</sub> O | 66.3  | 1590  |     |     |     |     |     |     |
| NMe <sub>3</sub> | 0.6   | 16.8  |     |     |     |     |     |     |
| H <sub>2</sub> O | 1.55  | 3.72  |     |     |     |     |     |     |
| 回饋               | 204   | 4896  |     |     |     |     |     |     |
| 流出物線46           | 31.9  | 765   |     |     |     |     |     |     |

五、發明說明<sup>(25)</sup>

|                 |         |      |      |      |      |     |      |     |
|-----------------|---------|------|------|------|------|-----|------|-----|
| 流出物線47          | 82      | 1969 |      |      |      |     |      |     |
| Σ 流出物線<br>46+47 | 2734    |      | 1.9  | 52.2 | 24.8 | 680 | 13   | 357 |
| 產率              | 以n-BA為準 |      | 9    |      | 91   |     | -    |     |
|                 | 以FA為準   |      | 2.25 |      | 45.4 |     | 52.4 |     |
| 儀器              | R34     | R35  | R36  | R42  | S40  | S44 |      |     |
| T[°C]           | 30      | 31   | 45   | 45   | 155  | 125 |      |     |

R = 攪拌鍋爐      S = Sambay 蒸發器

收集管線48之流出物(2734克)在大氣壓力下分批蒸餾，直到獲得1025克塔底物及1709克餾出物，含297克甲醛之低沸點餾出物循環至攪拌鍋爐34，甲醛之量可以平衡目的從表1之量來推算。

結合之塔底物產物如述於實施例1氫化及蒸餾流出物：

|      | MeOH | n-BuOH | Me-BuOH | diol | TMP  | 較高縮合產物 |
|------|------|--------|---------|------|------|--------|
| 分析方法 | GC   | GC     | GC      | 稱重   | 稱重   | 稱重     |
| 克    | 62   | -      | 2.5     | 47   | 678  | 14     |
| 莫耳   | 2.06 | -      | 0.03    | 0.45 | 5.06 | 0.1    |

產率(以n-BA為準)89.3% 產率(以FA包括回流物為準)78.9%

## 實施例6

述於圖3之設備將以如述於表2之離析物注入，在所述溫度下操作。

五、發明說明<sup>(26)</sup>

表 2

|                  | 克/      | 克在    | MMB |     | DMB  |      | FA  |     |
|------------------|---------|-------|-----|-----|------|------|-----|-----|
|                  | 小時      | 24小時  | [%] | [克] | [%]  | [克]  | [%] | [克] |
| n-BA             | 25      | 600   |     |     |      |      |     |     |
| FA               | 26.1    | 626.4 |     |     |      |      |     |     |
| H <sub>2</sub> O | 66.3    | 1462  |     |     |      |      |     |     |
| NMe <sub>3</sub> | 1       | 24    |     |     |      |      |     |     |
| H <sub>2</sub> O | 1.2     | 28.8  |     |     |      |      |     |     |
| 回饋               | 200     | 4800  |     |     |      |      |     |     |
| 流出物線46           | 39.5    | 947   |     |     |      |      |     |     |
| 流出物線47           | 74.8    | 1794  |     |     |      |      |     |     |
| Σ 流出物線<br>46+47  |         | 2741  | 2.4 | 65  | 37.2 | 1020 | 5.1 | 140 |
| 產率               | 以n-BA為準 |       | 7.6 |     | 92.4 |      | -   |     |
|                  | 以FA為準   |       | 3   |     | 73.7 |      | 22  |     |
| 儀器               | R34     | R35   | R36 | R42 | S40  | S44  |     |     |
| T[°C]            | 35      | 35    | 50  | 40  | 155  | 125  |     |     |

R = 攪拌鍋爐 S = Sambay 蒸發器

管線 48 之流出物 (2741 克) 以速度 15 毫升 / 小時，經 Sambay 蒸發器連續泵出 (150°C，大氣壓力)，獲得 1506 克塔底物及 1235 克餾出物，含 105 克甲醛之餾出物再循環至攪拌鍋爐 34，為計算產率，甲醛之量由表 2 之量推算，結合之塔底物產物如述於實施例 1 氫化，蒸餾流出物：

## 五、發明說明 (27)

|      | MeOH | n-BuOH | Me-BuOH | diol | TMP  | 較高縮合產物 |
|------|------|--------|---------|------|------|--------|
| 分析方法 | GC   | GC     | GC      | 稱重   | 稱重   | 稱重     |
| 克    | 38   | -      | 5       | 60   | 1022 | 14     |
| 莫耳   | 1.2  | -      | 0.057   | 0.58 | 7.6  | 0.1    |

產率(以n-BA為準)91.2% 產率(以FA包含回流物為準)87.4%

## 實施例7

顯示於圖3之設備將如述於表3之離析物注入，在所述溫度下操作。

表3

|                  | 克/ 克在   |      | MMB |     | DMB  |      | FA   |     |
|------------------|---------|------|-----|-----|------|------|------|-----|
|                  | 小時      | 24小時 | [%] | [克] | [%]  | [克]  | [%]  | [克] |
| n-BA             | 50      | 1200 |     |     |      |      |      |     |
| FA               | 62.5    | 1500 |     |     |      |      |      |     |
| H <sub>2</sub> O | 187.5   | 4500 |     |     |      |      |      |     |
| NMe <sub>3</sub> | 1.64    | 39.4 |     |     |      |      |      |     |
| H <sub>2</sub> O | 2       | 48   |     |     |      |      |      |     |
| 回饋               | 345     | 8280 |     |     |      |      |      |     |
| 流出物線46           | 104.2   | 2500 |     |     |      |      |      |     |
| 流出物線47           | 199.4   | 4785 |     |     |      |      |      |     |
| Σ 流出物線<br>46+47  |         | 7285 | 2.8 | 204 | 26.2 | 1936 | 7.7  | 560 |
| 產率               | 以n-BA為準 |      | 12  |     | 88   |      | -    |     |
|                  | 以FA為準   |      | 4   |     | 58.6 |      | 37.3 |     |
| 儀器               | R34     | R35  | R36 | R42 | S40  | S44  |      |     |
| T[°C]            | 34      | 37   | 46  | 50  | 165  | 140  |      |     |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明<sup>(28)</sup>

R = 攪拌鍋爐 S = Sambay 蒸發器

管線 46 及 47 之收集結合流出物 (7285 克) 在 40°C 下和 43 克 45% 強度三乙基胺溶液攪拌 3 小時，藉此方式 MMB 之含量產生沉降至 1% 及 DMB 之含量升高至 28.7%，後反應溶液在速率 15 毫升 / 小時經 Sambay 蒸發器連續泵出 (150°C，大氣壓力)，獲得 4027 克塔底物及 3301 克餾出物，含 480 克甲醛之餾出物再循環至攪拌鍋爐 34，甲醛之量由表 3 之量來推算。

獲得之塔底物可如述於實施例 1 氫化及蒸餾流出物。

|                    | MeOH | n-BuOH | Me-BuOH               | diol | TMP  | 較高縮合產物 |
|--------------------|------|--------|-----------------------|------|------|--------|
| 分析方法               | GC   | GC     | GC                    | 稱重   | 稱重   | 稱重     |
| 克                  | 89   | -      | 17.5                  | 97   | 2010 | 67     |
| 莫耳                 | 2.8  | -      | 0.2                   | 0.93 | 15   | 0.5    |
| 產率 (以 n-BA 為準) 90% |      |        | 產率 (以 FA 包括回流物為準) 88% |      |      |        |

## 實施例 8

為實施此例，如示於圖 4，調整使用於實施例 5 至 7 之實驗儀器，改變之實驗儀器包括攪拌鍋爐 34、35 及 36 之級聯及溢流管 37、38 及 39 及 Sambay 蒸發器，所有描述參照實施例 5-7，攪拌鍋爐 36 之溢流經溢流管 39 通至 Sambay 蒸發器 40 之上部份，其中藉蒸餾分離為含主要組份為 n-BA、FA、EA、水及三甲基胺之低沸點塔頂餾出物及高沸

五、發明說明<sup>(29)</sup>

點塔底物，縮合(未示)後，塔頂餾出物經管線52連續再循環至攪拌鍋爐34，Sambay蒸發器40之高沸點塔底物，在經管線54添加新鮮三甲基胺催化劑(45%強度水溶液)，經管線53連續注入後反應器55，一含填充物質(2.5毫米Raschig環)之加熱管狀反應器及含1000毫升容積，後反應器55之流出物經管線56連續注入Sambay蒸發器44之上部份，其中藉蒸餾分離為含實質EA、FA、三甲基胺及水之低沸點塔頂餾出物及高沸點塔底物，在縮合(未示)後，低沸點塔頂餾出物經管線57連續再循環至攪拌鍋爐34，其中高沸點塔底物經管線58收集至收集器59，由此經管線60抽出至罐之氫化，攪拌鍋爐34不僅分別由經管線52及管線57之再循環液流及由經管線49及61之新鮮FA溶液及n-BA連續注入，及以形式45%強度水溶液經管線50進入之新鮮三甲基胺催化劑。

注入之離析物及催化劑之量及從Sambay蒸發器40及44之塔底物流出物之量及後者流出物之組成列於表4，MMB、DMB及FA之濃度由HPLC方式來決定及以重量百分比提供，使用於個別攪拌鍋爐及Sambay蒸發器之溫度再列於表4，在Sambay蒸發器之蒸餾在大氣壓下實施。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明<sup>(30)</sup>

表 4

| 進料<br>經管線 |                  | 克/<br>小時 | 克在<br>24小時 | MMB  |     | DMB  |      | FA   |     |
|-----------|------------------|----------|------------|------|-----|------|------|------|-----|
|           |                  |          |            | [%]  | [克] | [%]  | [克]  | [%]  | [克] |
| 61        | n-BA             | 50       | 1200       |      |     |      |      |      |     |
| 49        | FA               | 57.3     | 1275       |      |     |      |      |      |     |
|           | H <sub>2</sub> O | 133.5    | 3208       |      |     |      |      |      |     |
| 50        | NMe <sub>3</sub> | 1.02     | 24.5       |      |     |      |      |      |     |
|           | H <sub>2</sub> O | 1.25     | 30         |      |     |      |      |      |     |
| 50        | NMe <sub>3</sub> | 1.02     | 24.5       |      |     |      |      |      |     |
|           | H <sub>2</sub> O | 1.25     | 30         |      |     |      |      |      |     |
|           | 塔底物流出<br>物S40    | 500      | 12000      |      |     |      |      |      |     |
|           | 塔底物流出<br>物S40    | 245.3    | 5888       | 0.5  | 29  | 35.5 | 2090 | 7    | 415 |
|           | 產率               | 以n-BA為準  |            | 1.7  |     | 95   |      | -    |     |
|           |                  | 以FA為準    |            | 0.62 |     | 69   |      | 30.2 |     |
|           | 儀器               | R34      | R35        | R36  | R55 | S40  |      | S44  |     |
|           | T[°C]            | 35       | 50         | 60   | 55  | 140  |      | 140  |     |

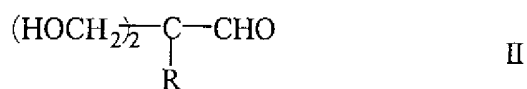
R = 攪拌鍋爐 S = Sambay 蒸發器

在收集器 59 之塔底物如描述於實施例 1 氫化及蒸餾流出物。

|                                   | MeOH | n-BuOH | Me-BuOH | diol | TMP  | 較高縮合產物 |
|-----------------------------------|------|--------|---------|------|------|--------|
| 分析方法                              | GC   | GC     | GC      | 稱重   | 稱重   | 稱重     |
| 克                                 | 445  | -      | 10      | 40   | 2077 | 25     |
| 莫耳                                | 13.9 | -      | 0.11    | 0.4  | 15.5 | 0.19   |
| 產率(以 n-BA 為準) 93% 產率(以 FA 為準) 68% |      |        |         |      |      |        |

四、中文發明摘要(發明之名稱：多元醇之製法)

本發明係關一種製備式II羥甲基烷醛化物之方法，



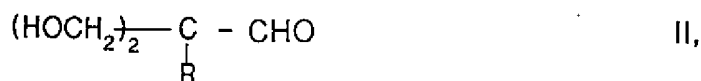
其中R表示另一羥甲基或含1至22個碳原子之烷基或含6至22個碳原子之芳基或芳烷基，此方法係使用三級胺作為催化劑而使含2至24個碳原子之醛類和甲醛進行縮合反應，

其特徵在於該縮合反應係以下述逐步進行；

- 使含2或更多碳原子之醛類在第一(反應)階段中，在充作催化劑之三級胺存在下，和2至8倍莫耳量之甲醛反應，
- 在第二(分離)階段中分離反應混合物成為主要含式II化合物之塔底物及主要含未轉化或部份轉化起始物質之餾

英文發明摘要(發明之名稱：PREPARATION OF POLYALCOHOLS)

The present invention pertains to a process for the preparation of polymethylol compounds of formula I



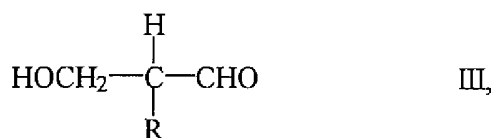
in which R denotes another methylol group or an alkyl group containing from 1 to 22 carbon atoms or an aryl or aralkyl group containing from 6 to 22 carbon atoms, by condensation of aldehydes containing from 2 to 24 carbon atoms with formaldehyde using tertiary amines as catalyst, characterized in that the condensation is carried out step-wise by

- causing the aldehydes containing from 2 or more carbon atoms to react, in a first (reaction) stage, with 2 to 8 times the molar amount of formaldehyde in the presence a tertiary amine acting as catalyst,

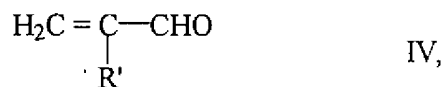
## 四、中文發明摘要(發明之名稱: )

出物液流，並將此餾出物液流再循環至第一階段，或藉相分離設備將來自第一階段之反應混合物分離成含水相與有機相，並將有機相再循環至第一階段，及

- c) 在第三階段(後反應階段)中，使來自第二階段之塔底物或在第二階段中藉相分離所獲得之含水相接受催化及／或熱處理，同時使式III之未完全羥甲基化之化合物

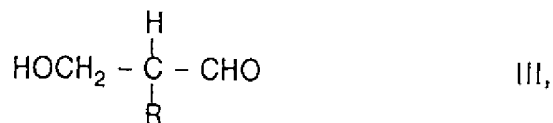


轉化成相應之式II化合物及相應之式IV亞甲基化合物



## 英文發明摘要(發明之名稱: )

- b) either separating the reaction mixture, in a second (separating) stage into bottoms predominantly containing the compounds of formula II and a distillate stream predominantly comprising unconverted or partially converted starting materials, which is recycled to the first stage, or separating the reaction mixture from the first stage by means of a phase-separating equipment into an aqueous and an organic phase and recycling the organic phase to the first stage, and
- c) subjecting, in a third stage (post-reaction stage) the bottoms from the second stage or the aqueous phase obtained in the second stage by phase separation to a catalytic and/or thermal treatment, whilst the incompletely methylolated compound of formula III



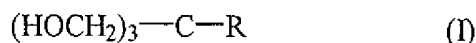
converts to the corresponding compound of formula II and to the corresponding methylene compound of formula IV

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：)

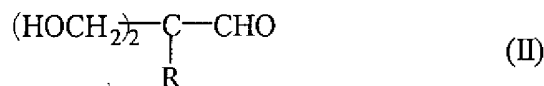
其中R'是氫或具有上述R之意義，及將此蒸餾操作中含有式IV化合物及未轉化甲醛之塔頂餾出物再循環至第一階段，

及獲得蒸餾塔底物之式II化合物。

本發明亦關一種製備式I多羥甲基化合物之方法，



其中R代表另一羥甲基或含1至22個碳原子之烷基或含6至22個碳原子之芳基或芳烷基，此方法係藉由將根據申請專利範圍第1項之方法所獲得之式II羥甲基烷醛化物：



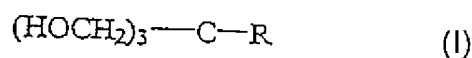
## 英文發明摘要(發明之名稱：)



in which R' is hydrogen or has the meaning stated for R above, and recycling the overheads of this distillation operation, which contain a compound of formula IV and unconverted formaldehyde, to the first stage

and obtaining, the compound of formula II as a bottom product of the distillation.

A process for the preparation of polymethylol compounds of the formula I



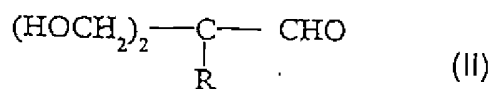
## 四、中文發明摘要(發明之名稱: )

其中R係具如上之定義，以已知方式氫化成式I之多羥甲基化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

## 英文發明摘要(發明之名稱: )

in which R denotes another methylol group or an alkyl group containing from 1 to 22 carbon atoms or an aryl or aralkyl group containing from 6 to 22 carbon atoms, by hydrogenating a methylolalkanal of the formula II



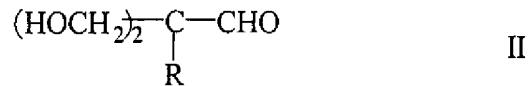
in which R has the meaning specified above and which is obtained according to any of the claims 1 to 12,

in a known manner, to the polymethylol compound of formula I.

## 六、申請專利範圍

修正  
本90年9月24日  
補充

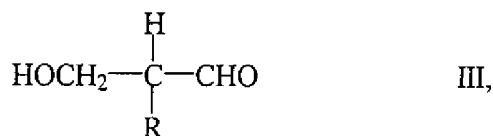
## 1. 一種製備式II羥甲基烷醛化物之方法，



其中R表示另一羥甲基或含1至22個碳原子之烷基或含6至22個碳原子之芳基或芳烷基，此方法係使用三級胺作為催化劑而使含2至24個碳原子之醛類和甲醛進行縮合反應，

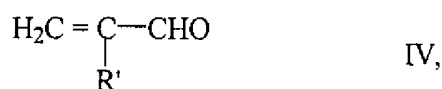
其特徵在於該縮合反應係以下述逐步進行；

- a) 使含2或更多碳原子之醛類在第一(反應)階段中，在充作催化劑之三級胺存在下，和2至8倍莫耳量之甲醛反應，
- b) 在第二(分離)階段中分離反應混合物成為主要含式II化合物之塔底物及主要含未轉化或部份轉化起始物質之餾出物液流，並將此餾出物液流再循環至第一階段，或藉相分離設備將來自第一階段之反應混合物分離成含水相與有機相，並將有機相再循環至第一階段，及
- c) 在第三階段(後反應階段)中，使來自第二階段之塔底物或在第二階段中藉相分離所獲得之含水相接受催化及／或熱處理，同時使式III之未完全羥甲基化之化合物



## 六、申請專利範圍

轉化成相應之式II化合物及相應之式IV亞甲基化合物



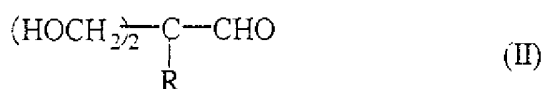
其中R'是氫或具有上述R之意義，及將此蒸餾操作中含有式IV化合物及未轉化甲醛之塔頂餾出物再循環至第一階段，

及獲得蒸餾塔底物之式II化合物。

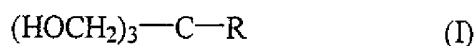
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中來自階段b)之再循環餾出物或再循環之有機相，若其含有大量式IV亞甲基化合物，則在階段a)中與含2至24個碳原子之相應醛接觸前，先與甲醛及三級胺反應。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中係使階段b)之餾出物接受隨後之熱反應及再蒸餾，或視需要在數次重複此操作後，將最後餾出物再循環至階段a)。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中係將丙醛或正-丁醛與甲醛反應。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中係將乙醛與甲醛反應。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中反應係連續進行。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中所使用之催化劑為四級胺，且其量係致使反應混合物具有pH值為5至12。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中係使用三甲胺作為催化劑。

## 六、申請專利範圍

9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中使用於階段c)中之催化劑係與使用於階段a)中者相同。
10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在階段a)中，係將相應之式IV化合物引進作為進料，以替代或補充含2至24個碳原子之醛。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在第一階段中，係使用管狀反應器或攪拌槽之級聯。
12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在階段c)中，係使用管狀反應器或攪拌槽之級聯。
13. 根據申請專利範圍第1至12項中任一項之方法，其進一步將式II之羥甲基烷醛化合物



氫化成式I之多羥甲基化合物



其中R代表另一羥甲基或含1至22個碳原子之烷基或含6至22個碳原子之芳基或芳烷基。

14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其係用於製備三羥甲基乙烷或三羥甲基丙烷。
15. 根據申請專利範圍第13項之方法，其係用於製備季戊四醇。

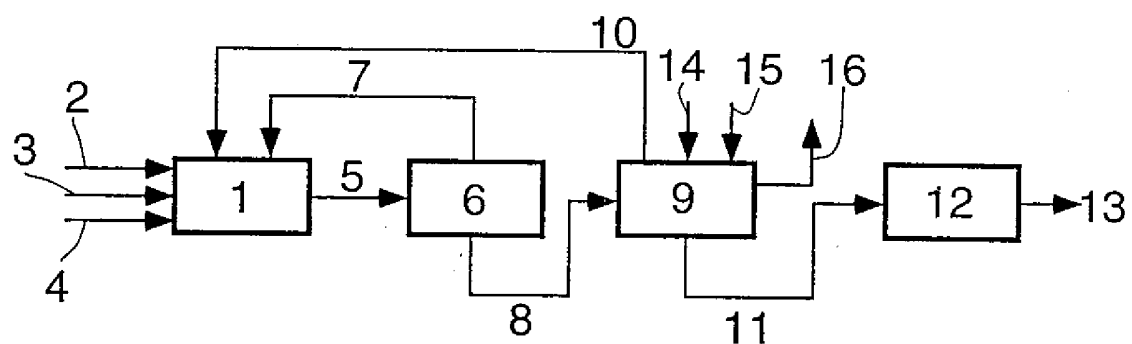


圖 1

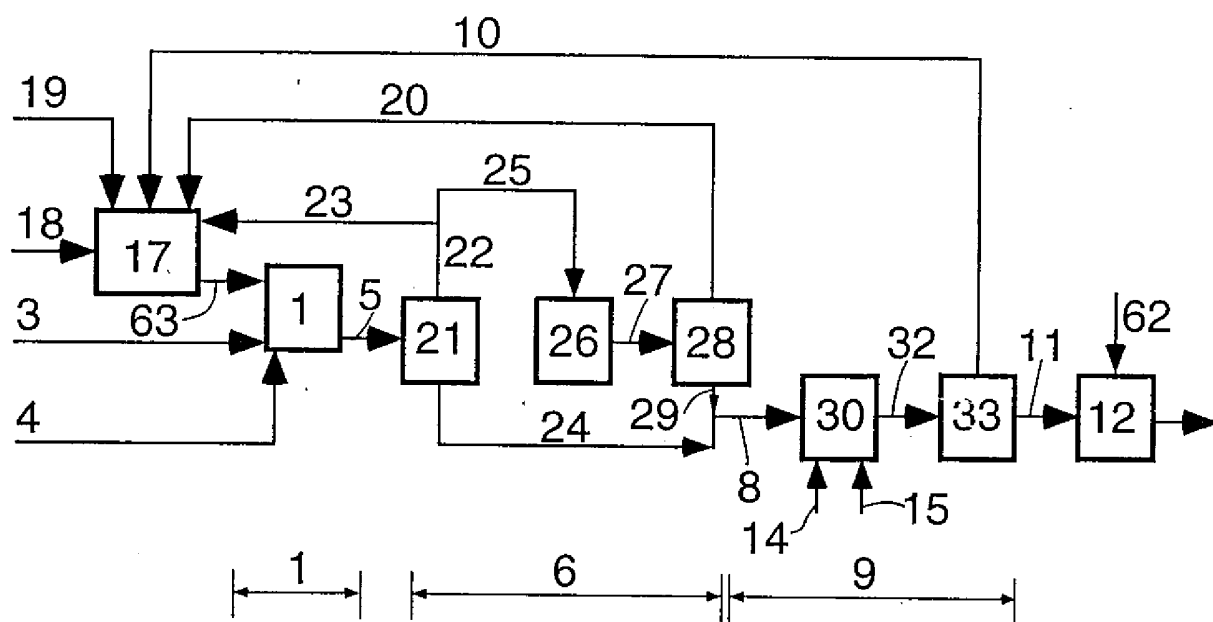


圖 2

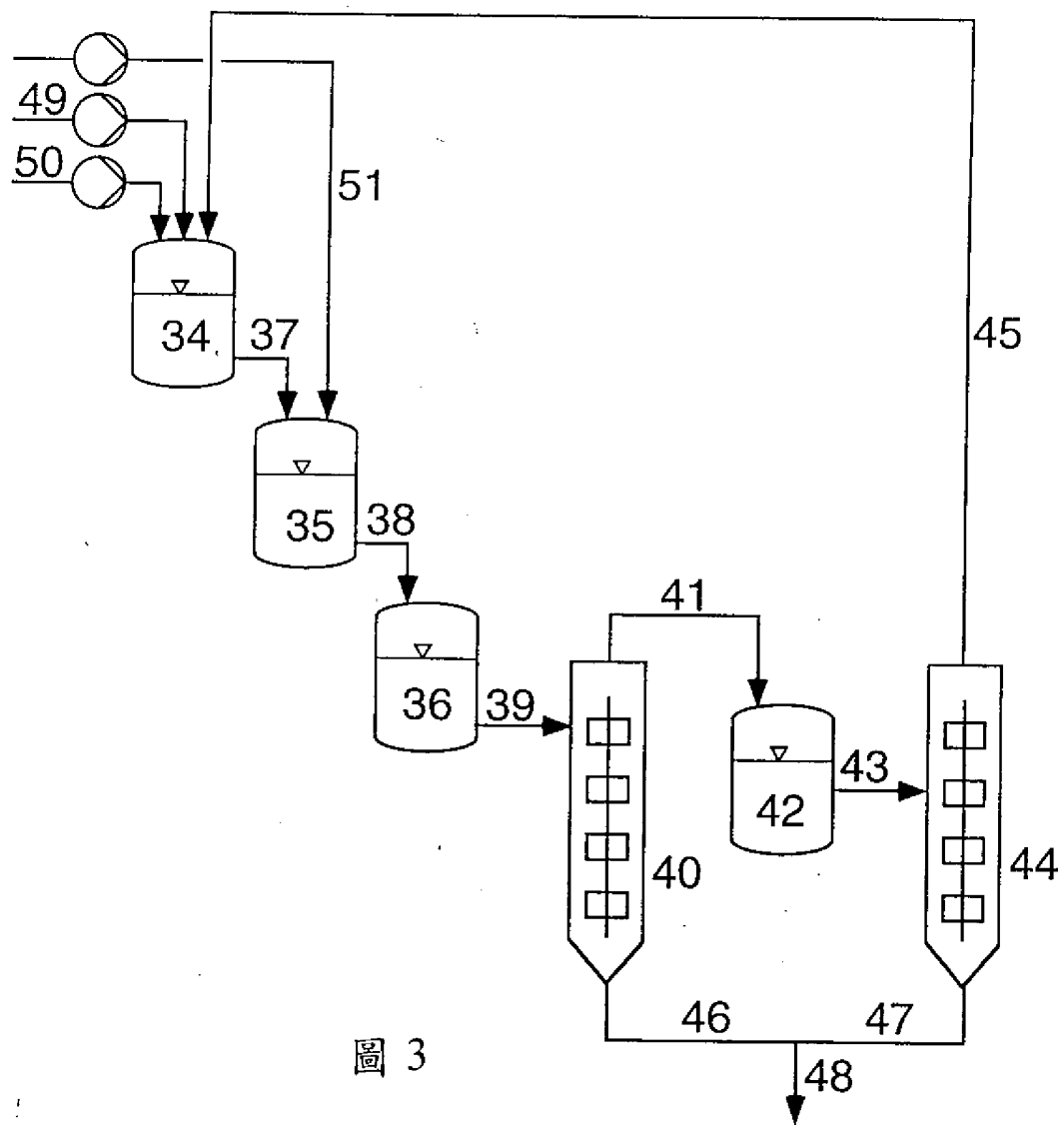


圖 3

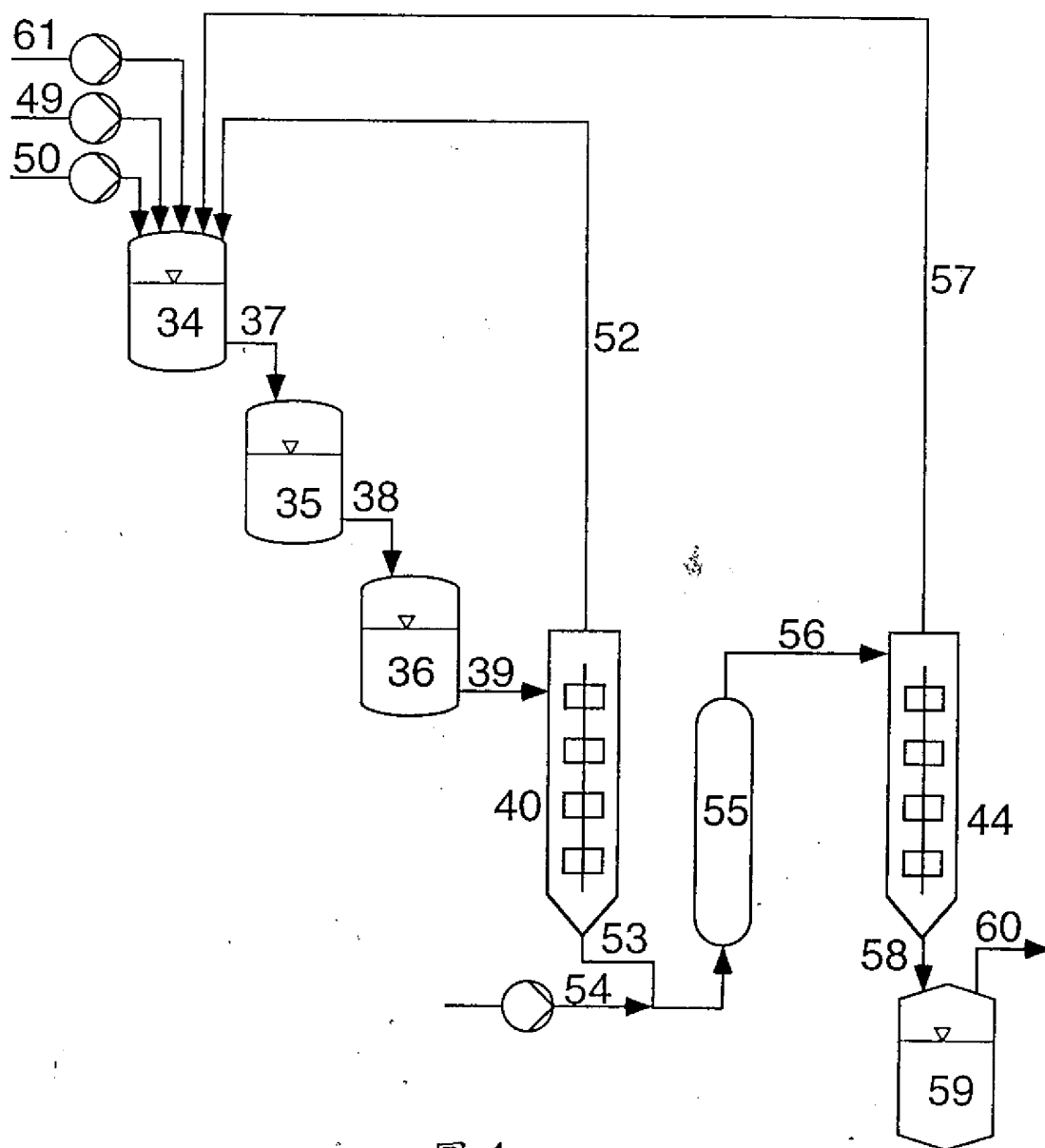
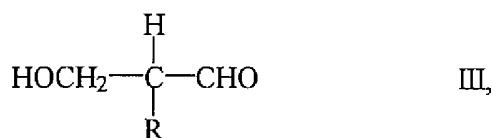


圖 4

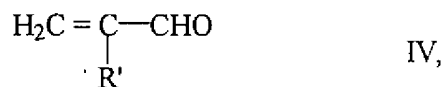
## 四、中文發明摘要(發明之名稱: )

出物液流，並將此餾出物液流再循環至第一階段，或藉相分離設備將來自第一階段之反應混合物分離成含水相與有機相，並將有機相再循環至第一階段，及

- c) 在第三階段(後反應階段)中，使來自第二階段之塔底物或在第二階段中藉相分離所獲得之含水相接受催化及／或熱處理，同時使式III之未完全羥甲基化之化合物

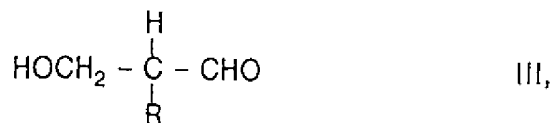


轉化成相應之式II化合物及相應之式IV亞甲基化合物



## 英文發明摘要(發明之名稱: )

- b) either separating the reaction mixture, in a second (separating) stage into bottoms predominantly containing the compounds of formula II and a distillate stream predominantly comprising unconverted or partially converted starting materials, which is recycled to the first stage, or separating the reaction mixture from the first stage by means of a phase-separating equipment into an aqueous and an organic phase and recycling the organic phase to the first stage, and
- c) subjecting, in a third stage (post-reaction stage) the bottoms from the second stage or the aqueous phase obtained in the second stage by phase separation to a catalytic and/or thermal treatment, whilst the incompletely methylolated compound of formula III



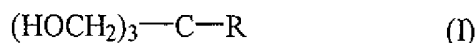
converts to the corresponding compound of formula II and to the corresponding methylene compound of formula IV

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：)

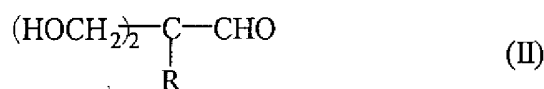
其中R'是氫或具有上述R之意義，及將此蒸餾操作中含有式IV化合物及未轉化甲醛之塔頂餾出物再循環至第一階段，

及獲得蒸餾塔底物之式II化合物。

本發明亦關一種製備式I多羥甲基化合物之方法，



其中R代表另一羥甲基或含1至22個碳原子之烷基或含6至22個碳原子之芳基或芳烷基，此方法係藉由將根據申請專利範圍第1項之方法所獲得之式II羥甲基烷醛化物：



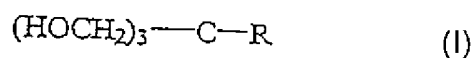
## 英文發明摘要(發明之名稱：)



in which R' is hydrogen or has the meaning stated for R above, and recycling the overheads of this distillation operation, which contain a compound of formula IV and unconverted formaldehyde, to the first stage

and obtaining, the compound of formula II as a bottom product of the distillation.

A process for the preparation of polymethylol compounds of the formula I



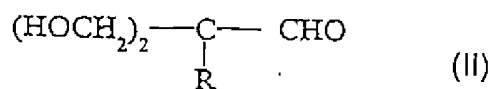
## 四、中文發明摘要(發明之名稱: )

其中R係具如上之定義，以已知方式氫化成式I之多羥甲基化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

## 英文發明摘要(發明之名稱: )

in which R denotes another methylol group or an alkyl group containing from 1 to 22 carbon atoms or an aryl or aralkyl group containing from 6 to 22 carbon atoms, by hydrogenating a methylolalkanal of the formula II



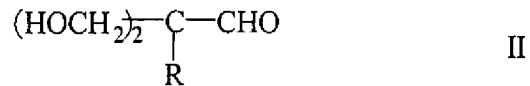
in which R has the meaning specified above and which is obtained according to any of the claims 1 to 12,

in a known manner, to the polymethylol compound of formula I.

## 六、申請專利範圍

修正  
本90年9月24日  
補充

## 1. 一種製備式II羥甲基烷醛化物之方法，



其中R表示另一羥甲基或含1至22個碳原子之烷基或含6至22個碳原子之芳基或芳烷基，此方法係使用三級胺作為催化劑而使含2至24個碳原子之醛類和甲醛進行縮合反應，

其特徵在於該縮合反應係以下述逐步進行；

- a) 使含2或更多碳原子之醛類在第一(反應)階段中，在充作催化劑之三級胺存在下，和2至8倍莫耳量之甲醛反應，
- b) 在第二(分離)階段中分離反應混合物成為主要含式II化合物之塔底物及主要含未轉化或部份轉化起始物質之餾出物液流，並將此餾出物液流再循環至第一階段，或藉相分離設備將來自第一階段之反應混合物分離成含水相與有機相，並將有機相再循環至第一階段，及
- c) 在第三階段(後反應階段)中，使來自第二階段之塔底物或在第二階段中藉相分離所獲得之含水相接受催化及／或熱處理，同時使式III之未完全羥甲基化之化合物

