

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07D307/28

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 92114824.0

[45]授权公告日 2000 年 3 月 29 日

[11]授权公告号 CN 1050837C

[22]申请日 1992.11.19 [24]颁证日 1999.12.17

[21]申请号 92114824.0

[30]优先权

[32]1991.11.19 [33]US[31]748,408

[32]1992.10.19 [33]US[31]962,545

[73]专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 G·W·菲利普斯 S·N·法林

S·A·戈列斯基 J·R·蒙尼埃

[56]参考文献

EPA0412366 1991. 7.23 C07D307/28

US3812158 1974. 5.21 C07D307/28

US3932468 1976. 1.13 C07D307/28

WOA9113882 1991. 9.19 C07D307/28

WOA9113882 1991. 9.19 C07D307/28

审查员 田 欣

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

权利要求书 6 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用 γ,δ -环氧丁烯生产 2,5-二氢呋喃的连续工艺

[57]摘要

本发明公开了在含有碘化 化合物和路易斯酸的催化体系以及含有 2,5-二氢呋喃产品和 γ,δ -环氧烯炔反应物低聚物的混合物之加工溶剂存在下,在液相中通过使 γ,δ -环氧烯炔异构化的方法来加工 2,5-二氢呋喃的连续工艺。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、用于加工含有 4-8 个碳原子的 2,5-二氢呋喃的工艺, 包括步骤:

(1) 向反应区连续供入 γ, δ -环氧烯烃, 在反应区内将催化剂组分溶解于含有 2, 5-二氢呋喃产品和 γ, δ -环氧烯烃反应的加工溶剂中; 和

(2) 从反应区连续除去富含 2, 5-二氢呋喃产品; 其中催化剂组分包括(i)碘化镱(ii)选自无机路易斯酸的路易斯酸, 有机锡(IV)化合物, 有机锑化合物或它们的混合物; 反应区液体中催化剂体系的浓度保持在 10-95%重量, 按反应区液体的总重量计; 并将反应区的液相温度保持在 65-160 °C 下。

2、根据权利要求 1 的工艺, 其中包括的步骤为:

(1) 连续地供入含有 γ, δ -环氧烯烃反应物和步骤 (3) (b) 的液相到反应区;

(2) 从反应区连续地除去含有 2, 5-二氢呋喃产品, γ, δ -环氧烯烃反应物的低聚物和催化剂成份的均相液体, 和

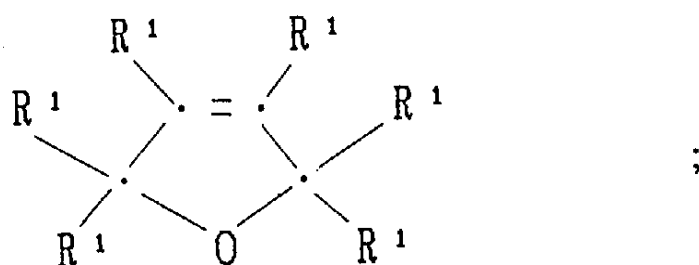
(3) 向蒸馏区连续地供入步骤 (2) 的均相液体以获得:

(a) 富含 2, 5-二氢呋喃产品的蒸汽相; 和

(b) 含有 γ, δ -环氧烯烃反应物的低聚物和催化剂成份的液相;

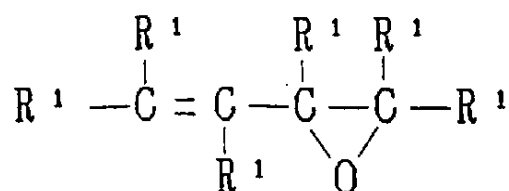
其中，催化剂成份含有 (i)碘化镱和(ii)选自无机路易斯酸的路易斯酸，有机锡(IV)化合物，有机锡化合物或它们的混合物：按反应区液体的总重量计，反应区液体中催化剂体系的浓度中保持在 10-95% 重量；和反应区的液相温度保持在 65 - 160 °C。

3、根据权利要求 1 的工艺，其中 2,5-二氢呋喃具有以下结构式：



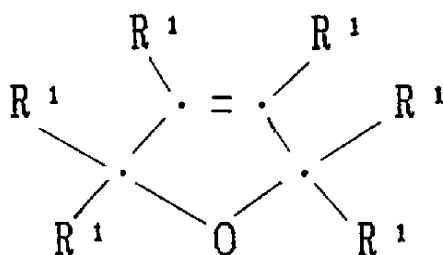
式中，每个 R¹ 取代基表示氢或甲基，而包括的步骤为：

(1)连续地供入包括下式的 γ, δ-环氧烯烃



和步骤 (3) (b) 的液相的均相混合物到反应区；

(2) 从反应区连续地除去含有下式的 2, 5 - 二氢呋喃产品、γ, δ - 环氧烷烃反应物的低聚物和催化剂组分的均相液体



和 (3) 向蒸馏区连续地供入步骤 (2) 的均相液体以获得：

(a) 富含 2, 5-二氢呋喃产品的蒸汽相；和

(b) 含有 2, 5-二氢呋喃产品, γ , δ -环氧烯烃反应物的低聚物和催化剂组分的液相；

其中, 催化剂组分含有 (i) 碘化铊和 (ii) 选自无机路易斯酸的路易斯酸, 有机锡 (IV) 化合物, 有机铋化合物或它们的混合物；按反应区液体总重量计, 反应区液体中催化剂体系的浓度保持在 10-95% 重量；和反应区的液相温度保持在 65-160℃。

4. 根据权利要求 3 的工艺, 其中在使用 3,4-环氧-1-丁烯进行异构化时, 温度为 80-120℃, 压力为 30-450kPa 绝对压力。

5. 根据权利要求 3 的工艺, 其中, 碘化铊选自下式化合物



其中, 每个 R^5 取代基各选自直至 20 个碳原子的烷基, 每个 R^6 取代基各选自 R^5 , 苄基, 苄基或由至多 3 个选自低级烷基、低级烷氧基或卤原子的取代基取代的苯基；或

两个 R^5 取代基共同地表示 4-6 个碳原子的亚烷基包括用低级烷基取代的 4-6 个碳原子的亚烷基, 条件是季碘化物含有 16-64 个碳原子；和

路易斯酸选自碘化锌或碘化锡(II)。

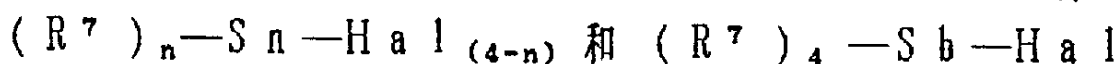
6、根据权利要求3的工艺，其中，碘化镱选自下式化合物



其中，每个R⁵取代基各选自直至20个碳原子的烷基，每个R⁶取代基各选自R⁵，苄基，苯基或由至多3个选自低级烷基、低级烷氧基或卤原子的取代基取代的苯基；或

两个R⁵取代基共同地表示4-6个碳原子的亚烷基，包括用低级烷基取代的4-6个碳原子的亚烷基，条件是季碘化物含有16-64个碳原子；和

路易斯酸选自有下式的有机锡(IV)和有机锑(V)化合物



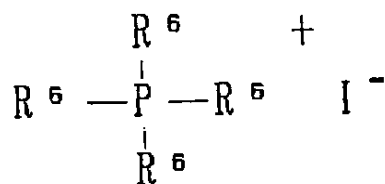
其中：

每个R⁷各选自有直至20个碳原子的烷基或取代烷基部分，或有5-20个碳原子的环烷基或取代环烷基，或有6-20个碳原子取代的碳环芳基或取代的碳环芳基或有4-20个碳原子的杂芳基或取代杂芳基部分；

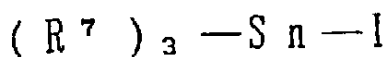
Hal 为卤原子；和

n 1, 2, 3或4。

7、根据权利要求3的工艺，其中碘化镱选自含有16-60个碳原子及下式的季碘化磷镱的化合物：



和路易斯酸选自下式的碘化有机锡化合物：



其中，每个 R^6 取代基各选自直至 20 个碳原子的烷基，苄基，苯基或由直至 3 个选自低级烷基、低级烷氧基或卤原子取代基取代的苯基，每个 R^7 取代基各选自直至 12 个碳原子的烷基，苄基，2-甲基-2-苯丙基，苯基或由直至 3 个选自低级烷基、低级烷氧基或卤原子取代基取代的苯基；和

季碘化磷鎓与碘化有机锡的摩尔比为 10:1 - 0.1:1。

8、根据权利要求 1 的工艺，其中包括的步骤为：

(1) 向反应区连续地供入含有 3, 4-环氧-1-丁烯和步骤 (3) (b) 的液相的均相混合物；

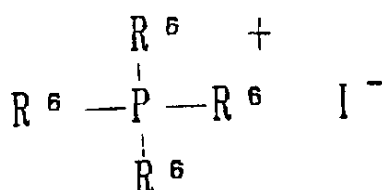
(2) 从反应区连续地除去含有 2, 5-二氢呋喃产品，3, 4-环氧-1-丁烯和催化剂组分的均相液体；和

(3) 向蒸馏区连续地供入步骤 (2) 的均相液体，以获得

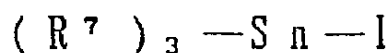
(a) 富含 2, 5-二氢呋喃的蒸汽相；和

(b) 含有 2, 5-二氢呋喃产品，3, 4-环氧-1-丁烯和催化剂组分的液相；

其中催化剂成分含有 (i) 含有总数 16 - 60 个碳原子和下式的季碘化磷鎓：



和 (ii) 有下式的有机锡 (IV) 化合物:



其中，每个 R⁶ 取代基各选自直至 20 个碳原子的烷基，苄基，苯基或由至多 3 个选自低级烷基、低级烷氧基或卤原子取代基取代的苯基；每个 R⁷ 取代基各选自直至 12 个碳原子的烷基，苄基，2-甲基-2-苯丙基，苯基或由至多 3 个选自低级烷基、低级烷氧基或卤原子取代基取代的苯基；和 (i):(ii) 的摩尔比为 10:1-0.1:1；反应区液体中的催化剂体系浓度保持在 50-95% 重量，按反应区液体的总重量计，反应区的液相温度保持在 80-120℃。

说明书

用 γ , δ -环氧丁烯生产 2, 5-二氢呋喃的连续工艺

本发明涉及在液相中用异构化 γ , δ -环氧烯烃法加工 2, 5-二氢呋喃的连续工艺。尤其是本发明涉及在含有碘化镱化合物及路易斯酸之催化剂体系和含有本工艺的 2, 5-二氢呋喃产品及 γ , δ -环氧烯烃反应物的低聚物组成之加工溶剂存在下, 使 γ , δ -环氧烯烃连续异构化的方法。

U.S. 4,897,498 和 4,950,773 介绍了用选择性单环氧化丁二烯制备 3, 4-环氧-1-丁烯。U.S. 4,962,210 介绍了将 2, 5-二氢呋喃氢化成四氢呋喃, 它是一种在制备聚合物如聚(四亚甲基醚)乙二醇中作为化学加工溶剂和中间体的有用化合物。

U.S. 3,932,468 和 3,996,248 公开了通过在有机溶剂中用含有碘化氢或溴化氢及过渡金属路易斯酸的均相催化剂体系使 γ , δ -环氧烯烃即不饱和的和饱和的丁二烯单环氧化物重排生产 2, 5-二氢呋喃的方法。该方法有很多缺点, 例如用腐蚀性的卤化氢, 需要昂贵的高沸点叔酰胺溶剂例如 N-甲基-2-吡咯烷酮, 以溶解过渡金属路易斯酸。我们已经发现, U.S. 3,932,468 和 3,996,248 的方法也使大量 3, 4-环氧-1-丁烯转变为巴豆醛。

U.S. 5,082,956 介绍了在含有一定量碘化镱化合物及可供选择的无机路易斯酸和/或一定量有机金属卤化物的催化剂体系存在下, 用异构化 γ , δ -环氧烯烃法制备 2, 5-二氢呋喃的方法。该公开的方法包括气相法, 其中环氧烯烃反应物的蒸汽通过含有催化剂体系的反应区, 该催化剂体系为载于非酸性载体材料上的熔盐或薄膜状。

这种气相法采用隋性稀释剂如氮气或氦气，并在催化剂组份熔点以上的温度，尤其是在 $130 - 150^{\circ}\text{C}$ 下进行。

在 U.S. 5,082,956 公开的另一种异构化法的方案中，在液相中用上述催化剂体系于外来的隋性溶剂的溶液和 $100 - 150^{\circ}\text{C}$ 下，将 γ ， δ -环氧烯烃进行异构化，生成二氢呋喃。该方法使用烃或卤代烃溶剂如苯、假枯烯或二氯代苯，其沸点高于 2，5-二氢呋喃产品，以使用蒸馏法从催化剂溶液中分离产品。

使用象负载在隋性载体上的熔盐或膜催化剂需要相对高的加工温度（在催化剂熔点温度以上），在该温度下将增加副产物的形成和催化剂的降解。对用作催化剂之化合物的选择也受到下列条件的限制，即它们有足够低的熔点以使其便于使用。使用载体催化剂也存在问题，即不能从反应区清除不挥发的低聚物副产品。使用熔盐之类催化剂，当清除或补加部分催化剂混合物时，会增加物料处理难度。气相工艺中使用隋性的气体稀释剂需要分离隋性气体和气体产品流中的二氢呋喃产品。使用溶于沸点高于二氢呋喃产品之溶剂中的溶液类催化剂也有某些缺点，如向生产系统内引入附加组分，它们必须在随后用蒸馏法除去。

我们已经发现，用连续工艺可以方便和经济地制备 2，5-二氢呋喃，其中在有上述催化剂体系存在下，用含有 2，5-二氢呋喃产品和低聚物的 γ ， δ -环氧烯烃反应的混合物作为加工溶剂，于液相中将 γ ， δ -环氧烯烃进行异构化。因此，本发明提供包含以下步骤的用于加工 2，5-二氢呋喃的连续工艺：

(1) 连续地向含如下溶液的反应区供入 γ ， δ -环氧烯烃：

(A) 催化量的催化剂体系，包括 (i) 碘化镱和 (ii) 选自无机路

易斯酸的路易斯酸、有机锡(IV)化合物、有机铈化合物或它们的混合物；和

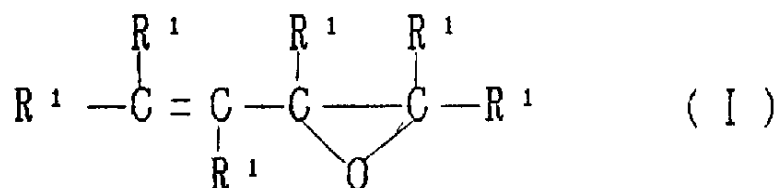
(B)加工溶剂体系，包括2,5-二氢呋喃产品和 γ , δ -环氧烯烃反应物的低聚物；和

(2)从反应区溶液中连续地除去包含2,5-二氢呋喃产品的气体；

其中反应区的液相维持在65-160℃，反应区液体中催化剂体系的浓度按反应区液体的总重量计为10-95%（重量）。溶剂体系的低聚物组分是异构化工艺的副产品，其中 γ , δ -环氧烯烃反应物经重排成2,5-二氢呋喃。低聚物是低分子重量聚醚，在异构化加工过程中或用传统的气/液分离技术从粗反应混合物中分离2,5-二氢呋喃产品期间，聚醚是不挥发的。聚醚低聚物是由 γ , δ -环氧烯烃反应物开环聚合作用而产生的，这与由环氧乙烷和环氧丙烷形成聚醚低聚物和聚合物的情况相类似。

这里公开的连续工艺所具有的优点包括温和的反应条件，简化的产品分离以及可以除去和补加催化剂体系。用2,5-二氢呋喃产品和 γ , δ -环氧烯烃反应物的混合物作惰性加工溶剂可以使反应在大大低于气相法中采用的温度下进行，气相法中催化剂是以熔盐或用气态载体的载体膜来应用。因此，本工艺中催化剂失活或分解的可能性以及副产品的形成被减少。

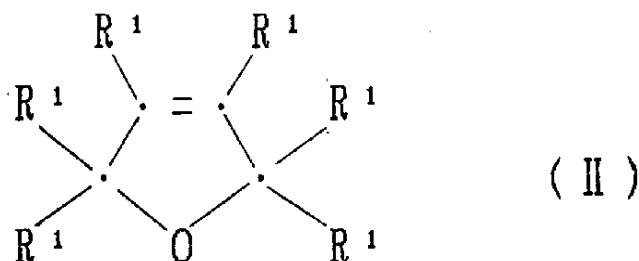
γ , δ -环氧烯烃反应物可以含有4-8个碳原子，环氧烯烃和环氧环烯烃反应物的实例包括下列结构式的化合物：



其中各 R^1 分别选自氢和甲基，2 个 R^1 取代基可共同表示亚烷基，该亚烷基可与连接它们的碳原子一起，形成 5 - 8 个碳原子的环烯烃基。优选的环氧烯烃反应物包括如下的 (I) 式化合物，其中最多四个 R^1 取代基分别为甲基。

用于实施本发
明的实例化合物包括 3, 4-环氧-3-甲基-1-丁烯, 3, 4-环氧-2-甲基-1-丁烯, 2, 3-二甲基-3, 4-环氧-1-丁烯, 3, 4-环氧-1-丁烯, 2, 5-二甲基-2, 4-己二烯单环氧化物, 3, 4-环氧环辛烯等。较好的环氧烯烃反应物是 3, 4-环氧-1-丁烯。

根据我们新工艺获得的 2, 5-二氢呋喃化合物具有结构式：

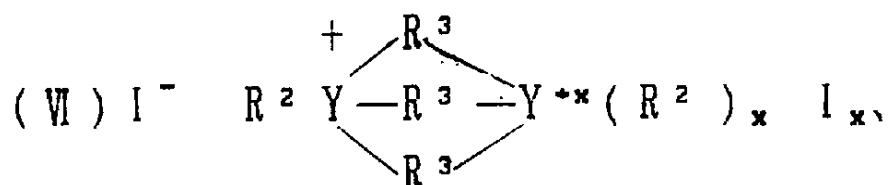
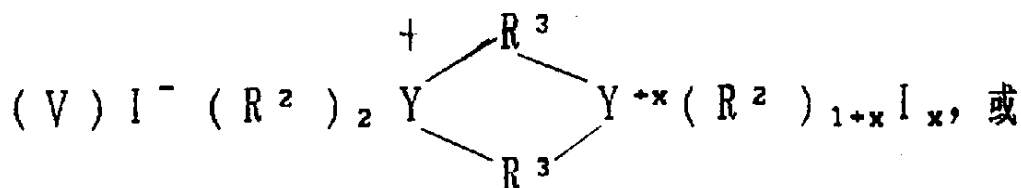
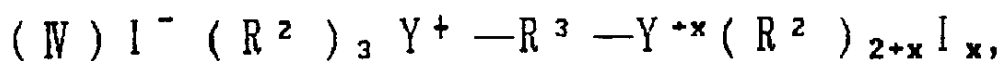
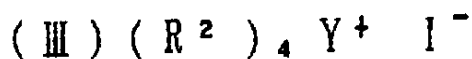


其中 R^1 取代基按上述定义。在按本发明可获得的化合物中，最重要的是 2, 5-二氢呋喃。

在该新工艺中可用作催化剂的季碘化镧化合物为已知化合物和/或按已公开的方法进行制备。例如，参见 U.S. 3, 992, 432，并在此引作参考。具体的有机季碘化镧化合物包括四取代的季碘化镧，其中所说的取代基选自烷基或取代的烷基。环烷基或取代的环烷基。杂芳基或取代的杂芳基，其中每个所说的基团可以互相结合形成环状、杂环状、多环状或多杂环状的结构、碘化镧化合物一般应含有至少 6 个，

较好至少 12 个碳原子。

碘化镱催化剂的例子是下列各式化合物：



其中每个 R^2 各选自具有直至 20 个碳原子的烷基或取代烷基部分，5 - 20 个碳原子环烷基或取代环烷基，或 6 - 20 个碳原子的芳基或取代芳基，或者 Y 为 P 时，各 R^2 也可选自直至 20 个碳原子的烷氧基、5 - 20 个碳原子的环烷氧基，6 - 10 个碳原子的芳氧基或卤原子；

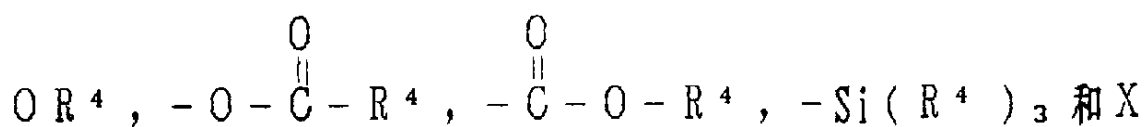
2 个或 3 个 R^2 取代基可共同表示结合的亚烃基，如 4 - 6 个主链碳原子的亚烷基或不饱和基团如 $-CH=CHCH=CHCH=$ 和低级烷基的取代烯烃及不饱和基团，它们与其所连的 Y 原子形成单或多环；

每个 R^3 各自选自亚烃基(hydrocarbylene)部分或取代烯烃部分；

X 是 0 或 1，以及

Y 为 N ， P 或 As ；条件是季碘化镱化合物含有至少 6 个碳原子。

上述的取代基和组成部分可以具有一个或多个取代基，如下列各式的基团：

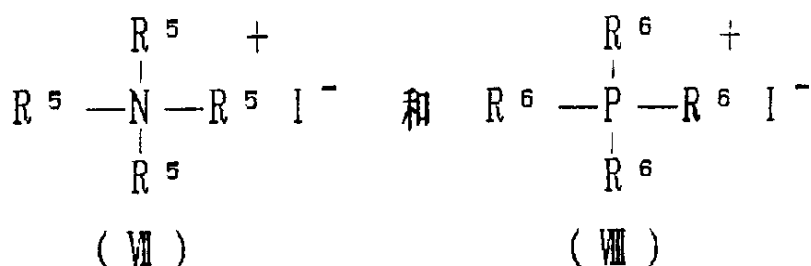


其中每个 R^4 各自选自氢或直至 20 个碳原子的烷基，X 为卤原子。在此采用的术语“亚烃基部分”是指具有直至 6 个碳原子的亚烷基部分，及 6-20 个碳原子的亚芳基或多亚芳基。

优选的碘化磷催化剂是季铵，尤其是季磷碘化合物。具体的铵化合物包括碘化四戊铵，碘化四己铵，碘化四辛铵，碘化四癸铵，碘化四-十二烷基铵，碘化四丙铵，碘化四丁铵，碘化 N-辛基奎宁磷二碘化 N，N'-二甲基-N，N'-双十六烷基哌嗪磷，碘化二甲基(十六烷基)(3-吡咯烷基丙基)铵，二碘化 N，N，N，N'，N'，N'-六(十二烷基)辛烷-1，8-二铵，二碘化 N，N，N，N'，N'，N'-六(十二烷基)丁烷-1，4-二铵，碘化 N-辛基吡咯磷等等。

具体的磷碘化合物包括碘化四辛磷，碘化四丁磷，碘化三苯(己基)磷，碘化三苯(辛基)磷，碘化三苄(辛基)磷、碘化三苄(十二烷基)磷，碘化三苯(癸基)磷，碘化三苯(十二烷基)磷，碘化四重(2-甲基丙基)磷，碘化三(2-甲基丙基)(丁基)磷，碘化四-十二烷基磷，碘化四-十六烷基磷，碘化三辛基(十八烷基)磷，碘化三苯(3，3-二甲基丁基)磷，碘化三苯(3-甲基丁基)磷，碘化三(2-甲基丁基)(3-甲基丁基)磷，碘化三苯基(2-三甲基甲硅烷基乙基)磷，碘化三(对-氯代苯基)(十二烷基)磷，碘化己基-三(2，4，6-三甲苯基)磷，碘化四癸基三(2，4，6-三甲苯基)磷，碘化十二烷基三(2，4，6-三甲苯基)磷等等。

含有总数为 16 - 64 个碳原子的四取代铵和磷鎓碘化合物是特别优选的。这类化合物有结构式：



其中每个 R⁵ 取代基各自选自直至 20 个碳原子的烷基，每个 R⁶ 取代基各自选自 R⁵、苄基、苯基或用至多 3 个取代基取代的苯基，取代基选自低烷基（直至 4 个碳原子的烷基），低级烷氧基或卤原子；或

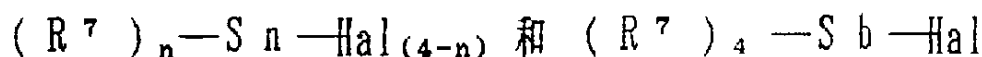
两个 R⁵ 取代基共同表示 4 - 6 个碳原子的亚烷基，包括用低级烷基取代的 4 - 6 个碳原子的亚烷基，如上所述，条件是季碘化合物含有 16 - 64 个碳原子。

上述的碘化鎓化合物与路易斯酸结合使用，以催化本发明的异构化过程。无机路易斯酸共催化剂的例子包括碱金属卤化物，卤化锌，卤化锡（II），卤化锡（IV），卤化钛（IV），四低级烷氧化钛（IV），卤化锆（IV），卤化锰（II），卤化铁（III）或乙酰丙酮化铁（III）。优选的无机路易斯酸共催化剂包括碱金属碘化物，碘化锌，氯化锌，碘化锡（II），碘化锡（IV），碘化钛（IV），四甲氧化钛（IV），四乙氧化钛（IV），四异丙氧化钛（IV），碘化锆（IV），碘化锰（II），氯化锰（II），碘化铁（III），乙酰丙酮化铁（III）或它们的混合物。特别优选的无机路易斯酸共催化剂是极性碘化物，例如碘化钛（IV），碘化锆（IV），尤其是碘化锌和碘化锡。

路易斯酸共催化剂较好的是选自有机锡（IV）和有机锑（V）化

合物，如三卤代烃基锡、二卤代二烃基锡、卤代三烃基锡、四烃基锡化合物和卤代四烃基锡。

具体的有机金属化合物包括下式化合物：



其中每个 R^7 各自选自直至 20 个碳原子的烷基或取代烷基部分，5 - 20 个碳原子的环烷基或取代环烷基，6 - 20 个碳原子的碳环芳基或取代碳环芳基，或 4 - 20 个碳原子的杂芳基或取代杂芳基；

Hal 为卤原子，如氯、溴或碘、优选是碘；以及 n 为 1，2，3 或 4。

具体的有机金属化合物包括二碘代二丁基锡，碘代三丁基锡，碘代三辛基锡，碘代三苯基锡，溴代三丁基锡，碘代三甲基锡，三碘代丁基锡，四丁基锡，四辛基锡，四苯基锡，碘代三环己基锡，碘代三-(2-甲基-2-苯丙基)锡，碘代三苄基锡，二碘代二甲基锡，二碘代二苯基锡，氯代三苯基锡，溴代三苯基锡和碘代四苯基锡。

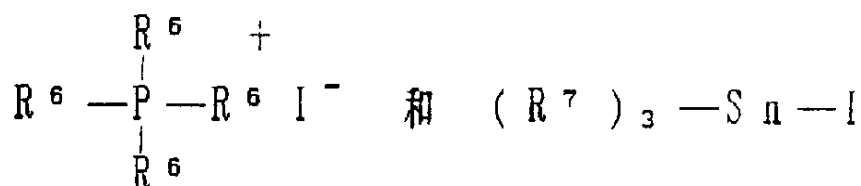
优选的有机金属化合物包括上述通式中总碳数为 3 - 30 个碳原子的碘化三烃基锡 (IV)：

每个 R^7 取代基各自选自直至 12 个碳原子的烷基，5 - 7 个碳原子的环烷基，苄基，2-甲基-2-苯丙基，苯基或由至多 3 个选自低级烷基，低级烷氧基或卤原子的取代基取代的苯基；

Hal 为碘；和

n 为 3。

本发明提供的异构化工艺中特别优选的催化剂体系包括 (i) 含有总数为 16 - 64 个碳原子的季磷锡碘化合物和 (ii) 具有下列通式有机锡碘化物的结合：



其中每个 R^6 取代基各自选自直至 20 个碳原子的烷基，苄基，苯基或由直至 3 个选自低级烷基，低级烷氧基或卤原子取代基所取代的苯基，每个 R^7 取代基各自选自直至 12 个碳原子的烷基、苄基、2-甲基-2-苯丙基、苯基或由至多 3 个自低级烷基、低级烷氧基或卤原子取代基所取代的苯基。

催化剂体系的碘化镨和路易斯酸组分的比例可以在很大范围内变化，例如，取决于所用特定化合物。一般地讲，季镨碘化物：路易斯酸摩尔比在 100:1 - 0.02:1 内。对含季镨碘化物和无机路易斯酸的催化剂体系，碘化镨：路易斯酸摩尔比较好为 100:1 - 2:1，最好为 20:1 - 5:1。对含有季镨碘化物和有机金属路易斯酸的催化剂体系，碘化镨：路易斯酸摩尔比较好为 20:1 - 0.05:1，最好为 10:1 - 0.1:1。对优选的含有磷镨碘化物和有机锡碘化物之催化剂体系，磷镨碘化物：有机锡碘化物摩尔比特别优选的是 5:1 - 0.2:1。

以下是上述催化剂体系的具体例子，其中各组分的摩尔比规定为对 1.0 摩尔碘化镨：

- (1) 碘化四-十二烷基铵 (1.0 摩尔) 和碘化锌 (0.05 摩尔)
- (2) 碘化三苯(己基)磷镨 (1.00 摩尔) 和碘化锌 (0.007 摩尔)
- (3) 碘化三苯(己基)磷镨 (1.00 摩尔)、碘化三-(2, 4, 6-三甲苯)(己基)磷镨 (0.77 摩尔) 和碘化锌

- (0 . 0 1 5 摩尔)
- (4) 碘化四 - 十二烷基铵 (1 . 0 0 摩尔) 和碘化三丁基锡 (0.045 摩尔)
- (5) 碘化四 - 十二烷基铵 (1 . 0 0 摩尔) 和二碘化二丁基锡 (0.05 摩尔)
- (6) 碘化四 - 十二烷基铵 (1 . 0 0 摩尔) 和碘化三苯基锡 (0 . 0 5 摩尔)
- (7) 碘化三苯 (己基) 磷鎓 (1 . 0 0 摩尔) 和碘化三丁基锡 (0 . 0 0 7 摩尔)
- (8) 碘化三苯 (己基) 磷鎓 (1 . 0 0 摩尔) 和二碘化二丁基锡 (0 . 0 2 摩尔)
- (9) 碘化四 - 十二烷基铵 (1 . 0 0 摩尔) 和碘化三辛基锡 (0 . 0 5 摩尔)
- (1 0) 碘化三苯 (己基) 磷鎓 (1 . 0 0 摩尔) 和碘化三辛基锡 (0 . 0 2 摩尔)
- (1 1) 碘化四丁基钾 (1 . 0 0 摩尔) 和碘化三辛基锡 (0 . 0 5 摩尔)
- (1 2) 碘化四辛基钾 (1 . 0 0 摩尔) 和碘化三辛基锡 (0 . 0 5 摩尔)
- (1 3) 碘化三苯 (己基) 磷鎓 (1 . 0 0 摩尔) 和碘化三苯锡 (0 . 0 2 摩尔)
- (1 4) 碘化三苯 (己基) 磷鎓 (1 . 0 0 摩尔) 和碘化三苯锡 (0 . 0 5 摩尔)
- (1 5) 碘化三苯 (己基) 磷鎓 (1 . 0 0 摩尔) 和碘化三苯锡

- (0.20 摩尔)
- (16) 碘化三苯 (己基) 磷鎓 (1.00 摩尔) 和碘化三苯锡
(1.00 摩尔)
- (17) 碘化三苯 (己基) 磷鎓 (1.00 摩尔) 和碘化三苯锡
(5.00 摩尔)
- (18) 碘化三苯 (己基) 磷鎓 (1.00 摩尔) 和碘化三苯锡
(20.00 摩尔)
- (19) 碘化三苯 (己基) 磷鎓 (1.00 摩尔) 和碘化三苯锡
(100.00 摩尔)
- (20) 碘化三苯 (己基) 磷鎓 (1.00 摩尔) 和碘化三环己基锡
(5.00 摩尔)
- (21) 碘化三苯 (己基) 磷鎓 (1.00 摩尔) 和碘化三苄锡
(5.00 摩尔)
- (22) 碘化四—十二烷磷鎓 (1.00 摩尔) 和碘化三苯锡
(1.00 摩尔)
- (23) 碘化三辛基 (十八烷基) 磷鎓 (1.00 摩尔) 和碘化三苯
锡 (1.00 摩尔)
- (24) 碘化三辛基 (十八烷基) 磷鎓 (1.00 摩尔) 和三辛基锡
(1.00 摩尔)

如上所述, 按反应区所含液相重量计, 催化剂体系占 10—95 % (重量)。较好的是催化剂体系占液相反应混合物重量的 50-90%。

在本发明的工艺开始之后及连续操作期间, 溶剂体系含有 2, 5—二氢呋喃产品和 γ , δ —环氧烯烃反应物之低聚物的混合物, 其中二氢呋喃: 低聚物重量比为 20:1—1:50。不过, 二者的重量比

为 2:1 - 1:20 更为普遍。对普通专业技术人员显而易见，在加工开始时既没有低聚物也没有 2, 5 - 二氢呋喃存在。

在加工过程中由于在反应区聚集有不挥发的低聚物，必须连续或间隔一定时间从生产系统除去（清除）反应区内部分含有低聚物的液相，以保持合理的产率。反应区内催化剂体系的预定浓度可以通过供入作为溶于被生产的二氢呋喃的催化剂组分溶液来维持。

本发明的连续液相工艺既可为气态接取操作式，也可为液态接取操作式。该工艺的气态接取法包括以下步骤：

(1) 向反应区连续供入 γ , δ - 环氧烯烃，在反应区内催化剂成分溶解于加工溶剂中，该溶剂含有 2, 5 - 二氢呋喃产品和 γ , δ - 环氧烯烃反应物低聚物的混合物；和

(2) 从反应区中连续除去富含 2, 5 - 二氢呋喃产品的气体；

其中催化剂组分含有 (i) 碘化铪和 (ii) 选自无机路易斯酸的路易斯酸，有机锡 (IV) 化合物，有机锑化合物或其混合物；按反应区液体的总重量计，反应区液体中催化剂体系的浓度为 10 - 95% (重量)；将反应区液相温度保持在 65 - 160 °C。用该种操作方式，将液相反应混合物保持在高温下，以提供含有 2, 5 - 二氢呋喃产品的气体流出物，同时不挥发的催化剂组分和低聚物加工溶剂仍留在反应混合物内。使液体反应混合物保持在生成气体流出物的特定温度取决于反应区内供入的具体环氧烯烃反应物和保持的压力，一般地讲，对于使 3, 4 - 环氧 - 1 - 丁烯异构化成 2, 5 - 二氢呋喃，温度为 65-160 °C。优选的是 80 - 120 °C。反应区可以保持在适当低于或高于大气压的压力下，如 0.3 - 4.5 巴 (30 - 450 KPa) (绝对压力)，但在环境压力下能获得极好的产率。

如果向反应区只供入 γ , δ -环氧烯烃反应物, 从中除去气体流出物, 一般获得的 2, 5-二氢呋喃产品会含有大约 5% 或以上的未转化反应物。如 U.S. 4,962,210 所述该产品混合物可以在镍催化剂存在下加氢以获得可用蒸馏法进行分离的四氢呋喃与 1-丁醇的混合物。为最大限度地将 γ , δ -环氧烯烃反应物转化成 2, 5-二氢呋喃产品, 可将至少 50%, 最好 70-90% (重量) 的反应器产品流出物冷凝并循环到反应区。循环产品流出物会使 γ , δ -环氧烯烃反应物生成 2, 5-二氢呋喃产品的转化率在 98% (摩尔) 或以上, 而且 2, 5-二氢呋喃产品中含有不到 2% (重量) 的 γ , δ -环氧烯烃反应物。

液态接取操作方法包括下列步骤:

- (1) 向反应区连续供入含有 γ , δ -环氧烯烃反应物和步骤 (3)
(b) 的液相之均相混合物;
- (2) 从反应区连续除去含有 2, 5-二氢呋喃产品, γ , δ -环氧烯烃反应物的低聚物和催化剂组分的均相液体, 以及
- (3) 向蒸馏区连续供入步骤 (2) 的均相液体, 以获得:
 - (a) 富含 2, 5-二氢呋喃产品的气相; 和
 - (b) 含有 γ , δ -环氧烯烃反应物之低聚物和催化剂组分的液相;

其中催化剂组分含有 (i) 碘化锡和 (ii) 选自无机路易斯酸的路易斯酸, 有机锡 (IV) 化合物, 有机锡化合物或其混合物; 按反应区液体总重量计, 反应区液体中催化剂体系的浓度保持在 10-95% (重量); 反应区液相温度为 65-160°C。

步骤 (3) (b) 的液相一般含有少量 2, 5-二氢呋喃产品。

反应区最好含有若干按序排列的反应器，在其中将至少 90%，较好至少 98%（重量）的 γ ， δ -环氧烯烃反应物转化成产品。反应区内的温度和压力保持在上述相应气态接取式操作的范围内。

用以下实施例进一步说明我们的新工艺。用于实施例 1 和 2 的装置由 1 升玻璃锅（反应器），乙二醇冷却的冷凝器，接受器，循环罐和产品罐组成。反应器配有加热罩、机械搅拌器、液体供料管、温度计及蒸馏塔头，从塔头将蒸汽供入冷凝器。在 Hewlett Packard 5890A 气相色谱仪上用 DB-1 熔融硅石毛细管柱（0.50 mm 内径 $\times$ 15 m）进行气相色谱分析。加热炉在 40℃ 下加热 3 分钟，接着以 20℃/分钟的速度加热至 185℃。除另有说明外，实施例中分析结果以面积百分数列出。

实施例 1

将碘化三苯锡（400 g）和碘化三苯（正-己基）-磷鎓（200 g）置于反应器内，加热至固体熔化（约 130℃）。然后以 580 ml/h 的速度开始将 2，5-二氢呋喃从循环罐泵进反应器内，使温度降至 90℃。再将 3，4-环氧-1-丁烯供入反应器，供入速度为 145 ml/h，同时保持温度为约 90℃，以 580 ml/h 的速度供入（循环）2，5-二氢呋喃产品。从反应器连续除去蒸汽产品流，并冷凝，冷凝过的液体产品先流入接受器，再进入产品循环罐。产品流的平均速度为每小时 2.5 g 3，4-环氧-1-丁烯和 661.3 g 2，5-二氢呋喃。部分未从循环罐循环到反应器的产品流经溢流进入产品罐在加工操作期间，就在冷凝器下部定期取产品流试样，并用气相色谱仪进行分析。在 195 小时生产期间，

产生的纯 2, 5-二氢呋喃时空产率为约 400 g / L - h., 从反应器蒸馏出的产品平均组成为 0.6% 的 3, 4-环氧-1-丁烯, 98.3% 2, 5-二氢呋喃, 0.2% 2, 3-二氢呋喃及 0.9% 巴豆醛。

实施例 2

将碘化四-正-十二烷铵 (200 g)、碘化锌 (10 g) 和 2, 5-二氢呋喃 (100 ml) 置于反应器, 加热混合物至 90 °C。以 80 ml / h 的速度向搅拌的均相溶液中供入 3, 4-环氧-1-丁烯, 同时以 160 ml / h 的速率循环 2, 5-二氢呋喃产品。定时从反应器馏出液中取样, 用气相色谱仪进行分析。馏出液的组成为约 13% 3, 4-环氧-1-丁烯, 86% 2, 5-二氢呋喃及 1% 巴豆醛。

实施例 3

将碘化三苯锡 (10.1 g) 和三苯 (正己基) 磷鎓 (10.3 g) 置于 100 ml 配有温度计, 磁性搅拌器, 蒸馏塔头, 加热锅及供料管的四颈圆底烧瓶内。在约 125 °C 下熔化催化剂组分后, 在 30 分钟以上将 3, 4-环氧-3-甲基-1-丁烯 (16.5 g) 泵入烧瓶内, 同时将反应混合物加热到 110 - 132 °C。称量从烧瓶中收集的馏出物为 10.7 g, 含有 71.9% 3-甲基-2, 5-二氢呋喃和 24.0% 2-甲基-2'-丁烯醛。

实施例 4

将碘化三苯锡 (24.9 g), 碘化四-十二磷鎓 (52.4 g)

和 2, 5-二氢呋喃 (15.9 g) 置于 200 ml 配有热电偶, 磁性搅拌器, 蒸馏塔头, 油热浴和反应物供料管的四颈圆底烧瓶内。加热混合物至 90 °C, 开始加入 3, 4-环氧-1-丁烯。温度升至 105 °C 并保持在该温度下, 在 38 小时连续操作过程中, 供入 2350.1g 的 3, 4-环氧-1-丁烯, 回收得到 2235.6g 馏出液 (回收率为 95.1 % (重量))。馏出液的重量百分组成为 6.65 % 3, 4-环氧-1-丁烯, 92.2 % 2, 5-二氢呋喃 1.13 % 巴豆醛。

实施例 5

将碘化三苯锡 (25.0 g), 碘化三辛基 (十八烷基) 磷鎓 (39.4 g) 和 2, 5-二氢呋喃 (10.0 g) 置于 200 ml 配有热电偶, 磷性搅拌器, 蒸馏塔头, 油热浴和反应物供料管的四颈圆底烧瓶内。加热混合物至 105 °C, 开始加入 3, 4-环氧-1-丁烯。在于 105 °C 下 40 小时以上的连续操作期间, 供入 2430.9 g 3, 4-环氧-1-丁烯并回收得到 2368.6 g 馏出液 (回收率 97.4 % (重量))。馏出液的重量百分组成为 6.65 % 3, 4-环氧-1-丁烯, 92.4 % 2, 5-二氢呋喃和 0.96 % 巴豆醛。

实施例 6

将碘化三辛基锡 (30.7 g), 碘化三辛基 (十八烷基) 磷鎓 (39.6 g) 及 2, 5-二氢呋喃 (9.9 g) 置于 200 ml 配有热电偶, 磷性搅拌器, 蒸馏塔头, 油热浴和反应物供料管的四颈圆底烧瓶内。将混合物加热至 105 °C, 开始加入 3, 4-环氧-1-丁烯。在于 105 °C 下 51 小时以上的连续操作过程中, 供入 1400.5

g 3, 4-环氧-1-丁烯, 回收到 1336.9 g 馏出液 (回收率为 95.5% (重量))。馏出液的重量百分组成为 8.32% 3, 4-环氧-1-丁烯, 90.9% 2, 5-二氧呋喃及 0.79% 巴豆醛。

实施例 7

3, 4-环氧-1-丁烯形成 2, 5-二氢呋喃的异构化反应分两段连续的反应系统进行。其中由第二反应器从流出物中蒸馏产品, 并将催化剂循环至第一反应器。每个反应器由配有加热罩, 磁性搅拌器, 温度计, 冷凝器, 供料口及液体接取管的一升玻璃锅组成。使液体反应混合物从第一反应器溢流至第二反应器, 同时保持第一反应器中的液位为约 500 ml。从第二反应器中接取的液体用电磁阀接到真空蒸馏装置。用液位感测装置控制电磁阀, 在第二反应器中用打开电磁阀使得流出物流进蒸馏塔内, 以除去产品及任何未反应的原料, 从而调节液位感测装置以维持位在 250-500 ml。

蒸馏装置的底罐配有加热罩和侧面接取口。从罐流出的流出物被送达泵的入口以便将催化剂循环到第一反应器中。所有输送管被加热并绝热, 因此可保持温度在约 90℃。反应体系用熔化的催化剂混合物清理, 催化剂混合物由大致等摩尔量的碘化三苯锡和碘化三辛基 (十八烷基) 磷鎓组成。将反应器加热以保持温度为 90-95℃。

打开催化剂循环泵, 以 1000-2000 ml/h 的速度向第一反应器入口供入催化剂。操作期间反应器内含有的催化剂组分的量为约 400 g 碘化三辛基 (十八烷基) 磷鎓和 255 g 碘化三苯锡。通过 300 ml 的 3A 分子筛的床以约 120 ml/h 的速度向第一反应器供入 3, 4-环氧-1-丁烯。使反应混合物流过两个反应器, 到达保持

在280-305 托 (torr) 及约 90 °C 下的蒸馏塔内。蒸馏的产品收集在冷却的接收器内，使残余催化剂从罐底部流入循环泵以回到反应器内。反应期间不断地形成少量低聚物副产品。反应混合物中一定量的这部分物质被允许，以增加总量的 25 - 35 % (重量) 的液位高度。开始时，第二反应器的物料量保持在约 250 ml，随着低聚物量的增加，物料升至约 500ml。产品组成为 0.3 % 环氧丁烯、98.7 % 二氢呋喃及 1.0 % 巴豆醛。

以上具体参考本发明优选实施例进行了详细描述，应当理解在本发明的精神和范围内可以进行多种变化和改进。