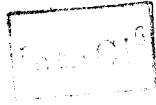


公 告 本

申請日期	86.09.17
案 號	86113419
類 別	C07C 43/15



A4
C4

(以上各欄由本局填註)

381076

發 明 專 利 說 明 書
~~新 型~~

一、發明 名稱	中 文	烷氧丁烯之製備
	英 文	"PREPARATION OF ALKOXYBUTENES"
二、發明 人	姓 名	1. 喬根 卡納德 2. 麥克 羅伯
	國 籍	均德國
三、申請人	住、居所	1. 德國拜德克翰市亞登拜契街19號 2. 德國瓦契翰市皮格爾街10號
	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
	代 表 人 姓 名	1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 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

(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：
 德國 1996年9月17日 196 37 892.3

，有 無主張優先權
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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種在水存在下，添加醇至丁二烯上，製成烷氧丁烯之改良法。

根據 WO 95-19 334 所述，1-烷氧丁-2-烯被認為是例如，製備正-丁醛或正-丁醇所需之中間物。

從美國專利 US 2 922 822 與德國專利 DE-A 25 50 902 可知在酸離子交換劑存在下，醇以液相與 1,3-丁二烯反應以得到對應不飽和醚。在美國專利 US 2 922 822 號中，此反應係於大過量甲醇存在下進行，其會導致不想要的二甲醇形成。根據德國專利 DE-A 25 50 902 之方法，在此反應中，乙烯基環己烯係以主要產物形成。根據歐洲專利 EP-A 25 240，醇在 1,3-丁二烯上之加成作用係於極性，非質子性溶劑存在下，有利地進行，然後需要再被蒸餾出來。根據英國專利 GB-A 943 160，醇之加成作用係於銅鹽存在下，使用布忍司特酸進行。特別是在 WO 95-19 334 中，可得到良好產率之醇在丁二烯或含丁二烯之混合物上之加成作用有詳述。(此參考資料亦說明該 1-烷氧丁-2-烯單獨可如何由 3-烷氧丁-1-烯之異構化作用製成。)

然而，這些方法總是會形成許多丁二烯或二烷醚之二聚物或寡聚衍生物，因為其實際上沒有用途或只可以少量使用，致使在工業製法中不可避免形成之大部份這些副產物必需棄置。

本發明之一項目的為在經由添加醇至丁二烯以製備烷氧丁烯之方法中，找出進一步的改進法，其有可能製備具增加選擇性與產率之這些產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

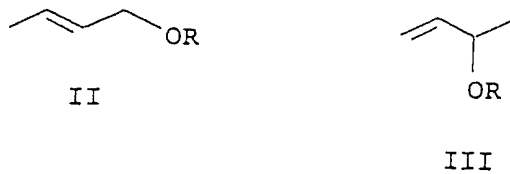
裝

訂

以

五、發明說明(2)

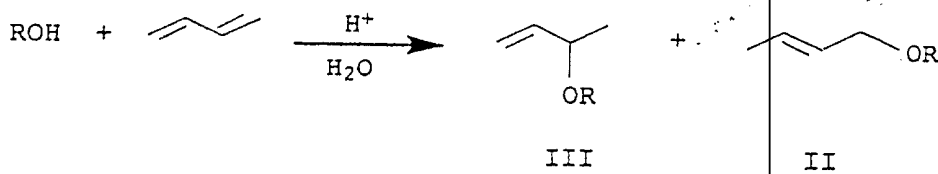
我們頃發現此目的可由製備烷氧丁烯之方法達成，其中在布忍司特酸存在下，在高溫下使含1,3-丁二烯或丁二烯之煙混合物與式ROH I之醇反應，以得到式II與III之加合物混合物，其中R基是C₂-C₂₀-烷基，烯基，環烷基或環烯基，其中各個基團可未經取代或經1或2個C₁-C₁₀-烷氧基或羥基，C₆-C₁₀-芳基或C₇-C₁₁-芳烷基或甲基取代，



其中該改進法包括於水(例如，以該液體反應混合物為基準，至高20重量%水)存在下，進行該反應。

本發明之方法更詳述的說明如下：

根據以下反應式，在反應中，在水及布忍司特酸存在下，使含1,3-丁二烯或丁二烯之煙混合物與醇ROH I



以得到式II之1,4-加合物與式III之1,2-加合物。所形成1,4-加合物II中之雙鍵可以是順式或反式組態。根據反應條件及所使用之觸媒，該加合物II與III通常以1:1至1:3之莫耳比形成。

在該反應中所使用醇ROH I之種類通常在該方法中並不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明 (3)

具重要性。有可能使用一級或二級醇，但是較佳者為使用一級醇。雖然可以使用脂肪族，環脂肪族，芳香族或芳脂肪族醇，但是較佳者為使用脂肪族或芳脂肪族醇。通常，在本發明之方法中所使用之醇 ROH I 為其中 R 基是 C₁-C₂₀-烷基，C₂-C₁₀-烯基，例如丁-2-烯基，較佳是 C₁-C₄-烷基，尤其是正-丁基，C₁-C₂₀-環烷基或環烯基，C₆-C₁₀-芳基，較佳是苯基，或 C₇-C₁₁-芳烷基，較佳是苜基。該 R 基可未經取代或經如 C₁-C₁₀-烷氧基及 / 或羥基之取代基取代。所使用之醇 ROH I 因此可以是二醇或三醇或烷基醇。由於這些取代基通常對該反應不具重大影響，因此，較佳者為使用具有未經取代 R 基之醇 ROH I。當然，亦有可能使用具有較多碳原子之醇。由於此種高碳醇通常比低碳醇更昂貴，因此，為了經濟理由，較佳使用大部份是低碳之烷醇，且尤其是丁醇。

在含 1,3-丁二烯或丁二烯之煙混合物上，醇 ROH I 之加成作用所使用之布忍司特酸為，例如，習用，非氧化布忍司特酸，如氫鹵酸，例如，鹽酸，硫酸，磷酸，過氧酸，氫氟酸，四氟硼酸，甲磺酸或甲苯磺酸，但是較佳者為使用固體布忍司特酸，尤其是有機陽離子交換劑。

就本發明而言，有機陽離子交換劑為粉狀，如凝膠或巨型多孔性，具有聚合高分子電解質之布忍司特酸官能基，如磺酸，膦酸或羧基在聚合基質上，例如磺化酚-甲醛樹脂，磺化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物，磺化聚苯乙烯，聚(過氧伸烷基)磺酸或磺化媒。可以以商品產物之型式使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明 (4)

之這些陽離子交換劑係以商品名 Amerlite[®] , Dowex[®] , Amberlyst[®] , Lewatit[®] , Wofatit[®] , Permutit[®] , Purolite[®] 及 Nafion[®] 得到。該陽離子交換劑係有利地以其已質子化的型式使用，該型式稱為 H⁺ 型式。適合之有機陽離子交換劑實例為商業產物 Amerlite[®] 200 , Amberlite[®] IR 120 , Amberlite[®] IR 132E , Lewatit[®] SC 102 , Lewatit[®] SC 104 , Lewatit[®] SC 108 , Lewatit[®] SPC 112 , Lewatit[®] SPC 118 , Purolite[®] CT 175 , Purolite[®] CT 171 , Amberlyst[®] CSP 2 及 Amberlyst[®] 15 。

這些有機陽離子交換劑較佳係排列在固定床中，且該有機混合物以上流或下流模式流過它們。該固定催化劑床可以安置在，例如，管式反應器內或較佳在串級反應器內。亦有可能使呈氣態型式之反應物通過催化劑床，但是較佳者為以液相操作。自明的是含 1,3-丁二烯或丁二烯之煙混合物上，該醇 ROH I 之加成可以連續或分批進行。

醇 / 1,3-丁二烯之莫耳比可以有廣範圍的選擇。通常使用之醇 ROH / 1,3-丁二烯莫耳比為 0.5 : 1 至 5 : 1 ，較佳為 1 : 1 至 2.5 : 1 ，而更特佳為 1.5 : 1 至 2.5 : 1 。該醇 ROH I 與含 1,3-丁二烯或丁二烯之煙混合物之反應通常係於 20 至 150 °C 下，較佳為 50 至 120 °C 下，尤佳為 70 至 110 °C 下，及壓力通常為 1 至 100 巴下，較佳為 3 至 50 巴下，尤佳為 5 至 20 巴下進行。有可能使用較高壓力。就於各情況中所使用之布忍司特酸而言，所使用之反應溫度可便利的在預先實驗中使其完善。

通常，該醇 ROH / 1,3-丁二烯混合物係以 0.01 至 0.5 克 / 公

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明 (5)

分³·小時，較佳為0.02至0.4克/公分³·小時，且更特佳為0.02至0.05克/公分³·小時之空間速度穿過固定催化劑床。有可能添加溶劑至反應混合物中，但是通常並不需要，因為，所使用之醇以及加合物II與III亦可以作為溶劑。反應器中該醇ROH/1,3-丁二烯混合物之滯留時間為1至6小時，且，通常係數取決於所使用之反應溫度。

亦有可能使用含1,3-丁二烯之烴混合物取代純1,3-丁二烯，作為原料。此種烴原料係以例如，蒸汽裂解器中之C₄餾份獲得。在使用前，這些烴原料有利地經由部份氫化作用除去其中所存在之任何烯系或丙二烯系烴 (Weissermel, Arpe: 工業有機化學 (Industrielle Organische Chemie); 第3版, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988)。然後該含1,3-丁二烯之烴原料可以以相同方式導至純1,3-丁二烯。有利的是，存在於這些烴原料中，且在該反應中不起反應之飽和或單烯系烴經由，例如氣體/液體分離器從反應產物中除去。

目前已意外地發現添加水可以使選擇性增加，因此亦使產率增加。

為製備烷氧丁烯，以該液體反應混合物為基準，通常以20重量%至0.0001重量%，較佳為10至0.001重量%，且更特佳為5至0.01重量%之水，添加至該反應混合物中。當該方法係分批進行時，反應器可以先裝填水與其它反應物，但是有利的是也可以只在已開始反應後，將水計量加入反應器內。最後，根據特殊情況所使用之觸媒，及採用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰

五、發明說明(6)

之壓力與溫度條件來選擇其中一種程序。就特殊情況所使用之觸媒而言，該最適程序可便利的在預先實驗中測定。相似之情況，當連續進行該方法(例如，在管式或串級反應器中)時，該水可以連同其它反應物導入反應器內，或反應物在反應器內滯留一段時間後，經由分離入口管，將水計量加入反應器內。在本發明方法之另一項具體實例中，亦可以經由使用水-濕離子交換劑將水導入反應混合物中，而不必以計量方式導入反應混合物中，且若有需要，可經由計量添加。水或除去某數量水以增加或減少水的比率。

實例

實例1(不使用水之反應)

在0.3升攪拌壓熱器中，裝填65.7克(0.89莫耳)正-丁醇與15.0克呈 H^+ 型式之Purolite [CT 175，該Purolite [CT 175已事先經水與丙酮洗滌，並在氮氣中乾燥。接著，將33.2克(0.61莫耳)1,3-丁二烯注入反應器內。於 $90^{\circ}C$ 與9巴壓力下，經10小時反應後，以轉換率73%，獲得40.8%3-丁氧丁-1-烯，40.9%1-丁氧丁-2-烯，11.7%丁氧辛二烯與3.4%二丁醚之選擇性，亦即烷氧丁烷之總產率為59.6%。

實例2(在水存在下之反應)

在0.3升攪拌壓熱器中，裝填65.7克(0.89莫耳)正-丁醇，1.2克水與15.0克呈 H^+ 型式之Purolite [CT 175，該Purolite [CT 175已事先經水與丙酮洗滌，並在氮氣中乾燥。接著，將38.0克(0.70莫耳)1,3-丁二烯注入反應器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

五、發明說明 (7)

內。(丁二烯之量不同於實例1純屬巧合，因為在注射時，正確計量並不可能。少許不同之量並不會影響產率。)於90℃與9巴壓力下，反應10小時後，以71%轉換率獲得45.2% 3-丁氧丁-1-烯，42.5% 1-丁氧丁-2-烯，5.9% 丁氧辛二烯與1.1% 二丁醚之選擇性，亦即二烷氧丁烷之總產率為62.3%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

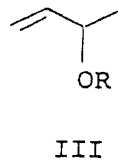
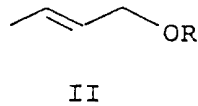
裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種製備烷氧丁烯之方法，其係在布忍司特(Brönsted)酸存在下，於高溫及高壓下，使含1,3-丁二烯或丁二烯之煙混合物與式ROH I醇反應，得到式II與III加合物之混合物，



式中該R基是C₂-C₂₀-烷基，烯基，環烷基或環烯基，其中各個基團可未經取代或經1或2個C₁-C₁₀-烷氧基或羥基，或C₂-C₁₀-芳基或C₇-C₁₁-芳烷基或甲基取代，其中該反應係在水存在下進行。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該反應係在以該液體反應混合物為基準，至高20重量%水存在下進行。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該反應係在以該液體反應混合物為基準，0.001至10重量%水存在下進行。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該反應係在以該液體反應混合物為基準，0.01至5重量%水存在下進行。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中所使用之該醇ROH I為正-丁醇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂