[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C 29/141
C07C 31/20

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98813171.4

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134389C

[22] 申请日 1998.12.30 [21] 申请号 98813171.4
[30] 优先权
[32] 1997.12.30 [33] FI [31] 974638
[86] 国际申请 PCT/FI98/01031 1998.12.30
[87] 国际公布 WO99/35112 英 1999.7.15
[85] 进入国家阶段日期 2000.7.18
[71] 专利权人 奈斯特化学公司
地址 芬兰埃斯波
[72] 发明人 H·诺希艾南
审查员 侯 曜

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 李 瑛

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 制备新戊二醇的方法

[57] 摘要

本发明涉及制备新戊二醇的方法，它在高温和氢气及加氢催化剂存在下对羟基新戊醛(HPA)进行加氢反应。根据本发明，在含有 1－70wt%的溶剂和 0－15wt%的水的液相中，在低于 100℃的温度和含镍催化剂的存在下，对羟基新戊醛进行加氢。脂肪醇或醚或其混合物用作溶剂。

ISSN1008-4274

1. 通过在高温和氢气及加氢催化剂存在下对羟基新戊醛进行加氢反应制备新戊二醇的方法，其特征在于：在含有1-70wt%的溶剂和低于15wt%的水的液相中，在低于100℃的温度和含镍催化剂的存在下，对羟基新戊醛进行加氢。

2. 根据权利要求1的方法，其特征在于溶剂为脂肪醇或醚或其混合物。

3. 根据权利要求1的方法，其特征在于溶剂为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇或异丁醇，或其混合物。

4. 根据权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于溶剂的用量为进行加氢反应的反应混合物重量的10-50%。

5. 根据上面任一项权利要求的方法，其特征在于所用的加氢催化剂为含镍和铬的催化剂。

6. 根据权利要求5的方法，其特征在于加氢催化剂含有1-40wt%的铬。

7. 根据权利要求5或6的方法，其特征在于无机氧化物用作催化剂的载体。

8. 根据权利要求7的方法，其特征在于，所述无机氧化物是二氧化硅。

9. 根据上面任一项权利要求的方法，其特征在于羟基新戊醛是通过甲醛和异丁醛的缩醛反应得到的。

10. 根据权利要求9的方法，其特征在于用弱碱性阴离子交换树脂作为催化剂进行缩醛催化。

11. 根据权利要求9或10的方法，其特征在于缩醛催化剂为弱碱性阴离子交换树脂，其中的官能团为伯胺、仲胺或叔胺或其混合物。

制备新戊二醇的方法

本发明涉及制备新戊二醇的方法。更确切地讲，本发明涉及通过在高温下，用加氢催化剂对羟基新戊醛进行加氢反应以制备新戊二醇的方法。

新戊二醇和其他对应的醇类是重要的中间体，例如，在各种合成树脂的生产中，例如丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、醇酸树脂和聚碳酸酯树脂。这些醇类也用于制备增塑剂、合成润滑剂、表面活性剂等。

新戊二醇和其他对应的醇类习惯上一直用两种方法制备。在一种方法中，用强碱性催化剂,例如氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钙，使甲醛和醛反应形成醇，例如新戊二醇。然而，这种方法的缺点是形成大量副产物甲酸钠。因此，该方法不适用于商业方法，除非同时发现甲酸盐的经济上有利的用途。

在另一种方法中，在胺催化剂，尤其是三乙基胺存在下进行甲醛和醛的缩醛反应。例如，在三乙基胺存在下，使甲醛和异丁醛反应得到新戊二醇，由此形成主产物羟基新戊醛。它可以进一步加氢，由此得到预期的最终产物新戊二醇。也可以用阴离子交换树脂作为催化剂来进行缩醛反应。

已经提出了许多类型的催化剂作为加氢催化剂。美国专利4,250,337 提出了以钡为其助催化剂的亚铬酸铜作为催化剂。在美国专利 4,855,515 中，所用催化剂是氧化铜与亚铬酸铜的混合物，以氧化镁作为助催化剂。在欧洲专利 343475 中，用由铂、钌和钨构成的

混合催化剂作为催化剂。

已经观察到，镍催化剂在低于 100℃的相对低的温度下尤其起不到令人满意的作用。得到的羟基新戊醛转化率和 NPG 转化率未达到足以用于商业工艺的水平。只有用某些贵金属催化剂，才得到了相对好的结果。因此，例如，根据欧洲专利 343 475，甚至在 80℃的温度下使用含铂、钌和钨的催化剂。使用水或水和醇的混合物作为溶剂。

当使用镍催化剂时，高加氢温度使得副产物，特别是新戊二醇-单异丁酸酯和羟基新戊酸羟基新戊酯的量急剧增加。这些有害的副产物与预期的新戊二醇，特别是新戊二醇单异丁酸酯难以分离。而且，由于副产物量增加使选择性降低，所以降低了制造过程的利润。此外，当使用较低的反应温度时，需要明显更大量的催化剂，从而导致更大的工艺容积，而且反应时间也显著延长，这些因素使得该方法在工业规模上不太适用。

通常在溶剂相中进行羟基新戊醛的加氢反应，所用溶剂通常为水。在加氢反应中，水降低选择性。此外，由于高水含量往往破坏催化剂的颗粒结构，因此镍催化剂的使用寿命明显下降。

因此，显然需要用商业上可得到的镍催化剂在低温下使羟基新戊醛进行加氢反应而制备很低杂质含量的新戊二醇的具有优异选择性的改进方法。

本发明涉及用镍催化剂对羟基新戊醛(HPA)进行加氢反应而制备新戊二醇的方法，在该方法中，副产物的量极少。本发明的另一个实施方案是得到高 HPA 转化率和高 NPG 选择性的制造新戊二醇(NPG)的方法。

根据本发明，已经令人惊奇地观察到，可通过在低于 100℃的低温下，用醇或醚或其混合物作为溶剂，并将加氢溶剂中存在的水量限制到低于 15wt%，对羟基新戊醛进行加氢反应达到上述目的。

在根据本发明的方法中，用作进给物料的羟基新戊醛可以根据可得到的任何方法制备。用于制备羟基新戊醛的传统方法是进行缩醛反应，其中，在胺催化剂，尤其是三乙基胺的存在下使甲醛和醛进行所谓的缩醛反应。另一个更可推荐的方法是用弱阴离子交换树脂作为缩醛反应催化剂进行相应的缩醛反应。

在缩醛反应步骤中，使甲醛和醛以 10:1-1:10、优选 5:1-1:5 的摩尔比与阴离子交换树脂接触。反应可在 15-100℃的温度下进行。当使用阴离子交换树脂时，温度的上限由所用的阴离子交换树脂的热阻而定。缩醛反应可以作为间歇过程或半间歇过程或优选作为连续过程进行。

使用弱碱性阴离子交换树脂作为催化剂，其中的官能团为伯胺（$-NH_2$）、仲胺（-NHR，其中 R 为烷基或芳基）或叔胺（$-NR_2$，其中 R 如上）或其混合物。使用的树脂基质可以是，例如，3-氯-1，2-环氧丙烷与胺或氨的缩合产物、酚醛树脂、 丙烯酸树脂、或苯乙烯共聚物，例如氯甲基化的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物。

也可通过使用溶剂进行缩醛反应。合适的溶剂包括，其中包括，水和各种醇类，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和异丁醇，或其混合物，所述溶剂在反应溶液中的量可在 0-50wt%的范围内，优选在 0-30wt%的范围内变化。

在缩醛步骤之后而且，如果必要，在缩醛催化剂的分离之后，不采用任何进一步的分离措施，将反应混合物直接进给进行加氢。根

据本发明，包含镍的催化剂用作加氢催化剂。催化剂中的镍含量可以为 60-99wt%。催化剂还可含有铬，铬的含量可以为 1-40wt%。催化剂还可与可以为无机氧化物，如二氧化硅的合适的载体结合。所述催化剂是商业上可以方便地得到的，不需要特殊的催化剂。

根据本发明，在溶剂存在下和低温下进行加氢反应。使用脂肪醇或醚或其混合物作为溶剂。合适的醇包括，例如，甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、辛醇、新戊二醇和丁基醚或二噁烷。溶剂的量可以在1-70wt%的范围内，但优选在 10-50 wt%的范围内变化。溶剂的目的是提高液相中羟基新戊醛的溶解度，因为在低操作温度下，HPA 的溶解度降低，因此它可能会在反应溶液中沉淀。当缩醛步骤中的转化率高，因而反应混合物中 HPA 的浓度也高时，尤其会发生上述现象。

根据本发明，在低于 100℃的温度下，优选在 60-90℃下进行加氢反应。加氢压力可以在 1-200 巴，优选 10-80 巴的范围内变化。由于采用较低的操作温度，加氢反应的选择性至少为 98%。此外，酯杂质的形成实际上得到限制，避免了逆缩醛反应，因而增加了过程的总收率。在用弱阴离子交换树脂作为缩醛催化剂进行缩醛反应的情况下，得到无辅助进料，加氢步骤中的温和的操作条件是合适的，因为酯杂质和缩醛的形成得以避免，因而不需要在高温下进行酯杂质的氢解。加氢可以作为间歇或半间歇工艺，或优选作为连续工艺进行。

在加氢反应中，进给溶液含有尽可能少的水是重要的。因此要加氢的溶液中的水量最多为 15wt%，优选更低，或者要加氢的反应混合物根本不含任何水。过量的水可能引起副产物量的增加以及新戊二醇形成中选择性和转化率的降低。

在加氢反应之后，通过合适的方法，例如蒸馏，从反应混合物中分离出预期的醇，即新戊二醇，使用的溶剂可以循环至加氢和/或

缩醛步骤。

因为改善的选择性和良好的转化率，在 100℃或低于 100℃的低温下，在含镍催化剂存在下的羟基新戊醛的加氢反应特别适用于较大的工业规模。令人吃惊的是，需要的含镍催化剂的量少，因而需要较小的反应容积，所以使得该方法更为经济。

下面，参照附随的实施例对本发明进行更详细的描述，这些实施例决不是对本发明的限制。

实施例 1

在容积为 300 毫升的帕尔-反应器中，在 Ni/Cr 催化剂的存在下，对羟基新戊醛(HPA)进行加氢。催化剂的镍含量约为 69wt%,铬含量约为 13wt%。二氧化硅用作催化剂的负载剂。进给溶液含有通过弱阴离子交换树脂催化的缩醛反应得到的 160 克未提纯的羟基新戊醛。用甲醇作溶剂，在 70℃的温度和 70 巴的压力下进行加氢反应。加氢时间为 240 分钟。

进给溶液和产生的反应混合物的性质示于附表 1 中。

表 1

化合物	进料 (wt-%)	产物 (wt-%)
HPA	33.0	3.0
NPG	0.08	30.5
HPHP	0.08	0.17
NPG-mibut	0.04	0.06
IBAL	4.34	0.11
MeOH	50.4	50.0
IBUOH	-	4.21
H_2O	11.8	11.8
HCOOH	-	-
其它	0.26	0.15

HPA=羟基新戊醛，NPG=新戊二醇，HPHP=羟基新戊酸羟基新戊酯，NPG-mibut=NPG-单异丁酸酯，IBAL=异丁醛，MeOH=甲醇，IBUOH=异丁醇，HCOOH=甲酸,其它=甲醛和未确认的组分。

由产物分析计算的 NPG 的选择性为 98.5%。由产物分析计算的 HPA 转化率为 91%。

该实施例表明：当将镍催化剂用作催化剂，醇作为溶剂，且水量低于进给溶液重量的 15%时，甚至在 70℃下也可以进行加氢反应，得到好的收率。副产物的量异常地少。

实施例 2

在连续喷淋床反应器中进行 HPA 的加氢反应，实验安排如下所述：

反应器:	管式反应器，直径 16 毫米，长度 400 毫米
催化剂:	二氧化硅载体上的 Ni/Cr，总镍含量为 69wt% (Ni,NiO),总铬含量为 13wt%,催化剂粉碎至平均粒径为 1 毫米
进料:	来自缩醛反应的未经任何提纯操作的粗 HPA，缩醛反应用弱阴离子交换树脂催化
溶剂:	甲醇
催化剂用量:	6 克，碳化硅用作实际催化剂床上面和下面的惰性稀释材料。
液体进料速率:	12 克/小时
温度:	平均床温 70℃，在沿催化剂床的 3 个不同点测量温度
压力:	70 巴（绝对压力）
空速:	WHSV=2
操作模式:	将进料连续泵入通过反应器，并收集到经冷却的产物鼓中，使用过量的氢气，用气体流量计在来自产物鼓气体出口物流处测量氢气的量。反应器温度用反应器壳周围的电加热器来控制。

稳态条件下进料流和产物流组分的性质示于下面表 2 中。

表 2

化合物	进料 (wt-%)	产物 (wt-%)
HPA	34.8	2.34
NPG	0.16	33.08
HPHP	0.11	0.19
NPG-mibut	0.03	0.03
IBAL	2.66	0.13
MeOH	49.7	49.9
IBUOH	0	2.43
H_2O	11.7	11.7
HCOOH	0.02	0.02
其它	0.82	0.18

从产物分析计算得到的 NPG 的选择性为 99.7%。

HPA 的转化率为 93.2%，通过降低进料速率，因而降低空速 WHSV 可以提高转化率。