[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C07C 47/02
C07C 31/12 C07C 43/303
C07C 41/54

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98803008.X

[43]公开日 2000年4月5日

[11]公开号 CN 1249738A

[22]申请日 1998.3.6 [21]申请号 98803008.X
[30]优先权
[32]1997.3.17 [33]DE [31]19710994.2
[86]国际申请 PCT/EP98/01324 1998.3.6
[87]国际公布 WO98/41494 德 1998.9.24
[85]进入国家阶段日期 1999.9.1
[71]申请人 巴斯福股份公司
地址 联邦德国路德维希港
[72]发明人 J·卡纳德 R·帕西洛 M·罗珀
[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 黄泽雄

权利要求书4页 说明书51页 附图页数1页

[54]发明名称 正丁醛和/或正丁醇的制备方法

[57]摘要

制备正丁醛和/或正丁醇的方法,其中

a)1,3-丁二烯或含有丁二烯的烃混合物与式Ⅰ的醇反应,

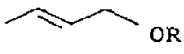
其中,R是C_2-C_{20}烷基或链烯基,其可以是未取代的或由1个或2个C_1-C_{10}烷氧基或羟基取代,或是C_6-C_{10}芳基、C_7-C_{11}芳烷基或甲基,反应是在升温和高于大气压的压力下,在布朗斯特酸或在元素周期表Ⅰa、ⅦA或ⅧA族元素与含磷或含氮配位体的配合物存在下进行,得到式Ⅱ加成物和式Ⅲ加成物的混合物,

b)加成物Ⅲ异构化成加成物Ⅱ,

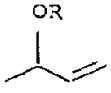
c)在液相和基本上无水的条件下,在足以形成乙缩醛Ⅳ的一定量的醇ROHⅠ存在下和在不同于八羰基二钴或四羰基氢化钴的均相或非均相过渡金属催化剂存在下,使加成物Ⅱ转化成为式Ⅳ的乙缩醛,d)然后在液相、在不同于八羰基二钴或四羰基氢化钴的均相或非均相过渡金属催化剂存在下,使该乙缩醛Ⅳ与氢气和水或水反应,制备正丁醛和/或正丁醇,并且放出醇ROHⅠ,

和该放出的醇ROHⅠ再循环到在反应步骤a)和/或c)中。

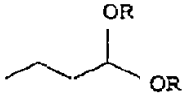
ROH Ⅰ



Ⅱ



Ⅲ



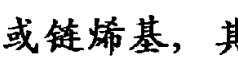
Ⅳ

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

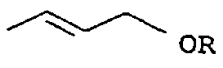
1. 一种制备正丁醛和/或正丁醇的方法，其中

a) 1,3-丁二烯或含有丁二烯的烃混合物与式 I 的醇反应，



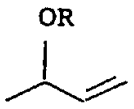
I

其中，R 是 C_2-C_{20} 烷基或链烯基，其可以是未取代的或由 1 个或 2 个 C_1-C_{10} 烷氧基或羟基取代，或是 C_6-C_{10} 芳基、C_7-C_{11} 芳烷基或甲基，反应是在升温和高于大气压的压力下、在布朗斯特酸或在元素周期表的 Ia 、VIIA 或 VIIIA 族元素与含磷或含氮配位体的配合物的存在下进行，得到式 II 加成物和式 III 加成物的混合物，



II

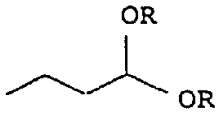
和 III



III

b) 加成物 III 异构化成加成物 II，

c) 在液相，在基本上无水的条件下，在足以形成乙缩醛 IV 的一定量的醇 ROH I 的存在下和在不同于八羰基二钴或四羰基氢化钴的均相或非均相过渡金属催化剂的存在下，加成物 II 转化成式 IV 的乙缩醛，



IV

和

d) 然后在液相，在不同于八羰基二钴或四羰基氢化钴的均相或非均相过渡金属催化剂的存在下，该乙缩醛 IV 与氢气和水或与水反应，由该乙缩醛 IV 制备正丁醛和/或正丁醇，并且放出 醇 ROH I ，

和将该放出的醇 ROH I 循环到在反应步骤 a) 和/或 c) 中。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中在酸性离子交换剂的存在下进行

1,3-丁二烯或含有丁二烯的烃混合物与醇 ROH I 的反应。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中在包括元素周期表的 IA 、VIIA 或 VIIIA 族过渡金属的烷基－、芳基－或芳烷基－膦配合物的催化剂存在下，进行 1,3-丁二烯或含有丁二烯的烃混合物与醇 ROH I 的反应。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中在包括铑、镍、钯、铱或铂的烷基－、芳基－或芳烷基－膦配合物的催化剂存在下，进行 1,3-丁二烯或含有丁二烯的烃混合物与醇 ROH I 的反应。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中在用于催化反应步骤 a)中的醇 ROH I 与 1,3-丁二烯或含有丁二烯的烃混合物的加成反应的催化剂存在下，进行加成物 III 的异构化，得到加成物 II 。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中加成物 III 与加成物 II 分离，然后加成物 III 循环到反应步骤 a)中并且在其中异构化，得到加成物 II。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中反应步骤 c)和 d)在可以均匀溶于该反应介质中的催化剂存在下，在液相相继进行。

8. 根据权利要求 1 的方法，其中反应步骤 c)和 d)在可以均匀溶于该反应介质中并且是元素周期表的 VIA 和/或 VIIIA 族元素的一配位或多配位膦或亚磷酸盐配合物的催化剂存在下，在液相相继进行。

9. 根据权利要求 1 的方法，其中反应步骤 c)和 d)在可以均匀溶于该反应介质中并且包括元素周期表VIA和/或VIIIA族元素的膦或亚磷酸盐配合物和过量的膦或亚磷酸盐配位体的催化剂存在下，在液相相继进行，并且反应步骤 c)在氢气和水的存在下进行，且生产正丁醇。

10. 根据权利要求 1 的方法，其中反应步骤 c)和 d)在可以均匀溶于该反应介质中并且包括铂族金属元素的膦或亚磷酸盐配合物的催化剂存在下，在液相相继进行。

11. 根据权利要求 1 的方法，其中反应步骤 c)和 d)在可以均匀溶于该反应介质中并且是元素周期表 VIIIA 族元素的盐的催化剂存在下，在液相相继进行。

12. 根据权利要求 1 的方法，其中反应步骤 c)和 d)在可以均匀溶于该反应介质中并且是元素周期表 VIA 和/或 VIIIA 族元素的水、胺、卤代、氰基、羰基、氨基和/或乙酰基丙酮基配合物的催化剂存在下，在液相相继进行。

13. 根据权利要求 1 的方法，其中反应步骤 c)和 d)在可以均匀溶于该反应介质中并且是元素周期表 VIA 和/或 VIIIA 族元素的盐或水、胺、卤代、氰基、氨基和/或乙酰基丙酮基配合物的催化剂存在下，在液相进行，并且反应步骤 d)在水的存在下进行，且生产正丁醛。

14. 根据权利要求 1 的方法，其中反应步骤 c)和 d)在可以均匀溶于该反应介质中的催化剂存在下、在液相相继进行，并且反应步骤 d)在氢气和水或水的存在下进行，产物正丁醛和/或正丁醇经分离之后得到的催化剂溶液再用来进行反应步骤 c)和/或 d) 。

15. 根据权利要求 1 的方法，其中反应步骤 c)和 d)在至少一种基本上不溶于反应介质中的非均相催化剂的存在下、在液相相继进行。

16. 根据权利要求 1 的方法，其中反应步骤 c)和 d)在至少一种含有一种或多种元素周期表 IA、VIA、 VIIA 和/或 VIIIA 族元素的非均相催化剂存在下，在存在或不存在一种或多种 VA 族元素的情况下，在液相相继进行。

17. 根据权利要求 1 的方法，其中反应步骤 c)和 d)在至少一种含有一种或多种元素周期表 IA、VIA、 VIIA 和/或 VIIIA 族元素的非均相催化剂存在下，在存在或不存在一种或多种 VA 族元素和另外存在载体的情况下，在液相相继进行。

18. 根据权利要求 1 的方法，其中反应步骤 c)和 d)在至少一种含有一种或多种元素周期表 IA、VIA、 VIIA 和/或 VIIIA 族元素的非均相催化剂存在下，在存在或不存在一种或多种 VA 族元素和另外存在作为载体的氧化铝、二氧化钛、氧化硅、二氧化锆、硅酸盐、粘土、沸石和/或活性炭的情况下，在液相相继进行。

19. 根据权利要求 1 的方法，其中反应步骤 c)和 d)在存在至少一种含有钯的非均相催化剂的情况下，在液相相继进行。

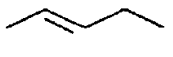
20. 根据权利要求 1 方法，其中反应步骤 c)和 d)在存在至少一种每种情况下都装在固定床中的非均相催化剂的情况下，在液相相继进行。

21. 根据权利要求 1 方法，其中反应步骤 c)和 d)在存在至少一种每种情况下都装在 2-5 个固定床中的非均相催化剂的情况下，在液相相继进行。

22. 根据权利要求 1 方法，其中反应步骤 c)和 d)是在单独的工艺步骤中使用均相和/或非均相催化剂 ，在液相相继进行。

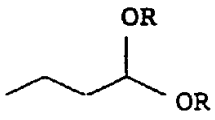
23. 根据权利要求 1 方法，其中所用的醇 ROH I 是正丁醇。

24. 一种制备正丁醛和/或正丁醇的方法，其中使一种式 II 的醚，



II

其中，R 是 C_2-C_{20} 烷基或链烯基，其可以是未取代的或由 1 个或 2 个 C_1-C_{10} 烷氧基或羟基取代，或是 C_6-C_{10} 芳基、C_7-C_{11} 芳烷基或甲基，醇 ROH I 的中的 R 定义同上，在足以形成乙缩醛 IV 的一定量的醇 ROH I 的存在下，在不同于八羰基二钴或四羰基氢化钴的均相或非均相过渡金属催化剂的存在下，在液相和基本上无水的条件下，转化成为式 IV 的乙缩醛 ，



IV

式 IV 中 R 的定义同上，然后，在液相、在不同于八羰基二钴或四羰基氢化钴的均相或非均相过渡金属催化剂的存在下，使该乙缩醛 IV 与氢气和水或水反应，制备正丁醛和/或正丁醇，并且再放出 醇 ROH I 。

99.09.01

说　　明　　书

正丁醛和/或正丁醇的制备方法

本发明涉及正丁醛和/或正丁醇的制备方法。

正丁醛和正丁醇是化学工业的大宗产品，并且广泛的应用。例如在世界范围内，正丁醛的生产和使用量超过400万公吨/年，尤其是用作制备增塑剂醇的原料。大量使用正丁醇作为溶剂，例如作为涂料的溶剂。

现在，实际上仅仅通过丙烯的加氢甲酰化来大规模的工业生产正丁醛，所用的各种方法基本上都是使用钴-或铑-加氢甲酰化催化剂（Kirk-Othmer化学工艺百科全书，第4版，卷4,741-746页，John Wiley & Sons,纽约 1992)。

就数量而论，正丁醇是正丁醛的最重要的副产物之一，是通过加氢从其中得到的。其它制备正丁醇的方法例如丁烯醛加氢，其依次是通过乙醛的3-羟基丁醛缩合而生产，其仅有历史的意义，或像通过糖浆发酵微生物生产正丁醇，其仅有区域性的重要性（Kirk-Othmer：化学工艺百科全书，第4版，卷4，694-696页，John Wiley & Sons,纽约 1992)。这些方法，特别是丙烯的加氢甲酰化，需要很大的投资费用，例如建立用于钴催化加氢甲酰化的高压装置，或购买昂贵的铑催化剂，安装在加氢甲酰化过程中对其进行处理的装置，建立废的含铑催化剂溶液的处理装置。另外，通过加氢甲酰化方法制备正丁醛需要供给加氢甲酰化所需的合成气的合成气装置。加氢甲酰化方法的另一个缺点是，产生大量的副产物异丁醛，异丁醛是不可避免而产生的，其工业价值很低，因为其仅仅可以有限量来进一步使用。

1,3-丁二烯是在蒸汽裂解装置中大量生产的基本化学品，其是通过萃取，例如使用N-甲基吡咯烷酮，由蒸汽裂解装置的C_4馏分分离出来的。1,3-丁二烯是可以大量得到的，并且是很经济的原料。但是，开始由原料 1,3-丁二烯制备丁醇和/或丁醛带来很多困难。这是由于

1,3-丁二烯往往进行二异构化和聚合反应和由于在该加成反应中形成1,2- 和 1,4-加成物的混合物。这种化学性质的原因是在 1,3-丁二烯分子中存在两个共轭双键（Kirk-Othmer: 化学工艺百科全书，第 4 版，卷 4,676-683 页，John Wiley & Sons，纽约 1992)。

US-A 2,922,822 和 DE-A 2,550,902 公开了在酸性离子交换剂的存在下，在液相使醇与 1,3-丁二烯反应，得到相应的不饱和醚。在 US-A 2,922,822 中，在大大过量的甲醇存在下进行该反应，其使得增加不需要的二甲醚的形成。在 DE-A 2,550,902 的方法中，在该反应中作为主要产物形成乙烯基环己烯。按照 EP-A 25240，有利的是，使醇与 1,3-丁二烯的加成反应在极性非质子传递溶剂的存在下进行，然后必须再蒸馏出溶剂。按照 GB-A 943160 ，醇的加成反应是在铜盐的存在下，使用布朗斯特酸进行。

另外，具有膦配位体的过渡金属配合物用做醇与 1,3-丁二烯的加成反应的催化剂。Chauvin 等(法国化学协会公报(1974)，652)研究的醇与 1,3-丁二烯的加成反应中，使用镍和钯的三烷基-和三芳基膦配合物。在这些反应的某些反应中，醇化合物、特别是酚化合物用做助催化剂。按照 DD-A 206989，对于异戊二烯与醇的反应，是在碱金属醇化合物的存在下，使用带有三烷基-或三芳基膦或三烷基-或三芳基亚磷酸盐配位体的烷基钯(II) 配合物时进行。Kawazura 等（化学协会杂志，化学通讯 (1972) 2213) 使用氯化铑(III)作为催化剂，就像 Dewhirst (有机化学杂志 32,(1967) 1297)所介绍的那样。Taylor (关于获得新烯烃的新途径大会；石油化学部分；美国化学协会，波士顿会议，1972)使用氯化铜(I) 和铑(I)-烷二烯配合物研究了烷醇与 1,3-丁二烯的加成反应。Jolly 等人（合成 (1990) 771) 描述了 1,3-丁二烯与三烷基膦-钯配合物的反应。在所述的所有这些反应中，形成 3-烷氧基丁-1-烯和 1-烷氧基丁-2-烯的混合物。在现有技术的这些反应中，转化率和产率是不满意的，所说的反应得到大量的低聚丁二烯衍生物，为此，实际上已经不用或仅仅以如此少量的使用，使得在大规模的工业过程中不可避免地形成的这些副产物的大部分必须处理掉。

US-A 4,788,325 和 Chang (有机金属化学杂志 31 (1995),492) 介绍了在氢气和一氧化碳存在下、用八羰基二钴($Co_2(CO)_8$)做催化剂，使丙烯基醚与醇反应。在这些条件下，八羰基二钴转化为四羰基钴氢化物($HCo(CO)_4$)，其是实际的催化活性物质。在该反应中，得到相应的饱和乙缩醛。Chang 还介绍了在上述的羰基钴存在下，这些乙缩醛水解，得到相应的醛。该方法的缺点是，在水解过程中该羰基钴也作为加氢甲酰化催化剂，使得在乙缩醛水解时形成不需要的加氢甲酰化副产物。另一个缺点是，所用的羰基钴化合物是比较容易挥发的，当该产物混合物通过蒸馏进行分离加工时，其一部分与醛或醇一起排出，所以在其进一步被使用之前，所说的醛或醇必须通过费钱的钴除去步骤，使之与其中所含的羰基钴分离。因此，该方法是不经济的。

US-A 4,658,069 涉及一种转化另外含有甲酰基和羧基的烯丙基醚为相应的二乙缩醛的方法，在无水的条件下该烯丙基醚与烷醇反应，然后在第一步除去在该反应中形成的水，在第二步中，借助卤化钌催化剂，使在第一步得到的烯丙基醚乙缩醛和烷醇转化为饱和的二乙缩醛。也提到卤化铵作为合适的催化剂。在该专利所述的这些反应条件下，仅仅形成饱和乙缩醛。

JP-A 25114/1972 涉及一种通过在氯化钌(III)催化剂的存在下使烯丙基醚与烷醇反应，由烯丙基醚制备乙缩醛的方法。在该申请的实施例中，在氮气氛下，使用 $RuCl_3$ 催化剂，1-甲氧基-2,7-辛二烯与甲醇反应，得到 1,1-二甲氧基辛-7-烯。在另一步骤中，通过钯催化剂作双键加氢，然后，在第三步骤，这样得到的辛醛二甲基乙缩醛用硫酸水解，得到辛醛。

WO 95/19334 涉及一种制备丁醛和/或丁醇的方法，其中烷醇与1,3-丁二醇进行加成反应，然后所得到的烯丙基醚被异构化为烯醇醚，并通过与水或水和氢气反应，转化成为丁醛和/或丁醇。

本发明的一个目的是提供一种经济的方法，其可以以大工业规模来由原料 1,3-丁二烯制备正丁醛和/或正丁醇，其使得可以高产率和高选择性制备这些产物，特别是在该方法中形成的副产物的量少，或

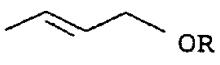
者这些副产物本身是合乎要求的可市售产物。另外，该方法应该是灵活的，以便根据对这些化合物的需要而制备正丁醛和/或正丁醇。该方法的操作应该是不取决于存在的合成气装置，并且应该使得没有高压装置或另外的提纯步骤，例如除去钴的步骤。

我们已经发现，通过制备正丁醛和/或正丁醇的方法可以达到该目的，其中：

a) 1,3-丁二烯或含有丁二烯的烃混合物与式 I 的烷醇反应，

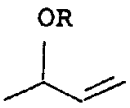
ROH　　I

其中，R 是 C_2-C_{20} 烷基或 - 烯基，其可以是未取代的或由 1 个或 2 个 C_1-C_{10} 烷氧基或羟基取代，或是 C_6-C_{10} 芳基、C_7-C_{11} 芳烷基或甲基，反应条件是在升温和升压下，反应在布朗斯特酸或在带有含磷或含氮配位体的、元素周期表第 Ia、VIIA 或 VIIIA 族元素的配合物的存在下进行，得到式 II 的加成物和式 III 的加成物的混合物，



II

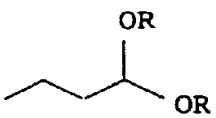
和 III



III

b) 使加成物 III 异构化成为加成物 II，

c) 在液相，在基本上无水的条件下、在形成乙缩醛 IV 的足够量的醇 ROH I 的存在下、和在不同于八羰基二钴或四羰基氢化钴的均相或非均相过渡金属催化剂的存在下，加成物 II 转化成为式 IV 的乙缩醛，



IV

和

d) 然后在液相，在不同于八羰基二钴或四羰基氢化钴的均相或非均相过渡金属催化剂的存在下，使该乙缩醛 IV 与氢气和水或水反应，由该乙缩醛 IV 制备正丁醛和/或正丁醇，并且放出 醇 ROH I ，

且该放出的烷醇 ROH I 循环到在反应步骤 a) 和/或 c)的反应中。

于是，该新的方法由 4 个反应步骤 a)-d)组成。反应步骤 a)和 b)可以单独进行或相继的在至少两个工艺步骤中进行，或实际上在单个的工艺步骤中同时进行，其中，在该加成物 III 循环到醇 ROH I 与 1,3-丁二烯进行加成反应的工艺步骤之后，在按反应步骤 a)进行加成反应的同时，按反应步骤 b)使该加成物 III 异构化成为加成物 II。另一方面，有利的是使反应步骤 c)和 d)相继地在 2 个工艺步骤中进行。结果是可以以简单的方式，适应于为进行该过程安装的装置所在地区局部条件的按本发明方法的工艺条件，例如将已有的附近的部分装置整合进实施该新方法的装置中。另外，可以这样设计该新方法，以便不需要使用昂贵的贵金属催化剂。

在该申请中，术语“工艺步骤”要使用一种设备单元，其中在该单元中使用单个的反应步骤 a)-d)中使用的催化剂或催化剂体系，或在该设备单元中相继使用催化剂或催化剂体系，进行这些反应步骤的多个，特别是 2 个反应步骤。根据反应步骤 d),认为乙缩醛 IV 的水解或混合的水解/加氢被认为是单个的反应步骤，除非在该申请中另有说明。

如果在设备单元中使用的催化剂或在设备单元中使用的每一种催化剂在这里所使用的反应条件下能够催化例如按照反应步骤 b)的加成物 III 到加成物 II 的异构化，和能够催化按照反应步骤 a)的醇 ROH I 与 1,3-丁二烯的加成反应，因此在该设备单元中可以检测到这些反应步骤没有发生严格的空间分离，则本发明表示反应步骤 a) 和 b)是在单个工艺步骤中进行。一套设备单元可以包括单个反应器或串联的多个反应器，这些反应器填充了相同的催化剂，或者，如果需要，可以填充不同的催化剂，这些反应器是以相同的操作模式，在相同或不同的温度和压力条件下操作。要理解到，在每种情况下，操作模式指的是在液相中使用均相催化剂操作，或者是在液相中使用非均相催化剂操作。因此，例如，当单个反应器或相继的反应器中使用能够自身催化某种反应步骤的催化剂时，或当在这些反应器中使用不同的操作模

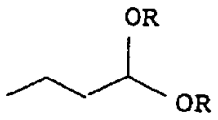
式时，本发明申请并不是指在单个工艺步骤中的反应。

得到正丁醛和/或正丁醇的丁烯基醚 II 的反应也可能受到作为原料的、不是以上述的联合方法制备的丁烯基醚 II 的影响，例如通过在碱的存在下由烯丙基卤化物和醇 ROH I 的反应制得的丁烯基醚 II 的影响。因此，我们也发现了一种制备正丁醛和/或正丁醇的方法，其中下式 II 的醚在液相、在基本上无水的条件下，在不同于八羰基二钴或四羰基氢化钴的均相或非均相过渡金属催化剂的存在下，在足以形成乙缩醛 IV 的一定量的醇 ROH I 的存在下，转化成为式 IV 的乙缩醛，



II

其中，R 是 C_2-C_{20} 烷基或烯基，其可以是未取代或由 1 个或 2 个 C_1-C_{10} 烷氧基或羟基取代，或 R 是 C_6-C_{10} 芳基、C_7-C_{11} 芳烷基或甲基，

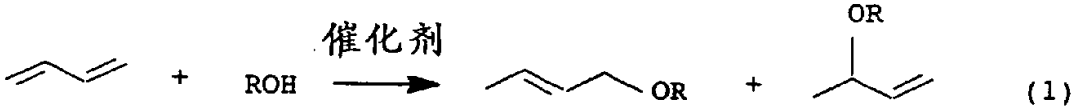


IV

在式 IV 中，R 的定义同上，然后在液相、在不同于八羰基二钴或四羰基氢化钴的均相或非均相过渡金属催化剂的存在下，通过其与氢和水或水的反应，由该乙缩醛 IV 来生产正丁醛和/或正丁醇，并放出醇 ROH I 。

下面更详细的介绍该新方法：

在步骤 a)中，在催化剂的存在下，1,3-丁二烯或含有丁二烯的烃混合物与 ROH I 的醇按照下面的反应式（1）进行反应，得到式 II 的 1,4-加成物和式 III 的 1,2-加成物，



I　　II　　III　　(1)

。在该得到的 1,4-加成物 II 中，可以存在顺式 - 或反式双键，但这对该过程的将来进程是不重要的。所形成的加成物 II 和 III 的摩尔

比一般是 1: 1-1: 3，其取决于所用的反应条件和催化剂。

在该反应中所用的 ROH I 醇的类型对该方法通常不是关键的。但是可以使用伯醇和仲醇，而伯醇是优选使用的。可以使用脂族醇、环脂族醇、芳族醇和芳脂族醇，脂族醇和芳脂族醇是优选使用的。在该新的方法中使用的 ROH I 醇一般是其中 R 是 C_1-C_{20} 烷基、C_3-C_{10} 烯基例如烯丙基或丁-2-烯基、C_5-C_{20} 烷二烯基，有利的是没有累积的双键，例如辛-2,7-二烯-1-基，优选 C_1-C_4 烷基特别是正丁基、C_6-C_{10} 芳基，优选苯基，或 C_7-C_{11} 芳烷基，优选苄基的那些。该基团 R 可以不被 C_1-C_{10} 烷氧基和/或羟基取代或被取代。于是，二元醇或三元醇或烷氧基醇也可以用做 ROH I 醇。因为这些取代基一般的对该反应没有重要的影响，所以优选使用具有未取代的 R 基的 ROH I 醇。当然也可以使用具有较大数目碳原子的醇；因为这样的高碳醇通常比低碳醇更贵，所以，从经济的观点考虑，优选使用低碳醇。

在步骤 a)中，可以使用许多种催化剂作为催化剂，例如布朗斯特酸或在元素周期表的 IA 、VIIA 或 VIIIA 族的过渡金属的膦配合物，特别是钯和镍的磷配合物。

所用的布朗斯特酸可以是例如常规的、非氧化性的布朗斯特酸，例如氢卤酸，例如盐酸、硫酸、磷酸、过氯酸、氢氟酸、四氟硼酸、甲磺酸或甲苯磺酸，但是固体布朗斯特酸、特别是有机或无机离子交换剂是优选使用的。

要理解到，有机阳离子交换剂意指在聚合物基质上带有布朗斯特酸官能基团的粉状、类凝胶状或大孔－、聚合高分子电解质，这些布朗斯特酸官能基团是例如磺酰基、磷酰基或羧基，例如，磺化酚/甲醛树脂、磺化苯乙烯/二乙烯基苯共聚物、磺化聚苯乙烯、聚（过氟烯烃）磺酸或磺化碳。在该新的方法中，这些阳离子交换剂可以以市场上可以买到的产品形式使用，例如商品名 Amberlite® 、Dowex® 、Amberlyst®、 Lewatit®、 Wofatit®、 Permutit®、Purolite® 和 Nafion® 。有利的是，在该新的方法中，这些阳离子交换剂是以它们的质子化的形式例如 H^+型使用。合适的有机阳离子交换剂的例子是市

售产品 Amberlite® 200、Amberlite® IR 120、 Amberlite® IR 132 E、 Lewatit® SC 102 、Lewatit® SC 104、 Lewatit® SC 108、Lewatit® SPC 108、Lewatit® SPC 112、Lewatit® SPC 118、Purolite® CT 145、Purolite® CT 171、 Purolite® CT 175 和 Amberlyst® 15 。

另外在该新的方法中，用改进的有机阳离子交换剂可以得到更好的结果，这些改进的阳离子交换剂例如是另外含有路易斯酸的那些，例如卤化铜(II)，特别是氯化铜(II)、溴化铜(II)或碘化铜(II)，或铜盐，例如 硫酸铜(II)、硝酸铜(II)或醋酸铜(II)。这些含有路易斯酸的阳离子交换剂例如可以通过 GB-A 943 160 公开的方法制备。这些含有路易斯酸的阳离子交换剂优选的是以如下的形式使用，即其中该阳离子交换剂的路易斯酸基团中的仅仅某些氢离子替换路易斯酸阳离子，而其余的布朗斯特酸基团继续作为布朗斯特酸。这些有机离子交换剂一般掺杂一些路易斯酸，使得 5-90，优选 10-40，特别是 15-30 摩尔%在该离子交换剂上存在的布朗斯特酸基团中的氢离子替换该相关的路易斯酸。

在该新的方法中，代替有机酸性阳离子交换剂酸的，也可以使用具有布朗斯特酸活性的无机固体例如沸石，例如β-沸石或 H^+型 Y 沸石，漂白土例如膨润土、蒙脱土或硅镁土，磷酸盐基非沸石分子筛，例如在 US-A 4,440,871、US-A 4,310,440、US-A 4,567,029、US-A 4,554,143、US-A 4,500,651、EP-A 158 976、EP-A 158 349 和 EP-A 159 624 公开的那些，也可使用酸性或酸浸渍的金属氧化物，其制备方法公开在例如 US-A 4,873,017 中。优选的具有布朗斯特酸活性的无机固体是 H^+型β-沸石或 H^+型 Y 沸石，特别是 H^+型β-沸石。β-沸石例如可以通过 US-A 4,891,458 所公开的方法得到。

在该新方法的反应步骤 a)中，醇 ROH I 与 1,3-丁二烯或含有丁二烯的烃混合物的加成反应中特别优选使用无机离子交换剂。

如果在该新方法的反应步骤 a)中使用液体－或溶解的布朗斯特酸催化剂，特别是硫酸、磷酸、甲苯磺酸、甲烷磺酸或四氟硼酸，一般采用的方法是这样的，即其中 1,3-丁二烯或含有丁二烯的烃混合物是

以气态、优选以液态形式通入到开始使用的酸/醇混合物中，通过蒸馏或汽提从反应区中除去所产生的式 II 和 III 的加成物。该方法可以使用常规的反应器例如泡罩塔、环形反应器等。有利的是，例如通过喷射方法把醇/1,3-丁二烯混合物引入到该酸溶液中。也可以通过相分离器使含水的布朗斯特酸溶液与加成物 II 和 III 分离。代替泡罩塔或环形反应器的，也可以使用搅拌的锅式阶梯反应器，有利的是，在选定的反应条件下、在 1,3-丁二烯是液体的压力下进行该反应。

但是，在该新的方法中，优选使用上述的有机－或无机催化剂形式的固体布朗斯特酸，特别是有机离子交换剂。它们优选是装在固定床中，通过该固定床，该液体反应混合物以液相流动，优选的是滴流床的方法。例如可以在管式反应器或优选在阶梯式反应器中安装该固定催化剂床。也可以使该反应物以气相形式通过该催化剂床，但是优选使用液相。当然，按照反应步骤 a)，醇 ROH I 与 1,3-丁二烯或含有丁二烯的烃混合物的加成反应可以连续进行或批量进行。

在该新的方法中，可以选择宽范围的醇/1,3-丁二烯摩尔比。使用的 ROH 醇/1,3-丁二烯摩尔比一般为 0.5:1-8.0:1，优选 1:1-5.0:1，特别优选 1.5:1-3.0:1 。当该方法是以液相进行时，进行 ROH 醇 I 与 1,3-丁二烯的反应条件一般是 20-150℃，优选 50-120℃，特别是 60-110℃；压力一般是 1-100 巴，优选 3-50 巴，特别是 5-30 巴。有利的是所选择的压力要使得在所用的反应温度下 1,3-丁二烯或含有丁二烯的烃混合物是液体。也可以使用较高的压力。有利的是，在关于使用相应的布朗斯特酸催化剂的初步试验中所使用的反应温度要最佳化。

ROH 醇/1,3-丁二烯混合物通过固定催化剂床的空速一般是 0.01-0.5，优选 0.05-0.4，特别优选 0.10-0.25g/cm^3.小时。可以加溶剂到反应混合物中，但是一般不需要，因为所用的醇以及加成物 II 和 III 也可以作为溶剂。醇 ROH /1,3-丁二烯混合物在反应器中的停留时间一般是 1-6 小时，一般取决于所用的反应温度。

如果醇 ROH I /1,3-丁二烯或含有丁二烯的烃混合物的加成反应

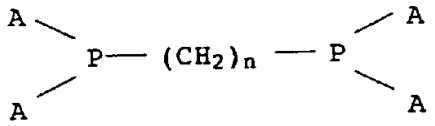
是在气相进行，所用是温度一般低于 120℃，所用的压力一般低于 20 巴。如果需要的话，该反应气体可以在反应条件下与惰性气体例如氮气混合，但是反应气体一般是使用未稀释的。

在该新的方法的另一个实施方案中，醇 ROH I 的加成反应可以使用过渡金属催化剂进行，该催化剂是均匀溶解在反应介质中或是不均匀的，其含有元素周期表的 IA 族、 VIIA 族或 VIIIA 族元素，例如铜、镍、铑、钯、铂或铱，优选钯或镍。

这些过渡金属催化剂，特别是钯和镍催化剂，有利地以它们与例如膦、2,2'-双吡啶或 1,10-菲咯啉配位体的配合物的形式使用，这些配合物均匀溶解在反应介质中。因此，在该新的方法中，可以用大量不同的膦、2,2'-双吡啶或 1,10-菲咯啉配位体来络合 IA 族、 VIIA 族或 VIIIA 族金属，特别是钯和镍。可以使用一合配位体和多合配位体，特别是双合配位体、膦配位体。合适的膦配位体是例如三烷基膦、三芳基膦、烷基二芳基膦、芳基二膦、烷基二膦和芳基烷基二膦。这些带烷基的膦配位体可以含有相同的或不同的 C_1-C_{20} 烷基，优选 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 环烷基。这些带芳基的膦配位体可以含有相同的或不同的 C_6-C_{12} 芳基，特别是苯基和萘基，但是也可以是联苯基。另外，带有杂环脂族基的膦配位体例如吡咯烷、咪唑烷、哌啶、吗啉、噁唑烷、哌嗪或三唑烷基，或杂芳基例如吡咯、咪唑、噁唑、吲哚、吡啶、喹啉、嘧啶、吡唑、吡嗪、哒嗪或喹喔啉基，与其它烷基或芳基一起也可以用来配合 IA 族、 VIIA 族或 VIIIA 族元素。该配位体的烷基或芳基可以是未取代的或者可以带有在反应条件下是惰性的取代基，例如 C_1-C_4 烷氧基、二-C_1-C_4 烷基氨基、C_1-C_6 烷基、硝基、氰基或磺酸根基。适合用于该新的方法中的磺化膦配位体的例子特别是三苯基膦三磺酸盐（ TPPTS）和三苯基膦一磺酸盐（ TPPMS）（应用化学 105,(1993) 1588）。

原则上，在该新的方法中，对用于配合 IA 族、 VIIA 族或 VIIIA 族元素、特别是钯和镍的配位体的可应用性没有限制。但是从费用方面考虑，优选使用可以用简单的方法制备的配位体。

在下面仅仅作为例子列出了这样的配位体：三甲基膦、三乙基膦、三丙基膦、三异丙基膦、三丁基膦、三辛基膦、三癸基膦、三环戊基膦、三环己基膦、三苯基膦、三甲苯基膦、环己基二苯基膦、四苯基二膦基甲烷、1,2-双（二苯基膦基）乙烷、四甲基二膦基甲烷、四乙基二膦基甲烷、1,3-双（二苯基膦基）丙烷、1,4-双（二苯基膦基）丁烷、四叔丁基膦基甲烷、 1,2 -双（二甲基膦基）乙烷、
1,2 -双（二乙基膦基）乙烷、1,2 -双（二丙基膦基）乙烷、1,2 -双（二异丙基膦基）乙烷、1,2-双（二丁基膦基）乙烷、1,2-双（二叔丁基膦基）乙烷、1,1 -双（二环己基膦基）甲烷、1,2 -双（二环己基膦基）乙烷、1,4-双（二环己基膦基）丁烷和双膦基配位体，它们公开在 EP-A 279 018、 EP-A 311 619 、WO 90/06810 和 EP-A 71 281 中。除了三苯基膦（缩写为 PPh_3）外，优选的膦配位体是通过 C_1-C_4 亚烷基和下面的通式桥接的二合膦配位体，



其中 n 是整数 1-4，基团 A 是相同或不同的 C_1-C_{10} 烷基或 C_5-或 C_6 环烷基，其中某些典型基团是上面的例子所介绍的。

除了由上面的专利申请中介绍的方法制备以外，可以通过常规的方法，例如通过在 Houben-Weyl，有机化学方法，卷 XII/1，第 4 版，17-65 页和 182-186 页 ，Thieme，Stuttgart，1963 和卷 E 1，第 4 版，106-199 页，Thieme，Stuttgart，1982 中介绍的方法制备的烷基-和芳基膦配位体。

在该新的方法中，除了膦配位体之外，烷基－或芳基取代的 2,2'-二吡啶或 1,10-菲咯啉配位体或稠合的 2,2'-二吡啶或 1,10-菲咯啉衍生物－它们含有能产生形成 2,2'- 二吡啶或 1,10-菲咯啉配位体，例如 2,2'- 二喹啉、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、4,5-二氮杂芴、二吡啶[3,2-a:2',3'-c]吩嗪、2,2',6',2'-四吡啶等的配合性能的-N=C-C=N-基－也可用在本发明新

方法中。一些这样的配位体是市场上可以买到的，例如 2,2'- 二吡啶或 1,10-菲咯啉，其它的可以通过在合成 1,(1976)或化学杂志，8 月版 23，(1970) 1023 中介绍的方法制备。

可以用于该新方法的步骤 a)中的 IA 族、 VIIA 族或 VIIIA 族元素、特别是钯和镍的配合物可以在该反应混合物中原位形成或者提前制成，然后加到该反应混合物中。为了原位生产这些配合物，一般的把 IA 族、 VIIA 族或 VIIIA 族元素的化合物，例如它们的卤化物，优选它们的氯化物、溴化物或碘化物、硝酸盐、氰化物或硫酸盐，或特别优选的这些金属的配合化合物例如乙酰丙酮酸盐、羧酸盐、羰基配合物或烯烃配合物，例如乙烯或丁二烯配合物 与相关的配位体一起加到该反应混合物中，于是在该反应混合物中形成可以用于本发明的反应步骤 a)的配合物。在此加入的有关配位体与 IA 族、VIIA 族或 VIIIA 族元素的摩尔比一般是 1-200，优选 1-50，特别是 1-10 。

当使用所述的 IA 族、 VIIA 族或 VIIIA 族配合物、特别是钯和镍的配合物催化剂时，在该新的方法步骤 a）中，醇 ROH I 与 1,3-丁二烯或与在含有丁二烯的烃混合物中的 1,3-丁二烯进行加成反应中，1,3-丁二烯/ IA 族、 VIIA 族或 VIIIA 族元素的摩尔比一般是 100:1-100000:1，优选 200:1-5000:1，特别优选 400:1-2500:1，该摩尔比是基于在连续的方法中、在液体反应混合物中稳态的 1,3-丁二烯浓度。

可以在很宽的范围内选择该方法的实施方案中的醇 ROH I 与 1,3-丁二烯的摩尔比，并且其一般不是关键的。例如要与 1,3-丁二烯进行加成反应的该醇不仅可以作为反应剂，而且也可以作为该配合物催化剂的溶剂。醇/1,3-丁二烯的摩尔比一般是 0.5:1-10:1,优选 1:1-5:1，特别优选 1:1-3:1 ,因此被用于该新方法的反应步骤 a)中，这些资料是基于在该方法的连续实施方案的情况下，在液体反应混合物中稳态的 1,3-丁二烯浓度。

根据该新的方法的反应步骤 a)，醇 ROH I 与 1,3-丁二烯用加入的所述催化剂的加成反应优选的是在液相进行。一般的是在开始时使

该催化剂溶解在液体介质中，1,3-丁二烯或含有丁二烯的烃混合物以液相或气相形式与醇 I 一起通到该反应混合物。要与 1,3-丁二烯或在反应条件下是惰性的溶剂中进行加成反应的醇优选的是高沸点的溶剂，其可以作为反应介质。合适的溶剂的例子是在反应的过程中形成的缩合物，例如烷氧基辛二烯、烷氧基十二烷基三烯，和醚例如二丁基醚或二辛基醚、二乙二醇二丁醚、低分子量液体聚乙二醇醚和砜例如环丁砜，或烃例如 Mihagol 。Mihagol 是从市场上的买到的 C_{10}-C_{14} 烃混合物。当然，其也可以使用不同溶剂的混合物作为反应介质。

在该方法的批量的实施方案中，该反应一般的是在搅拌的高压釜中进行。有利的是，然后把得到的式 II 和 III 的加成物通过蒸馏与反应混合物分离，把留在后面蒸馏的塔底产物中含有 IA 族、VIIA 或 VIIIA 族元素，特别是钯和镍的均相催化剂溶解在高沸点溶剂中。如果需要的话，可以把这样留在蒸馏的塔底产物中的催化剂溶液为另外的反应再使用。

在该方法的连续的实施方案中，优选的是在加压下，以液体形式把 1,3-丁二烯或含丁二烯的烃混合物加入到含有醇 ROH I 和均匀溶解的过渡金属配合物催化剂和，如果需要，含有高沸点溶剂的反应混合物中。有利的是该反应在管式反应器、环形反应器或者优选阶梯式反应器中进行。有利的是未转化的 1,3-丁二烯循环使用。有利的是醇 ROH I 连续计量，以在反应中被消耗的速度加到反应混合物中。

在该新的方法的另一个连续的实施方案中，1,3-丁二烯或含丁二烯的烃混合物可以以气相形式通过含有催化剂的液体反应介质，未转化的 1,3-丁二烯和容易挥发的烃类用来汽提比较容易挥发的在反应中与在反应混合物中的醇形成的式子 II 和 III 的加成物。醇 ROH I 可以连续计量，以在反应中被消耗的速度加到反应混合物中。

在所述的 IA 族、VIIA 或 VIIIA 族元素，特别是钯或镍的配合物的存在下， 醇 ROH I 与 1,3-丁二烯的加成反应一般的是在下述条件下进行：温度 20-180℃，优选 40-150℃，特别优选 60-120℃，优选的压力是 1-20 巴，特别优选是在反应系统自生的压力下。

有利的是，把非均相的配合物催化剂，优选是其中 IA 族、VIIA 或 VIIIA 族元素，特别是钯或镍的那些催化剂固定到聚合物基质上，其可以用于该新方法的反应步骤 a)，以进行醇 ROH I 与 1,3-丁二烯的加成反应。这样的聚合物基质可以是树脂，例如苯乙烯/二乙烯基苯树脂或酚/甲醛树脂，相关的配位体，即膦、1,10-菲咯啉或 2,2'- 二吡啶与树脂一般的是共价键合，这些配位体反过来与 IA 族、VIIA 或 VIIIA 族元素，特别是钯或镍形成配合物，这样或多或少地固定它们。无机载体物质通过有机试剂疏水化和化学改进它们的表面之后，也可以作为固定 IA 族、VIIA 或 VIIIA 族元素，特别是钯或镍配合物的非均相基质。这些非均相聚合物键合的 IA 族、VIIA 或 VIIIA 配合物，特别是钯和镍配合物，例如通过 Zhuangyu 等人的(反应活性聚合物 9,(1988),249)或按照 Wang 等人(有机化学杂志 59, (1994) 5358)的方法得到。例如通过 Hartley，高等有机金属化学 15,(1977),189, F.R. Hartley "负载的金属配合物"，Riedel, Dordrecht 1985, K. Smith, "固体载体和在有机合成中的催化作用", Ellis Horwood, Prentice Hall, N.Y. 1992, C.H. Pittman "在有机合成中的聚合物负载的反应 in Organic Synthesis",249 页, Wiley,Chichester 1980 和 C.H. Pittmann 美国化学协会杂志 98, (1976), 5407,和 纽约科学记事(Ann. N.Y. Acad. Sci.) 245,(1977), 15 的方法，可以得到含 IA 族、VIIA 或 VIIIA 族元素的、固定了的膦配合物。使用这样的非均相的催化剂的优点特别是，该催化剂与反应产物的更容易和更平稳的分离性能。所说的催化剂可以装在固定床中，反应混合物通过该固定床流动，或者所说的催化剂可以悬浮在该反应混合物中，反应结束后机械分离出催化剂。

代替纯的 1,3-丁二烯,含有 1,3-丁二烯的烃类混合物也可以用做该新方法的原料。这样的烃混合物例如可以从蒸汽裂解装置的 C_4 馏分得到。在用于该方法之前，有利的是这些烃混合物通过部分加氢，分离其中存在的所有的炔烃或丙二烯烃(Weissermel, Arpe: 工业有机化学;第 3 版,VCH 公司,Weinheim 1988),并且，如果需要的话，与异

丁烯分离。然后，类似于纯 1,3-丁二烯，可以把含有 1,3-丁二烯的烃类混合物引入到该新方法的反应步骤 a)中。有利的是，使在这些反应混合物中所含有的和在反应步骤 a)中没有反应的饱和烃或单烯烃从反应步骤 a)的反应混合物中除去，例如通过气-液分离器分离。可以按下面所述，在该新方法的反应步骤 a)中，这些烃混合物的反应中得到的式 II 和 III 所示的加成物可以以与在反应步骤 a)用纯 1,3-丁二烯生产式 II 和 III 的加成物的同样方式进一步加工，得到正丁醛和/或正丁醇。

在该新的方法中反应步骤 a)的反应混合物一般除了含有未转化的 1,3-丁二烯或饱和烃或烯烃、式 II 和 III 的加成物之外、特别是使用布朗斯特酸作为反应步骤 a)的催化剂时，还可能含有许多相关的烷氧基辛二烯的异构体，下面以集合术语“烷氧基辛二烯”称之。在醇 ROH I 与 1,3-丁二烯的加成反应中，在副反应中形成烷氧基辛二烯，在该副反应中 1,3-丁二烯首先二聚形成辛三烯，其后其与醇 ROH I 进行加成反应，形成烷氧基辛二烯。除了这些组分之外，反应步骤 a)的反应混合物中也可以含有少量的其它副产物，例如二丁基醚、辛三烯、乙烯基环己烯、烷氧基十二碳三烯，它们通过 1,3-丁二烯三聚形成十二碳四烯，然后与醇 ROH I 进行加成反应，和十二碳四烯、二烷氧基辛烯和二烷氧基丁烷。可以影响这些副产物的形成，如果需要的话，可以通过影响反应步骤 a)中的反应方式使这些副产物的形成减小到最少，例如通过选择反应混合物中 1,3-丁二烯与醇 ROH I 的比例、选择反应温度和压力的方式。

在该新的方法中制备正丁醛和/或正丁醇所需要的加成物是式 II 的 1-烷氧基丁-2-烯，为了制备该新方法所需要的化合物，其可以与它的异构体式 III 的 3-烷氧基丁-1-烯分离，在该反应混合物中它们的含量大约相同。因为在醇 ROH I 与 1,3-丁二烯的加成反应中大约形成相同量的式 II 和 III 的加成物，所以，如果该方法不能以经济的方式将该 3-烷氧基丁-1-烯 III 转化为所需要的 1-烷氧基丁-2-烯 II 时，该新方法大规模的工业生产是不经济的。已经发现，可以以简单

和经济的方式把式 III 的加成物转化为所需要的式 II 的加成物。

为此，首先把加成物 III 与在反应步骤 a)的反应混合物中所含有的异构加成物 II 分离。有利的是，其可以例如在气-液分离器中除去未反应的 1,3-丁二烯之后，把反应步骤 a)的反应混合物通到一个蒸馏装置，通过分馏将其进行分离。

在该分馏中，在反应步骤 a) 的反应混合物中所含有的副产物、1,3-丁二烯二聚物和三聚物和其与醇 ROH I 的加成物和任何多烷氧基化的副产物也可以与加成物 II 分离。因为这些副产物在该新方法的进一步的过程中一般不带来麻烦，所以它们不需要分离除去。在另外的蒸馏过程中，除了加成物 III 之外，仅仅一部分副产物，特别是烯烃 1,3-丁二烯二聚物和三聚物和多烷氧基化的副产物可以与加成物 II 分离，而其它的副产物，特别是烷氧基辛二烯和，如果需要的话，烷氧基十二碳三烯可以在其后的反应步骤中与加成物 II 一起进一步加工，辛醇和十二碳醇分别是合乎要求的增塑剂醇，其是从反应步骤 a)的这些副产物中作为最终产物形成的。

以简单的方式，例如在常规的蒸馏塔中通过蒸馏，把较容易挥发的加成物 III 与加成物 II 分离。然后，与所要求的加成物分离开了的加成物 III，随未转化的 1,3-丁二烯的情况，可以循环到该新方法的反应步骤 a)的工艺步骤中。所说的加成物 III 的循环导致了加成物 III 的异构化，在该工艺步骤中得到加成物 II，最终抑制了该不需要的加成物 III 的再形成，所以，当使用该循环过程时，在该循环过程的总平衡中，实际上仅仅所要求的加成物 II 而不是不需要的加成物 III 形成了。

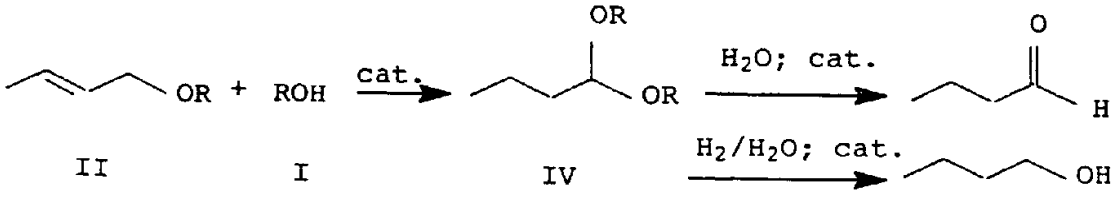
代替通过将加成物 III 循环到该新方法的反应步骤 a)的工艺步骤这一作法，在分开的异构化步骤中也可以进行所说的加成物的异构化，其中把与加成物 II 分离的加成物 III 例如通过一个装有一种可以用于该反应步骤 a)的催化剂的异构化反应器，例如通过蒸馏来将该反应器的排出物分离为加成物 II 与加成物 III，该排出物是由其中形成的异构混合物组成的，其包括加成物 III 与加成物 II，在该新方法的

另外过程中进一步加工该新形成的加成物 II，得到正丁醛和/或正丁醇，并且循环该加成物 III 到异构化反应器中。

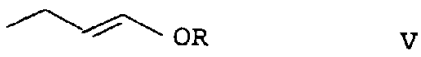
在存在或不存在溶剂的情况下，在该异构化反应器中可以进行加成物 III 的异构化，得到加成物 II。溶剂的加入可能是有利的，特别是当上述的一种元素周期表的 IA 族、VIIA 或 VIIIA 族元素的配合物用做异构化催化剂时。如果该异构化是在存在溶剂的情况下进行，一般可以使用高沸点的溶剂，例如醚如 2-或 3-乙二醇二甲醚或 2-或 3-乙二醇二丁醚，亚砜例如二甲亚砜，或砜例如环丁砜，高沸点芳族或脂族烃或卤代脂族或芳族溶剂，例如二氯代苯。使用低沸点的溶剂也是可以的，但是在蒸馏分离该异构化反应器的排出物为加成物 II 和加成物 III 时一般的需要较复杂的过程。

在按该新方法制备正丁醛和/或正丁醇的另外过程中，在反应步骤 c) 中加成物 II 与醇 ROH I 催化转化为式 IV 的乙缩醛，然后在水的存在下其在反应步骤 d) 中被催化水解，得到正丁醛和/或在水和氢气的存在下催化转化得到正丁醇。在该新方法中，反应步骤 c)和 d)可以相继在 2 个工艺步骤中进行或者相继在单个反应器进行。

如上所述，反应步骤 c)，即加成物 II 异构化和乙缩加氢甲酰化，得到乙缩醛 IV，反应步骤 d)，即其与水或氢气和水反应得到正丁醛和/或正丁醇的反应，它们优选相继进行。这些反应步骤包括下面按照等式（2）的化学反应：



烯丙基醚 II 与醇 ROH I 得到乙缩醛的反应可以经过烯醇醚中间产物 V 进行，



V

该中间产物 V 是以烯丙基醚 II 异构化的结果形成的。虽然没有详细研究该反应的过程，因此没有被证实，但是在某些反应条件下烯醇醚 V 可以作为副产物分离出来，该事实表明了这样一个反应机理。对于该新方法的费用－效率，这样的烯醇醚副产物的形成不是决定性的，因为烯醇醚可以从所需的最终产物中分离出来，例如与丁醛分离，分离后可以循环到反应步骤 c)和/或 d)中反应，在其中转化为所需要最终产物。另外，该烯醇醚也可以从方法的循环中分离出来，例如在按该新方法通过与最终产物蒸馏分离之后得到，它可以做其它的应用，例如通过双键的选择加氢来制备相应的饱和醚。使用这样的醚例如作为溶剂。

对于反应步骤 c)的反应，原则上可以使用可以用于进行反应步骤 a)的同样的醇 ROH I，其已经在该申请的反应步骤 a)的解释中做了介绍。用于进行反应步骤 c)的醇 ROH I 可以是用于进行前面的反应步骤 a)的同样的醇，但是也可以与其不同。当然，也可以把许多醇 ROH I 的混合物加到反应步骤 c)中。但是用于反应步骤 c)的醇 ROH I 可以与用于反应步骤 a)的醇相同，在反应步骤 c)中醇 ROH I 特别优选也是正丁醇。

对本领域的熟练的技术人员来说很显然的是，当使用具有至少 2 个羟基的醇时，也可以形成环状乙缩醛 IV。有关的最终反应步骤，即一方面乙缩醛 IV 水解成为正丁醛，另一方面乙缩醛 IV 的混合水解/加氢成为正丁醇，可以通过选择反应条件来控制，特别是通过选择催化剂和选择反应物、水和氢气的量来控制，在反应中它们都是可行的，以便替代地选择性形成最终产物正丁醛或正丁醇，或者形成这 2 种所需产物的混合物作为该新方法的最终产物。

已经令人惊奇地发现，催化加成物 II 成为乙缩醛 IV 的反应的用于本发明的催化剂一般也适合作为用于乙缩醛 IV 水解成为正丁醛的催化剂或乙缩醛 IV 的混合水解/加氢成为正丁醇的催化剂。因此，在该新方法的特别优选的实施方案中，在反应步骤 c)和反应步骤 d)中都

可以使用该同样的催化剂，而与是否要生产正丁醛和/或正丁醇作为最终产物无关。

加成物 II 的乙缩加氢甲酰化成为乙缩醛 IV、以及乙缩醛 IV 水解成为正丁醛或乙缩醛 IV 的混合水解/加氢成为正丁醇，这两者都是在液相中进行。在进行这些反应步骤时，使用均相和非均相催化剂。

在该新方法的一个特别优选的实施方案中，加成物 II 的乙缩加氢甲酰化成为乙缩醛 IV 和它的水解或混合水解/加氢成为正丁醛和/或正丁醇，是相继使用均相催化剂进行的。

大量的过渡金属化合物都可以用做使加成物 II 乙缩加氢甲酰化成为乙缩醛 IV 和其水解或混合水解/加氢成为正丁醛和/或正丁醇的均相催化剂，特别是含有元素周期表的第 VI 和 VIII 副族元素的过渡金属化合物，这些元素优选钼、铁、钴、镍，特别是铂系金属钌、铑、钯、铂、锇和/或铱，特别优选钌、铑、铱和锇。但是八羰基二钴（$Co_2(CO)_8$）和四羰基氢化钴（$HCo(CO)_4$）不包括在内。

合适的催化剂的例子是那些过渡金属的盐，优选铂系金属的盐，特别是它们的卤化物、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、羧酸盐，例如它们的 C_1-C_{20} 羧酸盐，例如甲酸盐、乙酸盐、三氯乙酸盐、丙酸盐、2-乙基己酸盐、2-丙基庚酸盐和癸酸盐，和磺酸盐例如甲烷磺酸盐、苯磺酸盐、萘磺酸盐、甲苯磺酸盐、三氟甲基苯磺酸盐或三氟甲烷磺酸盐，氰化物、四氟硼酸盐、过氯酸盐或六氟磷酸盐，它们都可以溶解在反应介质中，这些元素的水可溶的无机配合物化合物，特别是它们的水合物、胺、卤代、膦、亚磷酸盐、氰基或氨基配合物和这些过渡金属与螯合形成体的配合物，螯合形成体例如为乙酰丙酮，二肟例如二乙酰基二肟、糠偶酰二肟或苯偶酰二肟，乙二胺四乙酸、次氮基三乙酸，次氮基三乙醇，脲或硫脲，双膦（bisphosphines），双亚磷酸盐（bisphosphite），联吡啶，三联吡啶，菲咯啉，8-羟基喹啉，冠醚或聚烷二醇，和这些过渡金属元素的有机金属化合物，例如羰基配合物，例如 $HRuCl(CO)(PPh_3)_3$，$HRuCl(CO)$（已基二苯基膦）$_3$，$RuH_2(CO)(PPh_3)_3$，$RuH(CO)(CH_3CO_2)(PPh_3)_3$，$RuH_2(PPh_3)_4$，或

$IrCl(CO)(PPh_3)_3$。

优选的类盐均相催化剂是铑、钌、钯、铂和铱的卤化物，特别是氯化物、硝酸盐、硫酸盐、磺酸盐、羧酸盐和氰化物。

在进行该新方法的反应步骤 c)和 d)中所优选使用的无机配合物化合物是例如三氯化钌、三氯化铑或六水二甲苯磺酸铱(iridium hexaaquaditosylate)。

进行反应步骤 c)和 d) 的优选均相催化剂还有所述过渡金属元素特别是钴、镍、铑、钌、钯、铂、锇和铱与单配位基或多配位基特别是二配位基、或膦或膦配位体和/或与含氮的配位体形成的配合物，作为配合剂的这些性能是由(-N=C-C=N-)结构单元产生的，例如 2,2'- 二吡啶或 1,10-菲咯啉，和由这些母体物质通过取代或稠合而衍生的配位体。在上述的配合物中，膦或亚磷酸盐配合物本身，特别是铂族金属钌、铑、铱和锇的膦配合物是特别优选的。

合适的膦配位体是例如适合于进行该新方法的反应步骤 a)的、并且在该申请的该反应步骤所述的那些膦配位体，它们在此提及做为参考。三苯基膦和所述的亚烷基桥接的二膦配位体(在上述引文中)是特别优选的。合适的 2,2'- 二吡啶或 1,10-菲咯啉配位体是例如适合于进行该新方法的反应步骤 a)的、并且在该申请的该反应步骤中所述的那些 2,2'- 二吡啶或 1,10-菲咯啉配位体和它们的类似结构(在上述引文中)的所述衍生物，它们在此提出做为参考。

合适的亚磷酸盐配位体是例如三烷基亚磷酸盐、烷基二芳基亚磷酸盐、三芳基亚磷酸盐、烷基二亚磷酸盐、芳基二亚磷酸盐和烷基芳基二亚磷酸盐。该带烷基的亚磷酸盐配位体可以含有相同或不同的 C_1-C_{10}-，优选 C_1-C_6-烷基或环烷基。该带芳基的亚磷酸盐配位体可以含有相同或不同的 C_6-C_{22}-芳基，特别是苯基、萘基，但是也包括二苯基或二萘基。另外，带有杂环脂族基例如吡咯烷、咪唑啉、哌啶、吗啉、噁唑啉、哌嗪或三唑啉基，或杂芳基例如吡咯、咪唑、噁唑、吲哚、吡啶、喹啉、嘧啶、吡唑、哌嗪、吡嗪、喹喔唑啉基，与其它的烷基或芳基一起的亚磷酸盐配位体可以用来配位这些过渡金属。这些

膦配位体的烷基或芳基可以被取代或可以带有取代基，这些取代基在反应条件下是惰性的，例如 C_1-C_4-烷氧基、二-C_1-C_4-烷基氨基、C_1-C_6-烷基、羟基、硝基、氰基或磺酸根。磺酸根取代的膦配位体和它们的配合物一般的是水溶的。合适的膦配位体是例如在 EP-A 472 071、EP-A 213 619、EP-A 214 622、DE-A 2 733 796、EP-A 2 261、EP-A 2 821、EP-A 9 115、EP-A 155 508、EP-A 353 770、US-A 4 318 845、US-A 4 204 997 和 US-A 4 362 830 中介绍的三甲基膦、三乙基膦、三丙基膦、三异丙基膦、三丁基膦、三环戊基膦、三环己基膦、三苯基膦和单-和双膦配位体。

在上述的过渡金属有机金属化合物、含有含磷配位体、特别是膦配位体例如 $HRh(PPh_3)_3(CO)$，$IrCl(CO)(PPh_3)_3$，$[Ir(cod)PPh_3)_2]PF_6$ (cod 是 1,5-环辛二烯配位体的缩写)，$HRuCl(PPh_3)_3(CO)$，$HRu(CO)(CH_3COO)(PPh_3)_2$，$H_2Ru(CO)(PPh_3)_3$，$RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_3$ 或 $RuH(CO)(C_9H_{19}COO)(PPh_3)_2$- $C_9H_{19}COO$ 是癸酸阴离子-的铂族金属羰基配合物是作为进行反应步骤 c)和 d)特别优选的均相催化剂。而在这些均相催化剂中，优选无卤的配合物，例如含有作为配位体的共轭碱的 O-H-酸性有机化合物的那些，要理解到，O-H-酸性有机化合物的意思是在水溶液中是酸性的那些化合物，例如单羧酸、单磺酸或非螯合酚。有利的是所使用的这种类型的配位体是 C_2-C_{30} 羧酸阴离子，优选是从单羧酸例如乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、新戊酸、己酸、庚酸、辛酸、2-乙基己酸、2-丙基庚酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、苯甲酸、烷基苯甲酸、萘酸和烷基萘酸阴离子或非螯合酚阴离子或磺酸阴离子产生的。

可以有效地用作反应步骤 c)和 d)中均相催化剂的这些有机过渡金属化合物中的配位体的酚盐是例如酚盐和萘盐阴离子和被在反应步骤 c)和 d)的反应条件下呈惰性的取代基取代的酚盐和萘盐阴离子，例如 C_1-C_{20} 烷基取代的，优选 C_1-C_{10} 烷基取代的酚盐和萘盐阴离子，例如甲基酚盐、壬基酚盐、2,6-二叔丁基酚盐或 2,6-二叔丁基-4-甲基酚盐阴离子。

可以有利地用于本发明的磺酸根配位体是例如烷磺酸根，例如甲烷磺酸根、辛烷磺酸根、十二烷磺酸根、十八烷磺酸根或三氟甲烷磺酸根阴离子或芳基磺酸根例如甲苯磺酸根阴离子。

以上述的钌配位化合物作为其它过渡金属的类似配合化合物的典型例子，含有由酸性有机化合物产生的配位体、和可以用于本发明的均相催化剂的制备方法简述如下：

可以制备含有羧酸根配位体的配合物，例如用 $RuH_2(PPh_3)_3(CO)$ 作原料来制备，其可以例如按照 Uttley 等人的无机合成，卷. XVII，(1977)，125 来制备，它是通过与相应的类似于由 Robinson 等人在化学协会杂志，道尔顿(1973)，1912，Frediani 等人，同上 (1990)，165，同上(1990)，1705，同上(1990)，3663，和 Frediani 等人，有机金属化学杂志 C17-C19 (1993) 454 描述的制备羧酸的反应来制备。该含有酚盐配位体的相应配合物可以类似于通过 $H_2Ru(CO)(PPh_3)_3$ 与相关的酚的反应得到。例如通过用 US-A 4 892 955 中介绍的方法得到含有磺酸根配位体的配合物。例如通过用 Uttley 等人的无机合成，卷 XV，(1974)，45，中介绍的方法，通过 $RuCl_3$ 与甲醛的反应，可以制备含有卤素的均相催化剂。

可以把上述的催化剂本身加到间歇反应中或－这特别适用于含有羧酸根或酚盐配位体的均相催化剂中－可以通过 $RuH_2(PPh_3)_3(CO)$ 与相关的羧酸或相关的酚反应，在反应混合物中原位生产。

由没有氢化配位体(hydrido ligands)的配合物作原料，在元素氢 H_2 的存在下，例如在按照反应步骤 d)的加氢反应条件下，也可以原位生产含有氢化配位体的配合物。

过渡金属的有机金属化合物，特别是有机钌化合物，其是用羧酸根、磺酸根或酚盐配位体改性的且另外含有羰基和/或含磷配位体，特别是膦或亚磷酸盐配位体，优选膦配位体的有机钌化合物，在该新的方法中的催化反应步骤 c)和 d)中作为均相催化剂，它们在高活性或高选择性，和在高稳定性及因此在长的运转时间方面是与众不同的。这些均相催化剂的高活性和高选择性涉及加成物 II 和加成物 IV 的转

化，并且涉及该乙缩醛 IV 的水解或混合的水解/或加氢、得到正丁醛和/或正丁醇的转化。因此，对选择性和全过程的费用－效率关系也有有利的影响。

通过在比形成过渡金属羧酸盐或酚盐配合物所需要的化学计量多的相关酸性化合物的存在下，按照反应步骤 c)和 d)进行反应，以便在该反应混合物中以游离的形式存在的相关酸性化合物与作为该均相催化剂的有机过渡金属化合物相平衡，这可以另外改善这些均相催化剂的有利的性能。用于该目的的该酸性化合物与键合到在有机过渡金属化合物中的过渡金属上化合物相同是有利的，但是加入的其它酸性有机化合物与该措施等效。一般地，以作为该均相催化剂的有机过渡金属化合物为基准计，所用的该酸性化合物的摩尔比是 1: 1。

虽然对于制备该最终产物正丁醛而言，向该反应混合物中加入氢不是基本方面，但是，加入少量的氢和，如果需要的话，在含羰基的均相催化存在的情况下一起加入少量的一氧化碳，可以延长这些均相催化剂的运转时间。实际上，为该目的可以使用合成气。应该注意到，在该上下文中，根据所用的反应温度和所用的反应压力，氢气和/或一氧化碳与在反应混合物中作为均相催化剂存在的过渡金属配合物反应，并随后生成其氢化基(hydrido)和羰基配位体实际上不同的许多催化活性的过渡金属配合物，在这些条件下，它们在该反应混合物中平衡存在。

为了改善这些均相催化剂，尤其是含有含磷配位体的均相催化剂的活性、选择性和稳定性，基于该过渡金属的膦－或亚磷酸盐配合物计，加入的膦或亚磷酸盐的量一般为 2－100，优选 2－20，特别优选 2－10 摩尔。如果在该反应混合物中原位生产作为均相催化剂的该过渡金属配合物，则基于该相关的过渡金属计，有利的是使用大大过量的膦或亚磷酸盐配位体。

基于加入到反应器中的加成物 II 计，可以均匀溶解在反应介质中的该过渡金属催化剂的用量一般为 0.001-1.0，优选 0.01-1.0 摩尔%。对于本领域的熟练技术人员来说，很明显，要加入的均相催化剂

的量取决于在每一种情况下所用的均相催化剂的催化活性。因此，根据所用的均相催化剂的类型，把较大量或较少量的催化剂加到该反应混合物中也可能是有利的。在每一种情况下，所用的该均相催化剂的最佳量有利的是在初步试验中确定。

可以间歇式进行反应步骤 c)和 d)，其中借助所述的均相催化剂，例如在搅拌锅中进行，或者连续进行，例如在环形反应器或在搅拌锅式阶梯反应器中进行，反应温度一般为 20－200℃，优选 60－180℃，特别是 80－160℃，压力一般是 1－100 巴，优选 10－60 巴。可以在存在或不存在添加的溶剂例如脂族或芳族烃类例如甲苯、苯或环己烷、醇的情况下进行加成物 II 转化为乙缩醛 IV 的转化反应和其转化为正丁醛和/或正丁醇的转化反应，对于乙加氢甲酰化，优选使用过量的醇 ROH I，特别是正丁醇、高级脂肪醇或二元醇、醚例如二丁醚、四氢呋喃或二噁烷，或液体低分子量聚烷二醇，卤代脂族或芳族烃类，例如氯仿、二氯甲烷、氯代苯或二氯苯，亚砜或砜，例如二甲亚砜或环丁砜。

代替在这些常规的溶剂中进行的，也可以在膦熔体中进行加成物 II 的异构化和缩加氢甲酰化，得到乙缩醛 IV，以及使它转化为正丁醛和/或正丁醇。有利的是在含膦的均相催化剂情况下可以使用该方法。对于作为溶剂的膦，原则上一般可以选择任何合乎要求的膦，但是以熔融形式使用的膦优选的是作为均相催化剂的过渡金属配合物中的配位体。

如果在加成物 II 转化为最终产物正丁醛和/或正丁醇的反应步骤 c)和 d)中不另外加溶剂，反应物本身，即加成物 II、乙缩醛 IV、醇 ROH I 和按发明所用的用于水解乙缩醛 IV 的水、以及反应的最终产物，能溶解本发明所用的均相催化剂。

所加的醇 ROH I 的量可以在很宽的范围变化。为了形成乙缩醛 IV，需要等摩尔量的醇 ROH I，如果需要的话，也可以使用过量的醇 ROH I。为了进行反应步骤 c)，一般把醇 ROH I 加到反应器中，基于在该反应步骤所用的加成物 II 计，加入的摩尔比 I/II 为 1:1-100:1，优

选 1:1-10:1,特别是 1:1-5:1。相对于加成物 II，较大摩尔量过量的醇 ROH I 对反应步骤 c)和 d)的反应产物没有不利的效果，但是，以上述的比例使用醇 ROH I 是有利的。

为了制备最终产物正丁醛和/或正丁醇，基于加成物 II 计，从反应步骤 c)加入到反应混合物中的水的摩尔比一般为 1:1-100:1，优选 1:1-20:1,特别优选 1:1-10:1,所述的加成物 II 已加入到反应器中且按该新方法在反应步骤 c)中已经转化为乙缩醛中间产物 IV。

因为存在的水对在反应步骤 c)中由加成物 II 和醇 ROH I 形成乙缩醛 IV 有不利的影响，所以反应步骤 c)和 d)是相继进行，并且直至反应步骤 d)进行时才加水。因此，反应步骤 c)在基本上无水的条件下进行，即在不存在技术上有效量的水的条件下进行。当然，可以允许存在对该新方法的产率和费用－效率没有可测量的影响的微量水。

在批处理过程中，首先，在所述的条件下使加成物 II 和醇 ROH I 在反应器例如搅拌锅中反应，得到乙缩醛 IV，反应结束后，为了进一步在反应步骤 d)中将乙缩醛 IV 转化为正丁醛，可以把反应剂水通到生成的反应混合物中。水的引入和其与乙缩醛 IV 的反应可以在与反应步骤 c)中所用的同样反应器、即在一锅反应中进行；也可以在不同的反应器中相继地进行反应步骤 c)和 d)。类似地，在该方法的连续的实施方案中，水可以以直接通入的方式例如在管子中或在阶梯式反应器中，在反应步骤 c)中反应所需的停留时间终结后，通过一个分离入口加入到管式反应器中或阶梯式反应器中。

如果所需要的最终产物是正丁醇，除了乙缩醛 IV 的水解所需要的水之外，基于加入到反应步骤 c)中的加成物 II 计，把摩尔比一般为 1:1-100:1，优选 1:1-50:1,特别优选 1:1-10:1 的氢气也与反应步骤 c)中的反应混合物混合。在批处理方法中，通过加压使所需量的氢气加到反应器中或通过将氢气分散在反应介质中，例如通过泡罩塔或通过装有分散氢气的喷嘴的环形反应器，来进行该混合。如上所述，在反应步骤 c)的反应之后，氢气和在反应步骤 c)中的混合水解/加氢所需要的水可以一起进行混合。

因为在反应步骤 d)中乙缩醛 IV 水解为正丁醛或混合水解/加氢可以用与由加成物 II 形成乙缩醛 IV 所用的同样的催化剂进行，所以在加入反应物水或氢气和水之前，即在反应步骤 d)开始之前，一般不需要对反应步骤 c)所得的反应混合物进行分离。

如果所需要的最终产物是正丁醇和正丁醛的混合物，在产物混合物中的这些产物的比例可以通过例如加入氢气和/或通过所用的反应温度来确立。如果使用不足化学计量的氢气，显然仅有部分原料将被加氢为正丁醇，或通过使用较低反应温度，加氢反应的速度可以降低到仅有部分原料加氢为正丁醇的程度。

反应结束之后，一般通过蒸馏分离反应产物，可以通过蒸馏从蒸馏的塔底产物中回收所用的均相催化剂，如果需要的话，该催化剂可以再利用，例如通过循环该催化剂溶液到包括加成物 II 加氢甲酰化为乙缩醛 IV 的乙加氢甲酰化的反应步骤 c)中和/或反应步骤 d)中，即它的水解中和，如果需要的话，加氢中。如果需要在该新方法中循环该均相催化剂，一种溶剂、优选沸点高于反应产物正丁醇和正丁醛的溶剂，也可能有利地加入到该反应混合物中。如果在蒸馏的条件下所用的均相催化剂是化学稳定的和热稳定的，加入的高沸点溶剂可以被分散，并且该均相催化剂例如三苯基膦熔体形式的催化剂可以循环到该反应中。

在通过蒸馏分离的过程中，反应产物正丁醛和/或正丁醇与通过水解或加氢由乙缩醛 IV 释放出的、或在上述的反应步骤 c)和 d)加入的醇 ROH I 进一步分离，有利的是缩加氢甲酰化过程中醇 ROH I 的加入量循环到该新方法的第一步骤，即该醇 ROH I 与 1,3-丁二烯的反应中，和/或循环到该新方法的反应步骤 c)。在通过蒸馏分离反应产物的过程中，作为该新方法的有用副产物，可以得到作为丁二烯或相应于这些醇的醛的部分二聚和三聚的结果所形成的辛醇或十二烷醇。在通过蒸馏分离反应产物的过程中作为副产物分离出的任何未完全转化的乙缩醛 IV 或任何烯醇醚 V 可以循环到反应步骤 c)或 d)。

在该新方法的另外一个实施方案中，加成物 II 异构化和缩加氢甲

酰化为乙缩醛 IV，并且在液相其与所用的均相催化剂进行水解或加氢，得到正丁醛和/或正丁醇。

已经令人惊奇地发现，常规的基本上不溶于反应介质的非均相催化剂可以用作加成物 II 转化为乙缩醛 IV 的催化剂和乙缩醛 IV 水解为正丁醛的催化剂或乙缩醛 IV 的混合水解/加氢为正丁醇的催化剂。在这些加氢催化剂中，含有元素周期表的一种或多种 IA 族 、VIA 族、VIIA 或 VIIIA 族元素，如果需要的话与元素周期表的一种或多种 VA 族元素混合，特别是铬、钼、钨、铼、钌、钴、镍、铑、铱、锇、钯和/或铂，如果需要的话，与铁和/或铜混合的催化剂是优选的。

特别活泼的加氢催化剂例如镍或铂族金属，可以有利地被作为催化剂毒物的主族元素掺杂，并且可以以这种方式被部分中毒。这种办法的结果是，可以在乙缩醛 IV 的混合水解/加氢为正丁醇中得到较高的选择性。适用于部分毒化这些特别活泼的加氢催化剂的主族元素的例子是硫属化合物例如硫、硒和碲，和元素磷、砷、锑、铋、锡、铅和铊，适合于该目的的附族元素例如汞和镉。

可以用在该新方法的非均相催化剂是例如沉积的催化剂。可以通过由催化活性组分的盐溶液，特别是它们的硝酸盐和/或乙酸盐溶液，例如通过加碱金属和/或碱土金属氢氧化物和/或碳酸盐溶液，例如少量可溶的氢氧化物、水合氧化物、碱性盐或碳酸盐，来沉淀它们的催化活性组分，然后干燥得到的沉积物，而后一般在 300－700℃，特别是 400－600℃焙烧它们，转化它们成为相关的氧化物，混合的氧化物和/或混合价的氧化物，例如通过用还原剂例如氢气或含有氢气的气体、一般在 50－700℃、特别是 100－400℃还原它们，得到相关的金属和/或得到低氧化态的氧化性化合物，并且转化为实际的催化活性态，从而制备这些催化剂。一般而言，还原进行到没有水再生成为止。在制备含有一种载体的沉积催化剂的过程中，可以在相关载体的存在下进行这些催化活性组分的沉积。但是，有利的是这些催化活性组分也可以与载体由相关的盐溶液中同时沉积，如果是这种情况，例如用水玻璃溶液沉积这些催化活性组分。

在该新方法中，优选使用含有沉积在载体上的、催化该加氢的金属或金属化合物的加氢催化剂。除了上述的沉淀的催化剂之外，该催化剂除了含有催化活性组分之外还含有载体，其中催化活性组分例如已经通过浸渍加到载体中的负载催化剂一般适合于该新方法。

一般的，把催化活性金属加到载体中的方法对于本发明方法的结果不是关键的，并且可以用各种方式进行。例如通过下述的方法可以把这些催化活性金属加到载体中：用相关元素的盐或氧化物的溶液或悬浮液浸渍，干燥，而后用还原剂、优选用氢气、含有氢气的气体或肼还原这些金属化合物，得到相关的金属或低氧化态的氧化性化合物。其它可行的、把催化活性金属加到这些载体中的方法包括，用很容易进行热分解的盐例如硝酸盐的溶液浸渍这些载体，或用很容易进行热分解的配合化合物、例如这些催化活性金属的羰基－或氢化配合物的溶液浸渍这些载体，在 300－600℃加热以这种方式沉淀的载体，以热分解吸附的金属化合物。该热分解优选在惰性气体的气氛下进行。合适的惰性气体是例如氮气、二氧化碳、氢气或稀有气体。另外，通过蒸汽沉积或通过火焰喷射可以把该催化活性金属沉积在催化剂载体上。

在这些载体催化剂中催化活性金属的含量对于该新方法的成功不是关键的。本领域的熟练的技术人员都很清楚，在这些载体催化剂中催化活性金属的含量越高，其与较低含量比较，就导致较高的时空产率。但是，所用的载体催化剂一般是这样的催化剂：基于总的催化剂计，催化活性金属的含量是 0.1-80,优选 0.5-30 重量%。因为所述的这些含量是基于包括载体的总的催化剂计，但是，不同的载体有很不同的密度和比表面积，其也可能超过或低于这些所述的值，而对该新方法的结果没有任何不利的影响。当然，许多催化活性金属也可以加到分别的载体中。另外，通过 DE-A 2 519 817, EP-A 147 219 和 EP-A 285 420 的方法，可以把这些催化活性金属加到载体中。在根据上述公开的催化剂中，催化活性金属是例如通过浸渍沉积在载体上，是以合金的形式存在，该合金是通过上述金属的盐或配合物的热处理和/

或还原来生产的，该活性金属的盐或配合物例如通过沉积法已沉积到一种载体上了。

沉积的催化剂以及载体催化剂的活化可以在反应混合物中原位进行，但是，这些催化剂优选是它们在该新方法中使用之前活化。

一般地，铝的氧化物、钛的氧化物、二氧化锆、氧化硅、硅藻土、硅胶、粘土例如蒙脱土，硅酸盐例如硅酸镁或硅酸铝，沸石例如 ZSM-5 或 ZSM-10 沸石，和活性炭都可以用作载体。优选的载体是氧化铝、二氧化钛、二氧化锆和活性炭。当然，不同载体的混合物也可以作为该新方法可以使用的催化剂的载体。

下面的催化剂是可以用来进行反应步骤 c)和 d)的非均相催化剂的例子:

二氧化铂、在氧化铝上的钯，在氧化硅上的钯，在硫酸钡上的钯，在二氧化锆上的钯，在活性炭上的铑，在氧化铝上的铑，在氧化硅或活性炭上的钌，在氧化硅上的镍，在氧化硅上的钴，在氧化铝上的钴，羰基铁粉末，阮内镍，在活性炭上的镍/钯，在活性炭上的镍/铂，氧化铂/氧化铑混合物，在活性炭上的铂/钯，铜铬铁矿，钡铬铁矿，在氧化铝上的镍/铬氧化物，硫化钴，硫化镍，铜/钼(VI)氧化物/氧化硅/氧化铝，硒或铅部分毒化的催化剂钯，在活性炭上的催化剂和按照 DE-A 3 932 332, US-A 3 449 445, EP-A 44444 ,EP-A 147 219, DE-A 3 904 083, DE-A 2 321 101, EP-A 415 202 ,DE-A 2 366 264 和 EP-A 100 406 的催化剂。

在该新方法中，有利是也可以使用含有布朗斯特酸和/路易斯酸的加氢催化剂。

如果在催化剂活化的过程中，所说的金属没有完全用氢气或含有氢气的气体还原为相关的金属，例如这些催化活性金属本身可以作为布朗斯特酸和/路易斯酸性中心。例如，这适用于含有铬铁矿的催化剂，例如铜铬铁矿。另外，通过所用的载体，可以把这些路易斯酸或布朗斯特酸或碱性中心引入到催化剂中。含有路易斯酸或布朗斯特酸中心的载体是例如氧化铝、二氧化钛、二氧化锆、氧化硅、硅酸盐、粘土、

沸石、镁和铝的混合氧化物和活性炭。

因此，在该新方法中优选使用的加氢催化剂是含有元素周期表的第 I 、VI、VII 和/或 VIII 副族元素、特别是元素周期表的第 VII 和 VIII 副族元素沉积在作为布朗斯特酸或路易斯酸载体上的载体催化剂。特别有利的催化剂是例如在活性炭上的钌，在氧化铝上的钌，在氧化硅上的钌，在氧化镁上的钌，在二氧化锆上的钌，在二氧化钛上的钌，在氧化铝上的钯，在氧化硅上的钯，在二氧化锆上的钯，在硫酸钡上的钯，特别是在活性炭催化剂上的、用硒和铅部分毒化的钯。

路易斯酸或布朗斯特酸组分例如沸石、氧化铝或氧化硅、磷酸或硫酸可以加到本身没有这样的布朗斯特酸或路易斯酸中心的加氢催化剂中。基于所用的催化剂的重量，它们的加入量一般为 0.01-5,优选 0.05-0.5,特别优选 0.1-0.4 重量%。

也适合于将加成物 II 转化为乙缩醛 IV 和其后水解或混合水解/加氢成为正丁醛和/或正丁醇的是非均相催化剂，它们以非均相形式含有元素周期表的 VIA 族 和 VIIIA 族过渡金属元素的配合物，例如其中相关的过渡金属固定在聚合物基质上的那些，所说的配合物能够用于这些反应步骤的均相催化。

这些聚合物基质可以是树脂，例如苯乙烯/二乙烯基苯树脂或酚/甲醛树脂，用来作为配合过渡金属的相关配位体优选是共价键合的，该配位体依次与相关的过渡金属形成配合物，于是多少固定它们。例如，可以通过在制备这些催化剂的反应步骤 a)中所提及的文献方法来制备这些非均相的、结合于聚合物上的、过渡金属配合物催化剂它们具有 2'2-双吡啶或 1,10-菲咯啉配位体的或这些催化活性金属的非均相的膦或膦配合物。

用所述的非均相催化剂，加成物 II 加氢甲酰化为乙缩醛 IV、且其后水解或加氢成为正丁醛和/或正丁醇的过程可以连续和批量进行。

该非均相催化剂可以以在液体反应介质中的悬浮液形式使用，或放在一个固定床或多个固定床中使用。在液相反应介质中使用悬浮的

非均相催化剂，该方法可以在例如搅拌的锅或环形反应器中进行。当非均相催化剂放在固定床中使用时，该反应混合物一般通过液相或滴流床方法通过该固定床催化剂。

乙缩醛 IV 的水解和它的混合水解和加氢均可以在绝热或放热的反应器中进行。在此，该催化剂一般用液体反应混合物负载，其空速为 0.01-10,优选 0.02-3,特别优选 0.03-1 公斤反应混合物/升催化剂小时。当使用非均相催化剂时，该反应可以在存在或不存在溶剂的情况下进行。所用的溶剂可以是与在均相催化剂的情况下进行该方法也可以使用的同样溶剂。

在该非均相催化作用中，反应步骤 d)所需的水的加入对在反应步骤 c)中由加成物 II 和醇 ROH I 形成乙缩醛 IV 也有不利的影响。因此，在该非均相催化作用中也不加水，直至反应步骤 c)反应结束，然后反应步骤 d)才开始加水或加氢气和水并引发。因此，在用非均相催化剂的批量方法中，以类似于上面所述的用均相催化剂进行反应步骤 c)和 d)的方式加水或加氢气和水。在直接通过的连续方法中，为了制备正丁醛的物料、或在制备正丁醇时的氢气和水通过分别的入口加到催化剂床中，这些入口的设置方式要使当反应步骤 c)来的反应混合物与水或于氢气和水接触时，在反应混合物通过该催化剂床的停留时间内完成了反应步骤 c)的反应。另外，也可以在该反应器或多个串联的反应器中排列多个催化剂床，在反应步骤 c)中的反应在第一催化剂床或第一催化剂床系列中进行，加水或加氢气和水后，在下游的催化剂床或催化剂床系列中进行反应步骤 d)中的反应。

因此，反应步骤 c)也在基本上无水的条件下，即在不存在技术上有效量的水的存在下，在非均相催化作用下进行。当然很清楚的是，存在微量的对产率和费用－效率没有可测量的影响的水是可以允许的。

为了由加成物 II 生产乙缩醛 IV，在反应步骤 c)的非均相催化作用下，所加的醇 ROH I 的量也可以在很宽的范围内变化。如果需要的话，其也可以超过所需摩尔量。基于在该反应步骤所用的加成物 II

计，为了进行反应步骤 c)，一般加入到反应器中的醇 ROH I 摩尔比，即 I/II 为 1:1-100:1，优选 1:1-10:1,特别是 1:1-5:1 。基于该加成物,较大摩尔过量的醇一般对在反应步骤 c)和 d)的反应结果没有不利的影响，但是，使用上述比例的醇 ROH I 是有利的。当该水解是在非均相催化作用下进行时，为了使反应步骤 c)生产的乙缩醛 IV 转化得到正丁醛，基于预先加到反应步骤 c)中的加成物 II 的量计，加入到反应步骤 c)的反应混合物中的、在反应步骤 d)所需要的水的摩尔比一般为 1:1-100:1，优选 1:1-50:1,特别优选 1:1-10:1 。 对于在反应步骤 d)中乙缩醛 IV 的水解所加入的水量有利的是基于预先加到反应步骤 c)中的加成物 II 的量计，因为进行该反应步骤的反应时，反应步骤 c)的排出物一般没有进一步分离而使用。一般在反应温度为 20 - 300℃，优选 50 - 280℃，特别优选 80 - 250℃，压力一般为 1 - 100，优选 1 - 50，特别是 2 - 10 巴的条件下，在液相使用非均相催化剂进行加成物 II 的混合异构化和加氢甲酰化，得到乙缩醛 IV，而后其水解为正丁醛。

在非均相催化作用下进行该过程时，在反应步骤 d) 制备正丁醇时，除了加水之外，需要加氢气到反应步骤 c)的排出物中，基于初始加到反应步骤 c)中的加成物 II 计，加入的摩尔比一般是 1-100，优选 1.5-80,特别是 2-40 。对于制备正丁醇，在反应步骤 d)中要用的氢气的量基于加到反应步骤 c)中的加成物 II 的量计是有利的，因为反应步骤 c)的排出物不用事先分离而在反应步骤 d)中反应。一般在反应温度为 20 - 300℃，优选 50 - 280℃，特别优选 80 - 250℃，压力一般为 1 - 300，优选 5 - 250，特别是 20 - 200 巴的条件下，在液相使用非均相催化剂进行加成物 II 的混合异构化和加氢甲酰化,得到乙缩醛 IV，而后其水解/加氢，得到正丁醇。当然很清楚的是，对于制备正丁醇，所需要的水和醇 ROH I 的量，基于加成物 II 计，等于由加成物 II 制备正丁醛所需要的水和醇 ROH I 的量 。

如果所需要的终产物是正丁醛和/或正丁醇的混合物，一般以类似上述的方法，基于在反应步骤 c)引入的加成物 II 计，按比例把水、

醇 ROH I 和氢气混合，其使得可以按所需要的产物比例得到两种终产物。另外，通过使用某些非均相催化剂，例如通过使用具有比较高的水解活性和相对较低的加氢活性的非均相催化剂，也可以控制在反应器排出物中这两种终产物的比例。例如，失活的催化剂或加氢性能部分中毒的催化剂，例如负载在活性炭上的、被硒或铅部分中毒的钯催化剂可以有利地用于该目的。

类似于上述的、用均相催化剂进行该反应步骤时的方法，一般可以通过蒸馏分离反应步骤 d)的液体反应排出物。当使用非均相催化剂时，当然催化剂没有循环，就象使用均相催化剂时，也可能是有利的。释放出的或在反应步骤 d)中再加到包括醇 ROH I 与 1,3-丁二烯的加成反应的工艺步骤中的和/或加到反应步骤 c)的反应中的醇 ROH I 的循环可以有利地以类似于上述的、用均相催化剂在该反应步骤反应的方法进行。

如上所述，该新方法的优点是，用于在反应步骤 c)的混合异构化/加氢甲酰化和用于在反应步骤 d) 中乙缩醛 IV 水解为正丁醛或乙缩醛 IV 的混合水解/加氢，可以使用同样的非均相催化剂，其结果是催化剂费用可以降低。然而，根据由该新方法制备的正丁醛和/或正丁醇所用的装置的类型，和另外根据该新方法的、关于丁醛/丁醇比例的最终产物所要求的组成，如果使用本发明用于单独的反应步骤 c)和 d)中所用的不同的非均相催化剂，其也可以证明是有利的。

因为反应步骤 c)和 d)是在相继的反应阶段进行，所以在单独的工艺步骤可以使用各种操作模式。例如，加成物 II 转化为乙缩醛 IV 可以另外用均相催化剂或非均相催化剂进行，乙缩醛 IV 水解或混合水解/加氢得到正丁醛和/或正丁醇可以另外在液相中、使用均相催化剂或非均相催化剂进行。

在水解或混合水解/加氢中由乙缩醛 IV 产生的醇 ROH I 优选的是循环到反应步骤 a)和/或反应步骤 c)的反应中。

如上所述，代替用该新的联合方法中反应步骤 a)和 b)生产的丁烯醚 II 的是，按另外的方式制备的式 II 丁烯醚也可以用于反应步骤

c)。当然，当用不属于该联合方法的另外方法生产的这样的式 II 丁烯醚作为反应步骤 c)的原料时，以上关于进行反应步骤 c)和 d)的叙述也完全适用。当在生产地区，可以从另外的制备方法得到式 II 的丁烯醚时，这样的过程是有利的。

参考下面的流程图更详细地介绍该新方法，该图示意地显示该新方法的一个有利实施方案，其中醇 ROH I 与 1,3-丁二烯或含有丁二烯的烃类混合物的加成反应和加成物 II 生产乙缩醛 IV 的异构化和乙酰化以及它向正丁醛和/或正丁醇转化的水解或混合水解/加氢过程都是在液相、在单个的工艺步骤中进行的。因为该工艺流程图仅仅是要说明在该新方法中的原料、中间产物和产物物流的途径，为了更清楚起见，表述该装置一些细节，例如泵、换热器、阀或中间站等在该方法流程图中没有显示。

把 1,3-丁二烯或含有丁二烯的烃类混合物与醇 ROH I、优选与正丁醇的混合物经料管线 1 进料到反应器 2 中。加料管 1 的供料是分别通过加料管 3 和 4 送来的。当然，这些原料也可以通过分别的管线加到反应器 2 中。在反应器 2 中，醇 ROH I 优选借助布朗斯特酸、特别是酸性阳离子交换剂，与 1,3-丁二烯进行催化加成反应，一般形成原料 II 和 III 的混合物。把反应器 2 的反应排出物 - 其基本是由加成物 II 和 III、较高沸点的丁二烯衍生物和未转化 1,3-丁二烯和醇 ROH I 组成 - 通过管线 5 加到例如气/液分离器 6 中，在其中通过蒸馏把气态 1,3-丁二烯与反应器 2 的排出物液体组分分离，并且通过管线 7、8 和 1 循环到反应器 2，或者通过管线 7 和 9 送到火炬燃烧。在塔 6 分离出的液体混合物通过管线 10 加到蒸馏塔 11 中，在其中较容易挥发的加成物 III 通过蒸馏与不易挥发的加成物 II 和存在的任何醇 ROH I 和较高沸点的丁二烯衍生物分离。然后把所存在的加成物 III、未转化的醇 ROH I 和任何未转化的 1,3-丁二烯通过管线 12 和 1 循环到反应器 2，其中在新引入的 1,3-丁二烯和醇 ROH I 的存在下，加成物 III 异构化，得到加成物 II。另外，未转化的醇 ROH I 也可以与加成物 II 通过管线 13 加到反应器 14 中。随反应器 2 的反应器排出物加到塔 11

中的低沸点物例如乙烯基环己烯，如果需要的话，与在蒸馏塔 11 中分离出的残余丁二烯一起通过出口 42 送到火炬。代替单个的蒸馏塔 11 的是，也可以用串联的多个蒸馏塔、通过蒸馏来分离反应器 2 的液体反应排出物。当用多个分馏塔代替单个蒸馏塔 11 时，在反应器 2 的排出物中含有的较高沸点的产物，如果需要的话，二丁醚、烷氧基辛二烯或烷氧基十二碳三烯可以与加成物 II 分离，并且从该工艺过程中除去。因为这些化合物对另外的过程反应步骤 c)和 d)没有不利的影响，所以也可以不分离，并且把二丁基醚、烷氧基辛二烯或烷氧基十二碳三烯与加成物 II 通过管线 13 加到反应器 14 中。

塔 11 的液体排出物－该排出物已经除去了较容易挥发的加成物 III 和低沸点的副产物和任何较高沸点的副产物－如果需要的话，与未转化的 醇 ROH I 一起通过管线 13 加到反应器 14 中，在其中，加成物 II 与通过管线 43 循环的醇 ROH I，或者，如果需要的话，与通过管线 15 新加入的醇 ROH I，优选与通过管线 43 或 15 循环的正丁醇或新加入的正丁醇、在均相或非均相过渡金属催化剂的存在下进行反应，得到乙缩醛 IV，然后，后者水解为正丁醛，或者混合水解/加氢转化为正丁醇，如果需要的话，转化为正丁醛。在该附图显示的实施方案中，反应器 14 是反应混合物直接通过的管式反应器。水和氢气可以通过管线 17 和 18 加到反应器中，如图所示，管线 17 和 18 可以装在反应器 14 的不同高度，或者也可以装在同一高度。如果在该装置中只生产正丁醛，氢气加料管线 16 可以关闭，或者保持用以改善催化剂的运转时间的所需要的氢气量可以通过该管线和，如果需要的话，管线 16 引入。如果需要的话，为此目的也可以把一氧化碳与氢气一起通到反应器。

反应器 14 的液体反应排出物－其主要含有正丁醛和/或正丁醇，相对高沸点的丁二烯衍生物例如辛醇或十二烷醇，未转化的水和可能过量的水和，如果在反应器 14 中使用了均相催化剂，溶解的催化剂－通过管线 19 加入到蒸馏塔 20 中。为了生产正丁醇而可能已通过进料 18 已经加入的和未转化的氢气大部分通过管线 21 从反应器 14 中除

去，且或者通过管线 18 或 16 循环到反应器 14 或到火炬烧掉。

在蒸馏塔 20 中，通过蒸馏把反应器 14 的反应排出物分离成它的组分。较容易挥发的正丁醛在塔顶通过管线 22 除去，如果需要的话，与低沸点的副产物一起除去，且，如果需要的话，为了进一步提纯，被加到在图中没有显示的另外的蒸馏步骤。新形成的正丁醇通过管线 23 从该塔除去，并且经管线 24 送入下面的使用步骤。较高沸点的产物，例如二丁醚、辛醇和十二烷醇，可以通过在塔 20 的下部的许多出口除去，其在图中通过出口 26 表示。如果在反应器 14 中使用均相催化剂，通过管线 27 从塔 20 的底部除去该催化剂溶液，如果需要的话，在除去消耗的催化剂的部分物流后，通过管线 28 和与通过管线 29 加入的新鲜的催化剂溶液，循环到反应器 14 中。

如果需要的话，可以控制反应器 14 的反应，以便仅生产正丁醛或正丁醇。如果在这样的情况下，例如在反应器 14 中单独生产正丁醇，如果需要的话，然后可以在该新方法中的另一个实施方案中的反应器 30 生产正丁醛，反应器 30 与反应器 14 平行操作，并且通过管线 31 供以塔 11 的部分排出物。当在反应器 14、反应器 30 中时，加成物 II 与 醇 ROH I、优选与正丁醇，例如通过管线 23、25 和 44 加入的正丁醇，或通过管线 37、25 和 44 加入的正丁醇，或通过管线 33 加入的新鲜的正丁醇反应，直到已经建立该装置的稳定操作条件，得到乙缩醛 IV，该后者水解为正丁醛，但是不加氢为正丁醇。通过供料管线 32 把进行水解所需要的水加到反应器 30 中，其在图中设计为反应物直接通过的管式反应器。反应器 30 的液体排出物通过管线 34 进到蒸馏塔 35，由此通过管线 36 除去正丁醛。在水解中由乙缩醛 IV 产生的正丁醇、或在反应器 2 中代替正丁醇而使用的醇 ROH I，通过管线 37 从该塔除去，并且可以通过管线 25 和 1 循环到反应器 2 ，在其中，其再与新鲜的 1,3-丁二烯反应，得到加成物 II 和加成物 III，或者另外在从反应器 30（未画出）的反应中除去其中所含有的水之后，可以通过管线 25 和 44 循环到反应器 30。

较高沸点的产物，例如二聚和三聚丁二烯衍生物，通过在图中由

出口 38 表示的在塔 35 下部的许多出口除去。如果在反应器 30 中使用均相催化剂，有利的是该催化剂溶液通过管线 39 从塔 35 的底部循环到反应器 30，如果需要的话，在除去部分废催化剂物流之后，通过管线 40 且与通过管线 41 加入的新鲜催化剂溶液一起循环到反应器 30。

在该新方法的一个优选的实施方案中，当正丁醇用做醇 ROH I 时，在塔 20 分离的并且通过管线 23 除去的该正丁醇－其由 1,3-丁二烯新形成的正丁醇和通过管线 4 或 15 初始加入的正丁醇和在反应器 14 中在反应步骤 c)的过程中再形成的正丁醇组成－被分成二股物流，该新形成的正丁醇量通过管线 24 送到进一步使用步骤，而作为醇 ROH I 开始加入的正丁醇的量通过管线 25 和 1 循环到反应器 2，除非其按如上所述通过管线 25 和 44 加到存在的和与反应器 14 平行操作的任何反应器 30 中，或通过管线 23 和 43 循环到反应器 14 中。根据该装置的设计和所要求的结果，这些正丁醇物流可以用在图中没有显示的、并且在管线 37 与 25 的交叉点和在管线 25 与 44 的交叉点上存在的分配器分开，此处管线 23 分叉进入管线 24 和 25。直到在该装置建立稳定状态的操作条件，反应器 14 和/或 30 可以另外分别通过管线 15 和 33 提供正丁醇。

当使用不是正丁醇的 醇 ROH I 时，根据它的沸点可以通过在图中没有显示的分离出口从塔 20 除去，并且分别通过管线 25 和 1 送到反应器 2 和/或分别通过管线 43 或 44 送到反应器 14 或反应器 30。

把通过管线 23 从塔 20 除去的正丁醇和通过分离出口除去的所有醇 ROH I 和非正丁醇，在被进一步使用或循环到反应器 2 和 14 之前，进行在图中没有显示的进一步蒸馏提纯，以便除去在其中所含有的所有杂质例如二丁醚和在反应器 14 中的反应中残余量的水。通过出口 26 除去的较高沸点的产物同样可以进一步蒸馏提纯。在某些情况下，通过分离出口除去的所有醇 ROH I 和通过管线 23 除去的、而后循环的正丁醇的蒸馏提纯可能是必要的，以避免在过程运转中积累杂质和水。塔 20 的排出物的蒸馏提纯可以通过常规的蒸馏方法进行，而不构成本发明的一个主题。上面的叙述也相应地适用于通过管线 36、37

和 38 由塔 35 除去的产物。在本文中，再一次指出，在附图中塔 11、20 和 35 仅是示意图。在这些塔中要蒸馏的产物的组成根据在反应器 2、14 和 30 中所用的过程而变化，对本领域熟练的技术人员而言，在每种情况下根据所存在的产物组成来确定分离该产物所需要的蒸馏塔或蒸馏塔组的尺寸是常规的任务。

使用该新方法，可以由 1,3-丁二烯原料得到最终产物正丁醛和正丁醇，其选择性比目前已知的方法高，后者为了制备这些产物其用丁二烯作原料。

实施例

在这些实施例中，使用用 4-叔丁基邻苯二酚稳定的市售 1,3-丁二烯。

实施例 1（反应步骤 a）

在一个 0.3 升搅拌的高压釜中装入 67.0 g(0.9 mol)正丁醇和 15.0 g H^+型 Lewatit® SPC 118，其预先已经用水和正丁醇洗涤过。然后把 47.9 g(0.88 mol) 1,3-丁二烯加到该反应器中。在 90℃和 9 巴下反应 10 小时之后，发现 3-丁氧基丁-1-烯的选择性是 48.4%，1-丁氧基丁-2-烯的选择性（基于丁二烯）是 41.1%，转化率是 46% 。

实施例 2

在一个 0.3 升搅拌的高压釜中装入 67.0 g(0.9 mol)正丁醇和 11.5 g H^+型 Lewatit® SPC 118，其预先已经用水和正丁醇洗涤过，并装入 3.5 g 掺有氯化铜（II）的 Lewatit® SPC 118 离子交换剂。然后把 47.0 g(0.88 mol) 1,3-丁二烯加到该高压釜中。在 90℃和自生压力下反应 10 小时之后，发现 3-丁氧基丁-1-烯的选择性是 46.8%，1-丁氧基丁-2-烯的选择性（基于丁二烯）是 44.3%，转化率是 69.1% 。

实施例 3

在一个可加热的 1.4 升管式反应器中加入 1 kg H^+型牌号为 Amberlite® IR 120 的凝胶状离子交换剂，用水和正丁醇洗涤。在反应器的上游为 20 巴的压力下，使 1,3-丁二烯和正丁醇液相混合，然后连续通过该离子交换剂床。在一个很宽的范围内研究了反应参数温度、流速和 1,3-丁二烯/正丁醇摩尔比的影响。在表 1 中列出了在各种试验条件下得到的结果。用标准的气相色谱（基于丁二烯）进行该产物组合物的分析。

实施例 4

在 0.3 升搅拌的高压斧中，在表 2、3 和 4 所述的加成反应条件下进行一系列的正丁醇与 1,3-丁二烯的加成反应试验，所得到的结果列于这些表中。表 2 涉及使用不同的未掺杂的酸性离子交换剂作为催化剂，表 3 显示这些试验的结果，其中不同量的未掺杂的 Lewatit® SPC 118 离子交换剂与掺杂氯化铜(II)的 Lewatit® SPC 118 离子交换剂的混合物用做催化剂，表 4 列出了用掺杂各种铜(II)盐的离子交换剂分别与未掺杂的离子交换剂的混合物作为催化剂所得到的结果。

表 1： 正丁醇与丁二烯的连续加成反应

流速		压力	温度	丁二烯	选择性[%]					
丁醇 [g/h]	丁二烯 [g/h]	(巴)	(℃)	转化率 %	3-丁氧基丁-1-烯	1-丁氧基丁-2-烯	丁氧基辛二烯	剩余物 [1)]	总的 Oct.[2)]/ VCH[3)]	未知化合物
81.5	46.0	20	91	65.1	40.5	36.4	11.5	4.5	1.9	5.2
83.9	39.2	20	80	39.3	51.0	36.8	8.6	0.8	2.0	0.8
49.0	26.2	20	80	57.0	49.2	37.7	9.5	1.1	1.4	1.1
59.1	18.9	20	80	49.9	52.1	39.1	6.6	0.4	1.0	0.8
49.0	13.5	20	80	72.0	50.0	40.1	7.1	0.7	1.0	1.1
147.9	44.5	20	111	72.4	42.2	43.3	8.1	1.5	1.7	3.2

Oct.[2)]= 辛三醇

VCH[3)]= 乙烯基环己烯

剩余物[1)]： 总的化合物

丁氧基十二碳三烯

二丁氧基丁烷

二丁氧基辛烯

十二碳四烯

表 2: 使用酸性离子交换剂时正丁醇与丁二烯的加成反应

离子交换剂		丁醇 [mol]	丁二烯 [mol]	温度 [℃]	反应时间[h]	转化率 [%]	选择性[%]					
							3-丁氧基丁-1-烯	1-丁氧基丁-2-烯	丁氧基辛二烯	辛三烯	剩余物	未知化合物
凝胶状物	Lewatit® S 100	0.90	0.88	100	6	17.6	35.6	39.9	3.3	12.6	0.2	8.5
	Lewatit® SC 102	0.90	0.90	100	6	43.4	50.3	35.8	6.0	5.6	0.2	2.1
	Lewatit® SC 104	0.90	0.87	100	6	49.9	49.4	37.5	7.0	3.7	0.4	2.1
	Dowex® 50 W4	0.90	0.88	100	6	45.2	50.9	37.8	2.7	6.2	0.0	2.4
	Amberlyst® IRN 77L	0.90	0.97	110	6	66.4	41.3	36.8	9.3	2.4	0.9	9.0
	Amberlyst® IRN 77L	0.90	0.91	100	6	71.3	42.2	36.8	9.6	2.4	1.2	7.7
	Amberlyst® IRN 77L	0.90	0.43	100	6	63.8	46.4	39.9	1.4	2.3	0.2	9.7

表 2(续 1)

离子交换剂		丁醇 [mol]	丁二烯 [mol]	温度 [℃]	反应时间[h]	转化率 [%]	选择性[%]					
							3-丁氧基丁-1-烯	1-丁氧基丁-2-烯	丁氧基辛二烯	辛三烯	剩余物	未知化合物
	Amberlite® IR 120	0.90	0.93	100	6	28.8	38.4	38.4	4.7	14.4	0.0	4.1
	Amberlite® **IR 132**	0.90	0.87	100	6	52.6	45.7	41.2	8.0	2.7	0.7	1.7
大孔	Lewatit® SPC 108	0.90	0.95	100	6	58.9	43.3	39.2	10.6	2.8	1.2	2.7
	Lewatit® **SPC 112**	0.90	0.89	100	6	59.3	40.4	38.4	12.0	2.1	2.0	5.2
	Lewatit® SPC 118	0.90	0.88	90	10	46.0	48.4	41.1	3.3	4.2	0.1	3.0
	Amberlyst® **15**	0.90	0.78	100	6	63.9	42.8	41.0	9.8	1.4	0.7	4.3
	Amberlyst® **200**	0.90	0.88	100	6	64.3	44.8	39.5	6.9	4.5	0.4	3.9
	Amberlyst® **252**	0.90	0.81	100	6	54.5	45.2	38.5	7.3	6.5	0.0	2.6

表 2(续 2)

离子交换剂		丁醇 [mol]	丁二烯 [mol]	温度 [℃]	反应时间[h]	转化率 [%]	选择性[%]					
							3-丁氧基丁-1-烯	1-丁氧基丁-2-烯	丁氧基辛二烯	辛三烯	剩余物	未知化合物
粉状	Bayer 催化剂 K 1481	0.90	0.87	90	10	71.4	46.4	36.1	7.0	3.0	0.2	7.3

0.3 升高压釜: 基于丁二烯的选择性和转化率　　剩余物=丁氧基十二碳三烯

二丁氧基丁烷

自生压力　　十二碳四烯[sic]

15 g H+型离子交换剂

表 3： 使用 $CuCl_2$ 掺杂的 Lewatit® SPC 118 的正丁醇与丁二烯的加成反应

H^+-型 [g]	$CuCl_2$-型 [g]	转化率 [%]	选择性[%]							
			3-丁氧基丁-1-烯	1-丁氧基丁-2-烯	丁氧基辛二烯	丁氧基十二碳三烯	二丁氧基丁烷	辛三烯 VCH	十二碳三烯	未知化合物
15.0	0.0	46.0	48.4	41.1	3.3	0.0	0.0	4.2	0.1	3.0
14.0	1.0	56.7	47.3	43.6	4.0	0.1	0.1	3.8	0.2	0.9
11.5	3.5	69.1	46.8	44.3	4.0	0.1	0.0	4.1	0.1	0.7
10.0	5.0	59.4	46.7	43.6	3.1	0.0	0.0	6.0	0.1	0.4
5.0	10.0	42.9	45.5	40.3	2.5	0.0	0.0	9.6	0.1	2.0
0.0	15.0	10.8	23.7	15.2	0.0	0.0	0.0	52.6	0.0	8.5

0.3 升高压釜: 基于丁二烯的选择性和转化率　　H+型或 Cu 型 Lewatit® SPC 118,

自生压力, 90℃, 10 小时反应时间　　用水和丁醇洗涤

0.90 mol 丁二烯

0.90 mol 丁醇

Lewatit SPC 118

表 4: 在使用 CuX_2 掺杂的离子交换剂时正丁醇与丁二烯的加成反应

11.5g H^+-型离子交换剂	3.5g 掺杂 CuX_2 的离子交换剂 [g]	转化率[%]	选择性[%]							
			3-丁氧基丁-1-烯	1-丁氧基丁-2-烯	丁氧基辛二烯	丁氧基十二碳三烯	二丁氧基丁烷	辛三烯 VCH	十二碳四烯	未知化合物
Lewatit® SPC 118	$CuCl_2$	69.1	46.8	44.3	4.0	0.1	0.0	4.1	0.1	0.7
	$CuBr_2$	65.1	47.7	45.0	3.8	0.0	0.0	2.8	0.1	0.4
	$CuSO_4$	55.5	32.2	31.8	13.8	2.0	1.1	1.7	1.4	16.6
	$Cu(NO_3)_2$	55.1	39.0	35.9	13.6	1.0	0.3	1.5	0.4	8.1
	$Cu(OAc)_2$	59.7	34.1	33.2	15.0	1.7	1.1	0.9	1.2	12.9
Lewatit® SPC 108	$CuCl_2$	61.5	36.8	33.8	13.8	0.7	0.1	0.9	0.0	13.9
	$CuBr_2$	68.6	46.6	43.9	4.9	0.0	0.0	2.9	0.1	1.7
Amberlyst® R 15	$CuBr_2$	63.5	37.0	35.1	14.8	0.9	0.5	1.1	1.2	9.5

0.3 升高压釜: 基于丁二烯的选择性和转化率　　H+型或 Cu^- 型离子交换剂,

自生压力, 90℃, 10 小时反应时间　　用水和丁醇洗涤

0.90 mol 丁二烯

0.90 mol 丁醇　　AcO : 乙酸酯

实施例 5 （加成物 III 异构化得到加成物 II）

在搅拌的高压釜中加入 6.0 g 正丁醇、2.0 g 3-丁氧基丁-1-烯和 1.2 g 干燥的 H+型 Lewatit® SPC 118 离子交换剂。把该反应混合物加热到 105℃，反应 2-6 小时之后，采样，用气相色谱测定 3-丁氧基丁-1-烯/1-丁氧基丁-2-烯之比。在表 5 中列出了该比例随时间的变化。

表 5

反应时间 [h]	摩尔比	
	3-丁氧基丁-1-烯	1 - 丁氧基丁-2-烯
0	100	0
2	70	30
6	61	39

实施例 6

在实施例 3 所述的装置中，把 1,3-丁二烯、正丁醇和在正丁醇与 1,3-丁二烯的加成反应中形成的丁氧基丁烯的混合物 - 该混合物中大部分 1-丁氧基丁-2-烯已经预先通过蒸馏除去 - 在反应器的上游以液相混合，然后在 20 巴和在不同温度下连续通过该离子交换剂床。这些试验的结果列于表 6。所有的分析都是用标准气相色谱进行。

实施例 7（与实施例 6 比较）

按实施例 6 同样的方法进行实施例 7，只是仅仅 1,3-丁二烯和正丁醇、而没有丁氧基丁烯被加到该反应器中，结果列于表 6。

表 6 中实施例 6 和 7 的结果的比较显示，通过循环在正丁醇与 1,3-丁二烯的加成反应中形成的不需要的 3-丁氧基丁-1-烯到该加成反应中，可以抑制进一步形成该副产物。

表 6: 在循环 3-丁氧基丁-1-烯时正丁醇与丁二烯的连续加成反应

实施例	进料[g/h]				温度[℃]	丁二烯的转化率[%]	排出物[g/h]				
	丁醇	丁二烯	3-丁氧基丁-1-烯	1-丁氧基丁-2-烯			3-丁氧基丁-1-烯	1-丁氧基丁-2-烯	丁氧基辛二烯	总 OCt.[2)]/ VCH[3)]	未知化合物
6	38.5	12.6	12.8	1.3	81	44.5	15.8	10.2	0.9	0.3	0.0
6	38.2	11.8	12.7	1.3	91	61.3	15.1	13.6	1.2	0.3	0.6
7	49.6	13.7	-	-	91	79.2	11.6	11.0	1.1	0.2	0.6

Oct.[2]) = 辛三烯

VCH[3]) = 乙烯基环己烯

实施例 8　在沸石催化作用下正丁醇与 1,3-丁二烯的加成反应

a)　制备 H^+型沸石

按如下的方法把 Na 型（模数：5）工业 Y 沸石转化为 H^+型沸石：

把 100 g 该沸石在 80 ℃处理，以与硫酸铵溶液作离子交换，然后用水洗涤，在 110℃干燥，在 500℃焙烧 5 小时。再重复该处理一次。所得到的 Y 沸石（H^+型）仍含有 0.2 重量%的钠，其 x-射线衍射谱图相当于典型的 H^+型 Y 沸石 x-射线衍射谱图（FAU-结构）。

以同样的方法处理按照 US-A 4 891 458 的实施例 1 制备的 Na 沸石。

b) 在一个 0.3 升搅拌的高压釜中装入 67.0 g(0.9 mol)正丁醇和按照实施例 8a)制备的 5 g H^+型 Y 沸石。然后在加入 49.7 g(0.92 mol) 1,3-丁二烯。 在 130℃和 9 巴压力下反应 6 小时之后，在 1,3-丁二烯的转化率为 35.9%时测定，形成 3-丁氧基丁-1-烯的选择性是 32.4%，形成 1-丁氧基丁-2-烯的选择性是 20.3% 。

c) 在按照实施例 8a)制备的 5 g H^+型 Y 沸石的存在下，以类似于实施例 8b)的方式，使 0.9 mol 正丁醇和 0.88 mol 1,3-丁二烯反应。在 1,3-丁二烯的转化率为 40.0%时，形成 3-丁氧基丁-1-烯的选择性是 42.5%，形成 1-丁氧基丁-2-烯的选择性是 16.5% 。

实施例 9　通过质子催化作用，正丁醇与含丁二烯的烃混合物的加成反应

在一个 0.3 升搅拌的高压釜中装入 51.0 g(0.69 mol)正丁醇和 10.0 g H^+型 Bayer 催化剂 ® K 2441。然后把 40.0 g 含 1,3-丁二烯的烃混合物(15.4%的正丁醇/异丁醇，45.4%的 1-丁烯/2-丁烯，1.0%的异丁烯，38.2%的丁二烯）加到该高压釜中。 在 100℃和 43 巴压力下反应 10 小时之后终止反应，用气相色谱分析产物：

结果：	丁二烯转化率：	18%
	异丁烯转化率：	47%
	1-丁烯/2-丁烯转化率：	4%

形成 3-丁氧基丁-1-烯的选择性: 41%
形成 1-丁氧基丁-2-烯的选择性: 46%
形成乙烯基环己烯的选择性: 9%

实施例 10 在均相过渡金属催化剂的存在下，正丁醇与 1,3-丁二烯或含丁二烯的烃混合物的加成反应

a) 在氮气气氛下，在一个 0.3 升搅拌的高压釜中装入 74.0 g(1.0 mol) 正丁醇、0.205 g(0.66 mmol)乙酰丙酮钯和 2.02 g (7.3 mmol) 1-(二异丙基膦基)-3-(二叔丁基膦基)丙烷。然后把 34.7 g (0.64 mol) 1,3-丁二烯加入。在 80℃和 9 巴压力下反应 20 小时之后终止反应，用气相色谱分析产物混合物:

结果: 丁二烯转化率: 88%
形成 3-丁氧基丁-1-烯的选择性: 64.5%
形成 1-丁氧基丁-2-烯的选择性: 34.3%

b) 在氮气气氛下，在一个 0.3 升搅拌的高压釜中装入 54.8 g(0.75mol) 正丁醇、0.122 g(0.4 mmol)乙酰丙酮钯和 0.68 g (1.6 mmol) 1,2-双(二环己基膦基)乙烷和 30 g Mihagol。然后把 26.0 g (0.48 mol) 1,3-丁二烯加入。在 80℃和 10 巴压力下反应 10 小时之后终止反应，用气相色谱分析产物混合物:

结果: 丁二烯转化率: 99%
形成 3-丁氧基丁-1-烯的选择性: 41.3%
形成 1-丁氧基丁-2-烯的选择性: 58.73%

c) 在氮气气氛下，在一个 0.3 升搅拌的高压釜中装入 54.8 g(0.75mol) 正丁醇、0.122 g(0.4 mmol)乙酰丙酮钯和 0.34 g (0.8 mmol) 1,2-双(二环己基膦基)乙烷 。然后把 25.9 g C_4 馏分(52.9%的 1,3-丁二烯、22.3%的 异丁烯、20.4%的 1-丁烯/2-丁烯、4.4%的丁烷)加入。在 70℃和 11 巴压力下反应 10 小时之后终止反应，用气相色谱分析产

物混合物:

结果: 丁二烯转化率:	82%
异丁烯转化率:	0%
1-丁烯/2-丁烯转化率:	0%
形成 3-丁氧基丁-1-烯的选择性:	48.3%
形成 1-丁氧基丁-2-烯的选择性:	48.3%

实施例 11 （加成物 II 转化为乙缩醛 IV）

在一个玻璃高压釜中加 0.022 g 催化剂 $HRuCl(CO)(PPh_3)_3$、0.031 g 三苯基膦、0.005 g 癸酸、3.18 g (24.8 mmol) 1-丁氧基丁-2-烯和 1.83 g (24.8 mmol)正丁醇。在 160℃、自生压力下反应 16 小时后，用标准气相色谱分析反应混合物。在转化率 85%时，形成 1,1-二丁氧基丁烷的选择性为 85.1% ，1-丁氧基丁-1-烯的选择性是 10.1% 。

实施例 12 （使用均相催化剂，乙缩醛 IV 水解为正丁醛）

在一个玻璃高压釜中加 3.0 g 水、0.022 g 催化剂 $HRuCl(CO)(PPh_3)_3$、0.031 g 三苯基膦、0.005 g 癸酸和 3.0 g 1,1-二丁氧基丁烷，并且在 160℃搅拌 1 小时。用标准气相色谱分析反应混合物。在转化率 90%时，形成正丁醛的选择性为 85% 。

实施例 13 （使用均相催化剂，在单个步骤中加成物 II 转化为乙缩醛 IV 和乙缩醛 IV 水解为正丁醛）

a) 在一个玻璃高压釜中加 0.022 g 催化剂 $HRuCl(CO)(PPh_3)_3$、0.031 g 三苯基膦、0.005 g 癸酸、3.18 g (24.8 mmol) 1-丁氧基丁-2-烯和 1.83 g (24.8 mmol)正丁醇。在 155℃自生压力下搅拌 8 小时，然后加 2.2 g(122 mmol)水，在 155℃再继续搅拌 1 小时。用标准气相色谱分析反应混合物。在转化率 99%时，形成正丁醛的选择性为 80%，形成 1,1-二丁氧基丁烷的选择性为 9% 。

b) 在一个玻璃高压釜中加 0.022 g 催化剂 $HRuCl(CO)(PPh_3)_3$、0.031

g 三苯基膦、0.005 g 癸酸、3.18 g (24.8 mmol) 1-丁氧基丁-2-烯和 1.83 g (24.8 mmol)正丁醇和 2.2 g(122 mmol)水，并且在 155℃、自生压力下搅拌 16 小时。用标准气相色谱分析反应混合物。在转化率 48%时，形成正丁醛的选择性为 80%，形成 1-丁氧基丁-1 烯烷的选择性为 10%和形成 1,1-二丁氧基丁烷的选择性为 0.3%。

实施例 14 （使用均相催化剂，乙缩醛 IV 混合水解和加氢为正丁醇）

在一个玻璃高压釜中加 3.0 g 水、0.022 g 催化剂 $HRuCl(CO)(PPh_3)_3$、0.031 g 三苯基膦、0.005 g 癸酸、3.0 g 1,1-二丁氧基丁烷，然后外力加 10 巴氢气。在 160℃反应 14 小时后，用标准气相色谱分析反应混合物。在转化率 99%时，形成正丁醇的选择性为 98.5%。

实施例 15 （使用均相催化剂，在单个步骤,加成物 II 加氢甲酰化为乙缩醛 IV 和乙缩醛 IV 加氢为正丁醇）

在一个玻璃高压釜中加 0.022 g 催化剂 $HRuCl(CO)(PPh_3)_3$、0.031 g 三苯基膦、0.005 g 癸酸、3.18 g (24.8 mmol) 1-丁氧基丁-2-烯和 1.83 g (24.8 mmol)正丁醇和 2.2 g(122 mmol)水，并且外力加 10 巴氢气。在 155℃反应 16 小时后，用标准气相色谱分析反应混合物。在转化率 72%时，形成正丁醇的选择性为 65%，形成正丁醛的选择性为 20%。

实施例 16 （使用非均相催化剂，在液相,加成物 II 加氢甲酰化得到乙缩醛 IV ）

在一个玻璃高压釜中加 0.10 g 非均相载钯活性碳催化剂（10 重量%的钯）、3.0 g (24 mmol) 1-丁氧基丁-2-烯和 1.73 g (24 mmol) 正丁醇 。在 155℃氢气压力（1 巴）下反应 16 小时后，用标准气相色谱分析反应混合物。在转化率 21%时，形成 1,1-二丁氧基丁烷的选择性为 42%，形成二丁基醚的选择性为 25%，形成 1-丁氧基-1-烯的选择性是 22%。

99-09-01

说 明 书 附 图

