

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C07C 29 / 141
C07C 31 / 20 C07C 45 / 59
C07C 47 / 19 C07D307 / 20

[21] 申请号 95194332.4

[43]公开日 1997年7月9日

[11] 公开号 CN 1154100A

[22]申请日 95.6.16

[30]优先权

[32]94.6.27 [33]DE[31]P4422051.0

[86]国际申请 PCT / EP95 / 02335 95.6.16

[87]国际公布 WO96 / 00203 德 96.1.4

[85]进入国家阶段日期 97.1.24

[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 R·宾科斯 R·费舍尔

B·布里彻德尔

P·波拉尼克

[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 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 1,4-丁二醇的制备方法

[57]摘要

一种制备 1, 4-丁二醇的方法, 其中使 2, 3-二氢呋喃在温度 20 至 300℃ 和压力 1 至 300 巴下在中性或酸性环境中在水和氢气存在下在加氢催化剂上进行一步反应。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 制备 1,4-丁二醇的方法, 其中使 2,3-二氢呋喃在温度 20 至 300 °C 和压力 1 至 300 巴下在中性或酸性环境中在水和氢气存在下在加氢催化剂上进行一步反应。
2. 权利要求 1 所述的方法, 其中使用异相加氢催化剂。
3. 权利要求 1 和 2 所述的方法, 其中使用含有元素周期表 Ib、VIIb 或 VIIIb 族中至少一种元素或所述元素的混合物的加氢催化剂。
4. 权利要求 1 至 3 所述的方法, 其中使用将催化活性组分涂于载体上的加氢催化剂。
5. 权利要求 1 至 4 所述的方法, 其中使用含有一种或多种用作为 Broensted 或 Lewis 酸的组分的加氢催化剂。
6. 权利要求 1 至 5 所述的方法, 其中使用含有铈的加氢催化剂。
7. 权利要求 1 至 5 所述的方法, 其中使用含有铜的加氢催化剂。
8. 权利要求 1 至 5 所述的方法, 其中使用含有钨的加氢催化剂。
9. 权利要求 1 至 7 所述的方法, 其中催化剂含有至少一种元素周期表 Ib、VIIb 或 VIIIb 族的元素和另外至少一种 Ib、Vb、VIb、VIIb、VIIIb、IIIa 或 IVa 族的与所述 Ib、VIIb 或 VIIIb 族的元素形成混合物或合金的元素。
10. 权利要求 1 至 8 所述的方法, 其中使用催化活性组分涂于含有氧化铝、泥质土、二氧化硅、二氧化锆、二氧化钛、沸石和/或活性炭的载体物质上的加氢催化剂。
11. 权利要求 1 所述的方法, 其中使用含有元素周期表 VIIIb 族的元素的均相加氢催化剂。

说明书

1,4-丁二醇的制备方法

本发明涉及1,4-丁二醇的制备方法。

WO 92/20667 涉及4-羟基丁醛/2-羟基四氢呋喃混合物的制备方法，其中第一步，将2,5-二氢呋喃在均匀溶于反应介质的铈-磷或钕-磷配合物存在下异构化为2,3-二氢呋喃接着通过蒸馏将其从混合物中分离出来。然后将2,3-二氢呋喃在酸催化剂上与水反应形成4-羟基丁醇与2-羟基四氢呋喃的混合物，再将此混合物分离。提出的建议是将如此获得的混合物通过氢化转化为1,4-丁二醇。因此为制得1,4-丁二醇，由2,3-二氢呋喃起始需要两个步骤。

US-A 4,859,801 公开用加氢催化剂使2,3-二氢呋喃与醛和氢气在pH 8至14下在水存在下反应形成1,4-丁二醇与2-烷基-1,4-丁二醇的混合物。在此方法中1,4-丁二醇的收率是很少的。若将用于此反应中的2,3-二氢呋喃直接氢化，则由此形成四氢呋喃作为主要产品。仅形成少量1,4-丁二醇。

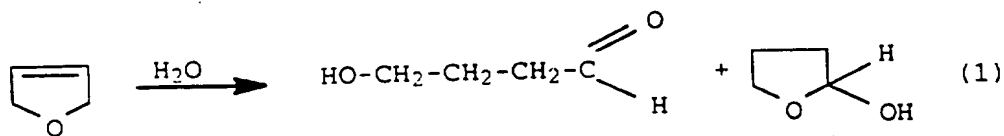
EP-A 340,170 涉及在碱性介质中在醛存在下氢化预先在另一步骤中制备的4-羟基丁醛/2-羟基四氢呋喃混合物以形成2-烷基-1,4-丁二醇，部分此混合物被氢化为1,4-丁二醇。

因此，本发明目的在于提供一种由2,3-二氢呋喃起始制备1,4-丁二醇的方法，该方法可以良好收率和选择性一步制备1,4-丁二醇。

相应地，我们已发现了制备1,4-丁二醇的方法，其中使2,5-二氢呋喃在温度20至300℃和压力1至300巴下在中性或酸性环境中在水和氢气存在下在加氢催化剂上进行一步反应。

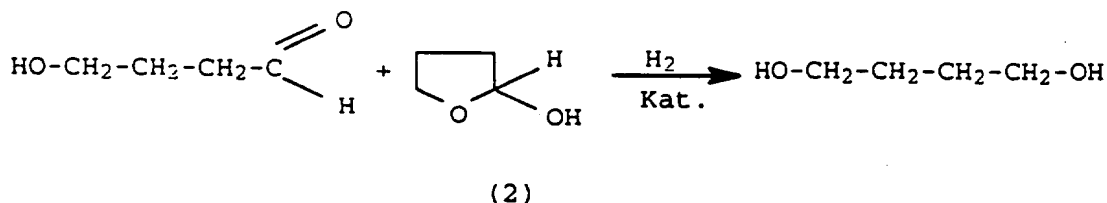
因此，本发明中两步反应以一步法进行，所述两步反应即：

a)反应式(1)所示的2,3-二氢呋喃与水形成4-羟基丁醛和其异构体2-羟基四氢呋喃的混合物的反应



和

b) 反应式(2)所示的由反应式(1)获得的由 4-羟基丁醛和 2-羟基四氢呋喃 (两种化合物相互平衡) 组成的混合物形成 1,4-丁二醇的催化氢化反应



当实施本发明方法时, 通常在压力 1 至 300 巴, 优选 5 至 250 巴, 更优选 15 至 200 巴和温度 20 至 300 °C, 优选 40 至 230 °C, 更优选 80 至 200 °C 下, 使 2,3-二氢呋喃与水在氢气和加氢催化剂存在下按 2,3-二氢呋喃:水摩尔比 1:1 至 1:100, 优选 1:1 至 1:50, 更优选 1:1 至 1:10 进行反应形成 1,4-丁二醇。

本发明的反应在中性或酸性环境下进行, 即水相的 pH 值在酸或中性 pH 范围内, 优选在 pH 值 2 至 7.5, 特别优选 4 至 7.2, 更特别优选 6 至 7 范围内。当使用水不溶性异相催化剂时, 在中性或酸性环境中实施此方法是指所用的催化剂是非碱性的并且优选含有 Lewis 或 Broensted 酸中心, 这些酸中心使反应按所需方式进行, 即导致形成主要量的 1,4-丁二醇。

用于本发明方法中的合适氢化催化剂是通常适合用于羰基氢化的所有催化剂。

可以使用描述于 (例如) Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. IV/1c, pp 45 至 67, Thieme Verlag, Stuttgart 1980 中的溶于反应介质中的均相氢化催化剂, 或另外描述于 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. IV/1c, pp 16 至 26 中的异相氢化催化剂。优选的均相催化剂尤其为铑、钌和钴与膦或亚磷酸盐配位体的配合物, 其制

备方法公开于(例如) CA-A 7,276 41, H. Brunner in Hartley : *The chemistry of the metal-carbon bond* ; Vol 5 , pp 110 至 124 , John Wiley & Sons , New York 1989 及 Toth 等人 , *Inorg. Chim. Acta* 42 , 153 (1980)和其中引用的文献中。

然而, 本发明方法优选使用异相氢化催化剂(即基本上不溶于反应介质中的那些氢化催化剂)进行。在这些氢化催化剂中, 那些含有元素周期表 Ib、 VIIb 和 VIIIb 族中的一种或多种元素、特别是铜、铼或钌或这些元素的混合物的催化剂是优选的。

其它优选的催化剂是那些含有元素周期表 Ib、 VIIb 或 VIIIb 族中至少一种元素和 Ib、 Vb、 VIb、 VIIb、 VIIIb、 IIIa 或 IVa 族中至少一种元素(它与 Ib、 VIIb 或 VIIIb 族中的一种元素或多种元素形成混合物或合金)的催化剂。除了所述元素铜、铼和钌外, 其它元素(仅以例子方式给出)是铬、钼、钨、钴、铈、依、镍、钨、铁和/或铂。

在本发明方法中, 可以使用由具有大表面积的细分度形式的活化金属如阮内铜或铼海绵体组成的异相氢化催化剂。

在本发明方法中还可以使用(例如)所谓沉淀催化剂。这些催化剂可通过如下方法制备: 从其盐溶液, 特别是其硝酸盐和/或醋酸盐中经加入碱金属和/或碱土金属氢氧化物和/或碳酸盐溶液沉淀出催化活性组分(所述沉淀物是(例如)难溶氢氧化物、氧化物水合物、碱式盐或碳酸盐), 接着干燥制得的沉淀物, 然后通常在温度 300 至 700 °C, 特别是 400 至 600 °C 下煅烧将其转化为相应的氧化物、混合氧化物和/或混合价态氧化物, 将这些氧化物用氢气或含有氢气的混合物通常在温度 100 至 700 °C, 特别是 150 至 400 °C 下进行还原处理转化为相应的金属和/或较低氧化态氧化物并转化为所需的催化活性形式。还原通常连续进行直至无更多水形成为止。当制备含有载体物质的沉淀催化剂时, 沉淀催化活性组分可在相应载体物质存在下进行。此外, 催化活性组分有利地可与载体物质同时从相应盐溶液中沉淀出来。

用含有淀积于载体物质上的能够催化氢化的金属或金属化合物的氢化催化剂实施本发明方法是优选的。除了上述除含催化活性组分外还含有载体物质的沉淀催化剂外, 那些已(例如)通过浸渍将具有催化氢化作用的

组分涂于载体物质上的载体化催化剂通常也合适于本发明方法。

用于将催化活性金属涂于载体上的方法通常不是至关重要的并可按多种方法进行。例如可通过用相应元素的盐或氧化物的溶液或悬浮液浸渍，接着干燥并借助还原剂，优选借助氢气或复合氢化物将金属氧化物还原为相应的金属或较低氧化态化合物，使催化活性金属涂于这些载体物质上。另一种将催化活性金属涂于这些载体上的可能步骤包括用催化活性金属的容易热分解的盐的溶液，例如硝酸盐或容易热分解的配合物，如羧基或氢化物配合物溶液浸渍载体，加热制得的浸渍载体到温度 300 至 600 °C 使吸收的金属化合物进行热分解。该热分解优选在保护气体覆盖下进行。合适的保护气体是（例如）氮气、二氧化碳、氢气或惰性气体。此外，催化活性金属也可通过蒸汽淀积或火焰喷涂淀积于催化剂载体上。

本发明的这些载体化催化剂中的催化活性金属的含量理论上对于本发明的成功并不至关重要。这些载体化催化剂中的催化活性金属的较高含量与低含量相比导致较高的时空收率对本领域熟练技术人员是显而易见的。然而，通常使用其中催化活性金属含量为 0.1 至 80 wt %，优选 0.5 至 30 wt %（按总催化剂计）的载体化催化剂。由于这些含量数据涉及包括载体的总催化剂，又由于不同的载体物质具有不同的比重和比表面积，因此实际值会高于或低于所述值，但这并不损害通过本发明方法得到的结果。当然，若需要，可将多种催化活性金属涂于相应的载体物质上。同时，可通过（例如）描述于 *DE-A 2,519,817*，*EP-A 1,477,219* 和 *EP-A 285,420* 中的方法将催化活性金属涂于载体上。在上述参考文献中描述的催化剂中，催化活性金属以合金形式存在，所述合金通过在将所述盐或配合物（例如）经浸渍淀积于载体上后对上述金属的盐或配合物进行热处理和/或还原制备。

沉淀催化剂和载体化催化剂的活化（若需要）可在反应混合物中通过存在于其中的氢气现场进行。然而，这些催化剂优选在使用前单独活化。

所用的载体物质通常为铝和钛的氧化物、二氧化锆、二氧化硅、硅藻土、硅胶、泥质土如蒙脱石、硅酸盐如镁或铝硅酸盐，沸石如 ZSM-5 或 ZSM-10 沸石和活性炭。优选的载体是氧化铝、二氧化钛、二氧化锆和活性炭。当然若需要，各种载体的混合物也可用作可在本发明中使用的催化剂的载体。

可提及下列催化剂作为可用于本发明方法中的异相催化剂的例子：

活性炭上的锰、活性炭上的铼、二氧化硅上的铼、活性炭上的铼/锡、活性炭上的铼/钨、活性炭上的铼/铜、活性炭上的铼/镍、活性炭上的铜、二氧化硅上的铜、氧化铝上的铜、铜铬铁矿和钨铜铬铁矿。

可将 Lewis 和/或 Broensted 酸组分如沸石、铝或硅氧化物、磷酸或硫酸加入催化剂中。所述酸组分的加入量按所用的催化剂重量计通常可为 0.01 至 5 wt %，优选 0.05 至 0.5 wt %，特别优选 0.1 至 0.4 wt %。

用含有 Broensted 和/或 Lewis 酸中心的氢化催化剂实施本发明方法是特别优选的。当使用这种催化剂时，通常不必再向反应混合物中加入 Broensted 或 Lewis 酸。

含有 Broensted 酸中心的适用均相催化剂的例子是 VIIIb 族金属与带有官能 Broensted 酸基如羧基、磺酸基和/或磷酸基作为取代基的膦或亚磷酸根配位体的过渡金属配合物，特别是铑、钌和钴的配合物，例如所述过渡金属与三苯基膦-对磺酸配位体的配合物。这些配位体可通过（例如）描述于 *Angew. Chem.* 105, 1097(1993)中的方法制备。

在本发明方法中，特别有利的结果可通过使用含有 Broensted 或 Lewis 酸中心的异相催化剂获得。例如，若催化活性金属在用氢气或含有氢气的气体活化催化剂过程中不被完全还原为相应的金属，则它们本身可起到 Broensted 或 Lewis 酸中心的作用。这适用于（例如）含铼和铬铁矿的催化剂，例如铼黑和铜铬铁矿。在铼黑中，铼以铼金属与较高氧化态的铼化合物的混合物形式存在，在这种情况下，后者可起到类似 Lewis 或 Broensted 酸的作用。同时，这种 Lewis 或 Broensted 酸中心可通过所用的载体物质加入催化剂中，作为含有 Lewis 或 Broensted 酸中心的合适载体物质的例子，可以提及氧化铝、二氧化钛、二氧化锆、二氧化硅、硅酸盐、泥质土、沸石和活性炭。

因此，用含有至少一种元素周期表 Ib、VIIb 或 VIIIb 的元素，特别是铜、铼和/或钌，或至少一种元素周期表 Ib、VIIb 或 VIIIb 的元素和另外至少一种元素周期表 Ib、Vb、VIb、VIIb、VIIIb、IIIa 或 IVa 的元素的（该元素与所述 Ib、VIIb 或 VIIIb 的元素形成混合物或合金）、且淀积于用作为 Broensted 或 Lewis 酸的载体物质上的载体化催化剂作为

氢化催化剂实施本发明方法是特别优选的。特别有利的催化剂是（例如）活性炭上的铈、二氧化锆上的铈、二氧化钛上的铈、二氧化硅上的铈、活性炭上的铜、二氧化硅上的铜和活性炭上的钨。

本发明方法可按连续和间歇方式进行。为进行连续操作，可有利地使用管式反应器，例如其中催化剂有利地以固定床形式排列，将反应混合物以向上流动方式或向下流动方式通过所述固定床。当方法按间歇方式进行时，可使用简单的搅拌反应器或有利地使用循环反应器。当使用循环反应器时，催化剂有利地为固定床形式。当起始物质未完全转化时，可有利地或在经蒸馏分离出所需产品后或作为包括其它反应产物的流体循环入反应中。当此方法连续进行时，这是特别有利的。当连续进行反应生产 1,4-丁二醇时可获得比用相同催化剂进行间歇反应时高的收率。

本发明方法可有利地在反应条件下呈惰性的溶剂如水溶性醚（例如四氢呋喃、二恶烷或二甲氧基甲烷）存在下进行。此外，可有利地使用醇类，特别是最终产物 1,4-丁二醇作为溶剂。

获得的流出物通常为主要包括过量水和 1,4-丁二醇的混合物。存在于流出物中的很少量的副产物是（例如） γ -丁内酯、四氢呋喃和正丁醇。流出物可通过常规方法（例如蒸馏）精制以分离出 1,4-丁二醇和存在于流出物中的各种副产物 γ -丁内酯、四氢呋喃和正丁醇。本方法中，使用的任何未转化的 2,3-二氢呋喃和溶剂可被回收和循环入反应中。对于未完全转化的 2,3-二氢呋喃，可将流出物在精制前在后续反应器中进行后处理以达到完全转化。

可通过使呋喃部分氢化，例如用描述于 US-A 3,828,077 中的方法制得所需的作为起始物质的 2,3-二氢呋喃。

1,4-丁二醇在全世界大量生产，并特别用作生产聚酯、聚氨酯和环氧树脂的二醇原料。

实施例

下列实施例中给出的收率按摩尔百分数计并通过气相色谱测定。

实施例 1

在装有搅拌器的 50 ml 容积的金属高压釜中，放入 2g 已在 300 °C 下在

氢气流中活化的在活性炭上的铼催化剂（铼的含量 6 wt %，按 Re 并基于催化剂重量计），5 g 2,3-二氢呋喃和 15 g 水。然后强制加入氢气使压力达到 50 巴并将高压釜加热至 170 °C。经过 1 小时后，将高压釜冷却并卸压。流出物具有下列组成：77 mol % 1,4-丁二醇、20 mol % γ -丁内酯、1.3 mol % 四氢呋喃、1.3 mol % 正丁醇和 0.3 mol % 正丙醇。

实施例 2

按与实施例 1 类似的方式，将 1.5 g 2,3-二氢呋喃和 5 g 水在 2 g 活性炭上的铜催化剂（铜含量 10 wt %，按 Cu 并基于催化剂总重量计；通过用合适量的铜氨溶液浸渍活性炭，接着在 120 °C 下干燥并在 300 °C 下在氢气流中活化 2 小时制备）上反应 2 小时。流出物具有如下组成：95 mol % 1,4-丁二醇、4 mol % γ -丁内酯和 0.8 mol % 四氢呋喃。残余物主要由 2-羟基四氢呋喃与 1,4-丁二醇的缩醛组成。

实施例 3

将 25 ml 实施例 1 所述的催化剂放入容积为 25 ml 的管式反应器中。然后经两个单独的进料管线将 10 g/小时的 2,3-二氢呋喃和 5 g/小时的水通入反应器顶部。反应器中的氢气压力为 120 巴，温度为 166 °C。尾气流速为 50 l/小时。在转化率为 97 % 的流出物中，具有 80 mol % 1,4-丁二醇、1.6 mol % 四氢呋喃、8.3 mol % γ -丁内酯和 1.3 mol % 正丁醇。残余物主要由 2-羟基四氢呋喃与 1,4-丁二醇的缩醛组成。

在完成试验操作后，将 8 小时内收集的流出物在相同的反应条件下再次通入相同的催化剂上（进料速度 20 g/小时）。在 2,3-二氢呋喃完全转化下，得到如下收率：92 mol % 1,4-丁二醇、1.9 mol % 四氢呋喃、4.1 mol % γ -丁内酯和 2 mol % 正丁醇。