

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96197792.2

[45]授权公告日 2002 年 4 月 10 日

[11]授权公告号 CN 1082390C

[22]申请日 1996.10.17 [24]颁证日 2002.4.10

[21]申请号 96197792.2

[30]优先权

[32]1995.10.23 [33]DE [31]19539331.7

[86]国际申请 PCT/EP96/04504 1996.10.17

[87]国际公布 WO97/15392 德 1997.5.1

[85]进入国家阶段日期 1998.4.23

[73]专利权人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 M·菲舍

[56]参考文献

CN1085542 1994.4.20 C07C211/63

US1085542 1992.1.21 C07D307/28

US5034545 1991.1.23 C07C307/28

审查员 沙开清

[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 吴亦华

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 从异构化催化剂中分离低聚副产物的方法

[57]摘要

一种从含乙烯基环氧乙烷的低聚物的混合物中分离催化剂的方法,其中该混合物是在异构化以形成 2,5-二氢呋喃期间形成的,并且实际上通过蒸馏已经从该混合物中除去了所有的低沸点物,在该方法中,低聚物与基本上由 a)一种碘化鎘,b)一种选自钴、铋、锡或锌的氯化物、溴化物或碘化物的路易斯酸和任选的 c)一种供电子配位体组成的催化剂的混合物(1)与一种含 5~14 个碳原子的烃或卤代烃充分混合,(2)从所得到的二相中分离出含催化剂相和(3)通过蒸馏出溶剂从而分离催化剂。

权 利 要 求 书

1、一种从含乙烯基环氧乙烷的低聚物的混合物中分离催化剂的方法，其中该混合物是在异构化以形成 2,5-二氢呋喃期间形成的，并且实际上通过蒸馏已经从该混合物中除去了所有的低沸点物，在该方法中，低聚物与基本上由

a) 一种碘化镱，

b) 一种选自钴、铋、锡或锌的氯化物、溴化物或碘化物的路易斯酸和任选的

c) 一种供电子配位体

组成的催化剂的混合物

(1) 与一种含 5 ~ 14 个碳原子的烃或卤代烃充分混合，

(2) 从所得到的二相中分离出含催化剂相和

(3) 通过蒸馏出溶剂从而分离催化剂。

2、根据权利要求 1 的方法，其特征在于使用具有 5 ~ 14 个碳原子的烷烃萃取欲分离的混合物。

3、根据权利要求 1 的方法，其特征在于萃取含这样一种催化剂的混合物，该催化剂基本上由一种碘化镱、碘化铋和一种直链或环状 N-取代的酰胺或一种三烷基磷氧化物组成。

4、根据权利要求 1 的方法，其特征在于使用具有 8 ~ 12 个碳原子的烃进行萃取。

说明书

从异构化催化剂中分离低聚副产物的方法

本发明涉及一种从异构化催化剂中分离乙烯基环氧乙烷低聚物以回收用于将乙烯基环氧乙烷异构化为 2,5-二氢呋喃的催化剂的方法,该催化剂基本上由碘化镱、铟、锡、钴或铋的卤化物和任选的供电子配位体组成,在该方法中,将被低聚物污染的催化剂与一种非极性烃萃取剂或卤代烃萃取剂混合,分离所产生的相,并通过蒸馏从含催化剂的相中除去萃取剂。然后该催化剂可以重新返回异构化反应中。

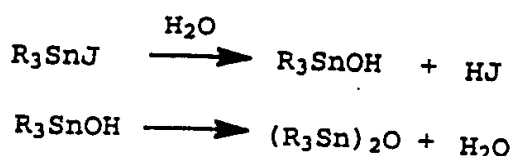
乙烯基环氧乙烷异构为 2,5-二氢呋喃的反应描述在许多专利文献中,例如 US 5,082,956、EP 0,412,366、WO 93/10111 和 DE-A 44 24 219 (O. Z. 05023)。

在异构化反应期间,当连续分离出产物二氢呋喃时,产生的低聚副产物富集在反应混合物中。因此,为了不超过所规定的反应混合物中低聚物的最大浓度,需要除去部分催化剂/低聚物混合物。因为,出于经济上的理由,不能废弃所排出的催化剂,所以必须以这样的方式从该排出的混合物中回收催化剂,即通过该方式允许催化剂再返回异构化反应相中而无活性损失。

为此,US 5,238,889 描述了一种在使用碘化四烷基镱和碘化三苯基锡或碘化三-正-辛基锡作为催化剂进行乙烯基环氧乙烷异构化为 2,5-二氢呋喃的反应期间分离所产生的低聚副产物的方法,其中加入一种非极性溶剂,分离在该溶剂中不溶解的低聚副产物部分作为第二相,并通过蒸馏除去溶剂。

在工业生产规模上,这种如 US 5,238,889 中所描述的异构化反应与副产物分离相结合的方法的缺陷在于,使用所述昂贵的、不能大量得到的有机锡碘化物作为催化剂组分。

此外,其困难还在于该有机锡卤化物易于被水或其它极性反应组分分解。因此,这里存在这样的危险,即在用于进行异构化反应的乙烯基环氧乙烷中存在的痕量水由于下列反应



将导致催化剂失活。这里一当量水将二当量有机锡碘化物转化成非催化活性的有机锡氧化物。

在用于异构化反应的乙烯基环氧乙烷中存在 0.1 % 的水就会导致在经济上不能接受的有机锡化合物损失的危险。

其它适用于乙烯基环氧乙烷异构化为 2, 5-二氢呋喃反应的路易斯酸是可以以低成本大量得到的卤化锌 (EP 412, 366 和 WO 93/10111)。当采用 US 5, 238, 889 中描述的方法沉积低聚副产物时, 即在由碘化镱和锌的氯化物、溴化物或碘化物组成的催化剂混合物中加入非极性溶剂时, 将预料到, 由于其盐的性能, 特别是考虑到卤化锌在烃中不溶解的事实, 卤化锌将富集在极性低聚物相中。令人惊奇地, 情况完全相反:

锌盐与碘化镱一起富集在非极性相中, 这样可以贫化低聚物, 而催化剂不会有可观的损失。

相应地, 本发明涉及一种从含乙烯基环氧乙烷的低聚物的混合物中分离催化剂的方法, 其中该混合物是在异构化以形成 2, 5-二氢呋喃期间形成的, 并且实际上通过蒸馏已经从该混合物中除去所有的低沸点物, 在该方法中,

低聚物与基本上由

- a) 一种碘化镱,
- b) 一种选自钴、铋、锡或锌的氯化物、溴化物或碘化物的路易斯酸和任选的

- c) 一种供电子配位体 (Donorligand)

组成的催化剂的混合物

- (1) 与一种含 5 ~ 14 个碳原子的烃或卤代烃充分混合,
- (2) 从所得到的二相中分离出含催化剂相和
- (3) 通过蒸馏出溶剂而得到催化剂。

该分离方法可以连续地或间歇地进行并且可以和异构化反应相结合。

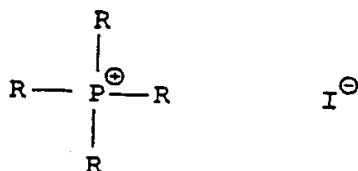
乙烯基环氧乙烷的异构化反应的进行与 US 5,238,889 中描述的一样。该专利在此引入以供参考，同样有关卤化磷的描述应该被认为是构成本说明书的一部分，而所使用的其它种类的路易斯酸 (b) 除外。

相应地，含 5 ~ 14 个、优选 8 ~ 12 个碳原子的烃萃取剂或卤代烃萃取剂包括直链或支链的、无环或环状化合物。无环萃取剂的具体例子是戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、混合癸烷、混合庚烷、混合辛烷或异辛烷。

环状烃萃取剂的例子主要是含 6 ~ 12 个碳原子的环烷烃。具体例子是：环己烷、环辛烷和环十二烷和萘烷。

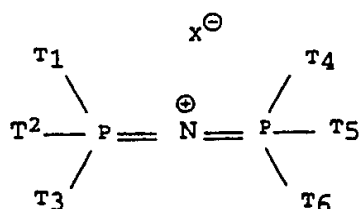
优选的卤代烃的例子是具有 8 ~ 12 个碳原子的一卤代化合物。

合适的磷化合物 (a) 是在 US 5,238,889 中定义的所有化合物，但是特别是结构式为



的那些化合物，其中 R 表示具有 4 ~ 8 个碳原子的烃基。

作为催化剂组分 (a) 的例子，除 US 5,238,889 中描述的选自具有 16 ~ 72 个碳原子的碘化四烷基和/或四芳基铵和碘化四烷基和/或四芳基磷和在其中引用的单个化合物的磷化合物外，还考虑具有 60 ~ 144 个碳原子的 Phosphazanium-或 Phosphazanium 碘化物，只要它在本发明中欲使用的萃取剂中，必要时在升温下，至少 10 % 是可溶解的。碘化 Phosphazanium 是特别适合的。这些碘化 Phosphazanium 选自 DE-A 4,424,219 中定义的结构式为



的化合物，其中在该结构式中 $\text{T}^1 \sim \text{T}^6$ 的含义与 DE-A 4,424,219 (O. Z. /45023) 中定义的相同和 $\text{X}^{\ominus}$ 表示抗衡阴离子。

其中 $\text{T}^1 \sim \text{T}^6$ 表示被总计 6 ~ 18 个低级烷基取代的苯基的这些化合物是特别优选的。

在本发明中使用的路易斯酸 (b) 是钴、锡、铋或锌的氯化物、溴化

物或碘化物或这些化合物的混合物。其中，碘化锌是优选的。

为了在乙烯基环氧乙烷异构化为 2,5-二氢呋喃的反应中得到好的选择性，通过弱碱性供电子配位体 c) 降低例如卤化锌的路易斯活性。合适的化合物是在 DE-A 4,424,219 中描述的化合物。特别值得一提的例子是叔酰胺例如 N,N-二甲基辛烷羧酰胺、N,N-二甲基丁酰胺，内酰胺例如 N-环己基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮、N-辛基己内酰胺，或脲例如四丁基脲、四辛基脲、N,N-二辛基亚乙基脲或 N,N-二辛基亚丙基脲，这里酰胺、内酰胺或脲应该具有 16 ~ 54 个碳原子。

其它特别合适的供电子配位体是三烷基磷氧化物 (Trialkylphosphanoxide) 或三芳基磷氧化物例如三丁基磷氧化物、三辛基磷氧化物或三苯基磷氧化物和磷酸三胺例如六丁基或六辛基磷酸三胺。

以欲被异构化的乙烯基环氧乙烷计，通常催化剂组分 a) 的使用量是 0.01 ~ 5 重量% 和优选 0.5 ~ 1 重量% 和催化剂组分 b) 的使用量是 0.0001 ~ 0.5 重量%，优选是 0.001 ~ 0.2 重量%，在混合物中组分 a) 和组分 b) 的比例是 1:0.001 ~ 1:0.1，优选 1:0.01 ~ 1:0.1。在催化剂混合物中供电子配位体 (c) 的含量通常是 0.01 ~ 30 重量%，优选是 0.1 ~ 10 重量%。

在欲通过本发明的方法（也就是说在除去几乎所有的低沸点物例如二氢呋喃、乙烯基环氧乙烷和巴豆醛之后）分离的含低聚物的混合物中整个催化剂混合物的含量取决于在异构化反应中使用的催化剂混合物的量和除去低聚物的程度。通常以全部催化剂/低聚物混合物计是 20 ~ 90 重量%，优选是 50 ~ 80 重量%。

本发明的催化剂回收方法可以间歇地、半连续地或连续地进行。当该方法间歇地进行时，通过蒸馏除去异构化反应混合物中挥发性组分，然后在残留物中加入萃取剂，并将这些组分完全混合，在相分离之后，通过蒸馏出萃取剂以分离催化剂混合物。在这种情况下，应该从催化剂/低聚物混合物中除去所有的或几乎所有的挥发性组分，否则部分低聚物将被增溶在萃取剂中。催化剂体系中挥发性组分的含量通常是欲被萃取的催化剂/低聚物混合物的 5 ~ 30 重量%。如果需要，可以重复低聚物相的萃取，并且通过蒸发浓缩萃取物以进行再加工。得到作为熔融液体的催化剂体系，其可

以返回异构化过程中，而无需纯化。当在异构化反应中重新使用时，仍然保留在催化剂体系中的少量低聚物无任何干扰。

低聚物可以作为副产物被分离出或可以被废弃。同样，可以通过结晶从熔融催化剂混合物中分离催化剂组分，但是优选直接返回。

本发明的萃取方法通常在略升温下进行以确保催化剂在溶剂中很好地溶解并降低低聚物的粘度。然而，为了使在大气压下操作成为可能，有利地选择低于溶剂沸点的温度。这意味着萃取通常在 $40 \sim 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

然而，按照现有技术的方法，萃取通常半连续或优选连续地进行，例如如在 T. C. Lo, M. H. I. Baird, C. Hanson, 《溶剂萃取手册》(Handbook of Solvent Extraction) , Reprint Edition, Krieger Publishing Company, Malabar, Fla. U. S. A. 1991 中说明的一样。例如一般的逆流萃取体系是混合器/澄清槽、筛板塔、搅拌塔例如库恩塔或转盘塔或带有机机械搅拌塔盘的塔。当连续地进行该方法时，从反应器中连续排出部分催化剂/低聚物混合物，并且连续地蒸馏出挥发性组分。然后将该浓缩混合物连续地、与萃取剂逆流地加入多步萃取装置中。然后通过蒸馏从萃取液中得到催化剂混合物。

用于萃取的溶剂量取决于所使用的催化剂体系的种类、其在低聚物混合物中的含量和所使用的溶剂种类以及进行萃取的方式方法。然而，溶剂与催化剂/低聚物混合物的比例通常是 $10:1 \sim 0.1:1$ 。

实施例 1 (催化剂的分离)

在氮气氛下，在一种油加热的搅拌瓶中，在搅拌下，将 85.6 克碘化三正辛基 (正十八烷基) 镆、3.8 克碘化锌和 11.5 克 N-环己基吡咯烷酮的混合物加热至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。借助于流量控制泵以 40 克/小时的稳定速率泵送 1840 克乙烯基环氧乙烷。通过蒸馏连续地除去所产生的 2,5-二氢呋喃和未转化的乙烯基环氧乙烷残留物和微量巴豆醛。当喂料结束后，将压力逐渐地降低至 10 毫巴以便尽可能地通过蒸馏除去低沸点物。

首先，分离出 1766 克馏出液，其由 83.5 % 2,5-二氢呋喃、15 % 乙烯基环氧乙烷和 1.52 % 巴豆醛组成。在 85.6 % 的转化率下对 2,5-二氢呋喃的选择性是 93.6 %。

将室温下呈粘性的蒸馏残余物与 350 毫升的正辛烷混合并在搅拌下加热至 80 °C。在停止搅拌时，分离底相并与另外的 250 毫升正辛烷在 80 °C 下完全混合，接着再分离底相。

在 80 °C/14 毫巴下，在旋转式蒸发仪中蒸发底相之后，剩余 40 克蒸馏残余物。该残余物包含 1.3 % 的碘和 0.03 % 的锌。从这些分析数据可以判断在二种辛烷相中保留了 97 % 的碘和 98.5 % 的锌。

在二种辛烷相合并之后，在 80 °C 的浴温度和 14 毫巴压力下在旋转式蒸发仪中蒸馏它们，剩余 135 克残余物，其在室温下固化。

实施例 1a (催化剂返回)

将从实施例 1 中的辛烷相得到的蒸发残余物加热至 125 °C。在搅拌下，以 35 克/小时的速率连续地泵送 800 克乙烯基环氧乙烷，接着蒸馏 2,5-二氢呋喃和未转化的乙烯基环氧乙烷。当喂料完成之后，通过减压至 10 毫巴基本上馏去了低沸点物。得到 747.2 克馏出液，其组成如下：82 % 2,5-二氢呋喃、16.5 % 的乙烯基环氧乙烷和 1.5 % 巴豆醛。

实施例 2

在搅拌下，将 42.8 克碘化三正辛基（正十八烷基）镆、1.92 克碘化锌和 33 克三正辛基磷氧化物的混合物加热至 125 °C。以 20 克/小时的速率泵送 1442 克乙烯基环氧乙烷。通过蒸馏连续地除去由异构化反应产生的 2,5-二氢呋喃和未转化的乙烯基环氧乙烷残留物和微量巴豆醛。当喂料完成时，将压力逐渐地降低至 10 毫巴以便尽可能彻底地通过蒸馏除去低沸点物。

蒸馏出 1370 克馏出液，其组成如下：85 % 2,5-二氢呋喃、1.1 % 巴豆醛和 13.9 % 乙烯基环氧乙烷。通过计算，选择性是 93 % 和转化率是 86.8 %。

正如在实施例 1 中描述的一样，在 80 °C 下先后使用 250 毫升和 172 毫升的正辛烷萃取蒸馏残余物。在 80 °C/16 毫巴下蒸馏辛烷残余物之后，剩余 22 克包括低聚乙烯基环氧乙烷的残余物，该残余物包含 0.70 % 的碘和 0.015 % 的锌。从这些分析数据可以判断在二种辛烷相中保留了 98 % 的碘和 99.2% 的锌。

蒸馏的辛烷相产生异构化反应催化剂，在上述条件下其活性和选择性

未发生变化，在进一步纯化之后可以返回异构化反应中。