

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 29/80

C07C 29/88



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99809801.9

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1190399C

[22] 申请日 1999. 8. 18 [21] 申请号 99809801.9

[30] 优先权

[32] 1998. 8. 18 [33] US [31] 60/096939

[86] 国际申请 PCT/US1999/018709 1999. 8. 18

[87] 国际公布 WO2000/010953 英 2000. 3. 2

[85] 进入国家阶段日期 2001. 2. 19

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 H·B·森卡拉

R·J·于米勒二世

审查员 韩 平

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 1,3-丙二醇的提纯方法

[57] 摘要

本发明公开了一种从 1, 3-丙二醇中除去杂质, 尤其是除去成色杂质的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种提纯 1,3-丙二醇的方法,包括下述步骤:
 - a) 将 1,3-丙二醇与酸催化剂接触,接触温度处于杂质发生反应所需温度之上和生成大量醚所需温度之下,所述温度在 130-160℃;和
 - 5 b) 从杂质、起反应的杂质和酸催化剂中分离出纯化的 1,3-丙二醇,其中,通过 1) 分离酸催化剂和 2) 蒸馏 1,3-丙二醇,从杂质和起反应的杂质中分离出纯化的 1,3-丙二醇。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中,步骤 a) 的温度为 130-150℃。
3. 根据权利要求 1 的方法,其中,酸催化剂不溶于 1,3-丙二醇。
- 10 4. 根据权利要求 3 的方法,其中,酸催化剂是固体。
5. 根据权利要求 4 的方法,其中,固体酸催化剂选自含有磺酸侧基或羧酸侧基的全氟代离子交换聚合物、酸性沸石和酸性粘土。
6. 根据权利要求 5 的方法,其中,固体酸催化剂选自含有磺酸侧基的全氟代离子交换聚合物、二氧化硅或氧化铝负载的含有磺酸侧基的全氟代离子交换聚合物以及含有磺酸侧基的全氟代离子交换聚合物和二氧化硅的多孔毫微复合材料。
- 15 7. 1,3-丙二醇的纯化方法,基本由以下步骤组成:
 - a) 在 130 至 160℃ 的温度下以固体酸催化剂处理 1,3-丙二醇;
 - b) 通过过滤或倾析除去固体酸催化剂;并且
 - 20 c) 由蒸馏从杂质中分离出纯化的 1,3-丙二醇。
8. 根据权利要求 7 的方法,其中步骤 a) 在 130-150℃ 进行。
9. 根据权利要求 7 的方法,其中在步骤 b) 之前将 1,3-丙二醇冷却至室温。
10. 根据权利要求 7 的方法,其中蒸馏在减压下进行。
- 25 11. 根据权利要求 7 的方法,其中 1,3-丙二醇含有有色前体作为杂质并且有色前体转化成可分离的化合物。
12. 权利要求 7 的方法,其是以连续方法进行。
13. 权利要求 7 的方法,其是以分批方法进行。
14. 1,3-丙二醇的纯化方法,包括:
 - 30 a) 在 130-160℃ 下处理基本由 1,3-丙二醇和酸催化剂组成的混合物;并且

- b) 通过蒸馏分离纯化的 1,3-丙二醇, 其中, 通过 1) 分离酸催化剂和 2) 蒸馏 1,3-丙二醇, 从杂质和起反应的杂质中分离出纯化的 1,3-丙二醇。
15. 根据根据权利要求 14 的方法, 其中步骤 a) 在 130-150℃ 进行。
- 5 16. 根据权利要求 14 的方法, 其中酸催化剂是固体酸催化剂。
17. 根据权利要求 15 的方法, 其中酸催化剂是固体酸催化剂。
18. 根据权利要求 14 的方法, 其中处理进行 0.1-3 小时。
19. 根据权利要求 1 的方法, 还包括在酸催化剂下聚合纯化的 1,3-丙二醇得聚醚多元醇。
- 10 20. 根据权利要求 1 的方法, 还包括从纯化的 1,3-丙二醇制备聚酯。
21. 根据权利要求 1 的方法, 包括首先制备 1,3-丙二醇, 然后进行步骤 a) 和 b)。

1,3-丙二醇的提纯方法

发明领域

- 5 本发明涉及一种从1,3-丙二醇中除去杂质,尤其是除去成色杂质的方法。

发明技术背景

1,3-丙二醇是制备聚醚二醇、聚酯均聚物和共聚物以及热塑弹性体的前体。这些产物的质量通常取决于所用原料的质量。对于诸如纤维的某些应用领域,产品的色质是人们关注的一个主要品质。已知,由1,3-丙二醇制得的产品需进行脱色处理。使用市售的1,3-丙二醇原料制备得到的是棕色聚醚二醇。将由市售的1,3-丙二醇制得的产物进行脱色的已知方法不仅繁复而且费用昂贵。即使是进行了彻底的提纯处理,许多产物仍然留有黄色。

15 美国专利 US 2520733 公开了一种提纯多元醇的方法,所述多元醇是在酸催化剂(2.5-6重量%)存在下,在大约175-200℃温度下由1,3-丙二醇制得。该提纯方法涉及使聚合物经漂白土渗滤,然后进行加氢。即使是进行了该彻底的提纯处理后,最终产物仍带有轻微

20 美国专利 US 3326985 公开了一种制备具有改进的色质且分子量为1200-1400的聚(1,3-丙二醇)的方法,该方法是在氮气条件下,将低分子量的聚(1,3-丙二醇)进行真空脱色处理。

美国专利 US 5659089 公开了一种通过2-甲基-1,3-丙二醇的醚化作用制备聚(2-甲基-1,3-丙二醇)的方法。其中未提及二元醇的提纯步骤。任何市售级的二元醇均可用于该醚化方法中。

25 美国专利 US 5527973 公开了一种提供纯化的可用作低色度聚酯原料的1,3-丙二醇的方法。该方法具有一些缺点,包括需使用大规模的设备并且需要用大量的水进行稀释,而这些水难以从产物中去除。

30 本发明用比较简单而经济的方法解决了脱色聚合物生产的问题。本发明方法涉及提纯起始反应物1,3-丙二醇和从起始反应物1,3-丙二醇中去除有色前体,而不是处理得到的产物。由本发明方法得到

的纯化的二元醇可用于制备许多聚合物，包括具有优良色质的聚醚二醇、聚酯和热塑弹性体。

发明综述

5 本发明公开了一种提纯 1,3-丙二醇的方法，该方法包括下述步骤：

a) 将 1,3-丙二醇与酸催化剂接触，接触温度处于杂质发生反应所需温度之上和生成大量醚所需温度之下；和

b) 从杂质、起反应的杂质和酸催化剂中分离出纯化的 1,3-丙二醇。

10 发明详述

在通过 1,3-丙二醇的脱水制备低分子量聚醚二醇的方法中，多元醇的品质是极其重要的。对于诸如制备纤维的某些应用领域，产品色质是人们关注的一个主要品质。过去，试图制得具有优良色质的聚(1,3-丙二醇)的努力均告失败。本发明公开了一种制备纯化的 1,3-丙二醇的方法，由该纯化的 1,3-丙二醇制得的产物，如多元醇、聚酯均聚物和共聚物以及热塑弹性体具有优良的色质。

由 1,3-丙二醇（已采用两步法提纯 1,3-丙二醇的发色前体）已制得了无色（即，无生色团）聚醚二醇。处理二元醇以使其不含有发色剂（下文称为“发色前体”）的第一步涉及在升高的温度下使 1,3-丙二醇与酸催化剂接触。尽管不期望受到任何机理的约束，但是申请人相信，该步骤将发色前体和其它杂质转化为由于化学性质改变而易于与 1,3-丙二醇分离的有色和无色衍生物。上述提纯方法的第二步涉及从生成的有色和无色衍生物、进行转化反应所采用的酸催化剂和可能存在的残余杂质中分离出所需的提纯的 1,3-丙二醇。

25 在上述处理方法中使用酸催化剂。该酸催化剂促进发色前体向发色体的转化。酸的类型（均相或多相）、酸的性质（强或弱）以及酸催化剂的用量的变化很大。尽管可以使用可溶性酸催化剂，包括无机酸和有机磺酸，但是，一般优选使用多相酸催化剂，因为，多相酸催化剂更易于去除并易于回收循环。通过萃取或中和能除去可溶性催化剂（如果使用的話）。通过过滤能去除固体多相酸催化剂。只要接触时间足够，也可使用固定多相催化剂，即，采用连续法。合适的多相

5 催化剂是含有磺酸侧基或羧酸侧基的全氟代离子交换聚合物 (PFIEP), 包括从杜邦公司购得的 Nafion[®] 催化剂 (Nafion[®] 催化剂是含有磺酸侧基的全氟代离子交换聚合物实例)、二氧化硅或氧化铝负载的 Nafion[®] 催化剂、Nafion[®] 超强酸催化剂、Nafion[®] 树脂和二氧化硅的多孔毫微复合材料, 酸性沸石或酸性粘土。

本发明酸催化剂的用量并不重要, 只要存在足够的催化剂即可。少量催化剂可迫使处理时间延长。如果使用市售 Nafion[®]NR50 催化剂, 则在间歇处理法中, 相对于 1,3-丙二醇的重量, 适宜使用 1 重量 % 催化剂。在间歇处理法中, 基于 1,3-丙二醇的用量, 催化剂的用量
10 一般为约 0.1-5 重量 %。

在酸处理步骤所采用的温度下, 发色前体的转化反应易于发生, 同时基本上避免了 1,3-丙二醇发生脱水反应。通过在氮气气氛下, 将 1,3-丙二醇和酸催化剂在 100-160℃ 加热 0.1-3 小时进行本发明方法。在高于 170℃ 的温度下, 酸起到脱水催化剂的作用, 从而导致 1,3-
15 丙二醇形成聚醚二醇。反应温度优选维持在 130-150℃, 在该温度下, 发色前体发生反应, 同时又基本上不会产生 1,3-丙二醇的二聚物或三聚物。

在大气压或大气压以上的压力下进行酸处理是极为便利的。

在一个优选的操作方式中, 在发色前体转化之后, 将混合物冷却
20 至室温, 通过过滤或离心除去固体催化剂。然后, 将过滤后的混合物进行减压蒸馏, 收集 1,3-丙二醇。有色杂质和其它杂质留在蒸馏瓶中。在真空蒸馏过程中不存在酸催化剂, 这样可以限制 1,3-丙二醇发生脱水反应。

如上所述, 1,3-丙二醇的提纯可以间歇法或连续法进行。可以在
25 搅拌体系中进行处理, 或者, 如果酸催化剂是固体形态或粘附/固定在固体载体上, 则可以使二元醇越过或通过固体酸催化剂床进行提纯处理。

本发明方法可以作为一个独立的工艺过程, 使用市售的 1,3-丙二醇进行。或者, 本发明方法可以并入 1,3-丙二醇的制备工艺流程中,
30 作为 1,3-丙二醇制备工艺流程的一个步骤进行。1,3-丙二醇的制备方法很多, 包括使丙烯醛水合, 然后将得到的羟基丙醛加氢, 或者, 将

环氧乙烷加氢甲酰基化，然后，将得到的羟基丙醛还原。本发明提纯方法可以并入上述制备工艺流程或其它制备工艺流程中。

采用本领域已知方法分离出提纯的 1,3-丙二醇，最优选从转化的有色前体和有色和无色衍生物中真空蒸馏出二元醇。

- 5 在后续工艺中，可以在可溶性或不溶性酸催化剂存在下，将纯化后的二元醇聚合，得到无色低分子量聚醚多元醇。在另外的最终用途中，通过本领域的已知方法，可将纯化的二元醇用于制备聚酯，如聚(1,3-丙二醇对苯二酸酯)。

- 10 根据待测样品的颜色强度，使用两个不同的颜色标准级别。对于浅色产物，使用铂-钴 (APHA) 标准，对于深色产物，使用加德纳标准 (Gardner Standard)。

实施例

实施例 1

使用 Nafion[®] 酸催化剂提纯 1,3-丙二醇的方法

- 15 将 1,3-丙二醇 (3714.2g) (市售级, Degussa) 和 Nafion[®]NR50 催化剂 (37.147g) (杜邦) 加入到装备有蒸馏塔、机械搅拌器和氮气入口管的 5L 三颈烧瓶中。在氮气气氛下，将混合物机械搅拌并加热至 130℃。在该温度下，液体变为黄色。然后，当液体加热至 150℃，其呈现褐色。将温度恒定在 150℃ 大约 2 小时，然后冷却至室温。
- 20 在收集瓶中未收集到馏出液，这表明在上述条件下基本上没有脱水反应发生。萘析有色溶液除去固体酸催化剂。然后，通过在 100℃ 下进行减压蒸馏，从有色杂质中分离出二元醇。在 HunterLab ColorQuest (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA) 上测得纯化二元醇和未纯化二元醇的 APHA 色值分别为 3 和 7，表明纯化二元醇
- 25 颜色特征有改善。

- 在氮气气氛下，将上述纯化的 1,3-丙二醇加热回流 3 小时，使 APHA 色值从 3 增加至 20。将未经纯化的 1,3-丙二醇进行类似处理，得到 APHA 色值为 60 (即，APHA 色值从 7 变到 60) 的有色产物。下述实施例 2 和对比实施例 1，其中将两个纯化的 1,3-丙二醇样品转化
- 30 为聚(1,3-丙二醇)，进一步说明了本发明方法在去除成色杂质方面的效力。

实施例 2

由纯化的 1,3-丙二醇合成聚(1,3-丙二醇)

在室温下，将实施例 1 制得的 152.2g (2.0 摩尔) 纯化的 1,3-丙二醇和 1.903g (10 毫摩尔) 对甲苯磺酸 (Aldrich Chemical Co, Milwaukee, WI) 加入到 250 毫升三颈烧瓶中。在氮气气氛下搅拌混合物并加热至 180 - 200°C。收集脱水反应得到的 33.1 毫升馏出液(大部分是水)。5.5 小时后终止反应，将混合物冷却至室温。由此，得到无色的聚(1,3-丙二醇)。测得该多元醇的 APHA 色值为 48。

对比实施例 1

由未纯化的 1,3-丙二醇合成聚(1,3-丙二醇)

将 1.903g (10 毫摩尔) 对甲苯磺酸加入到 152.2g (2.0 摩尔) 1,3-丙二醇 (市售级, Degussa) 中。在氮气气氛下搅拌并加热混合物。随着反应混合物温度的上升，在 130°C 温度下可观测到颜色的形成，并且在 180 - 200°C 下发生脱水反应。在持续 5.5 小时的脱水反应过程中，收集到大约 32.5 毫升馏出液。测定多元醇的颜色性质，其 APHA 色值 > 300，即，超出了颜色标准级别。在加德纳设备中使用 Hellige Daylite Comparator Illuminator (Hellige, Inc., Garden City, NY) 测定颜色，得到的加德纳值为 4。

实施例 3

大规模的二元醇提纯

将实施例 1 描述的 1,3-丙二醇的提纯方法按比例放大。将聚合物级 1,3-丙二醇 (176 磅) 和 Nafion[®]NR50 催化剂 (1.76 磅) 加入到 30 加仑搪瓷釜中。在氮气气氛下，将混合物机械搅拌并加热至 150°C。将温度恒定在 150°C 大约 2 小时，然后冷却至室温。冷却后，通过一过滤器排放反应釜，回收固体酸催化剂。使用装备有蒸馏塔、机械搅拌器和氮气入口管的 22 升三颈烧瓶，在 120°C 下，将 APHA 色值大于 300 的脱色二元醇溶液分批进行减压蒸馏。蒸馏结束后，得到 APHA 色值为 3 的纯化二元醇 (144 磅)。在氮气气氛下，将该纯化的 1,3-丙二醇加热回流 3 小时，使 APHA 色值从 3 增加至 12。如实施例 2 所述，用纯化的二元醇制得聚(1,3-丙二醇)，该聚合物的色值为 30。