(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102066302 B
(45)授权公告日 2013.11.20

(21)申请号 200980122612.5
(22)申请日 2009.06.09
(30)优先权数据
61/073,885 2008.06.19 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.12.15
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2009/046730 2009.06.09
(87)PCT申请的公布数据
WO2009/155169 EN 2009.12.23
(73)专利权人 陶氏环球技术公司
地址 美国密歇根
(72)发明人 查理·D·格特纳 蒂莫西·D·里庚
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 陈平
(51)Int.Cl.
C07C 47/12(2006.01)
C07C 45/60(2006.01)
C07C 45/82(2006.01)
(56)对比文件
CN 1371348 A,2002.09.25, 说明书第1-7页.
审查员 范鑫鑫

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

戊二醛的制备

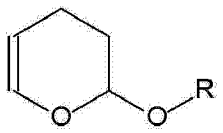
(57)摘要

本发明提供一种用于制备戊二醛的方法。所述方法包括使烷氧基二氢吡喃和水在酸性催化剂的存在下反应。从反应混合物中蒸馏出的醇副产物遭遇位于用于蒸馏所述醇的蒸馏塔外部的多相催化剂,由此提高戊二醛收率并且降低了在所述醇中烷氧基二氢吡喃污染的水平。

CN 102066302 B

1. 一种用于制备戊二醛的方法，所述方法包括：

(a) 在容器中，在80℃至120℃使包含式I的烷氧基二氢吡喃化合物、水和酸性催化剂的反应混合物反应，以形成戊二醛和醇，所述的醇对应于所述烷氧基二氢吡喃化合物的烷氧基，



I

在所述式I中，R是C_1-C_6烷基；

(b) 从所述反应混合物中移除含有所述醇和未反应的烷氧基二氢吡喃化合物的馏出物，其中所述移除使用蒸馏塔进行；

(c) 将所述馏出物与位于所述蒸馏塔外部的多相催化剂接触，使得所述烷氧基二氢吡喃化合物中的至少一部分在其中反应；以及

(d) 将步骤(c)的馏出物的至少一部分返回到所述蒸馏塔中。

2. 权利要求1所述的方法，其中所述蒸馏塔装备有顶部馏出物回流系统，所述顶部馏出物回流系统包括冷凝器、冷凝器接收器和冷凝物回流流管线，并且所述多相催化剂位于所述顶部馏出物回流系统中。

3. 根据权利要求2所述的方法，其中所述多相催化剂位于所述冷凝物回流流管线中。

4. 根据权利要求2所述的方法，其中所述多相催化剂位于所述冷凝器接收器中。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法，其中所述烷氧基二氢吡喃化合物是2-甲氧基-3,4-二氢-2H-吡喃。

6. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法，其中所述多相催化剂是酸功能化的树脂珠粒、沸石或粘土。

7. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法，其中所述多相催化剂是酸性离子交换树脂。

戊二醛的制备

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2008 年 6 月 19 日提交的美国临时专利申请 61/073,885 的优先权权益，该临时申请通过引用将其全部内容结合到此。

发明领域

[0003] 本发明涉及一种用于制备戊二醛的方法。

背景技术

[0004] 戊二醛在工业规模上是通过在酸催化剂和水的存在下将 2- 甲氧基 -3,4- 二氢 -2H- 吡喃 (MDP) 水解制备的。将粗制的水解产物蒸馏以产生甲醇顶部馏出物流，即本身适合于再循环和在其它工业工艺中使用的反应副产物，以及在水中的含戊二醛的尾流产物。戊二醛是一种重要的化学品，其例如被用作杀生物剂或在鞣革中使用。

[0005] 在戊二醛制备的已知方法中，一些未反应的 MDP 原料随甲醇副产物通过蒸馏法移除。尽管通常这样的量小，但是 MDP 在蒸馏出的甲醇中的存在出于很多原因都是不适宜的，这些原因包括 MDP 的损失造成了戊二醛的收率降低，以及 MDP 是甲醇副产物的污染物，所述甲醇副产物如上所述是可再循环的并且可用于其它工业方法中的物质。

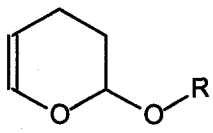
[0006] 本发明解决上当前戊二醛生产方法中的上述缺点。

[0007] 发明简述

[0008] 本发明提供了一种用于制备戊二醛的方法。所述方法包括 ：

[0009] (a) 在容器中，在 80℃至 120℃使包含式 I 的烷氧基二氢吡喃化合物、水和酸性催化剂的反应混合物反应，以形成戊二醛和醇，所述的醇对应于所述烷氧基二氢吡喃化合物的烷氧基，

[0010]



I

[0011] 在所述式 I 中，R 是 C_1-C_{20} 烷基 ；

[0012] (b) 从反应混合物中移除含有所述醇和未反应的烷氧基二氢吡喃化合物的馏出物，其中所述移除使用蒸馏塔进行 ；

[0013] (c) 将所述馏出物与位于所述蒸馏塔外部的多相催化剂接触，使得烷氧基二氢吡喃化合物中的至少一部分在其中反应 ；以及

[0014] (d) 将步骤 (c) 的馏出物的至少一部分返回到蒸馏塔中。

[0015] 附图简述

[0016] 图 1 是可以用于实施本发明方法的装置的一个示例性实施方案的示意图。

[0017] 图 2 是显示多相催化剂在各个位置上的放置的装置的示意图。

[0018] 图 3 是用于测试在多相催化剂位置对于戊二醛制备方法的影响的装置的示意图。

[0019] 发明详述

[0020] 如上所述，本发明提供了一种用于制备戊二醛的方法。本发明的方法的一个重要特征是：在从戊二醛反应混合物中蒸馏醇的过程中多相催化剂的使用，将醇副产物所携带的未反应的烷氧基二氢吡喃化合物有效水解。多相催化剂位于蒸馏塔的外部，使得塔馏出物的至少一部分可以与所述催化剂接触。通过水解在馏出物流中的烷氧基二氢吡喃，所述方法有利地提高了戊二醛的收率并且还提供了被烷氧基二氢吡喃污染较少的醇副产物。

[0021] 在本发明中使用的蒸馏塔优选是含有足够理论塔板（典型地为至少 2 块，更典型地为至少 20 块塔板）的多塔板装置，以实现戊二醛和水从副产物醇中的所期望分离。根据本发明，多相催化剂可以位于蒸馏塔的外部任何位置，条件是来自该蒸馏塔的馏出物的至少一部分可以与所述多相催化剂接触。例如，催化剂可以位于典型装备的塔的顶部馏出物回流系统内，比如位于冷凝器、冷凝器接收器或用于冷凝物回流流的管线内。作为另一个实例，所述催化剂可以与蒸馏塔相邻布置，使得来自蒸馏塔的进料塔板上方的任何塔板的液相或汽相流可以通过多相催化剂，然后返回到蒸馏塔的合适点。这样的点典型地为与移除点相同的塔板，或与移除点直接相邻的塔板之一。

[0022] 根据本发明定位多相催化剂，并且特别地，在催化剂位于蒸馏塔的顶部馏出物回流部分的情况下，是有利的，因为未转化的烷氧基二氢吡喃在该点相对浓缩，由此提高了其最终转化成戊二醛的转化率。重要地，通过如本文中所述定位多相催化剂，实现所述优点而在戊二醛产物中没有明显的颜色形成。相反，将催化剂定位在蒸馏塔内，尤其是在蒸馏塔的存在明显浓度的戊二醛的下部中，导致戊二醛的聚合和由于催化剂对戊二醛和相关反应混合物组分的作用引起的在所述流中颜色的形成。将所述催化剂定位在蒸馏塔的进料管线中也是不利的，因为存在在该流中形成颜色的可能。

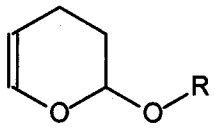
[0023] 多相催化剂通常是固定到固体载体上的有机或无机酸。酸性物种不应当明显沥滤到正流过它的液体流中，并且固体载体应当在所附着的酸以及它所接触的液体流的存在下是稳定的。优选的是酸功能化的树脂珠粒（酸性离子交换树脂是一个实例）或显示酸性官能性的沸石或粘土。最优选的是酸性粒子交换树脂，比如 DOWEX MSC-1（获自陶氏化学公司 (Dow Chemical Company)）以及 Amberlyst 15（获自 Rohm & Haas）。这些最优选的催化剂是特别有利的，因为它们没有对与它们接触的流增添显著的酸性物种。

[0024] 多相催化剂可以以有利于馏出物进入催化剂的各种形式提供。例如，催化剂可以存在于罐、反应器中，或可以处于催化剂床、过滤器或浆液的形式。无论是什么形式，它都应当允许流动的流和催化剂之间的充分接触。优选的是在流进口处具有液体分配器的罐或反应器，其填充有或部分填充有多相催化剂，之后是过滤或筛分装置以防止多相催化剂与返回到蒸馏塔的流一起从反应器中流出。

[0025] 对于本发明所期望的多相催化剂的量取决于几个因素，并且可以由本领域的普通技术人员容易地确定。所述因素包括：流动液体和催化剂之间的停留时间（接触时间）；2) 液体的温度，以及由此催化剂的温度；以及 3) 在催化剂上的酸性部位的浓度，该浓度通常表达为毫克当量 (milli-equivalents)/ 立方厘米的树脂床容积。作为非限制性实例，对于 0.1 至 2 毫克当量 /cm^3 树脂床的树脂酸度，在催化剂床内的典型停留时间可以为 10 秒以上，并且对于顶部馏出物回流流的典型温度可以为 40℃至 60℃。

[0026] 本发明的方法可以用于从式 I 的烷氧基二氢吡喃化合物制备戊二醛，

[0027]



I

[0028] 其中 R 是 C_1-C_{20} 烷基。优选地，R 是 C_1-C_6 烷基，更优选是 C_1-C_3 烷基。R 是甲基（因此所述化合物是 2- 甲氧基 -3,4- 二氢 -2H- 吡喃 (MDP)）。在 MDP 的情况下，醇副产物是甲醇。

[0029] 为了制备戊二醛，式 I 的烷氧基二氢吡喃在酸性催化剂的存在下被水水解。除了形成戊二醛之外，该反应还形成式 R-OH 的醇作为副产物。用于反应的容器的类型并不是关键性的。在一个优选的实施方案中，反应容器装备有由驱动马达供给电源的中心轴搅拌器，并且被分成一个或多个起着连续搅拌罐式反应器 (CSTR) 作用的部分。

[0030] 反应在 80 和 120℃之间的温度，更优选在 95 至 110℃的温度进行。反应时间典型地在约 1 和 24 小时之间，更典型地在约 1 和 3 小时之间。

[0031] 各种酸性催化剂可以用于本体 (bulk) 水解反应，包括有机酸比如含有 1 至 10 个碳原子的饱和和不饱和羧酸，或多官能酸比如马来酸。优选的是无机酸，比如磷酸、硼酸、硝酸、硫酸或酸式盐，比如 NaH_2PO_4。磷酸是特别优选的。除了提供为反应的有效催化提供合适的酸强度之外，磷酸一旦用中和剂如碳酸氢钠部分中和还产生了 pH 缓冲剂。约 4 的缓冲 pH 稳定了戊二醛产物。酸性催化剂的量应当使得在反应容器中得到在 0.01 重量％至约 0.2 重量％范围内的酸浓度。典型地，酸催化剂与水以接近 0.1 重量％混合，并且与烷氧基二氢吡喃化合物一起进料到反应容器中。可以另外使用其它溶剂或可以使用其它溶剂代替水，所述其它溶剂比如是醇、所述烷氧基二氢吡喃，或戊二醛 / 水混合物。可以添加再另外的水，优选地，该添加量使得在反应完成时移除醇之后以所需浓度获得戊二醛。优选的戊二醛浓度是 5 至 75 重量％，更优选是 25 至 65 重量％。

[0032] 本发明的方法在操作中的一个示例性实施方案如图 1 中所示。现在参考图 1，将烷氧基二氢吡喃和水伴随酸性催化剂一起进料到反应器 10 的一端，优选将所述催化剂优选与水或水的一部分预混合以制备成溶液，所述反应器 10 具有几个内部分隔，所述内部分隔使得反应器 10 为 CSTR。反应器 10 进一步装备有中心轴 20、叶轮 30 和驱动马达 40。反应器优选在升高的温度操作，比如在 80 和 120℃之间的温度，更优选在约 95 和 110℃之间的温度。在约 1 至 2 小时的反应时间之后，反应器流出物通过泵送或加压进料经由管线 50 转移到多塔板蒸馏塔 60 中。中间储存容器还可以由管线 50 表示。在多塔板蒸馏塔内，副产物醇和如上所述的最小量的烷氧基二氢吡喃（典型地为 2 重量％以下）与戊二醛 / 水产物分离，并且作为馏出物 80 从该系统中移出。富甲醇流出物 80 在冷凝器 90 中冷凝，然后将其至少一部分与多相催化剂 70 接触，所述多相催化剂 70 在这个示例性实施方案中位于蒸馏塔的顶部馏出物回流管线中。在这个示例性实施方案中，用于使液体汽化以返回到蒸馏塔的蒸馏再沸器显示为 100。戊二醛 / 水尾流（底部馏出物）流显示为 110。

[0033] 将馏出物流 80 的返回到蒸馏塔（回流）的所述部分与多相催化剂 70 接触导致在馏出物 80 中的未反应烷氧基二氢吡喃的至少一部分与在所述流中的副产物醇或水反应。

当与水反应时，直接产生戊二醛。由此形成的戊二醛提高了总的产物收率。戊二醛或烷氧基二氢吡喃典型地还与醇在催化剂的存在下反应，以形成其它物质比如二烷氧基吡喃（以及缩醛、半缩醛、醛等）。二烷基吡喃物质由于它们更高的沸点而沿着塔向下移动，并且在所述蒸馏塔中同时存在酸和水的进料塔板下面水解形成另外的戊二醛和醇，由此进一步提高了戊二醛收率。

[0034] 戊二醛底部馏出物可以在不进行进一步加工的情况下使用，或它可以用碱比如氢氧化钠、碳酸氢钠或碳酸钠部分中和，以将所述流的 pH 调节至所述的水平，比如 3 和 5 之间，以提高底部馏出物流的稳定性。可以添加另外的水或其它配方组分以产生如所需的不同的戊二醛配方产物。

[0035] 下列的实例是本发明的示例，但没有限制本发明的范围的意图。

实施例

[0036] 概要

[0037] 实施例比较了多相催化剂在两个相对于用于将醇从本体反应 (bulk reaction) 中分离的蒸馏塔的不同位置的放置。所测试的位置如图 2 中所示。" B" 表示根据本发明的多相催化剂的定位。" A" 表示用于比较目的非本发明定位。

[0038] 在实施例中使用了用于模拟多相催化剂的布置的效果的实验室装置，并且该实验室装置显示在图 3 中。如图所示，在每一端具有特氟隆 (Teflon) 连接件（塔至 1/8" 管）的玻璃塔 200(1.5cm 内部直径 × 约 25cm 长）在任一端填充有玻璃珠粒 (3mm) 作为惰性载体，并且中心部分填充有酸性离子交换树脂催化剂。将所述塔浸渍在温度受控并且搅拌的水浴 210 中。到塔的流体由流量校准的蠕动泵 220 供给。进料管线 230 由 316 S.S.1/8" 管制备，并且盘绕在水浴中，以将进行在进入到塔中之前加热。特氟隆 1/8" 管 240 被用于出口并且被用于将产物根据需要分配到样品容器或储存容器中。从催化剂床开始至出口管的末端的整个流动路径容积为约 20ml。在改变进料速率之后，系统运行，直至至少 40ml 的进料（约 2 个设备容积）被处理，之后取样，以确保被取样的产物是该流量的代表。这通过在两个不同时间的运行条件取样来证实，所述的两个不同时间由至少另外的 20ml 进料被处理所耗费的时间隔开。如果所述两个样品没有产生类似的分析结构，则取样的时间增加，直到取样产生类似的结果。在这些实例中，MDP 被用作烷氧基二氢吡喃（醇副产物是甲醇）。

[0039] 对于在图 2 的 A 点处的研究，催化剂树脂床的目的是将尽可能多的 MDP 转化成戊二醛。在这个点测试的进料物质的典型组成是约 14 重量％ MeOH、42 重量％戊二醛，42 重量％水和 2 重量％ MDP。

[0040] 对于在图 2 中 B 点的研究，催化剂树脂床应当将一些 MDP 水解成戊二醛，并且将余下的 MDP 水解成 2,6- 二甲氧基 - 四氢 -2H- 吡喃的二烷氧基化异构体（两种在此均被称作 DMTHP)。在这个点测试的进料物质的典型组成为约 96 重量％ MeOH、2 重量％水和 2 重量％ MDP。

[0041] 所研究的第一多相催化树脂是 Rohm & Haas Amberlyst 15-W(在水性和非水性系统这两者中使用的具有磺酸基的强酸性大网络聚合物树脂珠粒。W 是指树脂以水润湿状态购买的）。第二树脂，Dowex™ M-31，类似于 Rohm & Haas Amberlyst 15-W(在水性和非水性系统这两者中使用的具有磺酸基的强酸性大网络聚合物树脂珠粒）。所测试的第三树脂

是Dowex™MAC树脂（在水性和非水性系统这两者中使用的具有羧酸基酸性大网络聚合物树脂珠粒）。Dowex™ MAC树脂被包含用于确定是否“更弱”酸性树脂的表现不同于强酸性催化剂，尤其是在A点。

[0042] 为了模拟生产装置温度，A点测试在90和93℃之间运行，而B点测试在41℃运行。

[0043] 气相色谱（GC）被用于检测每个实验的流出物。

[0044] 讨论：A点运行

[0045] 在A点使用强酸催化剂（Amberlyst 15-W或Dowex M31）的运行发现快速转化MDP，但是在液体中产生最接近（immediate）的颜色。树脂在操作刚数小时之后变为暗色。增加进料速率以减少在催化剂床中的停留时间减小在液体中的颜色水平但是不是如所需要地急剧减小。在所述床中的短于50秒的停留时间是需要的，并且尽管那样树脂也快速脱色且产物得到可见的颜色。

[0046] GC分析显示MDP大幅降低并且形成几个新的峰。这些峰中一些使用GC/MS确认为5,5-二甲氧基戊-1-醛（缩醛）和1,1,5,5-四甲氧基戊烷（二缩醛）。

[0047] 具有“更弱”羧酸官能团的Dowex™ MAC树脂的使用降低了颜色形成的出现，但是在将MDP催化转化成DMTHP的转化中效果也较差。

[0048] 讨论，B点运行

[0049] 在这些实验中，研究了多相催化剂在B点的定位。在41℃，将甲醇流中的2重量%MDP和2重量%水通过Dowex™ M-31树脂的10.6cm^3床。在通过所述催化剂床之后的物质通过GC分析。反应产物中的样品在多个进料速率取出。这些进料速率对应于在5.7至56.6hr^{-1}范围内的体积空速（VSV；在此VSV被限定为流的体积流量/催化剂床的体积；即，每小时的进料加仑数/树脂床的加仑数，从而得到hr^{-1}的单位）。利用在每一个GC示踪中的MDP峰的面积计数，可以确定MDP的百分比转化率与VSV的关系。数据提供在表1中。

[0050] 表1.

[0051]

流量 (ml/min)	VSV $(hr^{-1})^1$	MDP面积计数	~%MDP减少
1	5.7	<1,000	100
2	11.3	<1,000	100
4	22.6	~1,500	99.5
8	45.2	10,650	97.0
10	56.6	23,800	93.3

[0052] [1] 体积空速，VSV，(hr^{-1}) = 60* 流体的流量 (cm^3/min)/催化剂床的体积，其中催化剂床的体积=树脂的体积+空隙体积=总的占有空间 (cm^3)。

[0053] 重要地，在使用实验室设备测试的所有操作条件下，当在B点定位酸性催化剂时，没有颜色形成。

[0054] 在B点不需要MDP完全转化成戊二醛和DMTHP，因为大量未反应的MDP将移动再次通过所述床。例如，在回流比为3的情况下，75%的这种MDP将返回到回流反应器中，假定

在所述塔本身内部没有发生 MDP 转化。回流比越高，则所需要的单程 MDP 转化率越小，因而容易有效。

[0055] 尽管本发明在上面已经根据其优选实施方案进行了描述，但是它可以在本公开的精神和范围内改变。因此，本申请意欲涵盖使用本文公开的一般原则的本发明的任何变化、应用或改变。此外，本申请意欲涵盖偏离本公开但是在本发明所属的领域中已知或通常实践范围内的并且落入后附权利要求书的限制内的这些偏离。

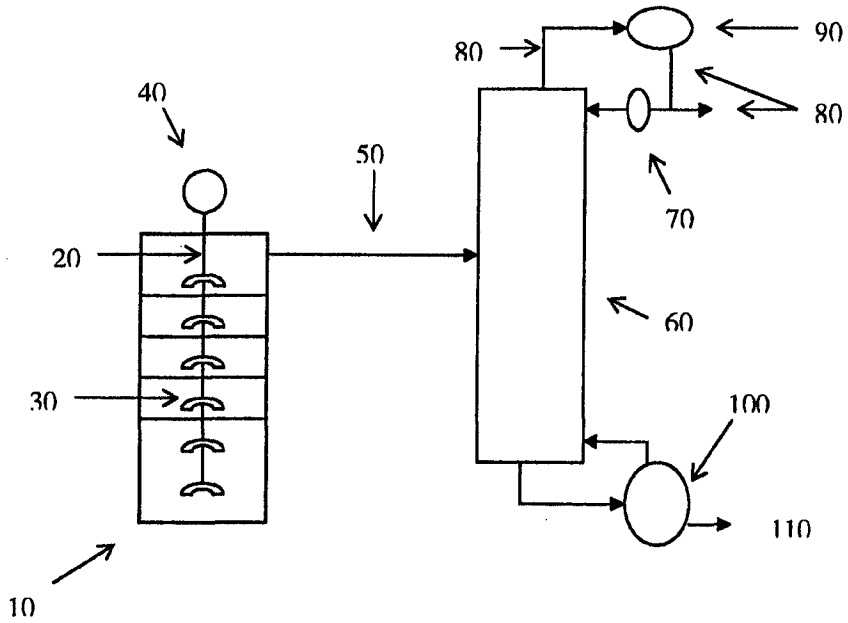


图 1

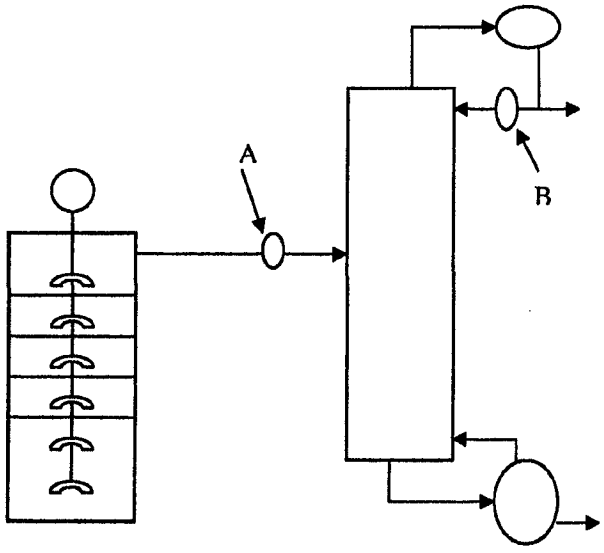


图 2

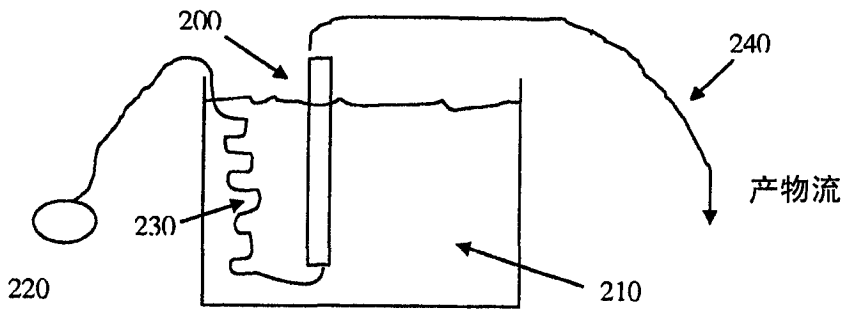


图 3