

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C07C 57/10
C07C 51/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03100231.5

[43] 公开日 2003 年 7 月 16 日

[11] 公开号 CN 1429804A

[22] 申请日 2003.1.3 [21] 申请号 03100231.5
[30] 优先权
[32] 2002. 1. 4 [33] DE [31] 10200200.2
[71] 申请人 鹿特诺瓦营养品和食品有限公司
地址 联邦德国法兰克福
[72] 发明人 C·默伦科普夫

[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 郭建新

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 山梨酸的制备方法
[57] 摘要

一种制备山梨酸的方法，该方法在溶剂和作为催化剂的胺存在时，通过热裂解由巴豆醛和乙烯酮制备的聚酯，同时通过带有回流的精馏塔馏出所形成的山梨酸及溶剂来进行，其中只使用溶剂而不是馏出液作为回流，导致高的山梨酸收率以及降低了的胺催化剂的消耗量。

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

1. 一种制备山梨酸的方法，该方法在溶剂和作为催化剂的胺存在时，通过热裂解由巴豆醛和乙烯酮制备的聚酯，同时通过带有回流的精神塔馏出所形成的山梨酸及溶剂来进行，其中使用溶剂作为回流。

2. 权利要求 1 的方法，其中用作溶剂的物质是那些与山梨酸形成共沸混合物的物质。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述溶剂的沸点高于 150℃，优选高于 180℃，并且低于 300℃。

4. 权利要求 1-3 中一项或多项的方法，其中利用在大气压下沸点高于 150℃ 的脂族烃、脂环族烃、芳烃、其氯、溴和硝基衍生物、以及醚、硅油、酮、酯、羧酸和醇作为共沸剂或溶剂。

5. 权利要求 1-4 中一项或多项的方法，其中利用在大气压下在 100℃ 以上沸腾的仲或叔脂族胺、脂环族胺、含有氮和/或氧的 5 元或 6 元杂环胺或脂族芳族取代的胺作为催化剂。

6. 权利要求 1-5 中一项或多项的方法，其中在 160-220℃ 下进行聚酯的热裂解。

山梨酸的制备方法

本发明涉及山梨酸的制备方法。

已知有多种方法制备山梨酸。

具体地，一种工业方法在周期表中的第 IIB-VIII 族的二价和/或三价金属的脂肪酸盐作为催化剂存在时，在惰性溶剂中，由聚酯反应产物开始，所述聚酯反应产物是使巴豆醛与乙烯酮反应而制备的。然后通过碱性水解并与强酸反应由其得到山梨酸 (DE-AS 1 042 573)。

但可以按照多种方法由这种聚酯得到山梨酸。

DE-AS 1 059 899 描述了在惰性溶剂存在时，将聚酯裂解为山梨酸，所述惰性溶剂在高于 150℃ 下沸腾。这种溶剂同时作为聚酯的溶剂及由其形成的山梨酸蒸馏的共沸剂。碱金属氢氧化物或有机酸的碱式盐被作为催化剂加入到聚酯或含有聚酯的混合物中。

一种在工业上重要的制备山梨酸的方法包括在 160-220℃ 的温度下，在作为催化剂的胺存在时，进行聚酯的裂解，同时蒸馏出山梨酸及溶剂，其中所述的胺在高于 150℃ 下沸腾 (DE-AS 1 282 645)。在这种情况下所使用的溶剂为 DE-AS 1 059 899 中提到的溶剂，具体为其中提到的具有合适沸点的脂族羧酸。

当这种方法在工业上进行时，聚酯裂解是在连续操作的蒸馏装置中进行的。溶解在溶剂中的山梨酸聚酯被计量加入到蒸馏容器中，在其中进行胺催化的山梨酸聚酯裂解成山梨酸。所形成的山梨酸与溶剂一起通过带有回流的精馏塔馏出。这样的回流为馏出液，即溶剂与山梨酸的混合物。为了防止胺进入到馏出液中，并且为了达到合适的山梨酸纯度，必须进行精馏。然后使山梨酸从馏出液中结晶出来并与溶剂分离。所述溶剂被循环。

在山梨酸聚酯的热裂解过程中，在蒸馏容器中不仅形成山梨酸，而且形成聚合物，而该聚合物应该被连续排出。但这样胺催化剂也被排

出。另一方面，这意味着由于聚合物的形成会有不小的收率损失，另一方面，应该连续加入胺催化剂，以弥补由于排放所造成的损失。

因此目的是开发一种方法，其中在山梨酸聚酯裂解过程中聚合物的形成减少，因此山梨酸的收率提高，同时胺的消耗量减少。

已经令人惊讶地发现，仅利用溶剂而不是现有技术中的馏出液作为回流，可以明显减少蒸馏过程中聚合物的形成。同时，得到收率提高的很纯的山梨酸，并且减少了作为催化剂的胺的必须进料量。

因此本发明涉及一种制备山梨酸的方法，该方法在溶剂和作为催化剂的胺存在时，通过热裂解由巴豆醛和乙烯酮制备的聚酯，同时通过带有回流的精馏塔馏出山梨酸及溶剂来进行，其中使用溶剂作为回流。

本发明的方法可能并且优选的进行方式是将所生成的全部蒸汽冷却，以结晶山梨酸，除去结晶后的山梨酸，并将部分溶剂重新加热到塔顶馏出温度，并经塔顶作为回流加入到精馏塔中。与原始情况一样，剩余的溶剂用于稀释所使用的山梨酸聚合物。与其中精馏所必须的回流由馏出液组成的现有技术的区别在于，在本发明的方法中使用溶剂作为回流。

为了达到本发明的目的，对于用作回流的溶剂来说，优选已经被尽可能完全地除去了存在于馏出液中的山梨酸，但这一点不是绝对必须的。但随着在回流中的山梨酸含量的升高，与现有技术相比，利用本发明方法所获得的优势降低。但本发明确实包括这些不够最优的实施方案。

流程图 1 示意性给出了现有技术中用于聚酯裂解的精馏过程，其中在塔顶采出的馏出液(山梨酸与溶剂的混合物)作为回流加入到精馏塔中。

流程图 2 示意性给出了本发明的精馏过程，其中将在除去山梨酸以后馏出的溶剂作为回流加入到精馏塔中。

除了提高收率的作用以外，本发明的方法还能使生产能力的增加高达 30%，尽管至少会有部分收率的增加损失掉。为了在上述以溶剂作为回流的本发明过程中达到生产能力的增加，将进料中的部分溶剂由

山梨酸聚酯代替,即利用蒸馏容器中的聚酯进料调整使用更少的溶剂。只有当生产能力的增加超过 30%时,山梨酸的收率会重新降低到利用相当于现有技术的常用方法所能达到的收率以下。

因此本发明的用于制备山梨酸的装置和方法对于生产量及装置利用可以有大的灵活性,由此可以对市场需求作出非常迅速的反应。

本发明的制备山梨酸的方法在原理上可以如 DE-AS 1 282 645 所述进行,但不局限于此。针对这一点,明确参考了这一公开文献,并且将其中对使用催化量的胺(以所使用的聚酯为基准,优选为 0.5-10 wt%)来制备山梨酸的描述包括在本发明的说明书中(有关这一公开内容参见第三栏第 31 行以前的内容,除了描述使用大量过量胺的部分,所述胺同时作为催化剂和山梨酸(蒸馏)的共沸剂)。还参考了其中所描述的优选溶剂、胺、原料的重量和/或用量比、以及反应和蒸馏温度。

具体地,此处参考了该发明方法的其它特别优选的实施方案。

DE-AS 1 282 645 公开了在大气压下在 100℃ 以上沸腾的仲或叔脂族胺、脂环族胺、含有氮和/或氧的 5 元或 6 元杂环胺或脂族芳族取代的胺适合用作催化剂。

可以被很成功地采用的例子有:甲基十八烷胺、二甲基十八烷胺、二甲基十六烷胺、二甲基十四烷胺、二甲基十二烷胺、二丁基十二烷胺、N, N, N', N'-四甲基六亚甲基二胺、N, N, N'-三甲基-N'-苯基亚乙基二胺、N-十八烷基吡咯烷酮、N-十八烷基哌啶、N-十二烷基吗啉、N, N'-二丙基哌嗪、 α -己基-吡咯烷酮、三亚乙基四胺、乙基二(β -乙基氨基-乙基)胺、1-辛基二亚乙基三胺、乙二醇二(2-甲基氨基乙基醚)、二-十八烷基胺、二亚乙基三胺、三-十八烷基胺、三辛基胺、三环己基胺、二甲基硬脂基胺。

适用于获得山梨酸的溶剂为在大气压下沸点优选高于 150℃, 优选高于 180℃ 的脂族烃、脂环族烃、芳烃、其氯、溴和硝基衍生物、以及醚和硅油。但具有适当沸点范围的酮、酯、羧酸和醇也可以用作溶剂, 尽管由于它们可能会与反应混合物进行一定程度的反应而使结果通常不够好。优选使用的溶剂在大气压下在通常温度下为液体, 其沸点低

于 300℃，优选低于 270℃，并且与山梨酸形成共沸混合物，从而它们同时还作为载带剂或共沸剂。例子为石油馏分、十二烷、十四烷、5-甲基十二烷、十二烯、二环己基甲烷、对-二-叔丁基苯、1-甲基萘、2-甲基萘、1-乙基萘、四氢化萘、二苯基萘；卤代脂族烃、脂环族烃或芳族烃如二氯代十二烷、1,5-二溴代戊烷、三氯代苯、邻-和间-二溴代苯、硝基化合物如硝基苯、2-硝基甲苯、腈如苯乙腈、羧基化合物如苯乙酮或杂环 2-乙酰基噻吩、杂环化合物如苯并二氢吡喃、噻吩、醚如间苯二酚二甲醚、二苯醚、黄樟素、异黄樟素、酸如庚酸、 α -乙基己酸、辛酸、壬酸、有支链的烷基羧酸、羊蜡酸、酯如苯甲酸乙酯、甲基苯基乙酸酯及甲基水杨酸酯。在明确作为参考引入的 DE-AS 1 059 899 中也描述了适合的溶剂或稀释剂。从原理上说，也可以使用溶剂的混合物。

下列实施例用于描述本发明。

所使用的原料为含有聚酯的反应产物，该反应产物是按照与 DE-AS 1 042 573 的实施例 1 类似的过程得到。然后在 25-35℃ 的温度下，将 420g 乙烯酮加入到 800g 巴豆醛、1200ml 甲苯及 14.2g 异戊酸锌的搅拌混合物中。在真空中除去过量的巴豆醛和甲苯。作为剩余物得到 1150g 为高粘性的棕色液体形式的聚酯(山梨酸聚酯)。除了锌含量为 3000 ppm 外，该反应产物还含有不能转化成己二烯酸(山梨酸)的馏分，如双烯酮聚合物及巴豆醛树脂。

可以转化成己二烯酸的馏分是在室温下，利用在 260g 水中的 33g 氢氧化钾对 60g 山梨酸聚酯在 120g 甲苯中形成的溶液进行碱性水解来测定的。这样形成处于水相中的山梨酸钾和 3-羟基-4-己烯酸的钾盐，通过酸化可从中得到己二烯酸。可以转化成己二烯酸的聚酯馏分可以利用 HPLC 定量测定两种反应产物来测定。

聚酯含量可以利用比 DE-AS 1 282 645 中所描述的更精确的温和条件来测定。因此粗聚酯中可以转化成己二烯酸的馏分为 89-90%，而不是如 DE-AS 1 282 645 中所给出的只有 80%。因此在 DE-AS 1 282 645 中所达到的收率应该相应地进行修正，参见实施例 1(比较例)。

实施例 1(比较例)

该装置由一个配有蒸馏柱的 1 升的 3-颈圆底烧瓶(反应烧瓶)构成。该蒸馏柱的内径为 40mm, 利用直径 6mm 的玻璃拉西环的填充高度为 600mm。该蒸馏柱具有一个被冷却到 70℃ 的回流分度头。冷凝后的馏出液部分由回流分离器返回到柱内, 部分收集在一个带刻度的接收器(500ml)以及一个 6 升的圆底烧瓶中。整个装置在真空下操作; 所述真空利用一个带有上游干冰冷阱的油泵产生。

将 260g 来自前期实验的含有 40%二甲基硬脂基胺(DMSA)的蒸馏剩余物用于各种情况下。将装置抽真空到约 30mbar, 并利用油浴(浴温约 220℃)将反应烧瓶加热。当反应烧瓶中的温度达到 180℃ 时, 开始向反应烧瓶中计量加入初始混合物(417g/h)。只要馏出液一出现, 就调节回流为 417g/h。

在反应烧瓶中的初始混合物由 350g 聚酯、2128g 2-乙基己酸、48g DMSA 及 14g Arcopal®组成(总量为 2540g)。

在计量加入初始混合物后, 在没有聚酯及没有回流的情况下, 运行纯溶剂(壬基苯酚聚乙二醇醚)通过装置(834g)两小时, 使尚未反应的聚酯随后被裂解, 然后蒸馏 5 分钟。加热到 50-55℃, 使存在于接收器中的馏出液均匀化, 然后在 3 小时内在搅拌条件(500rpm)下使之冷却到 20℃。在达到这一温度后, 使之在 20℃ 下保持 15 分钟, 然后通过抽吸过滤出粗山梨酸, 并利用气相色谱测定纯度。将母液重复用于下一实验中。得到的山梨酸收率为 82.1%。以纯聚酯为基准, 即只考虑能够被裂解成己二烯酸的 90%馏分时, 计算得到的收率是 91.2%。

实施例 2

该装置由一个配有蒸馏柱的 1 升的 3-颈圆底烧瓶(反应烧瓶)构成。该蒸馏柱的内径为 40mm, 利用直径 6mm 的玻璃拉西环的填充高度为 600mm。该蒸馏柱在其顶部具有一个被加热到 100℃ 的入口, 以及为 70℃ 的带有向下倾斜的冷凝器的隔热 Claisen 头。一个带刻度、可加热的接收器(500ml)和一个 6 升的圆底烧瓶相继与冷凝器相连。整个装置在真空下操作; 所述真空利用一个带有上游干冰冷阱的油泵产生。将

260g 来自前期实验的含有 40%二甲基硬脂基胺(DMSA)的蒸馏剩余物用于各种情况下。将装置抽真空到约 30mbar, 并利用油浴(浴温约 220℃)将反应烧瓶加热。当反应烧瓶中的温度达到 180℃时, 开始向反应烧瓶中计量加入初始混合物(417g/h)。只要馏出液一出现, 就在柱顶部通过换热器及可加热入口(二者均被加热到 100℃)计量加入 2-乙基己酸(同样为 417g/h, 在第一个实验中来自操作过程的溶剂)。

在反应烧瓶中的初始混合物由 350g 聚酯、2128g 2-乙基己酸、48g DMSA 及 14g Arcopal®组成(总量为 2540g)。同时作为回流计量加入相同量(2540g)的 2-乙基己酸。

利用最少量的非控制回流, 馏出反应产物及溶剂。在计量加入初始混合物及溶剂回流后, 在没有聚酯及没有回流的情况下, 运行纯溶剂(2-乙基己酸)通过装置(834g)两小时, 然后蒸馏 5 分钟。加热到 50-55℃, 使存在于接收器中的馏出液均匀化, 然后在 3 小时内在搅拌条件(500rpm)下使之冷却到 20℃。在达到这一温度后, 使之在 20℃下保持 15 分钟, 然后通过抽吸过滤出粗山梨酸, 并利用气相色谱测定纯度。将母液重复用于下一实验中构成初始混合物及回流。得到的山梨酸收率为 84.2%。以纯聚酯为基准, 即只考虑能够被裂解成己二烯酸的 90%馏分时, 计算得到的收率是 93.6%。

实施例 3

装置及过程与实施例 2 中的一致。在初始混合物中山梨酸聚酯的量增加到 400g, 而溶剂的量减少到 2078g。二甲基硬脂基胺和 Arcopal 的量以及由此决定的单位时间内的总液体进料量保持不变。得到的山梨酸收率为 83.7%。以纯聚酯为基准, 即只考虑能够被裂解成己二烯酸的 90%馏分时, 计算得到的收率是 93%。

实施例 4

装置及过程与实施例 2 中的一致。在初始混合物中山梨酸聚酯的量增加到 450g, 而溶剂的量减少到 2028g。二甲基硬脂基胺和 Arcopal 的量以及由此决定的单位时间内的总液体进料量保持不变。得到的山梨酸收率为 82.9%。以纯聚酯为基准, 即只考虑能够被裂解成己二烯

酸的 90%馏分时，计算得到的收率是 92.1%。

实施例 5

装置及过程与实施例 2 中的一致。在初始混合物中山梨酸聚酯的量增加到 500g，而溶剂的量减少到 1978g。二甲基硬脂基胺和 Arcopal 的量以及由此决定的单位时间内的总液体进料量保持不变。得到的山梨酸收率为 80.6%。以纯聚酯为基准，即只考虑能够被裂解成己二烯酸的 90%馏分时，计算得到的收率是 89.6%。

图1

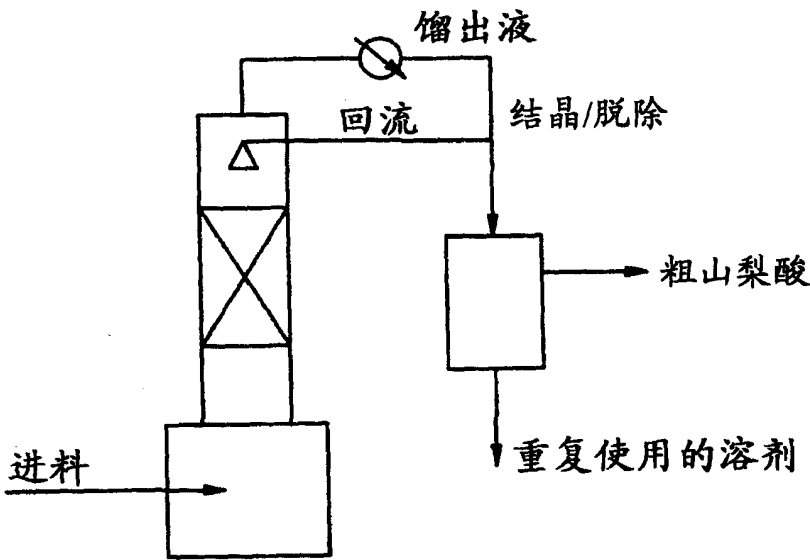


图2

