



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101657397 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 10

(21) 申请号 200880006788. X

C07C 45/82 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 02. 25

C07C 47/19 (2006. 01)

(30) 优先权数据

07103432. 6 2007. 03. 02 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 09. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/052240 2008. 02. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02008/107333 DE 2008. 09. 12

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 T·西尔希 M·施泰宁格 S·马斯

S·里廷格 S·施利特尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C07C 29/141 (2006. 01)

C07C 45/75 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1234017 A, 1999. 11. 03, 权利要求 1.

DE 10317545 A1, 2004. 11. 04,

CN 1781893 A, 2006. 06. 07, 说明书第 1 页第 2 段, 第 5 页第 2 段.

EP 0522368 A1, 1993. 01. 13,

审查员 李敏

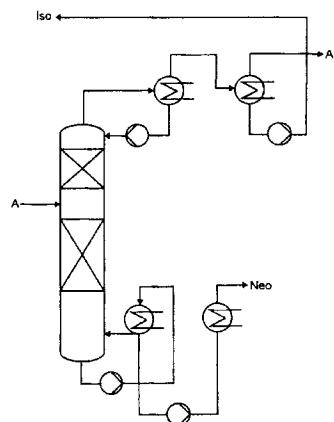
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

制备羟基新戊醛和新戊二醇的方法

(57) 摘要

本发明涉及羟基新戊醛, 其通过异丁醛与甲醛进行醛醇缩合、随后蒸馏处理反应产物制备, 其中反应产物被引入顶部操作压力为 0. 5-1. 5 巴的蒸馏塔中, 且在此蒸馏塔的顶部区域设有两段冷凝操作。在该方法中, 将蒸气首先引入操作温度为 50-80℃的分凝器中, 此分凝器的冷凝物至少部分地返回到蒸馏塔中; 并且将在分凝器中未冷凝的蒸气引入操作温度为 -40℃至 +30℃的下游冷凝器中, 此下游冷凝器的冷凝物至少部分地被排出。



1. 一种通过异丁醛和甲醛进行醛醇缩合、然后利用蒸馏处理所得反应流出物来制备羟基新戊醛的方法,包括:将反应流出物引入顶部操作压力为 0.5-1.5 巴的蒸馏塔,且在此蒸馏塔的顶部区域设有两段冷凝,其中首先将蒸气引入操作温度为 50-80℃的分凝器中,此分凝器的冷凝物以大于 70 重量%的程度循环回到蒸馏塔中;且将在分凝器中未冷凝的蒸气引入操作温度为 -40℃至 +30℃的下游冷凝器中,此下游冷凝器的冷凝物被排出到至少 70 重量%的程度。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中蒸馏塔的底部连接着蒸发器,此蒸发器具有短停留时间且操作温度为 90-130℃。

3. 根据权利要求 2 的方法,其中蒸馏塔的底部连接具有短停留时间的蒸发器,此蒸发器的操作温度为 100-105℃。

4. 根据权利要求 2 或 3 的方法,其中蒸发器是降膜蒸发器、刮板式薄膜蒸发器或短程蒸发器。

5. 根据权利要求 2 或 3 的方法,其中从蒸发器的底部排出富含羟基新戊醛的混合物。

6. 根据权利要求 5 的方法,其中排出的混合物在处理前在冷凝器温度为 50-80℃的冷凝器中冷却。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中蒸馏塔具有用于提高分离能力的内件。

8. 根据权利要求 7 的方法,其中所述内件是结构填料。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中所述结构填料是片状金属填料或织物填料。

10. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中将醛醇缩合反应的流出物引入蒸馏塔理论塔板数的 1/4-3/4 之间的空间区域内。

11. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中分凝器的冷凝物全部循环回蒸馏塔中。

12. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中分凝器的冷凝物循环回塔的顶部。

13. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中醛醇缩合反应在作为碱的胺的存在下进行。

14. 根据权利要求 13 的方法,其中碱是三甲胺。

15. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中来自冷凝工艺的异丁醛被循环。

16. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中顶部压力为 1-1.2 巴。

17. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中分凝器的操作温度为 55-60℃,下游冷凝器的操作温度为 -10 至 +10℃。

18. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中作为冷凝物获得包含约 10 重量%异丁醛、约 5 重量%胺碱、约 1 重量%羟基新戊醛和约 5 重量%甲醇以及水的混合物。

19. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中在分凝器中未冷凝的蒸气包含大部分量的异丁醛和胺碱,这些物质尽可能快地在下游冷凝器中被冷凝。

20. 一种制备新戊二醇的方法,其中根据权利要求 1-19 中任一项的方法使异丁醛和甲醛进行醛醇缩合并处理反应流出物,然后氢化如此得到的羟基新戊醛。

制备羟基新戊醛和新戊二醇的方法

[0001] 发明详述

[0002] 本发明涉及通过异丁醛和甲醛进行醛醇缩合制备羟基新戊醛的方法,和通过氢化由此获得的异丁醛制备新戊二醇的方法。

[0003] 异丁醛和甲醛进行醛醇缩合以及进一步反应生成新戊二醇是已知的。例如,在 WO 98/17614 中涉及利用甲醇浓度为 0.1-15% 的甲醛连续制备新戊二醇的方法。异丁醛和甲醛水溶液进行醛醇缩合的流出物通过加入辛醇作为萃取剂而被分离成含有价值产物的有机相和水相。随后,为了除去残余的低沸点物,先蒸馏有机相。第一蒸馏塔的塔底物质进行氢化,在进一步萃取和进一步蒸馏后,获得有价值的产品新戊二醇。

[0004] 例如,新戊二醇与羟基新戊酸反应得到羟基新戊酸新戊二醇酯 (HPN)。该方法描述于例如 EP-A-0895982 中。

[0005] 本发明的目的是提供一种利用异丁醛和甲醛的醛醇缩合制备羟基新戊醛的方法,其使得产物具有最低程度的热应力,复杂性低,并可从水溶液中完全除去醛。

[0006] 该目的可以根据本发明制备羟基新戊醛的方法实现,其中利用异丁醛和甲醛进行醛醇缩合,然后利用蒸馏处理所得的反应流出物,这包括将反应流出物引入顶部操作压力为 0.5-1.5 巴的蒸馏塔,且在此蒸馏塔的顶部区域设立两段冷凝,其中,首先将蒸气引入操作温度为 50-80°C 的分凝器中,此分凝器的冷凝物至少部分地循环回到蒸馏塔中,且分凝器中未冷凝的蒸气被引入操作温度为 -40°C 至 +30°C 的下游冷凝器中,此下游冷凝器的冷凝物至少部分地被排出。

[0007] 依据本发明已经发现,蒸馏中残余蒸气的沉淀有利地通过分凝器和冷的下游冷凝器的组合来完成。依据本发明已经发现,直接在塔的下游操作的完全冷凝器会被羟基新戊醛堵塞。然而,如果要完全冷凝蒸气,冷凝器必须在尽可能冷的条件下操作。由于大量的冷回流,羟基新戊醛会沉淀在塔中,这导致塔底产生高的热应力,这是由于蒸发器必须聚集此能量。此外,冷凝器会被羟基新戊醛阻塞。

[0008] 本发明的方法能阻止冷凝器中羟基新戊醛的沉淀。

[0009] 此外,所使用的蒸馏塔温度和压力范围能使羟基新戊醛保持液态,且同时保持低的热应力。

[0010] 在醛醇缩合后,未转化的醛和一部分也优选用于本方法中的胺碱利用蒸馏除去,并优选进行循环。醛醇缩合的产物(羟基新戊醛)、水、来自胺碱和甲酸的甲酸铵保留在蒸馏塔的底部。为了避免羟基新戊醛在高温下分解为羟基新戊酸戊二醇酯 (HPN),蒸馏去除操作应该优选在中等压力下进行。另一方面,为了在顶部仍然能够冷凝异丁醛和胺碱低沸点物质,例如三烷基胺,如三甲基胺,压力不能太低。

[0011] 蒸馏不能在太低的压力下进行,这是由于在低于约 60°C 时,羟基新戊醛 (HPA) 在水溶液中的溶解度会突然降低到约 1-3 重量%,这取决于异丁醛和甲醇的含量。甲醇通过甲醛水溶液被夹带进来,后者根据制备条件包含约 1-3 重量%的甲醇。

[0012] 如果从水溶液中除去未转化的醛,甲醇也将在一步蒸馏中被除去,其将通过循环管线循环回到醛醇缩合工艺中,并仅能经由进一步的步骤排出,例如排出带甲醇的醛。

[0013] 依据本发明已经发现, 尽管蒸馏中必须保持特定的条件, 但利用带循环的多段冷凝可以避免上述缺点。结果甲醇足以滞留在底部。

[0014] 我们发现, 在进行蒸馏分离的时候接近大气压、即顶部绝对压力为 0.5-1.5 巴时, 低沸点物质可以在顶部用作冷却介质的水进行冷凝。在本发明工艺中设立的底部温度仍不会导致任何显著的羟基新戊醛分解。

[0015] 优选将分凝器的冷凝物循环回蒸馏塔中, 循环程度大于约 70 重量%, 更优选全部循环。在这种情况下, 优选将冷凝物循环回到塔顶部。下游冷凝器的冷凝物优选排出到至少 70 重量%的程度, 优选全部排出。

[0016] 分凝器的操作温度为 50-80℃, 优选 55-60℃。下游冷凝器的操作温度为 -40 至 +30℃, 优选 -10 至 +10℃。顶部压力更优选为 1-1.2 巴。

[0017] 蒸馏塔的底部优选连接具有短停留时间的蒸发器, 此蒸发器的操作温度为 90-130℃, 优选 100-105℃。蒸发器更优选是降膜蒸发器, 此外也可优选使用刮板式薄膜蒸发器或短程蒸发器。重要的是短的停留时间并因此获得低的热应力。蒸发器可以用合适的方式供热, 例如用 4 巴的水蒸气。

[0018] 优选从蒸发器的底部排出富含羟基新戊醛的混合物。依据本发明, 还可以从循环系统中排料。为了在进一步处理前降低热应力, 该混合物可以在冷凝器温度为 50-80℃的冷凝器中冷凝, 更优选 55-60℃。可以将冷却的混合物引入分离器中, 随后进行氢化。为了制备新戊二醇, 首先如上所述进行醛醇缩合和处理, 然后将如此获得的羟基新戊醛氢化。

[0019] 蒸馏塔优选具有用于提高分离能力的内件。醛醇缩合的反应物料优选被引入在蒸馏塔理论塔板的 1/4-3/4 之间的空间区域内, 更优选在蒸馏塔理论塔板的 1/3-2/3 之间的空间区域内。例如, 进料可以被引入稍高于理论塔板的中部 (比率 3 : 4)。

[0020] 蒸馏塔的内件例如可以是结构填料, 例如是片状金属填料, 如 Mellapak 250Y 或 Montz Pak, 型号 B1-250。也可以用具有更低或更高的比表面积 of 的填料, 也可以使用织物填料或具有不同几何形状的填料, 例如 Mellapak 252Y。使用这些蒸馏内件的优点是低的压降和低的特定持液量, 例如与浮阀塔板相比。

[0021] 在分凝器中, 获得的冷凝物主要是水, 其优选以回流物的形式全部引入蒸馏塔中。例如, 可以以冷凝物的形式获得包含约 10 重量%异丁醛、约 5 重量%胺碱例如三甲胺、约 1 重量%羟基新戊醛和约 5 重量%甲醇以及水的混合物。残留的蒸气包含大部分量的异丁醛和胺碱, 例如三甲基胺。这些物质尽可能快地在下游冷凝器中被冷凝。这里使用的冷却介质可以优选是非常冷的水 (例如约 5℃) 或冷混合物 (例如乙二醇-水, 例如 -20℃)。

[0022] 附图显示了醛醇缩合反应产物的蒸馏工艺流程图。醛醇缩合反应流出物 (A) 的引入点显示于蒸馏塔的中部。在塔的顶部, 连接着两段冷凝, 其最后排出尾气 (Ab)。在蒸馏塔的底部, 异丁醛被循环和蒸发。排出的羟基新戊醛接着通入新戊二醇氢化工艺 (NEO)。来自冷凝工艺的异丁醛 (ISO) 被循环。

[0023] 本发明通过下述的实施例进行详细描述。

实施例

[0024] 异丁醛 (IBA) 和甲醛进行醛醇缩合

[0025] 大约 750g/h 的异丁醛 (IBA 的 GC 面积%约 > 99.5%) 与大约 700g/h 的甲醛 (大

约 49% 的甲醛, 1.5% 的甲醇, 余量是水) 和 80g/h 的三甲胺溶液 (50% TMA 在水中) 在两段搅拌罐组中反应。

[0026] IBA 循环实施例 1

[0027] 然后, 在蒸馏塔中利用蒸馏从溶液中除去低沸点物质。在蒸馏塔 (直径 30mm) 的精馏段配置有 2m 织物填料 (比表面积为 $500\text{m}^2/\text{m}^3$) 和 4m 片状金属填料 ($250\text{m}^2/\text{m}^3$)。将醛醇缩合的流出物引入上述片状金属填料之上; 在塔顶在约 85°C 以气体形式排出馏出物并将其引入分凝器。利用水在 55°C 下将其冷却。将这里获得的冷凝物 (约 50g/h) 全部引入蒸馏塔中, 将残余的蒸气引入后冷凝器中。利用乙二醇-水冷混合物在 -20°C 下将其基本上完全冷凝。将得到的冷凝物 (约 80g/h) 引入第一搅拌罐中。在与冷凝器下游连接的冷阱中, 获得约 1g/h 的液体 (约 80% 的 IBA, 约 20% 的 TMA)。

[0028] 在顶部的绝对压力约 1 巴下进行除去 IBA 的操作。使用的蒸发器是降膜蒸发器。塔底的底部温度设定为 102°C 。利用织物填料中部的温度来调节回流到蒸馏塔中的回流量 (或分凝器中冷却水的量), 温度设定为 85°C 。

[0029] 利用泵可从塔底排出约 100kg/h 的液体。将其引入降膜蒸发器中 (包含油加热的不锈钢管, 长 2.5m, 内径约 21mm, 壁厚约 2mm)。从降膜蒸发器的底部排出约 1.5kg/h 的具有约 0.3% 异丁醛浓度的产物。将蒸气和过量的液体引入塔底。排出的底部产物包含约 70% 的 HPA, 约 1.5% 的 HPN, 约 0.3% 的 IBA, 余量是水。

[0030] 羟基新戊醛氢化成新戊二醇

[0031] 催化剂活化

[0032] 在管式反应器中, 于 190°C , 向 150ml 的如 EP44444 中所述的 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上, 通入 5 体积% 的氢气和 95 体积% 的氮气 (总体积 50l (STP)/h), 在大气压下将此催化剂活化 24 小时。

[0033] 氢化

[0034] 使用的起始溶液是上述作为氢化进料的混合物。基于氢化进料的量计, 向混合物中加入约 10 重量% 的 15% 三甲胺水溶液。如此获得的进料以滴流模式在 H_2 压力为 40 巴时通过被加热到 120°C 的反应器。时空速率为 0.4kg 的 HPA ($1_{\text{cat.}}^*\text{h}$)。将一部分氢化流出物再次加入进料中 (循环模式)。循环料与进料之比为 10 : 1。反应器流出物的样品在室温下的 pH 值为 8.9。

[0035] 氢化后获得的水溶液包含约 69% 的 NPG, 约 1.8% 的 HPN, 约 2% 的异丁醇, 约 3.5% 的甲醇, 约 2% 的 TMA, 余量是水。

[0036] IBA 循环实施例 2

[0037] 在其它同样的醛醇缩合条件下, 在 IBA 循环的顶部使用带冷却水 (约 10°C) 的冷凝器和下游的相分离器。蒸馏塔的底部温度调节到 102°C 。在顶部, 将馏出物以气体的形式引入冷凝器。获得约 255g/h 的液体冷凝物。在下游的相分离器中, 除去 95g/h 的水相, 并将其完全引入蒸馏塔中。此外, 从相分离器以 135g/h 的速度引入第一搅拌罐。为了保持蒸馏塔的调节温度为 85°C , 另外将 25g/h 的有机相加入蒸馏塔中。在冷凝器下游连接的冷阱中获得约 5g/h 的液体 (约 80% IBA, 约 20% TMA)。

[0038] 在降膜蒸发器的底部, 排出约 1.5kg/h 的 HPA 水溶液, 其包含约 0.4% 的异丁醛和 2.6% 的 HPN, 和约 69% 的 HPA。

[0039] 在与实施例 1 类似的氢化反应后,获得的水溶液含有约 68% NPG,约 2.8% HPN,约 2.1% 异丁醇,3.4% 甲醇,约 2% TMA,余量为水。

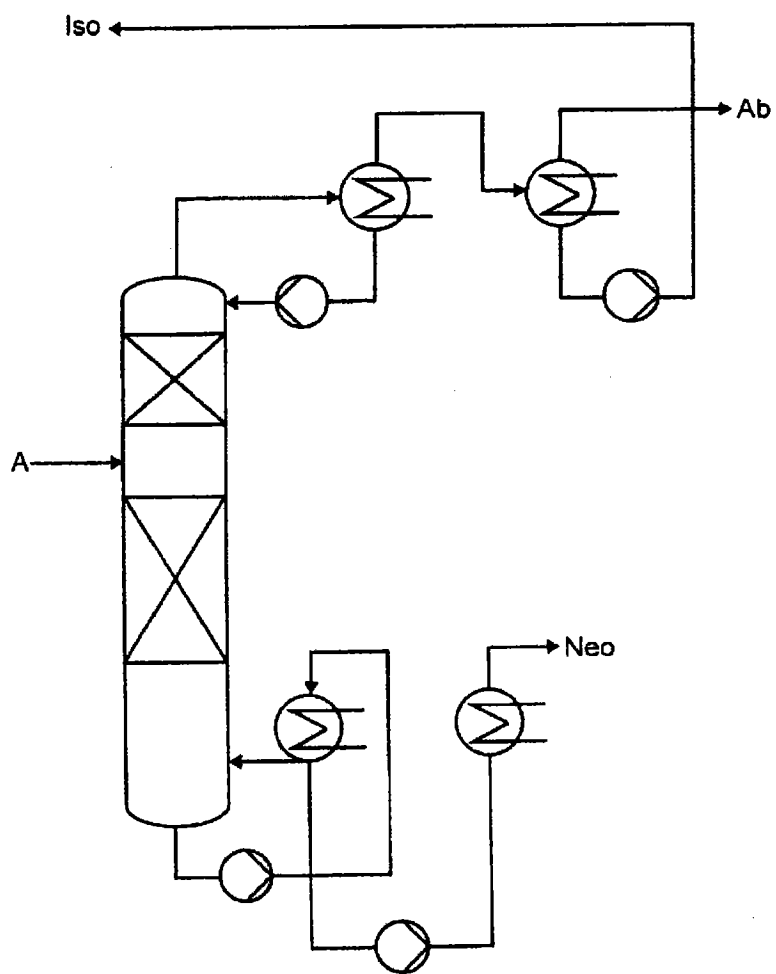


图 1