

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101006070 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 07

(21) 申请号 200580027489. 0

(22) 申请日 2005. 08. 19

(30) 优先权数据

01366/04 2004. 08. 19 CH

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 02. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/008982 2005. 08. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02006/018310 EN 2006. 02. 23

(73) 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司
司

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 维纳·皮特祖卡 彼得·鲁克斯图勒
安吉拉·维尔德曼

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 李剑

(51) Int. Cl.

C07D 311/72 (2006. 01)

F25J 3/02 (2006. 01)

B01D 3/14 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1190354 A, 1998. 08. 12, 全文尤其附图和
第 9、10 页的实例。

US 5582692 A, 1996. 12. 10, 全文。

CN 1141304 C, 2004. 03. 10, 全文。

US 5468883 A, 1995. 11. 21, 实施例 1 — 6。

CN 1476441 A, 2004. 02. 18, 全文。

审查员 沙磊

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54) 发明名称

包含维生素 E 和维生素 E 乙酸酯的混合物或
产品流的整理方法

(57) 摘要

本发明涉及含维生素 E (VE) 和 / 或含维生素 E 乙酸酯 (VEA) 的产品流的整理工艺, 其实质性特征在于: 含维生素 E 的产品流的纯化, 纯化的维生素 E 的至少一部分的乙酰化以及乙酰化的维生素 E 的至少一部分的纯化, 维生素 E 和维生素 E 乙酸酯的所述纯化优选是通过蒸馏例如精馏实现的。本发明的优选工艺的特征在于: 含维生素 E 的产品流被进料至第一精馏塔 (105), 低沸点产品和维生素 E 的未指定异构体在此第一精馏塔 (105) 的顶部 (105a) 被取出而基本上不损失有用物质, 纯化的含维生素 E 的流在所述精馏塔 (105) 的侧部 (105b) 和 / 或底部 (105c) 被取出。侧部取出流或底部取出流的至少一部分或侧部和底部取出流的至少一部分被送入用于乙酰化维生素 E 的乙酰化段 (111), 由所述乙酰化段形成的产品流的至少一部分被送入第二精馏塔 (115) 或作为纯度大于 92wt % 的有用产品被取出, 在第二精馏塔中, 得到作为纯度大于 97wt % 的侧部取出流的 VEA 有

用产品。

1. 整理含维生素 E 的产品的的方法,其特征在于:所述含维生素 E 的产品流被进料至第一精馏塔 (105),经纯化的含维生素 E 的流在所述精馏塔 (105) 的侧部 (105b) 或底部 (105c) 被取出;侧部取出物的至少一部分在乙酰化段 (111) 中被乙酰化;由所述乙酰化段 (111) 形成的产品流的至少一部分被通入第二精馏塔 (115) 或作为纯度大于 92wt% 的维生素 E 乙酸酯产品被取出;由所述第二精馏塔 (115) 得到纯度大于 97wt% 的所述维生素 E 乙酸酯产品。

2. 如权利要求 1 的方法,其特征在于:纯度大于 97wt% 的所述维生素 E 乙酸酯产品作为侧部取出物从所述第二精馏塔 (115) 被取走。

3. 如权利要求 2 的方法,其特征在于:低沸点组分和维生素 E 的异构体在所述第一精馏塔 (105) 的顶部 (105a) 被取出而基本上不损失维生素 E 产品。

4. 如权利要求 3 的方法,其特征在于:所述维生素 E 产品在所述第一精馏塔中的损失小于 5wt%,该损失基于单位时间加入塔内的进料中的维生素 E 的量计算。

5. 如权利要求 1 的方法,其特征在于:离开所述乙酰化段 (111) 的所述产品流被脱气。

6. 如权利要求 5 的方法,其特征在于:离开所述乙酰化段 (111) 的所述产品流在降膜蒸发器中被脱气。

7. 如权利要求 1,5 或 6 中任意一项的方法,其特征在于:由所述乙酰化段 (111) 形成的所述产品流的至少一部分被通入所述第二精馏塔 (115),纯度大于 92wt% 的维生素 E 乙酸酯作为包含维生素 E 乙酸酯产品的混合物从所述第二精馏塔 (115) 的顶部和底部的取出物中被取走。

8. 如权利要求 7 的方法,其特征在于:由所述乙酰化段 (111) 形成的全部产品流被通入所述第二精馏塔 (115)。

9. 如权利要求 7 的方法,其特征在于:所述第二精馏塔 (115) 的底部流在短程蒸发器 (117) 中被蒸馏,然后与所述顶部取出物混合。

10. 如权利要求 1 的方法,其特征在于:施加于所述第一精馏塔 (105) 的产品流在降膜蒸发器 (103) 中被预先脱气。

11. 如权利要求 1 的方法,其特征在于:所述第一精馏塔 (105) 的底部取出物在短程蒸发器 (107) 中被蒸馏,由其得到纯度大于 92wt% 的含维生素 E 的产品。

12. 如权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于:纯化的含维生素 E 的流在所述第一精馏塔 (105) 的侧部 (105b) 被取出,所述第一精馏塔 (105) 的侧部取出流的一部分被进料至第三精馏塔 (109),然后从所述第三精馏塔 (109) 以大于 97wt% 的纯度作为侧部取出物或作为底部取出物取出含维生素 E 的产品。

13. 如权利要求 11 的方法,其特征在于:纯化的含维生素 E 的流在所述第一精馏塔 (105) 的侧部 (105b) 被取出,所述第一精馏塔 (105) 的侧部取出流的一部分与来自所述短程蒸发器 (107) 的蒸馏物的一部分一起被进料至第三精馏塔 (109),然后从所述第三精馏塔 (109) 以大于 97wt% 的纯度作为侧部取出物或作为底部取出物取出含维生素 E 的产品。

14. 如权利要求 1 的方法,其特征在于:纯化的含维生素 E 的流在所述第一精馏塔 (105) 的侧部 (105b) 被取出,所述第一精馏塔 (105) 的侧部取出流的至少一部分与所述第一精馏塔的底部产品的一部分一起被进料至乙酰化段。

15. 如权利要求 12 的方法,其特征在于:所述第三精馏塔 (109) 的底部和 / 或顶部取

出物与进料至乙酰化段的产品流混合。

16. 如权利要求 13 的方法,其特征在于:所述第三精馏塔(109)的底部和/或顶部取出物与进料至乙酰化段的产品流混合。

17. 如权利要求 1 的方法,其特征在于:所述侧部取出是通过所述第一精馏塔(105)中上升的蒸汽相的部分冷凝实现的,并且横向形成的产品流作为蒸汽冷凝物从所述第一精馏塔中被取走。

18. 如权利要求 2 的方法,其特征在于:所述侧部取出是通过所述第一精馏塔(105)和/或所述第二精馏塔(115)中上升的蒸汽相的部分冷凝实现的,并且横向形成的产品流作为蒸汽冷凝物从所述第一精馏塔(105)和/或所述第二精馏塔(115)中被取走。

19. 如权利要求 12 的方法,其特征在于:所述侧部取出是通过所述第一精馏塔(105)和/或所述第二精馏塔(115)和/或所述第三精馏塔(109)中上升的蒸汽相的部分冷凝实现的,并且横向形成的产品流作为蒸汽冷凝物从所述第一精馏塔(105)和/或所述第二精馏塔(115)和/或所述第三精馏塔(109)中被取走。

20. 如权利要求 17 或 18 的方法,其特征在于:所述蒸汽冷凝物的纯度大于 97wt%。

21. 如权利要求 19 的方法,其特征在于:所述蒸汽冷凝物的纯度大于 97wt%。

22. 用于进行如权利要求 16-21 中任意一项的侧部取出的精馏塔,包括在所述精馏塔内下降的回流流(31)和上升的蒸汽流(33),以及为了强化传质和传热而安装在所述精馏塔内的填料,其特征在于侧部取出部分,所述侧部取出部分包括:

- 产品流分配器(35),其再分配来自所述侧部取出部上方的收集床的回流;
- 挡溅板(39),其位于所述产品流分配器(35)上方;
- 产品流收集器(41),用于所述侧部取出,并向横向的蒸汽冷凝物出口(45)开口;
- 侧部取出物部分冷凝器(47),设置在所述产品流收集器(41)上方;
- 位于所述侧部取出物部分冷凝器(47)上方的总取出物收集器(37)。

包含维生素 E 和维生素 E 乙酸酯的混合物或产品流的整理方法

[0001] 本发明涉及含维生素 E (VE) 和含维生素 E 乙酸酯 (VEA) 的混合物或产品流的整理方法,用于从有用的产品中分离较低沸点的杂质和较高沸点的杂质。

[0002] 工业上,VE(也称为 α -生育酚)的制备是例如通过 2,3,5-三甲基氢醌与异植醇在氯化锌和盐酸的存在下缩合来进行的。2,3,5-三甲基氢醌的合成工艺在例如专利说明书和公开申请 US-A 4239691、US 3708505 和 DE-A3203487 和 DE-A 4243461 中有描述。

[0003] 通常, α -生育酚通过与乙酸酐的反应而被酯化,以得到生育酚乙酸酯(也称为 VEA)。 α -生育酚转化为生育酚乙酸酯(乙酰化)的工艺公开于公开申请 EP-A 0850937、DE-A 19603142 和 DE-A 4208477 中。例如,VEA 可以被用作抗氧化剂以及用于人体和动物的营养品领域。

[0004] 例如,在降膜蒸发器、薄膜蒸发器等中,可以通过多级蒸馏步骤将在酯化中得到的含 VEA 的反应混合物(下文也称为粗制 VEA)从乙酸和乙酸酐的大量残余物中分离出来。通常,这样的反应混合物因而包含约 94wt% 的 VEA、1-2wt% 的低沸点物质(主要为植二烯)、约 2-3wt% 的有用产品(VEA)的未指定的异构体以及 1-2wt% 的高沸点次级组分。

[0005] 在含 VEA 的产品流的工业纯化中,可以使用例如级联短程蒸发器。将低沸点物质从流向级联短程蒸发器的产品流尽可能完全分离,这对于在所需的极低压力下的真空系统和短程蒸发器的定制和操作来说具有决定性意义。薄膜蒸发器通常在约 1mbar 下操作并旨在去除低沸点物质,因此被连接在级联短程蒸发器的上游。在薄膜蒸发器中生成的蒸汽流主要包含植二烯、维生素 E 乙酸酯以及乙酸和乙酸酐的残余物,并且在下游冷凝器系统中被基本上完全冷凝。由于低沸点物质的含量高,因此得到的冷凝物不能进一步使用而被丢弃。根据相平衡的位置,此蒸汽流中的 VEA 的比例约为 13wt%,并且 VEA 的损失约为 2.7% (基于 VEA 的流入量)。通常约 2wt% 的低沸点物质馏分残留在有用产品(薄膜蒸发器的底部产品)中。薄膜蒸发器的底部产品被进料至级联短程蒸发器中,在其中,通过反复蒸发和冷凝将 VEA 进一步富集。

[0006] 上述旨在获得 VEA 的工艺具有以下缺点。如上所述,有用产品(VEA)的一部分通过气相流出薄膜蒸发器进入下游冷凝器系统并最终损失掉。此外,只有部分低沸点物质在薄膜蒸发器中得以分离,而该蒸发器本身是比较复杂且昂贵的装置,并且其余的低沸点物质保留在有用产品中,并且随后必须通过复杂的过程分离掉。同时,由于在各个的纯化步骤中主产品与副产品的分离不完全,此工艺还包括必须通过较复杂过程返回该工艺的循环流,以使有用物质的损失最小化。

[0007] 由于 VEA 越来越多地用于人体营养品和保健品,其纯度必须满足越来越高的要求。用于这些特定用途所需的 VEA 质量(下文也称为“医药级”(PG)质量)必须符合以下规定:

[0008] -VEA 含量 $\geq 97.5\text{wt}\%$

[0009] -无色至浅绿黄色

[0010] 由上述工艺获得的 VEA 的纯度(VEA 含量)大于 97wt%。如果纯度大于 92wt%,

则满足对有用产品的所谓“技术级”(TG) 质量设定的条件,而不满足 PG 质量的要求。因此,对于用作食品添加剂或医疗应用,必须对其进行进一步的纯化步骤。

[0011] 已知的是,当通过蒸馏对产品混合物进行整理时,如果采用所谓的逆流蒸馏(也称为精馏),即在精馏塔中下降的回流液与上升的蒸汽逆流流动的特殊蒸馏工艺,通常可获得最佳结果。通常使用塔,其中待分离的混合物在塔中部被引入,蒸汽在其从塔底到塔底通过塔的路径上富集更易挥发的组分,而回流液在从塔顶到塔底的路径上富集不易挥发的组分。通过塔内安装的元件来强化物质和热量的传递,所述元件例如是塔板、无规填料或规则填料,其可以确保两相之间足够的接触时间以及足够大的相界面。

[0012] 还已知的是,对于需要高分离效率的高沸点、温度敏感的物质混合物(也包括含 VE 和 VEA 的混合物)的分离,优选使用具有填料的精馏塔,所述填料包含以规则几何结构系统地构造并具有限定的逆流相通过区域。这点尤为重要,因为与无规填料相比,规则填料的特征在于更高的负荷能力和更好的分离效果,具有较小的比压降并且所需的填料体积较小,因此还可使传质高度和传热高度更小。因此,在所有的真空精馏中使用规则填料,在真空精馏中,由于待分离的混合物的温度敏感性,所以对塔压降的限制尤为重要。已知用于此用途的塔填料例如是来自 Sulzer 的 BX 和 CY 型金属织物填料、分别来自 Sulzer 与 Kuhni 的 Optiflow 或 Mellapak 型与 Rhombopak 型多孔金属填料,以及来自其它公司(例如 Montz GmbH)的具有相似效果的金属织物填料。

[0013] 含 VEA 的混合物的精馏公开在例如 WO 97/02880 中。然而,由于 VEA 沸点高并且在较高温度下可分解,在这种情况下,采用通常适合以工业规模纯化产品的精馏存在着较大的问题。因此实际上进行高真空蒸馏或甚至分子精馏,从而在尽可能低的温度下蒸馏 VEA。

[0014] 根据现有技术,虽然采用了高真空,所能达到的纯度也只有 97.3% (DE-A 2743920)、98% (DE-A 4208477 和 JP-B-58011869)、98.5% (US-A 3459773) 或 98.5-99% (DE-A 2160103)。只有通过分子蒸馏达到了超过 99% 的纯度,即根据 JP-A 51/14671 纯度为 99.3% 以及根据 JP-A-62/226976 纯度为 99.5%,有必要指出的是,根据通过如今采用的更精确的分析方法并使用了更纯的对比物质进行研究,可能会得到更低的纯度值。此外,对于每一情况,以此方式得到的精馏收率很低,而且由于这种装置极为复杂,因此资金成本和运行成本很高。

[0015] 上述工艺的其它缺点是,这些工艺仅在有限程度上容许对粗 VE 或粗制 VEA 进行可选的可控且可变的整理,从而得到相应的最终产品。在 VE 和 VEA 阶段中,最终产品在这里被理解为是指“技术级”质量 VE-TG 或 VEA-TG 以及“医药级”质量 VE-PG 或 VEA-PG。本发明的目的是提供一种用于整理含 VE 或 VEA 的产品流的工艺,该工艺不具有上述缺点,并且是一种经济的方法(在工艺工程方面简单),可以以高纯度和高收率分离 VE 或 VEA。此外,该工艺还允许使用就工艺工程而言简单的分离装置,并且可以以不同且任选可变的比例来任选地制备全部四种最终产品。特别是对于后一种情况,本发明旨在开发一种明显简化了整理工艺的工艺,以得到最终产品 VEA-TG、VEA-PG、VE-TG 和 VE-PG。还被看作有利的是,开发一种不包括循环的工艺,用于更温和地整理产品。

[0016] 上述目的通过具有权利要求 1 的特征的工艺实现。

[0017] 本发明的优选实施方式构成了从属权利要求的主题。

[0018] 权利要求 1 提出了一种用于整理含 VE 和 VEA 的产品流的工艺,其实质性特征在

于,对含维生素 E 的产品流进行纯化,对纯化的维生素 E 的至少一部分进行乙酰化,并对乙酰化的维生素 E 的至少一部分进行纯化,所述维生素 E 和维生素 E 乙酸酯的纯化优选通过蒸馏(例如精馏)进行。

[0019] 根据本发明,开发了一种用于纯化 VE 和 VEA 产品的全新概念。制备 VEA 所需的 VE 在乙酰化之前被纯化。这可以对整个工艺概念进行设计,使得根据本发明的工艺,可以以不同和任选可变的比例来可选地制备四种最终产品 VEA-TG、VEA-PG、VE-TG 和 VE-PG,并且可以实质性地简化得到最终产品的整理工艺。

[0020] 根据本发明的优选工艺的特征在于:

[0021] - 含维生素 E 的产品流被进料至第一精馏塔,低沸点产品和维生素 E 的未指定的异构体在此第一精馏塔的顶部被取出而基本上不损失有用物质,而纯化的含维生素 E 的流在所述精馏塔的侧部和 / 或底部被取出;

[0022] - 侧部取出物或底部取出物的至少一部分或侧部和底部取出物的至少一部分被通入用于乙酰化维生素 E 的乙酰化段;

[0023] - 由所述乙酰化段形成的产品流的至少一部分被送入第二精馏塔或作为纯度大于 92wt% 的有用产品被取出;和

[0024] - 在第二精馏塔中,得到作为纯度大于 97wt% 的侧部取出物的有用产品。

[0025] 在根据本发明的工艺的这种优选设计中,只有纯废料流(低沸点物,即,低沸点物质流 / 包含有用产品未指定异构体流 / 高沸点副产品流,均具有极低的 VE 或 VEA 含量)和纯产品流形式。因此,不生成需要进一步整理的流,并避免进行不利的循环。根据本发明,精馏塔包含规则填料,所述规则填料的分离效率与压降之比优选大于 15 个理论板每 mbar 压降(基准:F 因子 = $1\text{Pa}^{0.5}$,塔径为 1m,实验混合物为顺 / 反萘烷)。特别适合的填料是来自 Sulzer AG 的 OPTIFLOW 填料。根据本发明,至少侧部取出是通过部分冷凝以如下方式在第二塔内进行的:待分离产品作为冷凝物而不是作为蒸汽形式的产品流离开该塔。为此,该塔包括了对于部分冷凝来说重要的重要设计细节。

[0026] 优选的工艺的优点如下:

[0027] - 在一个塔中实现了高效分离。而为此目的通常需要多个塔。

[0028] - 特别地,第一塔的分离效率高且压降小。

[0029] - 产品损失非常小。

[0030] - 医药级的产品纯度很高,含量大于 97wt%。

[0031] - 本工艺在 PG 或 TG 质量的产品量的量方面的灵活性很大。

[0032] 在本发明的另一种优选实施方式中,在粗 VE 被进料至第一塔或粗制 VEA 被进料至第二塔之前,产品流被通入降膜蒸发器(用于脱气),在其中,特别是低沸点物质(例如残余溶剂)被去除。这里,降膜蒸发器也可以被设计成用于减少粗 VE 的总氯含量,从而避免后续步骤中的不利腐蚀。

[0033] 下面参照附图对本发明进行更详细的阐述。

[0034] 图 1 示出了本发明的优选工艺的流程图;

[0035] 图 2 示出了第一和第二以及(如果需要)第三精馏塔中设置的侧部取出点。

[0036] 总的来说,图 1 所示的用于制备 TG 和 PG 质量的 VE 和 VEA 的过程按照以下组织。

[0037] 1. 第一部分 - 段,由 VE 脱气器、第一精馏塔和 VE 短程蒸发器组成:

- [0038] -VE 脱气器（降膜蒸发器）103,具体用于分离低沸点组分,例如残余溶剂;
- [0039] -精馏塔 105,用于在顶部进一步分离低沸点组分和分离有用产品的未指定异构体,并且用于侧部取出 VE 以及在底部分离高沸点组分;
- [0040] -短程蒸发器 107,用于分离底部馏分的残余物以及制备产品 VE-TG。
- [0041] 2. 采用塔 109 的 VE “医药级”精馏段,可选地,只有来自塔 105 的侧部取出物的一部分或来自塔 105 的侧部取出物的一部分连同来自短程蒸发器 107 蒸馏物的一部分被用于精馏,以给出产品 VE-PG。
- [0042] 3. 乙酰化段 111,利用连续或间歇工艺,不使用催化剂,或例如使用例如吡啶的催化剂。
- [0043] 4. 第二部分 - 段,由脱气器、第二精馏塔和短程蒸发器组成:
- [0044] -VEA 脱气器（降膜蒸发器）113,用于分离残余的低沸点组分;
- [0045] -第二精馏塔 115,以 VEA-PG 作为侧部取出物,并且在底部分离高沸点组分;
- [0046] -短程蒸发器 117,用于分离底部馏分的残余物;
- [0047] -如果为了有利于制备 VEA-TG 而实现 100%分流,则降膜蒸发器 113 的底部产品即为 VEA-TG。如果 TG 与 PG 的分流比较低,则形成的 VEA-TG 为塔 115 的顶部产品、从短程蒸发器 17 形成的蒸馏物和可选的降膜蒸发器 113 的底部产品的混合物。
- [0048] 为了实施本工艺,通常:
- [0049] 在约 185°C 和约 3mbar 的真空下,在降膜蒸发器 103 中使包含粗 VE 的产品流脱气。来自前面阶段的残余痕量溶剂（例如甲苯、庚烷等）被去除。如果降膜蒸发器除了产品流的循环,还具有特定的最小停留时间,则它不仅可以用于通过脱气去除易挥发组分,还可以用于降低总氯含量,前提是这对工艺有用并且是有利的。
- [0050] 脱气的 VE 产品流然后作为进料被添加至第一精馏塔 105。在第一精馏塔 105 的顶部 105a,以箭头方向 119,其它低沸点组分以及有用产品的未指定异构体被分离。这里,顶部取出物的 VE 含量应当尽可能低,从而限制 VE 损失。有用产品 VE 通过第一精馏塔 105 的顶部取出的损失小于 5%,优选小于 1%,理想地小于 0.5%（基于单位时间加入塔内的进料中的 VE 量）。通常,最大的流在侧部取出位置 105b 从塔取出。最后,高沸点物质和 VE 在塔 105 的底部 105c 以方向 121 取出。
- [0051] 第一塔 105 对于本整理工艺十分重要。该塔决定了 VEA-PG 的最大比例（以及质量）的量级,因为低沸点组分和有用产品的未指定异构体仅在该塔中被分离,进而从工艺中排出。因此,关于塔 105 的主要要求是,在顶部 105 去除尽可能不含 VE 的低沸点组分和有用产品的未指定异构体。如果此工艺运行在最佳情况下,则 VE 损失可以被限制在小于 0.2wt%（基于进料中所含的 VE 量）。
- [0052] 低沸点组分可以被相对容易地分离,并且其沸点可以适当地低于 VE 的沸点。这些组分包括例如植二烯和植烯组成的组。有用产品的未指定异构体的分离相对较难。另一方面,高沸点组分也较容易被分离。
- [0053] 根据本发明,塔 105 如下操作:
- [0054] -侧部取出物占大约 75wt%（基于添加的进料流）,所述取出物具有尽可能高的 VE 含量,并含有少量的有用产品的未指定异构体和高沸点组分;
- [0055] -顶部取出物占大约 2-4wt%（基于进料流）;

[0056] - 布置在顶部 105a 的顶部冷凝器使上升的蒸汽流基本上完全冷凝,以形成回流和顶部取出物;

[0057] - 根据塔的负荷,塔顶压力优选为约 0.5-1mbar 并尽可能保持恒定,塔温度在 200℃与 280℃之间。保持这些主导参数,并依赖于选定的塔 105 的回流比,可以通过选择回流比而使侧部取出物中的 VE 含量明显高于 95wt%,并使顶部取出物中的 VE 含量充分低于 20wt%。

[0058] 在塔 105 底部 105c 还设置蒸发器(图中未详细示出),以使其产生一定量的相应于侧部取出物和选定回流比的工艺蒸汽。为了在塔顶分离低沸点组分和有用产品的未指定异构体,如果需要,还可以通过对塔上部的温度进行分级调节来提供回流调节或取出物调节。

[0059] 塔 105 的底部流然后被进料至短程蒸发器 107,以使高沸点物质与产品流以尽可能小的 VE 损失(小于 0.1%,基于进入精馏塔 105 的进料中的 VE)沿箭头方向 123 分离。沿方向 125 被取走的短程蒸发器 107 的蒸馏物可以作为纯度大于 92wt%的产品 VE-TG 从装置 101 中取走,和/或与第一塔 105 的侧部取出物一起被进料至乙酰化段 111。

[0060] 通常,在工艺中作为 VE-TG 形式形成了比所需要的更多的蒸馏物,因此大部分短程蒸发器 107 的蒸馏物被进料至乙酰化段。塔 105 的侧部取出物可以可选地沿箭头方向 127 被进料至另一个精馏段和/或沿方向 129 被进料至乙酰化段 111。对于后者,这里不作详细描述,因为这对于本领域的技术人员是公知的,并且在本发明中不需要进行特别的改变。此外,这同样适用于短程蒸发器 107。

[0061] 通过在塔 109 中进行第二精馏,可以制备产品 VE-PG。VE-PG 基本上是无色的,纯度大于 97wt%,并通过部分冷凝器作为侧部取出物沿箭头方向 131 从装置 101 取走。在此情况下,顶部取出物和底部取出物可以被返回至乙酰化段 111。

[0062] 基本上以与塔 105 或 115 相同的方式来设计塔 109,但是由于产品流更小,因此塔 109 具有更小的尺寸。

[0063] 还可以操作塔 109 以使 VE-PG 可以作为底部取出物从塔中被取走。但在此情况下,由于产品轻微染色,所以质量低于侧部取出物的情况。

[0064] 作为塔 105 的侧部取出物、作为短程蒸发器 107 的蒸馏物或作为塔 109 的底部和顶部产品而得到的产品流被混合并进料至乙酰化段 111。VE 纯度基本上为“TG”的混合物可选地在催化剂的存在下与乙酸酐(AAH)反应,以得到生育酚乙酸酯(粗制 VEA)和乙酸(AA)。

[0065] 优选地,在约 185℃和 2mbar 的真空下,在降膜蒸发器 113 中使粗制 VEA 脱气。由此去除来自前面阶段的更易挥发组分(例如乙酸、乙酸酐)。纯度大于 92%的 VEA 在降膜蒸发器 113 的底部获得。降膜蒸发器 113 的产品已经满足对技术质量的 VEA 的规定,因此可以作为 VEA-TG 通过工艺管线 113 从装置取出。

[0066] 为了制备 VEA-PG,脱气的 VEA 作为进料被添加至第二精馏塔 115。在那里,VEA-PG 在侧部取出位置 115b 被取走,按照目前适用的规定,此 VEA-PG 的纯度大于 97%,优选至少 97.5%,并且基本上是无色的。

[0067] 在塔 115 的顶部 115a, VEA 与有用产品的未指定异构体的混合物被分离,然后沿箭头方向 135 与短程蒸发器 117 的蒸馏物流混合,并且可选地与蒸发器 113 的产品流混合。

这里,顶部取出物优选约占 5% (基于添加至塔 115 的进料流)。

[0068] 在塔 115 的底部 115c, VEA 与少量高沸点组分的混合物被取出。此混合物最后被进料至短程蒸发器 117, 以使高沸点组分沿箭头方向 137 被分离 (以尽可能低的 VEA 损失)。上文已提及, VEA-TG 是由以下各流最终形成的: 短程蒸发器 117 的蒸馏物, 以及塔 115 的顶部取出物, 还有可选的降膜蒸发器 113 的并未添加至塔 115 的那部分产品。

[0069] 降膜蒸发器 113 与塔 115 分别以与前述两个类似装置 103 和 105 基本相同的方式形成。

[0070] 在短程蒸发器 117 中, 来自第二塔 115 的底部产品被进一步分离 (上文已提及)。例如, 得到包含约 10% 的 VEA 的高沸点残余物和包含约 95-96% 的 VEA 的蒸馏物。这里, 由于馏出比 D/F 很高, 残余物造成的 VEA 损失优选小于 0.1% (基于塔 115 的进料中的 VEA)。

[0071] 在特别优选开发的装置中, 塔 105 和 115 以及 (如果需要) 塔 109 装有 Optiflow 填料 (Sulzer Optiflow C36)。而且, 全部三个塔均具有设置在顶部的冷凝器和在底部提供的蒸发器。这些精馏塔常用的常规部件是本领域技术人员所公知的, 因此无需详细描述或在附图中示出。

[0072] 因此, 本发明的 VEA 整理段已被证实十分稳定且经济。研究表明, 作为侧部取出物取走的 VEA-PG 具有大于 97.5% 的 VEA 含量。此外, 应当在本文中提及, 在整个得到 VEA-TG 和 VEA-PG 的 VEA 整理过程中, 只得到单一的废料流。该废料流为来自短程蒸发器 117 的残余物, 但是其流率极低。如果该流中的 VEA 含量约为 10%, 则整个 VEA 整理段的 VEA 损失小于 0.1% (基于第二塔的进料中的 VEA)。

[0073] 至于两种产品质量的 VEA-TG 和 VEA-PG 的制备, 本发明可以实现进料流的各种分流, 例如:

[0074] -VEA-PG 的最大比例为 60-75% 的 PG, 因而相应于 40-25% 的 TG (即, 60% PG : 40% TG 的分流或 75% PG : 25% TG 的分流);

[0075] -VEA-PG 的最小比例为 0%, 相应于 100% 的 VEA-TG, 因此这时第二塔 115 未操作。在降膜蒸发器 113 中, 残余的由乙酰化生成的低沸点组分 (例如乙酸 (AA) 和乙酸酐 (AAH)) 被去除。来自降膜蒸发器 113 的底部流符合对 VEA-TG 的规定, 相应于 100% 的分流。

[0076] 对于实施本发明的工艺, 具有决定性作用的是至少在塔 115 中、优选另外在塔 105 中以及 (如果需要) 在塔 109 中通过部分冷凝的侧部取出。因此在参考具体实施例对 VE 和 VEA 的纯化作更详细的描述之前, 将更详细地描述此侧部取出部。

[0077] 在图 2 所示的本发明的两个精馏塔 105、115 和 109 的剖面图中, 逆流流动表现为精馏塔内下降的回流流 31 与上升的蒸汽流 33, 在侧部取出点区域, 蒸汽从底部到顶部流动通过填料和侧部取出的分离元件, 而回流从顶部到底部在导管内流动。

[0078] 分配器 35 存在于侧部取出点的下方区域, 该分配器 35 重新分配由侧部取出部上方的收集床 37 得到的回流。为了避免 (蒸汽形式的) 侧部取出物被液体污染, 加装半层 Mellapak 250X 作为挡溅板 39。在上述层 39 的正上方, 设置用于侧部取出的收集器 41。收集器 41 例如注入存水弯 43 并向用于取走待分离出蒸汽冷凝物的出口 45 开口。在收集器 41 上方, 接着一个侧部取出物部分冷凝器 47, 该冷凝器 47 例如是一个 U 型管束的热交换器的形式, 并且用于生成蒸汽冷凝物。优选地, 存在总取出物收集器 37 作为最高元件, 该收集器 37 将所述的回流从侧部取出点的上部穿过部分冷凝器 47 转移入较低的分配器 35 中。优

点在于,收集器 37 实施总取出,使得侧部取出物不会受回流的污染或不会不利地影响侧部取出物的颜色。

[0079] 根据本发明,侧部取出通过将在塔中向上的蒸汽相进行部分冷凝来实现。这样的优点在于,蒸汽冷凝物(即,并非蒸汽形式的产品流)作为侧部取出物被取出,因此由取出并由于液体的更小体积流而产生的压降明显降低了。因为取出包括部分冷凝,所以还得到附加的纯化阶段,该附加的纯化阶段也证明是特别有利。

[0080] 还应当指出的是,参考图 1 描述的工艺仅代表本发明的一种实施方式,具体来说,在权利要求 1 定义的保护范围内,用于实施本工艺的装置 101 的开发可以在不同的方面有变化。因此,例如可以简化装置 101,以使只能进行 VEA 产品的制备以及(如果需要)VE-TG 的整理,从而可以省略塔 109。此外,如上所述的部分侧部取出可被独立地用于纯化 VE 和 VEA,而不受本发明工艺的限制。当然,部分侧部取出还可用于整理或纯化其它物质(例如 VE 和 VEA),这些物质沸点高且对温度敏感,并通常采用精馏塔来纯化。

[0081] 现在通过具体实施例来详细描述参考图 1 和图 2 的上述工艺。

[0082] 在 185℃和约 3mbar 下,在降膜蒸发器中对合成制备的粗 VE 进行脱气,所述粗 VE 包含约 92-94%的 VE、1-2%的低沸点物质(主要为植二醇)、约 2-3%的有用产品 VE 的未指定异构体以及约 1-2%的高沸点组分。在 180-250℃的温度下,脱气的粗 VE 被进料至精馏塔 105 的大致中部,精馏塔 105 包含高度为 6-8m 的 Sulzer Optiflow C36 型填料。塔顶压力为 0.5-1mbar。在塔的顶部,约 2-4%的进料流作为包含约 3%的 VE 的顶部取出物被取走。该塔在约 10-20 的回流比下操作。侧部取出点位于进料流入点下方约 2-3m 的填料高度处。在侧部取出位置,VE 含量约为 97%的约 75%的进料流被取走。通过调节部分冷凝器的正流(forwardflow)温度来建立所需的流率。在 260-270℃的温度下,在塔底得到的产品仍包含约 80-84%的 VE。现在将此底部产品进料至在约 0.1-0.2mbar 的压力下操作的短程蒸发器。残余物仍含有约 2-5%的 VE,而蒸馏物中的 VE 含量超过 92%。通过塔顶取出物和短程蒸发器的残余物损失的 VE 小于 0.3%(基于塔进料中的 VE)。

[0083] 在 180-250℃的温度下,可以将 VE 含量大于 95%的塔 105 的侧部取出流的一部分或侧部取出流与 VE 短程蒸发器的蒸馏物的混合物的一部分进料至 VE “医药级”精馏塔 109 的大致中部,该塔装有高度为 6-8m 的 Sulzer Optiflow C36 型填料。塔顶压力为 0.5-1mbar。在塔的顶部,约 5-15%的进料流作为 VE 含量为 80-90%的顶部取出物被取走。该塔在约 3-5 的回流比下操作。侧部取出点位于进料流入点下方约 2-3m 的填料高度处。在侧部取出位置,VE 含量大于 98%的约 60%的进料流被取走。通过调节部分冷凝器的正流温度来建立所需的流率。在 260-270℃的温度下,在塔底得到的产品仍包含约 95-97%的 VE,并与顶部取出物一起加入用于乙酰化的混合物。

[0084] 在含 VE 的混合物的乙酰化以及大部分易挥发组分(例如乙酸和乙酸酐)的去除之后,在 185℃和约 2mbar 的压力下,在降膜蒸发器中对粗制 VEA 进行脱气,其中所述含 VE 的混合物包含塔 105 的侧部取出物、短程蒸发器 107 的蒸馏物和可选的塔 109 的顶部和底部产品。在降膜蒸发器底部得到含量大于 92%的 VEA,这已满足对技术质量的 VEA (VEA-TG) 的规定。

[0085] 在 180-250℃的温度下,脱气的 VEA 被进料至精馏塔 115 的大致中部,该塔装有高度为 6-8m 的 Sulzer Optiflow C36 型填料。通常,塔 115 的进料流中的 VEA 含量约为 96%。

塔顶压力为 0.5-1mbar。在塔的顶部,约 5%的进料流作为 VEA 含量为 80%的顶部取出物被取走。该塔在约 15-30 的回流比下操作。侧部取出点位于进料流入点下方约 2-3m 的填料高度处。在侧部取出位置,依赖于 VEA-PG 的所需量,VE 含量大于 97%的约 40-75%的进料流被取走。通过调节部分冷凝器的正流温度来建立所需的流率。依赖于设定的分流比,在 260-270℃的温度下,在塔底得到的产品仍包含约 95-97%的 VEA。现在将此底部产品进料至在约 0.1-0.2mbar 的压力下操作的 VEA 短程蒸发器。残余物仍含有约 10%的 VEA,而蒸馏物中的 VEA 含量为 95-96%。由于蒸馏物比率很高(约 97%),因此通过 VEA 短程蒸发器的残余物损失的 VEA 小于 0.1%(基于塔 115 进料流中的 VEA)。作为塔 115 的顶部取出物、VEA 短程蒸发器的蒸馏物以及(依赖于 VEA-PG 与 VEA-TG 的所需分流比)可选的塔 115 的进料流的一部分的混合物,得到 VEA-TG。通过此工艺,可以在 0%的 PG(相应于 100%的 TG)与 75%的 PG(相应于 25%的 TG)之间改变 VEA-PG 与 VEA-TG 之比。

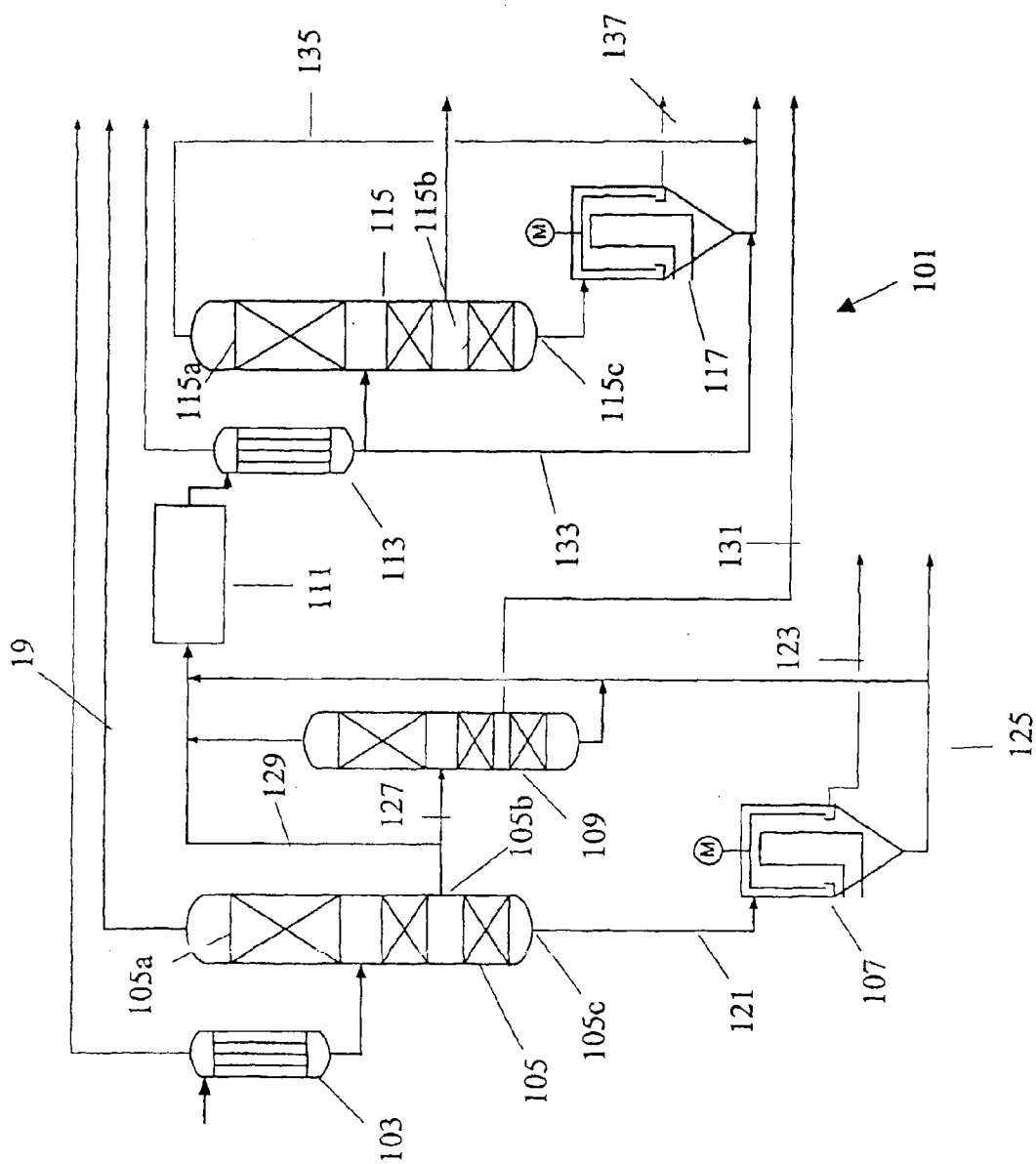


图1

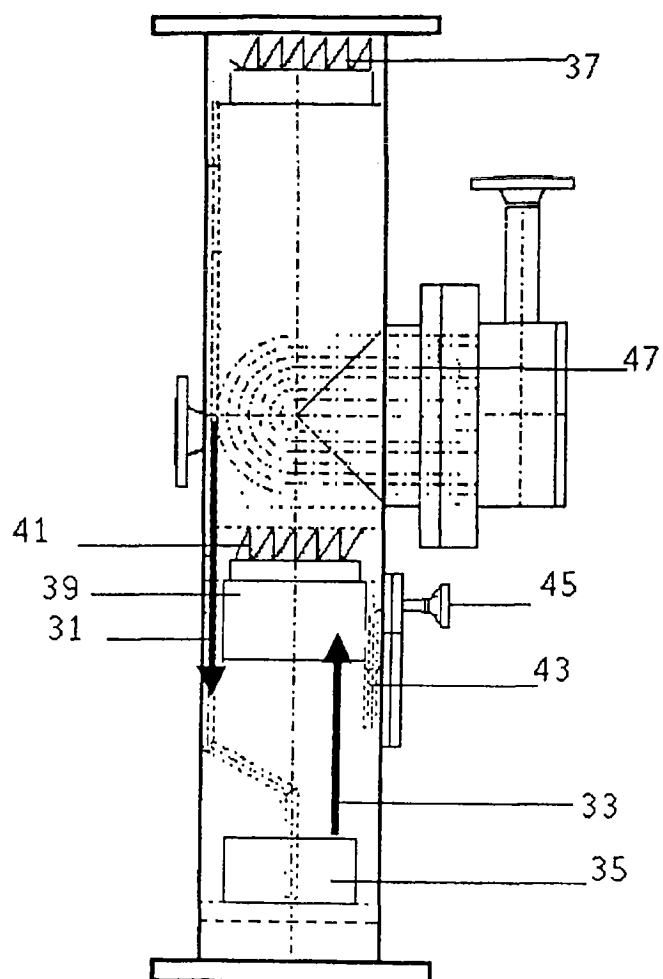


图 2