

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 29/80

C07C 29/141 C07C 31/22



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00818004.0

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1181024C

[22] 申请日 2000.12.21 [21] 申请号 00818004.0

[30] 优先权

[32] 1999.12.28 [33] DE [31] 19963435.1

[86] 国际申请 PCT/EP2000/013105 2000.12.21

[87] 国际公布 WO2001/047847 德 2001.7.5

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.28

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·德恩巴赫 D·克拉茨

A·施塔默 H·鲁斯特

G·舒尔茨

审查员 刘广南

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称 由氢化制备的三羟甲基丙烷通过连续蒸馏来纯化的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种通过蒸馏来纯化从 2, 2 - 二羟甲基丁醛的氢化产生的三羟甲基丙烷的方法, 所述方法包括以下步骤: (a) 使正丁醛与甲醛在催化量的叔胺的存在下反应, 再将所得混合物氢化, 获得含有三羟甲基丙烷的混合物; (b) 通过蒸馏来分离水、甲醇、三烷基胺和/或甲酸三烷基铵; (c) 将在 (b) 中获得的残余物在减压下加热到其中 TMP 挥发且沸点在 TMP 之上的化合物裂解的温度, 以便通过蒸馏分离 TMP 和比 TMP 更易挥发的化合物; (d) 蒸馏在 (c) 中获得的馏出物, 以便分离更易挥发的化合物和回收纯 TMP; 和 (e) 任选蒸馏在 (d) 中获得的 TMP, 以便回收具有低 APHA 颜色指数的 TMP。本发明还公开了其中甲酸三烷基铵在温和的条件下从多元醇(主要为三羟甲基丙烷)的粗混合物中被蒸馏分离出来的方法。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1、一种从通过缩合甲醛与高级醛获得的多元醇中去除甲酸三烷基铵的方法，其中甲酸三烷基铵与甲醇、三烷基胺和非必要的水一起在<200℃的底部温度和<400毫巴的压力下从醇中蒸馏出来，并且具有短停留时间。

2、如权利要求1所要求的方法，其中所述底部温度是60-140℃。

3、如权利要求2所要求的方法，其中所述底部温度是80-120℃。

4、如权利要求1所要求的方法，其中所述压力是20-200毫巴。

5、如权利要求4所要求的方法，其中所述压力是40-150毫巴。

6、如权利要求1所要求的方法，其中多元醇通过羟烷基化链烷醛的氢化为三羟甲基丙烷来获得。

7、如权利要求6所要求的方法，其中羟烷基化链烷醛是二羟甲基丁醛。

8、如权利要求1或6所要求的方法，其中在另一步骤中，首先分离水，然后分离包括甲酸三烷基铵的其它杂质。

9、一种通过蒸馏对从2,2-二羟甲基丁醛的氢化产生的三羟甲基丙烷进行纯化的方法，所述方法包括以下步骤：

(a) 使正丁醛与甲醛在催化量的叔胺存在下反应，再将所得混合物氢化，获得含有三羟甲基丙烷的混合物；

(b) 通过蒸馏来分离水、甲醇、三烷基胺和/或甲酸三烷基铵；

(c) 将在(b)中获得的残余物在减压下加热到其中三羟甲基丙烷挥发且沸点在三羟甲基丙烷之上的化合物裂解的温度，通过蒸馏分离三羟甲基丙烷和比三羟甲基丙烷更易挥发的化合物；

(d) 蒸馏在(c)中获得的馏出物，分离更易挥发的化合物和回收纯三羟甲基丙烷；和

(e) 在必要时对在(d)中获得的三羟甲基丙烷进行蒸馏，回收具有低APHA颜色指数的三羟甲基丙烷。

10、如权利要求9所要求的方法，其中步骤(b)的蒸馏分离是以使得至多少量的三羟甲基丙烷与在步骤(a)中形成的甲酸三烷基铵反应以获得三羟甲基丙烷甲酸酯和三烷基胺的这样一种方式，在<400毫巴的压力和在

<200℃的底部温度下进行, 并且具有短停留时间。

11、如权利要求 10 所要求的方法, 其中所述压力是 20 - 200 毫巴。

12、如权利要求 11 所要求的方法, 其中所述压力是 40 - 150 毫巴。

13、如权利要求 10 所要求的方法, 其中所述底部温度是 60 - 140℃。

14、如权利要求 13 所要求的方法, 其中所述底部温度是 80 - 120℃。

15、如权利要求 9 或 10 所要求的方法, 其中步骤(b)分成以下步骤:

(bi) 单独分离水; 和

(bii) 蒸馏包括甲酸三烷基胺的其它杂质。

16、如权利要求 9 所要求的方法, 其中步骤(b)是以使得至少大多数的三羟甲基丙烷与在步骤(a)中形成的甲酸三烷基胺反应以获得三羟甲基丙烷甲酸酯和三烷基胺的这样一种方式, 在>200 毫巴的压力和在>140℃的底部温度下进行, 并且具有长停留时间。

17、如权利要求 16 所要求的方法, 其中所述压力是>400 毫巴。

18、如权利要求 16 所要求的方法, 其中所述底部温度是 160 - 180℃。

19、如权利要求 7 所要求的方法, 其中在步骤(b)之后进行步骤(bb), 其中所产生的三羟甲基丙烷甲酸酯通过与低级醇或仲胺反应转化为三羟甲基丙烷和所用醇的甲酸酯或所用胺的甲酰胺。

20、如权利要求 19 所要求的方法, 其中所述低级醇是甲醇。

21、如权利要求 19 所要求的方法, 其中所述仲胺是二烷基胺。

22、如权利要求 9 或 10 所要求的方法, 其中步骤(c)是在 210 - 250℃的底部温度和 5 - 50 毫巴的压力下进行。

23、如权利要求 22 所要求的方法, 其中所述压力是 10 - 30 毫巴。

24、如权利要求 22 所要求的方法, 其中所述底部温度是 220 - 235℃。

25、如权利要求 9 或 10 所要求的方法, 其中步骤(d)是在 170 - 210℃的底部温度和 10 - 40 毫巴的压力下进行。

26、如权利要求 25 所要求的方法, 其中所述压力是 20 - 30 毫巴。

27、如权利要求 25 所要求的方法, 其中所述底部温度是 180 - 200℃。

28、如权利要求 9 或 10 所要求的方法, 其中步骤(c)是在 170 - 210℃的底部温度和 5 - 30 毫巴的压力下进行。

29、如权利要求 28 所要求的方法，其中所述压力是 20 - 30 毫巴。

30、如权利要求 28 所要求的方法，其中所述底部温度是 180 - 200℃。

31、如权利要求 9 或 10 所要求的方法，其中步骤(b)和(d)合并，致使来源于步骤(a)的混合物以使得所有比三羟甲基丙烷更易挥发的化合物被蒸馏掉的这样一种方式蒸馏，再在步骤(c)中通过高沸点组分的蒸馏分离来回收纯三羟甲基丙烷。

32、如权利要求 9 或 10 所要求的方法，其中步骤(c)和(d)合并，致使保留在柱底部的高沸点组分的分离，比三羟甲基丙烷更易挥发的化合物的蒸馏，以及纯三羟甲基丙烷的回收使用具有适当分离效率的柱子在一步中进行。

33、如权利要求 32 所要求的方法，其中所述柱子是具有侧卸点的柱子。

34、如权利要求 9 或 10 所要求的方法，其中进行步骤(e)以除去有色组分。

由氢化制备的三羟甲基丙烷通过连续蒸馏来纯化的方法

本发明涉及工业化学领域。更准确地说，本发明涉及通过蒸馏对由二羟甲基丁醛的氢化获得的三羟甲基丙烷进行纯化的方法。本发明进一步涉及一种方法，在该方法中，在由三烷基胺催化剂和甲酸制备羟烷基化链烷醛中作为副产物形成的甲酸三烷基铵能够通过简单的蒸馏被分离出来。

三羟甲基丙烷(下文缩写为 TMP)是三元醇，已经广泛用于生产表面涂料、聚氨酯和聚酯，例如醇酸树脂。三羟甲基丙烷通过正丁醛和甲醛之间的缩合反应来制备。该反应可以使用不同的方法变型来进行。

首先，有一种所谓的坎尼扎罗(Cannizarro)法，在该方法中，丁醛与甲醛在化学计量的碱的存在下反应。在第一步中形成 2,2-二羟甲基丁醛，然后与过量的甲醛在所谓的交叉坎尼扎罗反应中反应，以获得甲酸和三羟甲基丙烷。坎尼扎罗法根据碱的类型被称为无机或有机型。无机工序使用无机碱，通常是 NaOH 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。该工序的缺点是形成了一定量的不想要的副产物，这些副产物难以分离并且影响了三羟甲基丙烷的后续使用。还有，形成了 1 摩尔当量的甲酸盐；必须将其丢弃，这增加了甲醛的消耗和造成环境污染。

在有机坎尼扎罗法中，使用叔胺(通常三烷基胺)代替无机碱。反应如上所述进行，获得了 1 当量的所述胺的甲酸铵。这通过适当措施进一步后处理，从而至少胺能够被回收和再循环到反应中。所得的粗 TMP 可以进行后处理以使用各种方法纯化 TMP。

一种进一步的发展是氢化法，在该方法中，丁醛和甲醛在催化量(一般大约 5-10mol%)而非至少化学计量的叔胺的存在下一起反应。在这种情况下，反应在 2,2-二羟甲基丁醛阶段终止，该化合物然后通过氢化转化为三羟甲基丙烷。该方法不产生化学计量的甲酸盐，所得溶液更容易纯化，这是因为形成了很少的干扰副产物。然而，在许多情况下，必须求助于反应工程措施来获得由离析物向二羟甲基丁醛的完全转化。有效方法的描述

可以在申请人名下的 WO 98/28253 中找到。

现有技术包括描述了用于后处理三羟甲基丙烷的不同技术的大量出版物。这些出版物的研究清楚地揭示，制备三羟甲基丙烷的不同方法要求不同的后处理。以下出版物涉及通过无机坎尼扎罗法获得的三羟甲基丙烷的纯化。

DD-P-45 078 公开了一种方法，在该方法中，所得的粗 TMP 用仲环脂族醇，例如环己醇处理，然后水与该醇一起被共沸蒸馏掉，再过滤除去已经沉淀的甲酸盐。在蒸馏掉过量的醇之后，所得的产物然后通过蒸馏来纯化。

DD-P-287 251 描述了一种使所形成的高沸点组分释出 TMP 的方法。在粗 TMP 的真空蒸馏中，高沸点组分累积在挥发性比 TMP 低的馏分中。许多高沸点组分（由 TMP 的副反应产物组成），尤其是甲缩醛，可以通过加入 0.02 - 0.05 kg 酸/kg 馏出物而再转化为 TMP，从而增加了收率。

还有，GB 1 290 036 描述了一种用于分解在通过无机坎尼扎罗法获得的粗批料中的 TMP 甲缩醛的方法。通过添加阳离子交换树脂和加热，粗混合物中所含的甲缩醛（具有类似于 TMP 的沸点）被转化为不同沸点的产物，它们可以容易地通过蒸馏来分离。可以获得纯 TMP。

US 3,097,245 描述了 APHA 颜色指数为 50-200 的三羟甲基丙烷的制备方法。该颜色指数通过保持包括温度、反应时间、pH 和起始化合物浓度的特定反应条件来获得。反应之后用离子交换树脂处理所得溶液。

US 5,603,835 公开了 APHA 颜色指数 <100 的 TMP 的制备方法。它们通过用醚或酯获得的粗 TMP 溶液的萃取后处理来获得。所用 TMP 溶液一般来源于无机坎尼扎罗法。

与之相比，来源于有机坎尼扎罗法的粗 TMP 后处理是不同的。

EP-B-142 090 描述了这种粗 TMP 混合物的后处理。该粗混合物通过蒸馏来后处理，然后再次氢化和蒸馏。这种方法的费用高，需要高真空，获得了低收率。

尤其在用有机坎尼扎罗法制备 TMP 的方法中，存在起干扰作用的副反应，显著减少 TMP 的收率。在反应中产生的甲酸三烷基铵在规定的条

件，例如溶液的脱水或加热下反应，以获得三烷基胺和三羟甲基丙烷甲酸酯。它们调节了三羟甲基丙烷的收率，因此会尽可能完全地裂解，而不会同时出现不想要的副反应。

WO 97/17313 公开了适于该方法的方法。在第一步中，通过使甲醛与丁醛在化学计量的叔胺存在下反应，按本身已知的方法制备三羟甲基丙烷。在第二步中，去除粗 TMP 混合物中的过量水、叔胺和甲醛。在第三步中，加热残余混合物，使甲酸三烷基铵裂解为三烷基胺和甲酸（二者被分离）以及形成 TMP 甲酸酯。在第四步中，将已经分离的胺再循环到第一步或以下的第五步中。在第五步中，所获 TMP 甲酸酯与低级醇（该反应通过已经分离的胺来催化）反应以释出 TMP，同时形成了甲酸甲酯。

在 DE-A-198 48 568 中公开了类似的方法。加热在化学计量的三烷基胺存在下的普通反应之后获得的粗 TMP 混合物，分离三烷基胺，以及在通过蒸馏进行后处理之前，用水、氨、伯胺或仲胺处理。加热时产生的三羟甲基丙烷甲酸酯转化为 TMP 和甲酸或甲酰胺。TMP 的收率得到提高。

然而，上述方法对于通过所谓氢化法获得的 TMP 混合物的有效后处理仅具有有限的适用性，在该混合物中，使用仅催化量的三烷基胺，因此也仅含有少量的甲酸三烷基铵。

因此，本发明的目的是提供这样一种方法。该方法应该使得有可能制备具有高纯度，优选>99%，10-100APHA 的低颜色指数和高收率的 TMP。

我们已经发现，该目的通过蒸馏对从 2,2-二羟甲基丁醛的氢化产生的三羟甲基丙烷进行纯化的方法实现，所述方法包括以下步骤：

- a) 使正丁醛与甲醛在催化量的叔胺存在下反应，再将所得混合物氢化，产生了含有三羟甲基丙烷的混合物；
- b) 通过蒸馏来分离水、甲醇、三烷基胺和/或甲酸三烷基铵；
- c) 将在 b) 中获得的残余物加热到其中三羟甲基丙烷挥发且沸点在三羟甲基丙烷之上的化合物至少部分裂解的温度，以便通过蒸馏分离三羟甲基丙烷和比三羟甲基丙烷更易挥发的化合物；
- d) 蒸馏在 c) 中获得的馏出物，以便分离更易挥发的化合物和回收纯三羟甲基丙烷；和

e) 任选对 d) 中获得的三羟甲基丙烷进行蒸馏, 以便回收具有低 APHA 颜色指数的 TMP。

我们还发现, 该目的可通过从由甲醛与高级醛缩合获得的多元醇中除去甲酸三烷基铵的一般应用的方法来实现, 其中甲酸三烷基铵与甲醇、三烷基胺和任选的水一起在 20-200 毫巴的压力和 60-140℃ 的底部温度下从醇中蒸馏出来, 并且具有短的停留时间。多元醇尤其是三羟甲基丙烷。

根据本发明, 在通过蒸馏来纯化三羟甲基丙烷的方法中, 将已通过所谓的氢化法制备的粗 TMP 溶液纯化。换句话说, TMP 如下制备: 在催化量的叔胺存在下缩合正丁醛与甲醛, 然后对所形成的二羟甲基丁醛混合物进行催化氢化。因此, 粗 TMP 不含碱金属或碱土金属甲酸盐或在无机坎尼扎罗法中产生的其它杂质。类似地, 与有机坎尼扎罗法相比, 粗 TMP 含有仅少量的大约 5-10mol% 的甲酸三烷基铵或游离三烷基胺。

除了三羟甲基丙烷和水以外, 来源于氢化和将要进行本发明的纯化过程的粗 TMP 还含有甲醇, 三烷基胺, 甲酸三烷基铵, 长链线性和支化醇和二醇, 例如甲基丁醇或乙基丙二醇, 甲醛和甲醇与三羟甲基丙烷的加成产物, 乙缩醛, 如二羟甲基丁醛 TMP 乙缩醛, 和所谓的二-TMP。

用含有 10-40 重量% 的三羟甲基丙烷, 0.5-5 重量% 的甲醇, 1-6 重量% 的甲基丁醇, 1-10 重量% 的甲酸三烷基铵, 0-5 重量% 的 2-乙基丙二醇, 2-10 重量% 的高沸点组分, 如二-TMP 或其它加成产物, 以及 5-80 重量% 的水的氢化排料获得了良好的结果。具有这种组成的氢化排料例如可以通过 WO 98/28253 中所述的方法来获得。

在氢化之后的工艺步骤 b) 中, 然后对氢化排料进行蒸馏, 其中水和其它容易挥发的组分, 如甲醇、三烷基胺和任选的甲酸三烷基铵被分离。该蒸馏用本领域熟练技术人员熟悉的装置例如蒸发器和/或蒸馏柱来进行, 所用压力是 20 毫巴至 1 巴。蒸馏后获得的底部混合物的组成显著取决于蒸馏步骤进行的条件。

如果该蒸馏在温和的条件下进行, 存在于溶液中的甲酸三烷基铵与上述其它低沸点组分一起被蒸馏掉, 以及若有的话, 产生了仅少量的如前面所述的 TMP 甲酸酯。在本发明的上下文中, 温和的条件是 <400 毫巴, 优

选 20 - 200 毫巴和尤其优选 40 - 150 毫巴的低压, 以及 <200℃, 优选 60 - 140℃ 和尤其优选 80 - 120℃ 的底部温度。在这些条件下和当使用适当的装置时, 可以获得抑制甲酸三烷基铵进一步反应所必需的短停留时间。根据本发明的短停留时间是在 5 分钟到 2 小时内。所发现的允许这种短停留时间的装置是例如膜蒸发器、降膜蒸发器或螺旋管蒸发器。这些装置能够在有或没有附属蒸馏柱的情况下操作。

在所述条件下, 甲酸三烷基铵能够从三羟甲基丙烷混合物中分离出来, 没有发现显著程度的分解。在适合的反应条件下, 能够在顶部蒸馏出所存在的甲酸三烷基铵的约至少 95% 的量。因此, 基于甲酸三烷基铵的量, 甲酸三羟甲基丙烷仅以不超过约 5% 的量形成。

在一个变型中, 可以以这样一种方式分离甲酸三烷基铵: 在第一步(bi)中, 水最先在极度温和的条件下从反应混合物中分离, 水被带走, 以便将混合物的残余水含量减少至 10 重量% 之下, 优选 5 重量% 之下。从而, 甲酸三烷基铵的分解反应能够进一步被抑制。在水的初始分离之后, 在第二步(bii)中, 蒸馏其它低沸点组分和如上所述的甲酸三烷基铵。

在粗三羟甲基丙烷混合物的纯化中, 甲酸三烷基铵的蒸馏分离是尤其有利的。当然, 根据本发明的蒸馏分离还可以与通过在三烷基胺存在下缩合甲醛与高级醛获得的其它多元醇的合成共同进行。条件是多元醇的沸点不要太接近于甲酸三烷基铵的沸点, 从而使得后者可以通过蒸馏来分离。当然, 多元醇还必须在蒸馏所用条件下不分解。

根据本发明的甲酸三烷基铵的蒸馏分离在通过氢化法制备多元醇的情况下是特别适合的。因此, 能够有效分离出相对少量的在本方法中获得的甲酸三烷基铵, 即, 以醇为基准的至多约 10mol%, 以及相应产生了少量的甲酸酯。然而, 根据本发明的方法还可以用于通过有机坎尼扎罗法制备的多元醇。在这种情况下产生的大量甲酸三烷基铵通常需要在蒸馏装置上投入更大的支出。

根据本发明的蒸馏分离可以间歇或连续进行。蒸发器可以在没有再循环料流或优选有再循环料流的情况下进行。

另一方面, 如果水和其它低沸点组分在 >200 毫巴, 优选 >400 毫巴的

压力,和在 $>140^{\circ}\text{C}$,优选 $160-185^{\circ}\text{C}$ 的底部温度下被蒸馏掉,那么在甲酸三烷基胺和三羟甲基丙烷之间发生反应,以获得三烷基胺和三羟甲基丙烷的甲酸酯。长停留时间也促进这些甲酸酯的形成。如果选择该操作工序,所形成的三烷基胺与其它低沸点组分一起蒸馏掉,并且能够在醇醛缩合反应中再使用。蒸馏后获得的底部产物然后含有约2-10重量%的三羟甲基丙烷甲酸酯。

如果工艺步骤(b),即粗排料的脱水是在形成三羟甲基丙烷甲酸酯的条件下进行,那么在步骤(b)之后进行工艺步骤(bb),在该步骤中,这些甲酸酯被裂解和TMP被回收。

这可以通过本身已知的方式,例如通过用低级醇例如甲醇进行酯交换来完成,以获得该醇的甲酸酯和TMP。酯交换反应可以如EP-A-289 921中所述,在催化量的碱金属或碱土金属醇化物的存在下进行。该反应还可以如在WO 97/17313中所公开的那样进行,其中使用叔胺来催化该反应。反应还可以用酸来催化。

由其甲酸酯分离三羟甲基丙烷的另一可行方式是使它们与无水仲胺、优选二烷基胺反应,如在标题为“Verfahren zur Umwandlung von bei der Trimethylolalkan-Herstellung anfallenden Trimethylolalkanformiat”[“用于转化在三羟甲基链烷烃制备中获得的三羟甲基链烷烃甲酸酯的方法(Process for converting trimethylolalkane formate obtained in the preparation of trimethylolalkane)"]的德国专利申请(申请人: BASF AG)中所述。

步骤(c)是在 $170-210^{\circ}\text{C}$,优选 $180-200^{\circ}\text{C}$ 的底部温度,和5-30毫巴,优选20-30毫巴的压力下进行。在工艺步骤(c)中,然后将来源于步骤(b)或(bb)的残留物加热至所谓高沸点组分(即比TMP不易挥发的化合物)被分离出的温度。该加热在5-50毫巴,优选10-30毫巴的减压下进行,底部温度是 $210-250^{\circ}\text{C}$,优选 $220-235^{\circ}\text{C}$ 。在这些条件下,TMP与比TMP更易挥发的其它化合物,即所谓的低沸点组分,一起蒸馏出来。在本发明中,重要的是,柱底的高温引起作为TMP衍生物的一些高沸点组分裂解,实例是二羟甲基丁醛TMP乙缩醛和高级乙缩醛。高沸点组分的分解可以通过本身已知的适合措施例如添加酸来加速。这使得有可能更进一步增加TMP的收率。尤其有利的是,根据在标题为“Verfahren zum

Zersetzen von bei der Synthese mehrwertiger Alkohole gebildeter hochsiedender Nebenprodukte [“分解在多元醇合成中形成的高沸点副产物的方法(Process for decomposing high-boiling by-products formed in the synthesis of polyhydric alcohols)”]的德国专利申请, 参考号 199 63 437.8 (申请人: BASF AG) 中所述的方法来添加酸。这产生了含 1-50 重量% 的 TMP 的底部产物。在工艺步骤(c)中, 低沸点组分和 TMP 一起从底部产物中剩余的杂质中蒸馏出来, 再收集。蒸馏一般通过用 0-3, 优选 0-1 的回流比的柱子来进行。在柱中使用本领域熟练人员已知的普通内件, 优选规则间隔的填充物。

来自于步骤(c)的馏出物(含有 TMP 和所谓的低沸点组分, 例如 2-乙基丙二醇或 TMP 甲酸酯)然后通过步骤(d)中的蒸馏来纯化。该步骤(d)中的蒸馏一般在柱中在 170-210℃、优选 180-200℃的底部温度和 10-40 毫巴、优选 20-30 毫巴的压力下进行。低沸点组分在顶部被分离和 TMP 从柱中作为侧卸料排出, 优选在进料之下。侧卸料可以是液体, 但优选它为气体。

纯度>99%和 APHA 颜色指数为 20-200 的 TMP 可以通过该方法来获得。蒸馏在本领域熟练人员已知的普通柱子、优选装有内件的柱子中进行。优选使用规则间隔的填充物。蒸馏在 10-40 毫巴, 优选 20-30 毫巴的压力下进行。已经证明有利的是, 从柱的底部抽取小股物流, 以便防止高沸点和/或有色组分的积累。

在本发明的变型中, 步骤(b)和(d)可以合并。在这种情况下, 在步骤(a)的氢化后获得的混合物以这样一种方式蒸馏, 使得不仅非常容易挥发的化合物, 如水、甲醇和三乙胺, 而且其它所谓的低沸点组分都能够被蒸馏出来, 如前面所述, 直到高沸点组分已从 TMP 中分离之后, 它们原则上才被除去。所述低沸点组分的实例是 2-乙基丙二醇或 TMP 甲酸酯, 虽然通常它们中的一些也已经超出了非常容易挥发的化合物的范围。为了获得比 TMP 更易挥发的化合物的完全分离, 所述分离在 10-40 毫巴的压力和 170-210℃的温度下进行。这可以在蒸发器中进行, 但优选使用蒸馏柱, 因为以这种方式能避免 TMP 的蒸馏。

在本发明的另一变型中, 步骤(c)和(d), 即 TMP 和低沸点组分从高沸点组分中的共同蒸馏分离和随后的低沸点组分从 TMP 中的蒸馏分离能够

在单一步骤中进行。为此，当从步骤(b)中排出的混合物在上述条件下加热时，挥发性化合物必须用具有适当分离效率的柱子蒸馏掉和用所述柱子分离。有利的是使用具有侧卸的柱子，即当进行与步骤(b)独立的步骤(d)时也使用的柱子。

从步骤(d)中排出的 TMP（即来自于通过蒸馏分离低沸点组分的纯化）可以通过蒸馏(e)进行二次纯化。该二次蒸馏是任选的，在希望获得尽可能无色的 TMP 的情况下，用于改进颜色指数。据说，进行蒸馏(d)是为了获得纯产物。蒸馏(e)在纯度上实际没有提供进一步的改进，而仅仅是在颜色指数上改进。

蒸馏一般是在柱子中进行。低沸点有色组分在顶部被分离以及 TMP 作为侧卸从柱子中排出，优选在进料之下。该侧卸料可以是液体，但优选它是气体。

该工序使得有可能获得具有 10 - 100APHA 的颜色指数的 TMP。蒸馏在本领域熟练技术人员已知的常用柱子中进行，优选在装有内件的柱子中进行。优选的内件是规则间隔的填充物。蒸馏是在 5 - 40 毫巴，优选 20 - 30 毫巴的压力下进行。已经证明有利的是，从柱的底部抽取小股液流，以便防止高沸点和/或有色组分的积累。

将现在将参照图 1 所示的图表来解释根据本发明的方法，它示例了该方法的一种特定的变型。

将在缩合反应和随后的氢化后获得的粗 TMP 溶液 1 引入到低沸点柱子 2 中，在其中，水和低沸点组分（如甲醇或三烷基胺）的混合物 3 被分离出来。在纯化后，该二烷基胺可以作为催化剂在正丁醛和甲醛之间的缩合反应中再使用。从低沸点柱中排出的底部产物 4（它含有 TMP，高沸点组分和在柱 2 中没有被分离的低沸点组分）引入到反应器 6 中，在其中，三羟甲基丙烷甲酸酯被裂解。这通过添加由数字 5 表示的二烷基胺或醇例如甲醇来实现。TMP 甲酸酯向 TMP 和所用醇的甲酸酯或所用胺的甲酰胺的转化在反应器 6 中进行。用于裂解甲酸酯的反应器 6 的使用是任选的。如果选择低沸点柱 2 中的条件使得没有从甲酸三烷基胺和游离 TMP 中产生 TMP 甲酸酯，那么可以不使用该反应器。

去除了 TMP 甲酸酯的溶液 7 现在进入高沸点分离器 8, 在那里, 溶液 7 在减压下加热至蒸馏掉 TMP 和更易挥发的物质的混合物 9 的温度。同时, 作为 TMP 衍生物的高沸点组分被高温分解。它们然后也随混合物 9 一起被蒸馏掉, 因此增加了 TMP 的收率。如此留下了富含高沸点组分的底部产物 10。所述底部产物 10 被丢弃或可以被燃烧, 以产生过热蒸汽。它还可以被进一步蒸馏, 以便纯化特定的化合物。

然后将 TMP 和低沸点组分的混合物 9 引入到第一蒸馏纯化装置 11 中, 在那里, 沸点在 TMP 之下的杂质 12 在顶部被分离。它们可以被丢弃、燃烧以产生过热蒸汽或者进一步纯化以回收其中含有的单个组分。从蒸馏纯化装置 11 中抽取有色和高沸点组分的料流 13, 并可以再循环到高沸点分离器 8 中或丢弃。最后, 从装置 11 中排出的纯 TMP14 在颜色指数蒸馏设备 15 中进行(任选的)蒸馏, 在那里, 低沸点有色组分 16 在顶部被蒸馏掉。它们可以被丢弃或再循环到蒸馏纯化装置 11 中。抽取在设备 15 的底部缓慢积累的高沸点和有色组分 17, 将其丢弃或再循环到蒸馏纯化装置中。回收具有低颜色指数的纯 TMP18。

现在将借助以下的实施例来说明本发明。在所有实施例中使用的三羟甲基丙烷如下制备:

向由两个具有 72L 的总容积、通过溢流管互连的可加热的搅拌釜组成的装置中连续装入新鲜的甲醛水溶液(4300g/h, 40%的水溶液)和正丁醛(1800g/h), 以及作为催化剂的新鲜三甲基胺的 45%水溶液(130g/h)。将反应器加热至 40℃的恒定温度。

排料直接进入具有附属柱子的降膜蒸发器的顶部(11 巴的过热蒸汽), 在大气压下通过蒸馏分离为低沸点顶部产物, 主要含有正丁醛、乙基丙烯醛、甲醛、水和三甲基胺, 以及高沸点底部产物。

顶部产物连续冷凝和再循环到上述反应器中。

来自蒸发器的高沸点底部产物(大约 33.5kg/h)连续用新鲜的三甲基胺催化剂(50g/h, 45%的水溶液)处理, 再转移到空容积为 12L 的可加热的填充管式反应器中。将反应器加热至 40℃的恒定温度。

来自次级反应器的排料连续进入用于分离甲醛的另一蒸馏设备的顶部

(11 巴的过热蒸汽)，通过蒸馏分离成低沸点顶部产物，主要含有乙基丙烯醛、甲醛、水和三甲基胺，以及高沸点底部产物。低沸点顶部产物(27kg/h)连续冷凝和再循环到第一搅拌釜中，同时收集高沸点底部产物。

除了水以外，所得底部产物主要含有二羟甲基丁醛、甲醛和痕量的单甲基丁醛。该底部产物然后进行连续氢化。这通过在初级反应器中通过环路/滴流法和在下游次级反应器中通过环路法在 90 巴和 115℃下使反应溶液氢化来进行。催化剂与 DE 198 09 418 的 D 类似地制备。其含有 24% CuO，20% 的 Cu 和 46% 的 TiO₂。所用装置由长度 10m（内径：27mm）的加热的初级反应器和长度 5.3m（内径：25mm）的加热的次级反应器组成。环路输出是 25L/h 的液体，反应器进料调节至 4kg/h，对应于 4kg/h 的氢化排料。

实施例 1

所用 TMP 的组成为 22.6 重量%TMP，1.4 重量%的甲醇，2.1 重量%的甲酸三甲基铵，1.1 重量%的甲基丁醇，0.7 重量%的乙基丙二醇，1.2 重量%的 TMP 与甲醛和甲醇的加合物，<0.1 重量%的 TMP 甲酸酯，1.2 重量%的 TMP 二甲基丁醛乙缩醛，2.9 重量%的高沸点组分和 66.2 重量%的水。5kg/h 的该粗溶液进行后处理。粗混合物首先在 400 毫巴和 160℃的底部温度的低沸点柱中脱水，供料进入柱的中部。回流比调节至 0.3。从柱的底部排出 1.3kg/h 的由 83 重量%TMP、高沸点杂质、大约 1 重量%水和 7.5 重量%TMP 甲酸酯组成的混合物，再转移到高沸点分离器中。它由在 20 毫巴和 0.5 的回流比下操作的柱组成。因此在柱的底部分离出含有 24.4 重量%的 TMP 的高沸点组分。不含高沸点组分的 TMP 从顶部回收，并且在由具有侧卸点的柱组成的、在 20 毫巴下操作和具有温度调节回流装置的蒸馏装置中纯化。沸点在 TMP 之下的组分，如 2-乙基丙二醇和 TMP 甲酸酯(20.7 重量%)在顶部被蒸馏出来，馏出物具有 6.6 重量%的残余 TMP 含量。为避免高沸点组分的累积，从柱的底部排出 150g/h，再循环到高沸点分离段。含量>99%的纯 TMP 以 1030g/h 的量从蒸发器之上的蒸汽侧卸处排出。后处理的总收率是 90%。

实施例 2

如实施例 1 所述制备 TMP，其组成为 22.1 重量%TMP，0.4 重量%的甲醇，1.5 重量%的甲酸三甲基铵，0.7 重量%的甲基丁醇，0.5 重量%的乙基丙二醇，1.2 重量%的 TMP 与甲醛和甲醇的加合物，<0.1 重量%的 TMP 甲酸酯，1.4 重量%的 TMP 与二甲基丁醛的乙缩醛，2.2 重量%的高沸点组分和 69.9 重量%的水。产量是 4kg/h。粗混合物首先引入到低沸点柱中，脱水在 400 毫巴和 180℃下进行。供料进入柱的中部。回流比调节至 0.3。从柱的底部排出 1.1kg/h 的含有 82.8 重量%TMP、高沸点杂质、大约 0.5 重量%水和 6.6 重量%TMP 甲酸酯的脱水 TMP，与 40g/h 的二甲基胺混合，再引入到管式反应器中，在其中，TMP 甲酸酯与二甲基胺在 120℃下反应，停留时间为 1 小时，获得了 TMP 和二甲基甲酰胺。最终的转化率是 95%，使得有可能降低 TMP 甲酸酯的残余含量至<0.3 重量%。将所获反应排料引入到高沸点分离设备中，在那里，高沸点组分在 30 毫巴和回流比 0 下被分离。因此在柱的底部分离出残留 TMP 含量为 10 重量%的高沸点组分。在分离过程中，将 85%的磷酸间歇引入到柱的底部，以获得在 100ppm 和 1000ppm 之间的磷酸浓度。在顶部蒸馏出无高沸点组分的 TMP，然后在具有侧卸点的柱中通过在 30 毫巴和温度调节回流下进行蒸馏来纯化。在该蒸馏纯化中，沸点在 TMP 之下的化合物，如 2-乙基丙二醇或 TMP 甲酸酯，在顶部被蒸馏出来，以获得具有 7 重量%的残余 TMP 含量的顶部产物。TMP 含量>98 重量%的排料以 150g/h 的量从柱的底部回收，并且再循环到高沸点分离器中。含量>99%的纯 TMP 从蒸发器之上的蒸汽侧卸处排出。后处理的总收率是 98%。所获 TMP 具有在 30 和 150APHA 之间的颜色指数。

实施例 3

操作程序如实施例 2 所述。为改进颜色指数，所获纯 TMP 然后在具有侧卸点的柱中进行进一步蒸馏。该颜色指数蒸馏在 20 毫巴和回流比为 35 下进行。TMP 含量>98%的 150g/h 底部排料和 TMP 含量>98%的 30g/h

顶部排料再循环到蒸馏纯化段中。从蒸发器之上的蒸汽侧卸处回收颜色指数为 15 - 50APHA 的无色纯 TMP。

实施例 4

所用 TMP 的组成为 1.59 重量%的甲酸三甲基铵, 27.0 重量%的三羟甲基丙烷和 69 重量%的水, 剩余物是副产物, 且不含三羟甲基丙烷甲酸酯。该 TMP(3500g)然后在 50 毫巴和 600ml/h 的速度下泵入到 180℃的 Sambay 温度下的 Sambay 蒸发器中。回收底部和顶部产物。底部排料取自 6.2 l/h 的再循环料流。底部产物(993g)的组成为 92.2%的 TMP, 0.31%的甲酸三甲基铵, 0.55%的三羟甲基丙烷甲酸酯和 0.49%的水, 剩余物由其它副产物组成。该底部产物可以如实施例 1 - 3 之一中所述进行进一步后处理。顶部产物 (2498g) 的组成为 2.1%的甲酸三甲基铵, 2.1%的 TMP 和 95.9%的水, 不含三羟甲基丙烷甲酸酯。因此能够在顶部分离出 94%的甲酸三甲基铵。

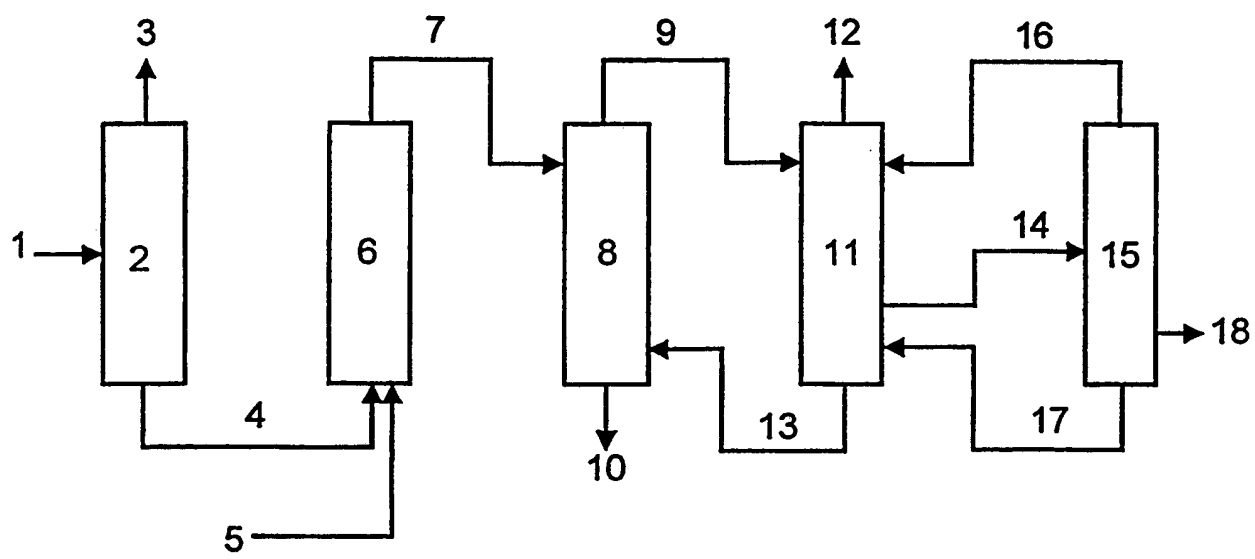


图 1