



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101848904 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 01

(21) 申请号 200880114782. 4

(22) 申请日 2008. 10. 28

(30) 优先权数据

60/985, 424 2007. 11. 05 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/064608 2008. 10. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02009/059913 DE 2009. 05. 14

(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 R·平科斯 G-D·特贝恩

T·克鲁格 T·西尔希

T·C·斯彭格曼 S·贝如恩

J·T·安德烈斯 T·嘉西洛夫斯基

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C07D 313/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

GB 1140184 A, 1969. 01. 15, 全文.

WO 9731883 A1, 1997. 09. 04, 全文.

DE 10100552 A1, 2002. 07. 11, 全文.

DE 10308489 A1, 2004. 09. 09, 全文.

审查员 付伟

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

生产 ϵ -己内酯的方法

(57) 摘要

本发明的目的是提供一种制备纯度大于99%的 ϵ -己内酯的方法, 其中在液相中在 150-400°C 和 1-1020hPa 的绝对压力下环化 6-羟基己酸酯以及取出和冷凝在环化条件下挥发的化合物, 其特征在于在至少一个另外的反应器中热处理环化的剩余底部产物, 取出和冷凝挥发性化合物以及通过蒸馏从冷凝物获得 ϵ -己内酯。

1. 一种制备纯度大于 99 % 的 ϵ -己内酯的方法, 其中在液相中在 150-400 °C 和 1-1020hPa 的绝对压力下环化 6-羟基己酸酯以及取出和冷凝在环化条件下挥发的化合物, 该方法包括在至少一个另外的反应器中在 0.1-90 重量%的单-、二-或多元醇的存在下热处理环化的剩余底部产物, 取出和冷凝挥发性化合物以及通过蒸馏从冷凝物获得 ϵ -己内酯, 其中所述单-、二-或多元醇在给定的反应压力下具有高于己内酯沸点的沸点。

2. 根据权利要求 1 所述的制备纯度大于 99% 的 ϵ -己内酯的方法, 其中在比环化温度高至多 100 °C 的温度下热处理环化的底部产物。

3. 根据权利要求 1 所述的制备纯度大于 99% 的 ϵ -己内酯的方法, 其中热处理在低于 50hPa 的压力下进行。

4. 根据权利要求 2 所述的制备纯度大于 99% 的 ϵ -己内酯的方法, 其中热处理在低于 50hPa 的压力下进行。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的制备纯度大于 99% 的 ϵ -己内酯的方法, 其中热处理环化的底部产物 0.1-24 小时。

6. 根据权利要求 1-4 任一项所述的制备纯度大于 99% 的 ϵ -己内酯的方法, 其中热处理连续地或分批地进行。

7. 根据权利要求 5 所述的制备纯度大于 99% 的 ϵ -己内酯的方法, 其中热处理连续地或分批地进行。

8. 根据权利要求 1-4 任一项所述的制备纯度大于 99% 的 ϵ -己内酯的方法, 其中用低分子量醇将包含己二酸、6-羟基己酸和少量 1,4-环己二醇的羧酸混合物酯化成相应的羧酸酯, 所述羧酸混合物作为用氧气或含氧气体将环己烷氧化成环己酮 / 环己醇的副产物通过用水萃取反应混合物而获得, 在至少一个蒸馏段中分离由此获得的酯化混合物以获得包含 6-羟基己酸酯的料流。

9. 根据权利要求 5 所述的制备纯度大于 99% 的 ϵ -己内酯的方法, 其中用低分子量醇将包含己二酸、6-羟基己酸和少量 1,4-环己二醇的羧酸混合物酯化成相应的羧酸酯, 所述羧酸混合物作为用氧气或含氧气体将环己烷氧化成环己酮 / 环己醇的副产物通过用水萃取反应混合物而获得, 在至少一个蒸馏段中分离由此获得的酯化混合物以获得包含 6-羟基己酸酯的料流。

10. 根据权利要求 6 所述的制备纯度大于 99% 的 ϵ -己内酯的方法, 其中用低分子量醇将包含己二酸、6-羟基己酸和少量 1,4-环己二醇的羧酸混合物酯化成相应的羧酸酯, 所述羧酸混合物作为用氧气或含氧气体将环己烷氧化成环己酮 / 环己醇的副产物通过用水萃取反应混合物而获得, 在至少一个蒸馏段中分离由此获得的酯化混合物以获得包含 6-羟基己酸酯的料流。

11. 根据权利要求 8 所述的制备纯度大于 99% 的 ϵ -己内酯的方法, 其中 6-羟基己酸酯为 6-羟基己酸甲酯, 其通过如下步骤制备:

- 在第一蒸馏段中除去所得酯化混合物中的过量甲醇和低沸点化合物,
- 在第二蒸馏段中将底部产物分离成基本不含 1,4-环己二醇的酯馏分和包含至少大部分 1,4-环己二醇的馏分,
- 在第三蒸馏段中从所述酯馏分中取出 6-羟基己酸甲酯料流。

12. 根据权利要求 1-4 任一项所述的制备纯度大于 99% 的 ϵ -己内酯的方法, 其中环

化在 1,6- 己二醇存在下进行。

13. 根据权利要求 5 所述的制备纯度大于 99% 的 ϵ - 己内酯的方法, 其中环化在 1,6- 己二醇存在下进行。

14. 根据权利要求 6 所述的制备纯度大于 99% 的 ϵ - 己内酯的方法, 其中环化在 1,6- 己二醇存在下进行。

15. 根据权利要求 8 所述的制备纯度大于 99% 的 ϵ - 己内酯的方法, 其中环化在 1,6- 己二醇存在下进行。

16. 根据权利要求 11 所述的制备纯度大于 99% 的 ϵ - 己内酯的方法, 其中环化在 1,6- 己二醇存在下进行。

生产 ϵ -己内酯的方法

[0001] 本发明涉及一种制备纯度大于 99% 的 ϵ -己内酯的改进方法,其中在液相中在 150-400°C 和 1-1020hPa 的绝对压力下环化 6-羟基己酸酯以及取出和冷凝在环化条件下挥发的化合物,其中在至少一个另外的反应器中热处理环化的剩余底部产物,取出和冷凝挥发性化合物以及通过蒸馏从冷凝物获得 ϵ -己内酯。

[0002] ϵ -己内酯或由其加聚制备的聚己内酯用于制备聚氨酯。

[0003] 已知可以在气相或液相中将 6-羟基己酸酯环化成己内酯。例如 DE 38 23 213 描述了在气相中在氧化物催化剂和惰性载气存在下将 6-羟基己酸酯环化成己内酯。

[0004] 此外,由 WO 97/31883 可以获知一种由包含己二酸、6-羟基己酸和少量 1,4-环己二醇的羧酸混合物制备 1,6-己二醇和 ϵ -己内酯的方法,所述羧酸混合物作为用氧气或含氧气体将环己烷氧化成环己酮/环己醇的副产物通过用水萃取反应混合物而获得。

[0005] 在将环己烷氧化成环己醇和环己酮中作为副产物形成的羧酸水溶液(参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第 5 版,1987,第 A8 卷,第 49 页)在下文中称为二羧酸溶液(DCS),其通常包含(以无水形式计算,重量%)10-40%的己二酸,10-40%的 6-羟基己酸,1-10%的戊二酸,1-10%的 5-羟基戊酸,1-5%的 1,2-环己二醇,1-5%的 1,4-环己二醇,2-10%的甲酸以及各自含量通常不超过 5%的许多其它单羧酸和二羧酸、酯、氧化化合物和氧杂化合物。实例包括乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、4-羟基丁酸和 γ -丁内酯。

[0006] 在脱水后,用低分子量醇将水溶液酯化成相应的羧酸酯,在第一蒸馏段中将所得酯化混合物中的过量醇和低沸点化合物除去。在第二蒸馏段中,将底部产物分离成基本不含 1,4-环己二醇的酯馏分和包含至少大部分 1,4-环己二醇的馏分。第三蒸馏段提供一种基本包含 6-羟基己酸酯(第 2 段)的馏分,在气相中,优选在液相中将 6-羟基己酸酯环化成 ϵ -己内酯。

[0007] 在减压下将基本包含 6-羟基己酸酯的料流加热至超过 200°C 的温度,这样就将 6-羟基己酸酯环化成己内酯,通过蒸馏可以从环化产物获得纯的己内酯。液相环化可以在不使用催化剂的情况下进行,但是优选在催化剂存在下进行。在一些情况下,在高沸点的单-、二-或多元醇存在下进行环化反应是有利的。

[0008] 从反应混合物中取出气体形式的反应产物并冷凝,所述反应产物主要包含己内酯和酯化醇。通过分馏从冷凝物获得己内酯。

[0009] 一个缺点是,尤其在工业规模上实施该方法时,为了避免非常长的停留时间以及由此获得的昂贵反应空间,仅获得至多 90%,通常仅至多 80%的己内酯产率。这尤其归责于低聚和聚合副反应,在这些副反应中式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOR}$ (R 例如为 C_1-C_4 烷基)的 6-羟基己酸酯形成式 $\text{HOCH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOR}$ 的二聚体,该二聚体通过与其它羟基酯反应可形成低聚物和聚合物。

[0010] 当 6-羟基己酸酯仍包含也可以是不饱和的二酯,尤其己二酸二酯时,例如在二聚酯的二甲酯 $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOCH}_3$ 情况下,通过加入其它 6-羟基酯分子同样可以由其形成低聚物和聚合物。在这些二酯的存在下,尤其当其含量超过 1%时,己内酯的产

率显著降低,在一些情况下其产率低于 70%,尤其在停留时间短的情况下。

[0011] 因此,本发明的目的是提供一种由 6- 羟基己酸酯或包含其的混合物来液相制备纯度大于 99% 的 ϵ - 己内酯的方法,其中尤其在工业实施中获得更高的己内酯产率(基于在环化中使用的 6- 羟基己酸酯计)。

[0012] 该目的通过一种制备纯度大于 99% 的 ϵ - 己内酯的方法而实现,其中在液相中在 150-400℃ 和 1-1020hPa 的绝对压力下环化 6- 羟基己酸酯以及取出和冷凝在环化条件下挥发的化合物,该方法包括在至少一个另外的反应器中热处理环化的剩余底部产物,取出和冷凝挥发性化合物以及通过蒸馏从冷凝物获得 ϵ - 己内酯。

[0013] 在所述另外的反应器中,热处理可以在环化的压力和温度条件下进行,但是优选在更高的温度下,例如在比环化温度高 50℃ 的温度下进行。也可以改变压力;优选使用比环化压力低的压力。

[0014] 己内酯制备的底部产物是低聚酯和聚合酯的复杂混合物,其通常包含 6- 羟基己酸、己二酸、不饱和的己二酸和己二醇单元如 1,4- 环己二醇。但是,还可能存在其它醇组分,例如 1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、1,4- 环己烷二甲醇、壬醇、十三烷醇或十五烷醇,它们是事先加入的和 / 或可能是体系固有的,例如 1,5- 戊二醇。

[0015] 因此,令人惊奇地,通过加热仍可以从环化成 ϵ - 己内酯的底部产物获得额外的非常大量的 ϵ - 己内酯,且还可以满足产物纯度大于 99% 的高纯度要求。

[0016] 根据本发明,可以在至少一个另外的反应器中,即在环化反应器以外的反应器中对在环化条件下不挥发的 6- 羟基己酸酯环化的底部产物分批地或连续地进行热处理。将此时挥发且蒸馏出来的化合物冷凝。通过蒸馏从冷凝物获得额外的己内酯,因而增加了己内酯的总产率。

[0017] 在 150-400℃, 优选 180-350℃, 更优选 190-330℃ 的温度和 1-1020hPa, 优选 2-500hPa, 更优选 5-200hPa 的绝对压力下进行热处理。通常在与 6- 羟基己酸酯的环化温度相同的温度下或优选在比其高至多 100℃ 的温度下热处理环化的底部产物。特别优选在比 6- 羟基己酸酯的环化温度高至多 50℃, 尤其优选高至多 30℃ 的温度下热处理环化的底部产物。热处理可以连续地或分批地进行。停留时间通常为 0.1-24 小时, 优选至多 15 小时, 更优选至多 10 小时。反应压力可对应于环化压力, 但是优选更低的压力。在绝对压力的情况下, 反应压力优选低于 50hPa, 更优选 1-30hPa。

[0018] 热处理使用的反应器例如为配有蒸馏塔的混合容器、刮板蒸发器(Sambay 蒸发器)或降膜蒸发器。还优选不在一段中驱除热处理的气体反应产物,而是使用具有至少一个理论塔板和部分液体产物回流的分离装置。令人惊奇地,这增加了己内酯的产率。也可以在反应塔中进行热处理。

[0019] 可以将溶剂加入环化的底部产物。

[0020] 在一个优选实施方案中,在热处理之前或在热处理过程中将高沸点的单-、二-或多元醇加入环化的底部产物。“高沸点”应理解为指单-、二-或多元醇在给定的反应压力下具有优选高于己内酯沸点的沸点。所用的单-、二-或多元醇可以为癸醇、十一烷醇、十三烷醇、十五烷醇、十八烷醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、1,4- 环己二醇、丁基乙基丙二醇、新戊二醇、三甘醇、四甘醇、三羟甲基丙烷和甘油。包含高沸点的单-、二-或多元醇的混合物也是合适的,该混合物在单-、二-或多元醇的合成中作为蒸馏残留物获得,

例如在壬醇或十三烷醇 / 十五烷醇的合成中获得的蒸馏残留物。在开始时将这些高沸点的单 -、二 - 或多元醇供入和 / 或加入或单独计量加入反应混合物中,例如在每种情况下浓度为 0.1-90 重量%,优选 1-60 重量%,更优选 5-30 重量%。

[0021] 在另一优选实施方案中,在催化剂的存在下热处理环化的底部产物。特别当在环化中使用均相溶解的催化剂时,该催化剂在热处理中仍可能存在,但是也可以加入其它催化剂。

[0022] 用于热处理的合适催化剂为用于 6- 羟基己酸酯环化的本身也已知的催化剂。合适的催化剂为可以均相溶解形式或非均相形式存在的催化剂。实例为碱金属和碱土金属氢氧化物,碱金属和碱土金属氧化物,碱金属和碱土金属碳酸盐,碱金属和碱土金属醇盐或碱金属和碱土金属羧酸盐,路易斯酸或路易斯碱,优选元素周期表第 III 和 IV 主族或第 I-VIII 过渡族,或者稀土金属的氧化物或它们的混合物。实例包括镁氧化物、锌氧化物、三氧化二硼、二氧化钛、二氧化硅、二氧化锡、铋氧化物、铜氧化物、镧氧化物、钕氧化物、钪氧化物、铬氧化物、钨氧化物、铁氧化物、铈氧化物、铝氧化物、镱氧化物、铅氧化物、铈氧化物、钕氧化物、钕氧化物、钙氧化物、氢氧化钠、氢氧化钾、钆氧化物。还可以使用氧化物混合物,其可以为各组分的混合物或混合氧化物,正如例如在沸石、矾土或杂多酸中存在的那样。优选基于铝、锆或钛的路易斯酸或路易斯碱。

[0023] 保持 0.01-40g,优选 0.05-20g,尤其 0.07-10g 反应物 (6- 羟基己酸酯) / g 催化剂 · 小时的催化剂时空速度是有利的。通常以 10-10000ppm,优选 5-5000ppm,更优选 100-1000ppm 的浓度使用均相催化剂。

[0024] 在热处理过程中,挥发性化合物以混合物形式作为顶部产物获得,其包含主要产物 ϵ - 己内酯以及低沸点化合物如低级醇。

[0025] 为了进一步提高 ϵ - 己内酯的产率,将底部产物再循环到热处理或对底部产物进行其它不同的热处理是有利的。

[0026] 在本发明的方法中,6- 羟基己酸酯环化成 ϵ - 己内酯的底部产物用于热处理。

[0027] 有用的 6- 羟基己酸酯通常为具有 1-12 个碳原子的链烷醇,具有 5-7 个碳原子的环烷醇,具有 7-8 个碳原子的芳烷醇或具有 6-8 个碳原子的酚类的酯。可以使用甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇或异丁醇或者正戊醇或异戊醇或所述醇的混合物,但优选具有 1-4 个碳原子的醇,更优选甲醇。二醇如丁二醇或戊二醇原则上也有用。6- 羟基己酸酯中的酯基可以相同或不同。特别优选的反应物为 6- 羟基己酸甲酯。

[0028] 例如可以根据 DE-A 197 50 532 制备 6- 羟基己酸酯,该文献在此明确作为参考引入且引入到本申请中。

[0029] 根据 DE-A 197 50 532,通过己二酸二酯或包含作为主要成分的这些酯的反应物料流的催化氢化,蒸馏氢化流出液以及除去己二醇和己二酸二酯而获得 6- 羟基己酸酯。

[0030] 优选在液相中进行氢化。在该方法中使用的氢化催化剂通常为非均相催化剂,但也可以使用适合氢化羰基的均相催化剂。它们可以固定床或移动形式使用,例如用于流化床反应器。其实例例如描述于 Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie" [有机化学方法], 第 IV/1c 卷, 第 16-26 页。在待使用的氢化催化剂中,优选包含一种或多种元素周期表第 Ib、VIb、VIIb 和 VIIIb 族以及第 IIIa、IVa 和 Va 族元素,尤其是铜、铬、铈、钴、铈、镍、钨、铁、铂、钨、锡和 / 或铈的那些催化剂。特别优选包含铜、钴和 / 或铈的催化剂。

[0031] 此外,可以根据 WO 97/31883 制备 6- 羟基己酸酯,该文献在此明确作为参考且在此引入到本申请中。

[0032] 根据 WO 97/31883,通过用低分子量醇将包含己二酸、6- 羟基己酸和少量 1,4- 环己二醇的羧酸混合物酯化成相应的羧酸酯并在至少一个蒸馏段中分离由此获得的酯化混合物来制备 6- 羟基己酸酯,所述羧酸混合物可作为用氧气或含氧气体将环己烷氧化成环己酮 / 环己醇的副产物通过用水萃取反应混合物而获得。

[0033] 在一个优选实施方案中,6- 羟基己酸甲酯通过如下步骤制备:

[0034] • 在第一蒸馏段中除去所得酯化混合物中的过量甲醇和低沸点化合物,

[0035] • 在第二蒸馏段中将底部产物分离成基本不含 1,4- 环己二醇的酯馏分和包含至少大部分 1,4- 环己二醇的馏分,

[0036] • 在第三蒸馏段中从该酯馏分中取出 6- 羟基己酸甲酯料流。

[0037] 为了更好地理解,根据 WO 97/31 883 的图 1 解释制备 ϵ - 己内酯的方法,其中将各工艺步骤拆解成进一步的段,其中第 2、3、4 以及 12、13 和 14 段对于制备 ϵ - 己内酯的方法是必要的,而第 3 和 4 段也可以合并。

[0038] 二羧酸溶液 (DCS) 通常为具有 20-80% 的水含量的水溶液。因为酯化馏分是形成水的平衡反应,因此从反应中除去水是有利的,尤其例如在用甲醇酯化的情况下,尤其当水不能在酯化反应过程中除去时,例如通过共沸方法除去水。第 1 段中的脱水例如可以用膜系统进行,或者优选借助其中水经由顶部除去且高级单羧酸、二羧酸和 1,4- 环己二醇经由底部在 10-250°C,优选 20-200°C,更优选 30-200°C 和 1-1500hPa,优选 5-1100hPa,更优选 20-1000hPa 的压力下除去的蒸馏设备进行。优选选择底部温度,使得底部产物可以液体形式排出。塔底的水含量可以为 0.01-10 重量%,优选 0.01-5 重量%,更优选 0.01-1 重量%。

[0039] 水可以按如下方式除去:主要以不含酸的形式得到水,或者 DCS 中存在的低级单羧酸-主要是甲酸-可以与水一起绝大部分蒸除,以使它们在酯化中不与任何酯化醇结合。

[0040] 还可以将具有 1-10 个碳原子的醇 ROH 加入来自第 1 段的羧酸料流中。一方面可以使用甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇或所述醇的混合物,但优选使用甲醇,或者另一方面可以使用 C₄ 和高级醇,尤其是具有 4-8 个碳原子的醇,优选正丁醇或异丁醇或正戊醇或异戊醇。醇与羧酸料流的混合比(质量比)可以为 0.1-30,优选 0.2-20,更优选 0.5-10。

[0041] 该混合物以熔体或溶液形式供入第 2 段的反应器中,在该反应器中用醇酯化羧酸。酯化反应可以在 50-400°C,优选 70-300°C,更优选 90-200°C 下进行。可以施加外部压力,但优选在反应体系的自生压力下进行酯化反应。所用酯化装置可以是一个搅拌釜或流动管,或者在每种情况下可以使用多个。酯化所需停留时间为 0.3-10 小时,优选 0.5-5 小时。酯化反应可以在不加催化剂的情况下进行,但优选通过加入催化剂来提高反应速率。催化剂可以是均相溶解的催化剂或固体催化剂。均相催化剂的实例包括硫酸,磷酸,盐酸,磺酸如对甲苯磺酸,杂多酸如钨磷酸,或路易斯酸如铝、钒、钛、硼化合物。优选无机酸,尤其是硫酸。均相催化剂与羧酸熔体的重量比通常为 0.0001-0.5,优选 0.001-0.3。

[0042] 合适的固体催化剂是酸性或超强酸材料,例如酸性或超强酸金属氧化物如 SiO₂、Al₂O₃、SnO₂、ZrO₂,片状硅酸盐或沸石,它们全部可以掺杂无机酸酯如硫酸酯或磷酸酯以提高酸性,或者具有磺酸或羧酸基团的有机离子交换剂。固体催化剂可以排列成固定床或可以作为悬浮液使用。

[0043] 在反应中形成的水合适地连续除去,例如借助膜或通过蒸馏除去。

[0044] 羧酸熔体中存在的游离羧基的转化完成程度由反应之后测量的酸值 (mg KOH/g) 确定。减去任何作为催化剂加入的酸,该值为 0.01-50,优选 0.1-10。不是所有存在于该体系中的羧基均需作为所用醇的酯存在,相反一部分可以作为与羟基己酸的 OH 端基的二聚或低聚酯形式存在。

[0045] 将酯化混合物供入第 3 段,即膜系统或优选蒸馏塔中。当溶解的酸已经用作酯化反应的催化剂时,用碱适当中和酯化混合物,在这种情况下催化剂的每酸当量加入 1-1.5 碱当量。所用碱通常为碱金属或碱土金属氧化物,碱金属或碱土金属碳酸盐,碱金属或碱土金属氢氧化物或碱金属或碱土金属醇盐,或者胺,它们直接使用或者溶于酯化醇中后使用。但是,还可以用碱性离子交换剂中和。

[0046] 当在第 3 段中使用塔时,塔的进料优选位于顶部料流和底部料流之间。过量的酯化醇 ROH、水以及甲酸、乙酸和丙酸的相应酯经由顶部在 1-1500hPa,优选 20-1000hPa,更优选 40-800hPa 的压力和 0-150℃,优选 15-90℃,尤其 25-75℃ 的温度下排出。该料流可以焚烧或优选在第 11 段中进一步后处理。

[0047] 得到的底部料流是主要由所用醇 ROH 与二羧酸如己二酸和戊二酸、羟基羧酸如 6- 羟基己酸和 5- 羟基戊酸的酯以及低聚物和游离及酯化的 1,4- 环己二醇组成的酯混合物。允许水和 / 或醇 ROH 在酯混合物中的残留含量在每种情况下至多为 4 重量%可能是有利的。底部温度优选为 70-250℃,优选 80-220℃,更优选 100-190℃。

[0048] 将来自第 3 段的已经基本除去水和酯化醇 ROH 的料流供入第 4 段中。该段为其中进料位于低沸点组分和高沸点组分之间的蒸馏塔。该塔在 10-300℃,优选 20-270℃,更优选 30-250℃ 的温度和 1-1000hPa,优选 5-500hPa,更优选 10-200hPa 的绝对压力下操作。

[0049] 顶部馏分主要由残留水和残留醇 ROH,醇 ROH 与单羧酸的酯,主要是与羟基羧酸如 6- 羟基己酸、5- 羟基戊酸的 C₃-C₆ 单羧酸酯,尤其是与二羧酸如己二酸、戊二酸和琥珀酸的二酯,环己二醇,ε - 己内酯和戊内酯组成。

[0050] 所述组分可以经由顶部一起取出,或者在另一优选实施方案中,在第 4 段的塔中以主要包含残留水和残留醇及具有 3-5 个碳原子的上述成分的顶部料流以及主要包含上述 C₆ 酯成分的侧线馏分取出。此时可以根据需要制备多少 ε - 己内酯而将包含 C₆ 酸的酯的料流,作为整个顶部料流或作为侧线馏分,仅部分供入或作为整个料流供入在根据 W0 97/31 883 优选的方法中的第 12 段。

[0051] 来自第 4 段的料流的高沸点组分主要由二聚或低聚酯、环己二醇和不明的 DCS 成分组成,它们中的一些是聚合的,其经由第 4 段的塔的汽提部分除去,并且可以焚烧或在所谓酯交换的优选实施方案中供入 W097/31 883 中所述的第 8 段中。

[0052] 第 3 和 4 段可以合并,尤其当仅处理较少量时。为此,例如可以在分批进行的分馏中得到 C₆ 酯料流。

[0053] 为了制备 ε - 己内酯,使用来自第 4 段的主要包含 C₆ 酸的酯的料流。为此,将该料流在第 12 段,即蒸馏塔中分离成经由顶部的主要包含己二酸二酯的料流和经由底部的主要包含 6- 羟基己酸酯的料流。该塔在 1-500hPa,优选 5-350hPa,更优选 10-200hPa 的绝对压力和 80-250℃,优选 100-200℃,更优选 110-180℃ 的底部温度下操作。相应地产生顶部温度。

[0054] 对 ϵ -己内酯的高纯度和高收率重要的是从羟基己酸酯中除去 1,2-环己二醇,因为这些组分相互间形成共沸物。在该第 12 段中预料不到的是 1,2-环己二醇和羟基己酸酯的分离是完全成功的,尤其当所用酯是优选的甲基酯时。

[0055] 还可能有利的是在第 12 段中与己二酸二酯一起除去一些羟基己酸酯。己二酸酯中的羟基己酸酯含量在要将己二酸二酯氢化为 1,6-己二醇时有利地为 0.2-7 重量%。根据酯的醇组分,该比例的羟基己酸酯与己二酸二酯一起经由顶部除去(例如甲基酯)或经由底部除去(例如丁基酯)。

[0056] 包含 6-羟基己酸酯的料流在液相中转化成醇和 ϵ -己内酯。该料流还可以包含重量比例可为至多 20%,但优选低于 10%,更优选低于 5%的其它组分。这些组分例如由 1,5-戊二醇、环己二醇、不饱和己二酸二酯、庚二酸二酯、 ϵ -己内酯、5-羟基己酸酯和尤其基于 6-羟基己酸酯的二酯组成。

[0057] 反应在不使用催化剂的情况下进行或优选在催化剂存在下进行。合适的催化剂为可以均相溶解形式或非均相形式存在的酸性或碱性催化剂。实例为碱金属和碱土金属氢氧化物,碱金属和碱土金属氧化物,碱金属和碱土金属碳酸盐,碱金属和碱土金属醇盐或碱金属和碱土金属羧酸盐,酸如硫酸或磷酸,有机酸如磺酸或单-或二羧酸,或者上述酸的盐,路易斯酸或路易斯碱,优选元素周期表第 III 和 IV 主族或第 I-VIII 过渡族。

[0058] 优选使用在第 8 段中也使用的相同催化剂,因为第 13 段的高沸点排出料流包含借助第 8 段可以被再次有利地利用的低聚羟基己酸单元。当使用非均相催化剂时,催化剂时空速度通常为 0.05-5kg 反应物/升催化剂·小时。在均相催化剂的情况下,优选将催化剂加入反应物料流中。浓度通常为 10-10000ppm,优选 50-5000ppm,更优选 100-1000ppm。反应通常在 150-400℃,优选 180-350℃,更优选 190-330℃的温度和 1-1020hPa,优选 5-500hPa,更优选 10-200hPa 的压力下进行。

[0059] 在一些情况下,在高沸点的单-、二-或多元醇如癸醇、十一烷醇、十三烷醇、十五烷醇、十八烷醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己二醇、丁基乙基丙二醇、新戊二醇、三甘醇、四甘醇、三羟甲基丙烷或甘油的存在下进行环化反应是有利的。

[0060] 在开始时将这些高沸点的醇或多元醇供入和/或加入或单独计量加入反应混合物中,例如在每种情况下浓度为 0.1-90 重量%,优选 1-60 重量%,更优选 5-30 重量%。

[0061] 主要部分的反应产物以气体形式从反应混合物中取出,所述反应产物主要包含酯化醇 ROH 和 ϵ -己内酯。一个有利的特征是反应容器配备的塔,其中还未转化的反应物可以留在反应体系中,而醇和 ϵ -己内酯可以经由顶部排出。在这种情况下,可以通过分凝来冷凝产物料流,即首先主要冷凝 ϵ -己内酯,然后冷凝酯化醇。当然,此时也可以经由顶部仅获得醇,而以侧线馏分获得 ϵ -己内酯。将醇料流再循环到第 2、8 或 11 段是有利的。环化的底部产物由低聚物和聚合物的复杂混合物组成。

[0062] 可以不预热而向反应容器中进料。当使用均相催化剂时,将反应物料流直接引入环化的底部产物中是有利的。在这种情况下,实际上可以在反应前将催化剂加入进料中或者将催化剂直接加入反应容器中。

[0063] 但是,对进料进行预热是更有利的,尤其当催化剂已经溶解且使用具有 C_1 - C_5 醇组分的羟基己酸酯时。预热温度为 100-300℃,优选 130-270℃,更优选 150-250℃。在这些温度下,羟基己酸酯已经部分反应而形成醇、 ϵ -己内酯和二聚或低聚的羟基己酸酯。这使得

当其进入热的反应容器时仅少量的羟基己酸酯可从反应底部产物立即蒸馏出去。这样可以省去塔盘。

[0064] 另一有利可能性在于在后处理 ϵ -己内酯之前获得主要部分的酯化醇,尤其当该醇如甲醇具有低沸点和因此只有以复杂的方式才可冷凝时。为此,在催化剂存在下如上所述对羟基己酸甲酯进行预热,其中释放的醇已经被蒸馏出来。这有利地在酯醇易冷凝的 100-1100hPa 的绝对压力范围下进行。优选可以在上述高沸点醇的存在下进行该方法。

[0065] 根据本发明,在反应容器中在减压下分批地或连续地热处理 6-羟基己酸酯环化的不挥发性底部产物。

[0066] 在第 14 段中冷凝后,对环化(图 1,第 13 段)的顶部料流进一步后处理。该段可以包含一个或多个塔。当使用一个塔时,仍存在的任何酯化醇和其它 C_1-C_6 低沸点化合物经由顶部取出,纯的 ϵ -己内酯经由侧线取出,还未转化的羟基己酸酯经由底部取出并再循环。

[0067] 当在第 14 段中第一个塔中所述的低沸点化合物经由顶部, ϵ -己内酯和其它高沸点化合物经由底部供入第二个塔,其中 ϵ -己内酯经由顶部排出时,获得高纯度的 ϵ -己内酯。当待获得的 ϵ -己内酯料流仅包含相对少量的 ϵ -己内酯时,可以利用塔通过分批分馏获得 ϵ -己内酯。

[0068] 包含在热处理条件下挥发的化合物,主要为 ϵ -己内酯的热处理的冷凝顶部产物可以通过与环化的冷凝顶部产物相同方式的蒸馏进行后处理而得到高纯度的 ϵ -己内酯,所述环化的冷凝顶部产物包含在环化条件下挥发的化合物。

[0069] 在这种情况下,如上所述将两种顶部产物结合起来并一起通过蒸馏对其进行后处理是有利的。

[0070] 但是,对两种顶部产物单独进行后处理以得到高纯度的 ϵ -己内酯也是有利的。

[0071] 在 70-250℃,优选 90-230℃,更优选 100-210℃ 的底部温度和 1-500hPa,优选 5-200hPa,更优选 10-150hPa 的绝对压力下进行单段或多段蒸馏以纯化己内酯。

[0072] 所述方法参考下列实施例详细说明,但决不受其限制。

实施例

[0073] 实施例 1

[0074] 环化

[0075] 将 1000g/h 根据 W0 97/31 883 制备的约 93% 6-羟基己酸甲酯、1.0% 己二酸二甲酯、1.6% 1,4-环己二醇、1.4% 1,5-戊二醇、0.3% 不饱和己二酸二甲酯、0.2% 庚二酸二甲酯、1.6% 二聚酯和各自以低于 0.1% 的比例存在的其它化合物的混合物与 1000ppm 钛酸酯(钛酸异丙酯(80%)和钛酸正丁酯(20%)的混合物)和 50g/h 的 1,6-己二醇一起泵入配有环化塔的 5 升反应器中。通过闭环控制将反应器中的液面保持为约 40%。排出过量的反应器内容物。循环泵送反应器内容物,在该过程中热交换器为泵送循环系统中的体系提供能量。在约 220℃ 的反应器温度和 40hPa 的绝对压力下以每小时 5:1 的回流比蒸馏出主要部分的甲醇和 ϵ -己内酯。在约 10℃ 下冷凝馏出液料流。气相色谱分析显示 65mol% 的 ϵ -己内酯产率。

[0076] 热处理

[0077] 将来自环化反应器的液体反应流出液（环化的底部产物）收集在容积为 2 升且配有塔（回流比为 1 : 1）的蒸馏釜中，加入另外 1000ppm 的钛酸酯，并在 250℃ 和 10hPa 的绝对压力下分批加热 3 小时。获得的蒸馏产物主要包含 ϵ -己内酯和 1,6-己二醇。在各个反应的该第二反应段中的 ϵ -己内酯摩尔产率为约 25% 的 ϵ -己内酯，使得在整个方法中获得 90mol% 的产率。在约 40 毫巴下分批蒸馏在环化和热处理中获得的产物。这样得到纯度为 99.90% 的己内酯。

[0078] 实施例 2

[0079] 热处理

[0080] 重复实施例 1，不同之处在于在分批进行的热处理中，每千克来自环化反应器的液体反应流出液加入 0.2 千克 C_{15} 醇。这样允许热处理中的己内酯产率增加到约 30%。

[0081] 通过类似于实施例 1 的纯化蒸馏得到纯度为 99.92% 的己内酯。

[0082] 实施例 3

[0083] 环化

[0084] 根据实施例 1，将 20kg 包含 6-羟基己酸的反应物与 5kg 1,5-戊二醇混合，在加入 1000ppm 钛酸酯（钛酸异丙酯和钛酸正丁酯的混合物）后，在标准压力下加热到 180℃ 并保持 5 小时。在此期间，大部分甲醇被蒸馏出去。在 20 毫巴的绝对压力和 240℃ 下将剩下的残留物连续输送到刮板蒸发器（Sambay）中。形成的馏出物主要包含己内酯和 1,5-戊二醇。己内酯的产率为约 80mol%。

[0085] 热处理

[0086] 在加入另外 1000ppm 钛酸酯后，在配有塔的 5 升反应器中热处理环化的剩余底部产物。循环泵送反应器内容物，在该过程中热交换器为泵送循环系统中的体系提供能量。在约 230℃ 的反应器温度和 10hPa 的绝对压力下以每小时 1 : 1 的回流比蒸馏出主要部分的己内酯。在得到的馏出物中，仍存在另外 12mol% 的己内酯。通过类似于实施例 1 的纯化蒸馏得到纯度为 99.89% 的己内酯。

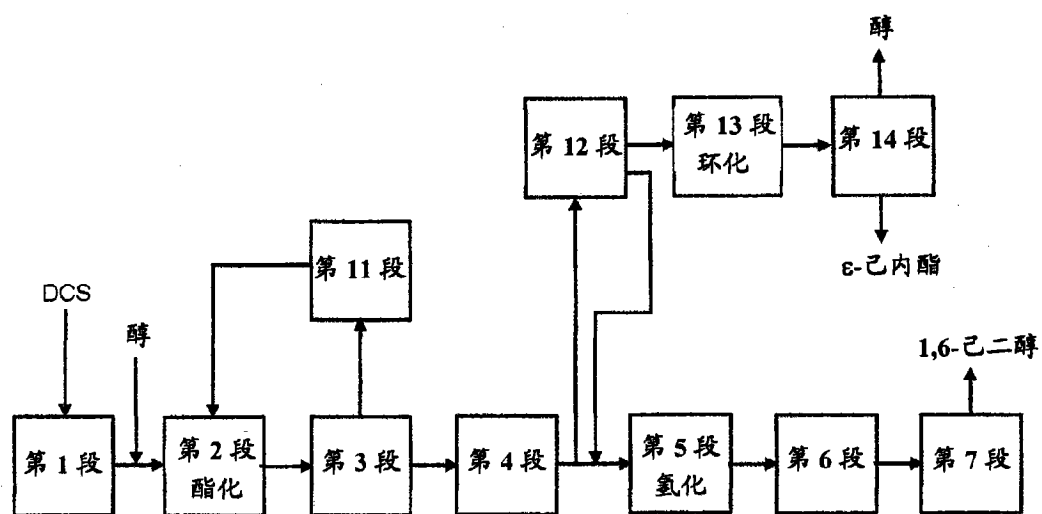


图 1