



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102428066 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 25

(21) 申请号 201080021729. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 05. 19

C07C 51/44 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 53/02 (2006. 01)

09160841. 4 2009. 05. 20 EP

C07C 53/08 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 11. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/056927 2010. 05. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02010/133651 DE 2010. 11. 25

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 G · 福斯特 V · N · 斯瓦米纳坦

F · N · 温德林 T · 莱恩戴克尔

S · P · 斯密特

(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

权利要求书 3 页 说明书 15 页

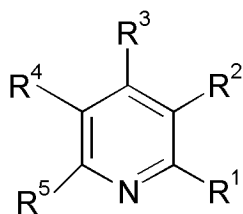
(54) 发明名称

提纯含卤素化合物的羧酸的方法

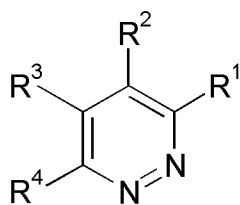
(57) 摘要

在提纯包含卤素化合物的羧酸的方法中,在其卤化物在所述羧酸的沸点温度下为液体的重质辅助碱的存在下蒸馏所述羧酸。所述辅助碱与羧酸中所含的和 / 或在热作用下由卤素化合物分离出的卤化氢结合,从而降低卤化氢的蒸气压,使得卤化氢保留在蒸馏设备的塔顶产物中且不转移至馏出物中。所述辅助碱的卤化物为液体这一事实防止了蒸馏设备中形成固体沉积物。所述羧酸任选还包含至少一种轻质组分。

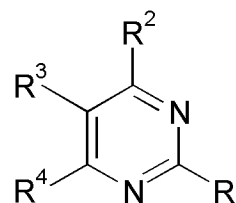
1. 一种提纯包含卤素化合物的羧酸的方法,其中在其卤化物在所述羧酸的沸点温度下为液体的非挥发性辅助碱的存在下蒸馏所述羧酸。
2. 根据权利要求1的方法,其中所述卤素化合物选自氯化物和溴化物。
3. 根据权利要求2的方法,其中所述卤素化合物为氯化物。
4. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中所述卤素化合物包括卤化氢。
5. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中所述辅助碱以基于存在于待提纯羧酸酯中且以卤原子计算的卤素化合物为1-30当量的量使用,所述当量以中和当量计算。
6. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中所述羧酸选自甲酸和乙酸。
7. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中所述羧酸还包含至少一种低沸化合物。
8. 根据权利要求7的方法,其中将待提纯羧酸与辅助碱的混合物引入蒸馏塔的顶部与底部之间,将低沸化合物在所述蒸馏塔的顶部取出,纯羧酸以气体形式从所述蒸馏塔的下部区域、底部或底部加热器的循环中取出。
9. 根据权利要求7或8的方法,其中所述羧酸为乙酸且低沸化合物为庚烷。
10. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中辅助碱选自式(Ia)-(Ir):



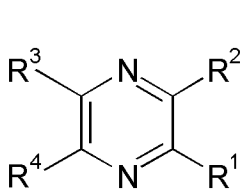
(Ia)



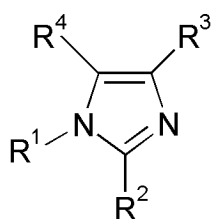
(Ib)



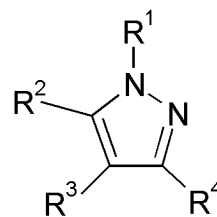
(Ic)



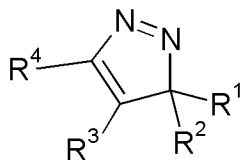
(Id)



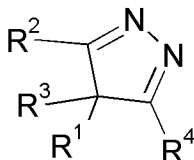
(Ie)



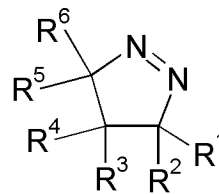
(If)



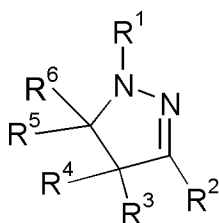
(Ig)



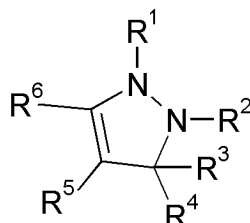
(Ih)



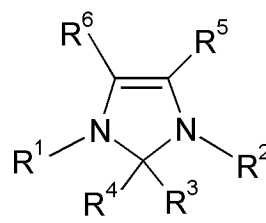
(Ii)



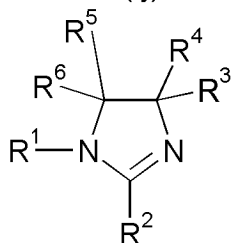
(Ij)



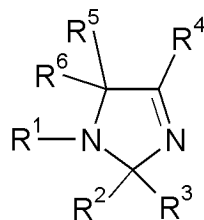
(Ik)



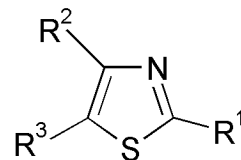
(Il)



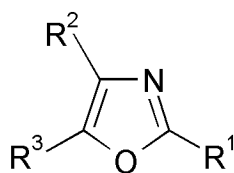
(Im)



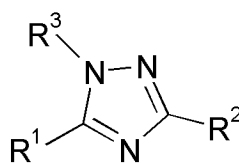
(In)



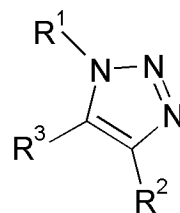
(Io)



(Ip)



(Iq)



(Ir)

其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为氢、 C_1 - C_{18} 烷基、任选间隔有一个或多个氧和 / 或硫原子和 / 或一个或多个取代或未取代亚氨基的 C_2 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{12} 芳基、 C_5 - C_{12} 环烷基或具有氧、氮和 / 或硫原子的 5-6 元杂环, 其中所述基团可各自被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和 / 或杂环取代。

11. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中所述辅助碱为 1- 正丁基咪唑、1- 甲基咪唑、2- 甲基吡啶或 2- 乙基吡啶。

提纯含卤素化合物的羧酸的方法

[0001] 本发明涉及一种提纯包含卤素化合物的羧酸的方法。

[0002] 用羧酸酐如乙酸酐酰基化是化学工业中通常实施的方法。在该酰基化中,在目标分子中每引入一个酰基,就获得一分子作为副产物的羧酸。希望回收所得羧酸并将其送至其他应用。然而,在许多情况下,羧酸的这一应用由于源自催化酰基化和 / 或先前转化的卤化路易斯催化剂的呈卤素化合物形式的杂质和任选的源自所用溶剂的低沸化合物而变得更加困难。

[0003] 例如,EP-A 0087576 描述了在氯化锌和作为溶剂的液体烃存在下用乙酸酐或丙酸酐将生育酚酯化成生育酚乙酸酯或生育酚丙酸酯。合适溶剂为烃如己烷、庚烷、环己烷、苯或甲苯。

[0004] 因此,需要一种提纯包含卤素化合物的羧酸的方法。

[0005] DE-A 211 97 44 公开了一种提纯被卤化物质所污染的羧酸的方法,其中将污染的羧酸料流引入第一蒸馏塔的两端之间,将产物料流从该第一塔的上部取出并将其引入第二塔的两端之间,将羧酸料流从该第二塔的下部取出,其中该羧酸料流基本上不含卤化物质,并除去包含卤化物质的第二塔的塔顶馏分。

[0006] GB 850 960 描述了一种由单羧酸和溴化化合物的混合物获得单羧酸的方法,其中将该混合物在防止所述溴化化合物挥发的金属化合物的存在下蒸馏。

[0007] EP-A 0 135 085 公开了一种从二甲醚、乙酸甲酯或甲醇的羰基化中所获得的羰基化产物中除去碘及其化合物的方法,其中所述产物为乙酸、乙酸酐或二乙酸亚乙酯。在 20-250℃ 的温度下用烷基 - 或芳基膦或杂环芳族氮化合物和至少一种金属铜、银、锌或镉或其化合物对该羰基化产物进行处理,并通过蒸馏因此将所述羰基化产物从以非挥发形式结合的碘中除去。

[0008] EP-A 0 545 101 公开了一种提纯废乙酸的方法,其中在第一步骤中将所述废乙酸与能形成配合物的金属或其一种化合物和碱性化合物混合,将该混合物在 25-118℃ 的温度下保持 1-6 小时,在第二步骤中蒸馏出第一馏分,并在第三步骤中将提纯的乙酸作为顶部产物由非挥发性馏渣中蒸出。

[0009] 其中使用无机碱和 / 或过渡金属化合物以结合蒸馏残渣中的卤素化合物的已知方法的缺点在于可在蒸馏设备中形成削弱蒸馏设备无故障操作的固体沉积物。

[0010] 本发明提供一种提纯包含卤素化合物的羧酸的方法,其中在其卤化物在所述羧酸的沸点温度下为液体的非挥发性辅助碱存在下蒸馏所述羧酸。

[0011] 蒸馏优选不存在过渡金属化合物且优选不存在无机碱下进行。

[0012] 所述辅助碱的卤化物应理解为意指所述辅助碱与卤化氢的反应产物。由于辅助碱的卤化物在工艺条件下为液体,防止了在蒸馏设备中形成固体沉积物并且能够将所述卤化物以液体形式从蒸馏设备的底部容器中取出。这些在蒸馏中是至关重要的优点。

[0013] 在本发明上下文中,卤素应理解为意指氟 (F)、氯 (Cl)、溴 (Br) 或碘 (I),优选氯或溴,尤其是氯。

[0014] 根据本发明除去的卤素化合物包括(游离)卤化氢和有机卤素化合物,尤其是

α -卤代羧酸。应当理解的是,所述卤化氢可在平衡反应中离解成质子和卤离子。就本发明目的而言,卤离子因此也以卤化氢计算。本发明方法特别可适用于包含卤化氢,任选与有机卤素化合物组合的羧酸。

[0015] 尽管通过形成所用辅助碱的卤化物而使卤化氢含量贫化可以以简单方式解释,但没有详细澄清所观察到的有机卤素化合物的贫化。可能是热应力使蒸馏设备底部的有机卤素化合物分解成卤化氢和无卤组分。形成的卤化氢又可通过辅助碱清除。呈 α -卤代羧酸形式的有机卤素化合物还具有比(不含卤素)羧酸更高的酸度,因此优先与所述辅助碱形成盐。例如氯乙酸和二氯乙酸比乙酸更具有酸性,并优先去质子化,因此作为非挥发性酸保留在底部产物中。

[0016] 本发明方法适于提纯可在基本不分解的情况下蒸馏的所有羧酸。

[0017] 待提纯羧酸优选在 25°C 下为液体。

[0018] 这些包括脂族单羧酸,尤其是具有 1-10 个碳原子的脂族单羧酸,例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、新戊酸、己酸、乙基己酸、丙基庚酸、异壬酸和环戊烷甲酸。

[0019] 这些中最优选甲酸和乙酸。

[0020] 待提纯羧酸中的卤素化合物(以卤素计算)含量通常可为至多 5 重量%,通常至多 1 重量%,一般至多 0.1 重量%。通过本发明方法提纯的羧酸中的卤素化合物(以卤素计算)含量通常可小于 100ppm,优选小于 20ppm,尤其小于 5ppm。卤素化合物的总含量可通过本领域技术人员已知的元素分析方法,例如通过库仑定量法借助燃烧(例如用 Euroglas ECS 1200TOX 分析仪(Thermo Electron GmbH, Dreieich, 德国);例如参见 F.Ehrenberger "Quantitative organische Elementaranalyse"[有机元素定量分析] ISBN3-527-28056-1 或 DIN 51408 第 2 部分"Bestimmung des Chlorgehaltes"[氯含量的测定])测定。卤化氢(包括卤离子)可通过硝酸银定量分析(银盐定量)测定。有机卤素化合物的比例可作为总卤素与卤化氢(包括卤离子)的差测定。当污染的有机卤素化合物的组成是已知的时,也可选择通过质谱法测定。

[0021] 在本发明方法的一个实施方案中,所述羧酸还包含至少一种低沸化合物。低沸化合物应理解为意指沸点温度低于待提纯羧酸沸点温度的化合物。羧酸被低沸化合物污染通常源自在其中进行化学反应,例如用羧酸酐酰基化的有机溶剂,其副产物是作为本发明方法的原料的羧酸。

[0022] 可能的低沸化合物实例包括:

[0023] 脂族烃如正戊烷、戊烷异构体及其混合物,正己烷、己烷异构体及其混合物,正庚烷、庚烷异构体及其混合物,正辛烷、辛烷异构体及其混合物,异辛烷,环己烷,甲基环己烷,萘烷;

[0024] 芳族烃如苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯及其混合物;

[0025] 卤代烃如二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷;

[0026] 醚如二甲醚、二乙醚、叔丁基甲基醚(MTBE)、二噁烷、四氢呋喃;

[0027] 酯如乙酸甲酯、乙酸乙酯;

[0028] 酮如丙酮、乙基甲基酮、环己酮。

[0029] 待提纯羧酸中的最大低沸化合物含量对应于可均匀溶于所述羧酸中的低沸化合物的量,一般为至多 50 重量%,通常至多 3 重量%或至多 1 重量%。通过本发明方法提纯

的羧酸中的低沸化合物含量一般为小于 1 重量%，优选小于 0.5 重量%，尤其是小于 0.1 重量%。

[0030] 蒸馏可在减压、标准压力或升高的压力下进行。优选压力范围为 15 毫巴至 1 巴，优选 200–600 毫巴。蒸馏可在 20–250℃ 的温度范围（底部温度）内，优选至少 70℃ 下进行。

[0031] 如果不存在除卤素化合物之外的杂质或不需要去除除卤素化合物之外的杂质，在羧酸与辅助碱之间具有足够沸点差的情况下，蒸馏可以以简单蒸馏，即蒸气与冷凝物之间基本上无传质地进行。

[0032] 然而，蒸馏优选以分馏形式在一个或多个，例如 2 个或 3 个蒸馏设备中进行。用于蒸馏的设备为常规设备，例如如 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第 3 版, 第 7 卷, John Wiley & Sons, New York, 1979, 第 870–881 页所述。

[0033] 蒸馏优选在一个或多个具有由塔板、旋转内件和散堆填料和 / 或规整填料构成的内件的塔中进行。

[0034] 有用的塔板包括 (i) 在塔板上具有孔或槽的塔板；(ii) 具有被泡罩、帽或罩覆盖的颈或烟道的塔板；(iii) 被可移动阀覆盖且在塔板中具有孔的塔板；(iv) 具有特殊结构的塔板。

[0035] 在具有旋转内件的塔中，返回料流通过旋转漏斗喷雾或借助转子作为膜涂布在加热的管壁上。

[0036] 本发明方法中所用塔可以具有散堆床，所述散堆床具有各种散堆填料。其可由所有合适的材料如钢、不锈钢、镍基合金如 HC、铜、碳、陶、瓷、玻璃、塑料构成，且可以以各种形式存在，例如球体、具有光滑或异型表面的环、具有内部元件或壁裂口的环、金属丝网环、鞍状和螺旋形。

[0037] 具有规则几何形状的填料可例如由金属片或织物构成。这种填料的实例为由金属或塑料制备的 Sulzer BX 织物填料、由金属片构成的 Sulzer Mellapack 层状填料、来自 Sulzer (Optiflow)、Montz (BSH) 和 Kühni (Rombopack) 的规整填料。

[0038] 蒸馏塔具有用于底部加热的装置。可用于该目的的装置包括装在底部中的蒸发器如 Robert 蒸发器，或具有外部蒸发器的循环系统，例如管式或板式换热器。循环系统然后例如为强制循环或自然循环。蒸馏塔通常还具有用于冷凝和收集顶部产物的装置。冷凝物分布器可用于将一部分顶部冷凝物作为返回料流引回至塔中。

[0039] 当待提纯羧酸包含低沸化合物时，蒸馏可在串联连接的塔中进行，在这种情况下，首先将低沸化合物馏分在低沸化合物塔的顶部取出，并使来自低沸化合物塔的底部排料通入纯羧酸塔中，在所述塔中将纯羧酸从高沸底部残渣中取出。低沸化合物馏分可由基本上纯的低沸化合物和 / 或低沸化合物 – 羧酸共沸混合物组成。

[0040] 在其中设备更简单并因此而优选的实施方案中，将待提纯羧酸与辅助碱的混合物引入蒸馏塔的顶部与底部之间。所述蒸馏塔包括位于进料口上方的具有多个理论塔板的塔段，称为精馏段，以及位于进料口下方的塔段，称为汽提段。低沸化合物在所述蒸馏塔顶部，例如作为纯低沸化合物和 / 或以低沸化合物 – 羧酸共沸混合物的形式取出。纯羧酸以气体形式从蒸馏塔的下部区域、底部或底部加热器的循环系统中取出。在底部收集辅助碱和辅助碱的卤化物。

[0041] 可适当地将待提纯羧酸与辅助碱的混合物在引入所述蒸馏塔之前在预反应器中

转化,以完成卤化氢与辅助碱之间的反应和 / 或有机卤素化合物的热分解反应。

[0042] 例如,当所述羧酸为乙酸且低沸化合物为庚烷(包括庚烷异构体混合物)时,该实施方案是特别合适的。

[0043] 根据本发明,羧酸的蒸馏在非挥发性辅助碱的存在下进行。在本发明上下文中,措辞“非挥发性”应意指所述辅助碱在实施蒸馏的压力下的沸点温度高于所述羧酸的沸点温度,优选比羧酸的沸点温度高至少 35℃,尤其是高至少 50℃,更优选高至少 75℃。

[0044] 以使得辅助碱的卤化物在所述羧酸的沸点温度下为液体的方式选择辅助碱。这种液体盐通常称为离子液体。

[0045] 所述辅助碱与存在于羧酸中的卤化氢和 / 或通过热作用从卤素化合物中消除的卤化氢结合,并以这种方式降低其蒸气压,使得卤化氢保留在蒸馏残渣中且不转移至馏出物中。

[0046] 所述辅助碱以基于存在于待提纯羧酸中的卤素化合物(以卤原子计算)为化学计量量或化学计量过量(以辅助碱的中和当量计算)的量使用。中和当量应理解为意指可吸收质子的碱的假想比例。所述辅助碱通常以基于所存在的卤素化合物(以卤原子计算)为 1-30 当量,优选 1-2 当量(以中和当量计算)的量使用。

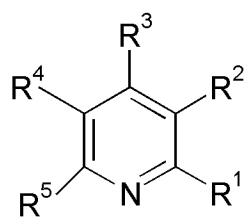
[0047] 可用作辅助碱的化合物可含有磷、硫或氮原子,例如至少一个氮原子,优选 1-10 个氮原子,更优选 1-5 个,甚至更优选 1-3 个,尤其是 1-2 个氮原子。任选可存在其他杂原子,例如氧、硫或磷原子。

[0048] 优选包含至少一个具有至少一个氮原子和任选氧或硫原子的 5-6 元杂环的那些化合物,特别优选包含至少一个具有 1,2 或 3 个氮原子和硫或氧原子的 5-6 元杂环的那些化合物,非常特别优选具有两个氮原子的那些。

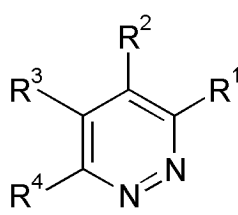
[0049] 特别优选的化合物为摩尔质量小于 1000g/mol,甚至更优选小于 500g/mol,尤其是小于 250g/mol 的那些。

[0050] 另外优选可用作碱且选自式 (Ia)-(Ir) 以及包含这些结构的低聚物或聚合物的那些化合物:

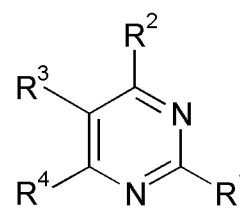
[0051]



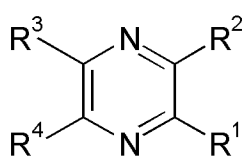
(Ia)



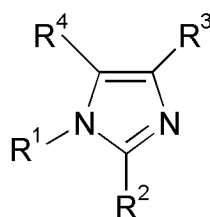
(Ib)



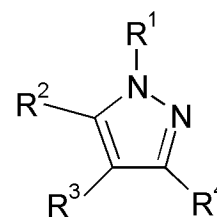
(Ic)



(Id)

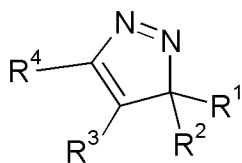


(Ie)

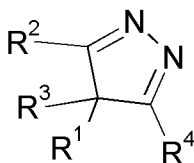


(If)

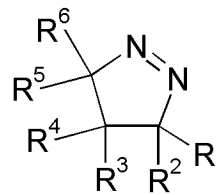
[0052]



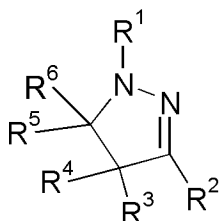
(Ig)



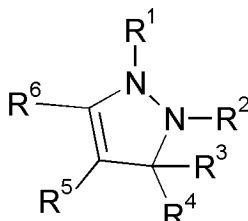
(Ih)



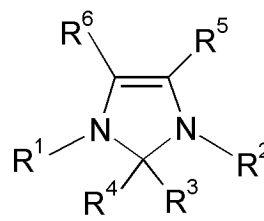
(Ii)



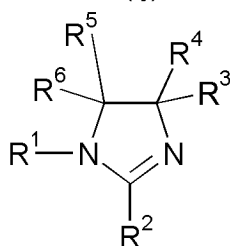
(Ij)



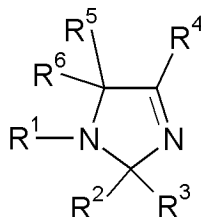
(Ik)



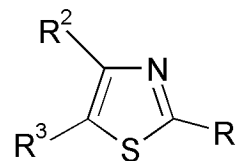
(Il)



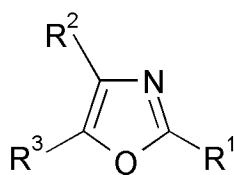
(Im)



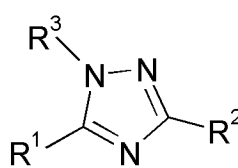
(In)



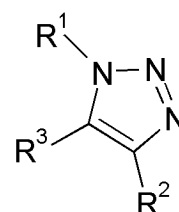
(Io)



(Ip)



(Iq)



(Ir)

[0053] 其中

[0054] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为氢、 C_1 - C_{18} 烷基、任选间隔有一个或多个氧和 / 或硫原子和 / 或一个或多个取代或未取代亚氨基的 C_2 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{12} 芳基、 C_5 - C_{12} 环烷基或具有氧、氮和 / 或硫原子的 5-6 元杂环, 或它们中的两个一起形成任选间隔有一个或多个氧和 / 或硫原子和 / 或一个或多个取代或未取代亚氨基的不饱和、饱和或芳族环, 其中所述基团可各自被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和 / 或杂环取代。

[0055] 在这些基团中:

[0056] 任选被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和 / 或杂环取代的 C_1 - C_{18}

烷基例如为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、2,4,4-三甲基戊基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、1,1-二甲基丙基、1,1-二甲基丁基、1,1,3,3-四甲基丁基、苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、 α , α -二甲基苄基、二苯甲基、对甲苯基甲基、1-(对丁基苯基)乙基、对氯苄基、2,4-二氯苄基、对甲氧基苄基、间乙氧基苄基、2-氰基乙基、2-氰基丙基、2-甲氧基羰基乙基、2-乙氧基羰基乙基、2-丁氧基羰基丙基、1,2-二(甲氧基羰基)乙基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-丁氧基乙基、二乙氧基甲基、二乙氧基乙基、1,3-二氧戊环-2-基、1,3-二噁烷-2-基、2-甲基-1,3-二氧戊环-2-基、4-甲基-1,3-二氧戊环-2-基、2-异丙氧基乙基、2-丁氧基丙基、2-辛氧基乙基、氯甲基、2-氯乙基、三氯甲基、三氟甲基、1,1-二甲基-2-氯乙基、2-甲氧基异丙基、2-乙氧基乙基、丁硫基甲基、2-十二烷硫基乙基、2-苯硫基乙基、2,2,2-三氟乙基、2-羟基乙基、2-羟基丙基、3-羟基丙基、4-羟基丁基、6-羟基己基、2-氨基乙基、2-氨基丙基、3-氨基丙基、4-氨基丁基、6-氨基己基、2-甲基氨基乙基、2-甲基氨基丙基、3-甲基氨基丙基、4-甲基氨基丁基、6-甲基氨基己基、2-二甲氨基乙基、2-二甲氨基丙基、3-二甲氨基丙基、4-二甲氨基丁基、6-二甲氨基己基、2-羟基-2,2-二甲基乙基、2-苯氧基乙基、2-苯氧基丙基、3-苯氧基丙基、4-苯氧基丁基、6-苯氧基己基、2-甲氧基乙基、2-甲氧基丙基、3-甲氧基丙基、4-甲氧基丁基、6-甲氧基己基、2-乙氧基乙基、2-乙氧基丙基、3-乙氧基丙基、4-乙氧基丁基或6-乙氧基己基,和

[0057] 任选间隔有一个或多个氧和/或硫原子和/或一个或多个取代或未取代亚氨基的 C_2-C_{18} 烷基例如为5-羟基-3-氧杂戊基、8-羟基-3,6-二氧杂辛基、11-羟基-3,6,9-三氧杂十一烷基、7-羟基-4-氧杂庚基、11-羟基-4,8-二氧杂十一烷基、15-羟基-4,8,12-三氧杂十五烷基、9-羟基-5-氧杂壬基、14-羟基-5,10-氧杂十四烷基、5-甲氧基-3-氧杂戊基、8-甲氧基-3,6-二氧杂辛基、11-甲氧基-3,6,9-三氧杂十一烷基、7-甲氧基-4-氧杂庚基、11-甲氧基-4,8-二氧杂十一烷基、15-甲氧基-4,8,12-三氧杂十五烷基、9-甲氧基-5-氧杂壬基、14-甲氧基-5,10-氧杂十四烷基、5-乙氧基-3-氧杂戊基、8-乙氧基-3,6-二氧杂辛基、11-乙氧基-3,6,9-三氧杂十一烷基、7-乙氧基-4-氧杂庚基、11-乙氧基-4,8-二氧杂十一烷基、15-乙氧基-4,8,12-三氧杂十五烷基、9-乙氧基-5-氧杂壬基或14-乙氧基-5,10-氧杂十四烷基。

[0058] 当两个基团形成环时,这些基团可一起为1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、2-氧杂-1,3-亚丙基、1-氧杂-1,3-亚丙基、2-氧杂-1,3-亚丙基、1-氧杂-1,3-亚丙烯基、1-氮杂-1,3-亚丙烯基、1- C_1-C_4 烷基-1-氮杂-1,3-亚丙烯基、1,4-丁-1,3-亚二烯基、1-氮杂-1,4-丁-1,3-亚二烯基或2-氮杂-1,4-丁-1,3-亚二烯基。

[0059] 氧和/或硫原子和/或亚氨基的数量不受限制。通常,在基团中其不超过5个,优选不超过4个,最优选不超过3个。

[0060] 此外,两个杂原子之间通常存在至少一个碳原子,优选至少2个碳原子。

[0061] 取代和未取代亚氨基可例如为亚氨基、甲基亚氨基、异丙基亚氨基、正丁基亚氨基或叔丁基亚氨基。

[0062] 此外,

[0063] 官能团为羧基、羧酰胺基、羟基、二(C_1-C_4 烷基)氨基、 C_1-C_4 烷氧基羰基、氰基或 C_1-C_4 烷氧基,

[0064] 任选被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和 / 或杂环取代的 C_6-C_{12} 芳基例如为苯基、甲苯基、二甲苯基、 α -萘基、 β -萘基、4-联苯基、氯苯基、二氯苯基、三氯苯基、二氟苯基、甲基苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、乙基苯基、二乙基苯基、异丙基苯基、叔丁基苯基、十二烷基苯基、甲氧基苯基、二甲氧基苯基、乙氧基苯基、己氧基苯基、甲基萘基、异丙基萘基、氯萘基、乙氧基萘基、2,6-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二甲氧基苯基、2,6-二氯苯基、4-溴苯基、2-或 4-硝基苯基、2,4-或 2,6-二硝基苯基、4-二甲氨基苯基、4-乙酰基苯基、甲氧基乙基苯基或乙氧基甲基苯基,

[0065] 任选被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和 / 或杂环取代的 C_5-C_{12} 环烷基例如为环戊基、环己基、环辛基、环十二烷基、甲基环戊基、二甲基环戊基、甲基环己基、二甲基环己基、二乙基环己基、丁基环己基、甲氧基环己基、二甲氧基环己基、二乙氧基环己基、丁硫基环己基、氯环己基、二氯环己基、二氯环戊基, 和饱和或不饱和双环体系, 例如降冰片基或降冰片烯基,

[0066] 具有氧、氮和 / 或硫原子的 5-6 元杂环例如为呋喃基、硫苯基、吡咯基、吡啶基、咪唑基、苯并咪唑基、苯并噁唑基、苯并间二氧杂环戊烯基、二氧基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、二甲基吡啶基、甲基喹啉基、二甲基吡咯基、甲氧基呋喃基、二甲氧基吡啶基、二氟吡啶基、甲硫基苯基、异丙硫基苯基或叔丁硫基苯基, 和

[0067] C_1-C_4 烷基例如为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基。

[0068] 优选 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为氢、甲基、乙基、正丁基、2-羟基乙基、2-氰基乙基、2-(甲氧基羰基)乙基、2-(乙氧基羰基)乙基、2-(正丁氧基羰基)乙基、二甲氨基、二乙氨基和氯。

[0069] 特别优选的吡啶类 (Ia) 为其中基团 R^1-R^5 中一个为甲基、乙基或氯, 且其他所有基团为氢, 或 R^3 为二甲氨基且其他所有基团为氢, 或所有基团均为氢, 或 R^2 为羧基或羧酰胺基且其他所有基团为氢, 或 R^1 和 R^2 或 R^2 和 R^3 为 1,4-丁-1,3-二亚烯基且其他所有基团为氢的那些。

[0070] 特别优选的哒嗪类 (Ib) 为其中基团 R^1-R^4 中一个为甲基或乙基且其他所有基团为氢, 或所有基团均为氢的那些。

[0071] 特别优选的嘧啶类 (Ic) 为其中 R^2-R^4 各自为氢或甲基且 R^1 为氢、甲基或乙基, 或 R^2 和 R^4 各自为甲基, R^3 为氢且 R^1 为氢、甲基或乙基的那些。

[0072] 特别优选的吡嗪类 (Id) 为其中 R^1-R^4 均为甲基或均为氢的那些。

[0073] 特别优选的咪唑类 (Ie) 为其中 R^1 各自独立地选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正辛基、2-羟基乙基和 2-氰基乙基的那些, 且 R^2-R^4 各自独立地为氢、甲基或乙基的那些。

[0074] 特别优选的 1H-吡唑类 (If) 为其中各自独立地:

[0075] R^1 选自氢、甲基和乙基,

[0076] R^2 、 R^3 和 R^4 选自氢和甲基的那些。

[0077] 特别优选的 3H-吡唑类 (Ig) 为其中各自独立地:

[0078] R^1 选自氢、甲基和乙基,

[0079] R^2 、 R^3 和 R^4 选自氢和甲基的那些。

[0080] 特别优选的 4H-吡唑类 (Ih) 为其中各自独立地:

- [0081] R^1 - R^4 选自氢和甲基的那些。
- [0082] 特别优选的 1- 吡唑啉类 (Ii) 为其中各自独立地：
- [0083] R^1 - R^6 选自氢和甲基的那些。
- [0084] 特别优选的 2- 吡唑啉类 (Ij) 为其中各自独立地：
- [0085] R^1 选自氢、甲基、乙基和苯基，且
- [0086] R^2 - R^6 选自氢和甲基的那些。
- [0087] 特别优选的 3- 吡唑啉类 (Ik) 为其中各自独立地：
- [0088] R^1 或 R^2 选自氢、甲基、乙基和苯基，且
- [0089] R^3 - R^6 选自氢和甲基的那些。
- [0090] 特别优选的咪唑啉类 (Il) 为其中各自独立地：
- [0091] R^1 或 R^2 选自氢、甲基、乙基、正丁基和苯基，且
- [0092] R^3 或 R^4 选自氢、甲基和乙基，且
- [0093] R^5 或 R^6 选自氢和甲基的那些。
- [0094] 特别优选的咪唑啉类 (Im) 为其中各自独立地：
- [0095] R^1 或 R^2 选自氢、甲基和乙基，且
- [0096] R^3 - R^6 选自氢和甲基的那些。
- [0097] 特别优选的咪唑啉类 (In) 为其中各自独立地：
- [0098] R^1 、 R^2 或 R^3 选自氢、甲基和乙基，且
- [0099] R^4 - R^6 选自氢和甲基的那些。
- [0100] 特别优选的噻唑类 (Io) 或噁唑类 (Ip) 为其中各自独立地：
- [0101] R^1 选自氢、甲基、乙基和苯基，且
- [0102] R^2 或 R^3 选自氢和甲基的那些。
- [0103] 特别优选的 1,2,4- 三唑类 (Iq) 为其中各自独立地：
- [0104] R^1 或 R^2 选自氢、甲基、乙基和苯基，且
- [0105] R^3 选自氢、甲基和苯基的那些。
- [0106] 特别优选的 1,2,3- 三唑类 (Ir) 为其中各自独立地：
- [0107] R^1 选自氢、甲基和乙基，且
- [0108] R^2 或 R^3 选自氢和甲基，或
- [0109] R^2 和 R^3 为 1,4- 丁 -1,3- 二亚烯基且其他所有基团为氢的那些。
- [0110] 在这些中，优选吡啶类和咪唑类。
- [0111] 非常特别优选的碱为 3- 氯吡啶、4- 二甲氨基吡啶、2- 乙基 -4- 氨基吡啶、2- 甲基吡啶 (α -皮考啉)、3- 甲基吡啶 (β -皮考啉)、4- 甲基吡啶 (γ -皮考啉)、2- 乙基吡啶、2- 乙基 -6- 甲基吡啶、喹啉、异喹啉、1- C_1 - C_4 烷基咪唑、1- 甲基咪唑、1,2- 二甲基咪唑、1- 正丁基咪唑、1,4,5- 三甲基咪唑、1,4- 二甲基咪唑、咪唑、2- 甲基咪唑、1- 丁基 -2- 甲基咪唑、4- 甲基咪唑、1- 正戊基咪唑、1- 正己基咪唑、1- 正辛基咪唑、1-(2'-氨基乙基)咪唑、2- 乙基 -4- 甲基咪唑、1- 乙烯基咪唑、2- 乙基咪唑、1-(2'-氰基乙基)咪唑和苯并三唑。
- [0112] 尤其优选 1- 正丁基咪唑、1- 甲基咪唑、2- 甲基吡啶和 2- 乙基吡啶。
- [0113] 此外合适的还有式 (XI) 的叔胺：
- [0114] $NR^aR^bR^c$ (XI)

[0115] 其中：

[0116] R^a 、 R^b 和 R^c 各自独立地为 C_1 - C_{18} 烷基、任选间隔有一个或多个氧和 / 或硫原子和 / 或一个或多个取代或未取代亚氨基的 C_2 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{12} 芳基、 C_5 - C_{12} 环烷基或具有氧、氮和 / 或硫原子的 5-6 元杂环，或它们中两个一起形成任选间隔有一个或多个氧和 / 或硫原子和 / 或一个或多个取代或未取代亚氨基的不饱和、饱和或芳族环，其中所述基团可各自被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和 / 或杂环取代，

[0117] 条件是：

[0118] - 三个基团 R^a 、 R^b 和 R^c 中至少两个是不同的，且

[0119] - 基团 R^a 、 R^b 和 R^c 一起具有至少 8 个，优选至少 10 个，更优选至少 12 个，最优选至少 13 个碳原子。

[0120] R^a 、 R^b 和 R^c 优选各自独立地为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{12} 芳基或 C_5 - C_{12} 环烷基，更优选为 C_1 - C_{18} 烷基，其中所述基团可各自被官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和 / 或杂环取代。

[0121] 具体基团的实例已在上文列出。

[0122] 基团 R^a 、 R^b 和 R^c 的优选定义为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、2- 戊基（仲戊基）、3- 戊基、2,2- 二甲基丙 -1- 基（新戊基）、正己基、正庚基、正辛基、异辛基、2- 乙基己基、1,1- 二甲基丙基、1,1- 二甲基丁基、苄基、1- 苯基乙基、2- 苯基乙基、 α ， α - 二甲基苄基、苯基、甲苯基、二甲苯基、 α - 萘基、 β - 萘基、环戊基或环己基。

[0123] 当基团 R^a 、 R^b 和 R^c 中两个形成链时，这可例如为 1,4- 亚丁基或 1,5- 亚戊基。

[0124] 式 (XI) 叔胺的实例为二乙基正丁胺、二乙基叔丁胺、二乙基正戊胺、二乙基己胺、二乙基辛胺、二乙基（2- 乙基己基）胺、二正丙基丁胺、二正丙基正戊胺、二正丙基己胺、二正丙基辛胺、二正丙基（2- 乙基己基）胺、二异丙基乙胺、二异丙基正丙胺、二异丙基丁胺、二异丙基戊胺、二异丙基己胺、二异丙基辛胺、二异丙基（2- 乙基己基）胺、二正丁基乙胺、二正丁基正丙胺、二正丁基正戊胺、二正丁基己胺、二正丁基辛胺、二正丁基（2- 乙基己基）胺、N- 正丁基吡咯烷、N- 仲丁基吡咯烷、N- 叔丁基吡咯烷、N- 正戊基吡咯烷、N,N- 二甲基环己胺、N,N- 二乙基环己胺、N,N- 二正丁基环己胺、N- 正丙基哌啶、N- 异丙基哌啶、N- 正丁基哌啶、N- 仲丁基哌啶、N- 叔丁基哌啶、N- 正戊基哌啶、N- 正丁基吗啉、N- 仲丁基吗啉、N- 叔丁基吗啉、N- 正戊基吗啉、N- 苄基 -N- 乙基苯胺、N- 苄基 -N- 正丙基苯胺、N- 苄基 -N- 异丙基苯胺、N- 苄基 -N- 正丁基苯胺、N,N- 二甲基对甲苯胺、N,N- 二乙基对甲苯胺、N,N- 二正丁基对甲苯胺、二乙基苄胺、二正丙基苄胺、二正丁基苄胺、二乙基苯胺、二正丙基苯胺和二正丁基苯胺，以及 1,5- 二氮杂二环 [4.3.0] 壬 -5- 烯 (DBN)。

[0125] 优选的叔胺 (XI) 的实例为二异丙基乙胺、二乙基叔丁胺、二异丙基丁胺、二正丁基正戊胺、N,N- 二正丁基环己胺和戊基异构体的叔胺。

[0126] 特别优选的叔胺为二正丁基正戊胺和戊基异构体的叔胺。

[0127] 特别优选的辅助碱的盐的熔点通常为低于 160°C，更优选低于 100°C，最优选低于 80°C。

[0128] 例如，1- 甲基咪唑的氯化物的熔点为约 75°C，2- 乙基吡啶的氯化物的熔点为约 55°C。1- 丁基咪唑的氯化物甚至在室温下为液体。

[0129] 游离碱可以以本领域技术人员已知的方式从作为高沸化合物获得的辅助碱卤化

物中回收,且可将其再循环至该方法中。

[0130] 这可例如通过用强碱如 NaOH、KOH、Ca(OH)₂、石灰乳、Na₂CO₃、NaHCO₃、K₂CO₃ 或 KHCO₃ 任选在溶剂如水、甲醇、乙醇、正-或异丙醇、正丁醇、正戊醇或丁醇或戊醇异构体混合物,或丙酮中释放辅助碱的卤化物而进行。当其形成单独的相时,或如果其与更强碱的盐或更强碱的盐的溶液溶混,则可将由此释放的辅助碱通过从该混合物中蒸出而除去。如果需要的话,也可将所释放的辅助碱通过用萃取剂萃取而从所述更强碱的盐或更强碱的盐溶液中除去。萃取剂例如为溶剂、醇或胺。

[0131] 如果需要的话,可将辅助碱用水或 NaCl 或 Na₂SO₄ 水溶液洗涤,然后例如通过与苯、甲苯、二甲苯、丁醇或环己烷共沸蒸馏除去任选存在的水而干燥。

[0132] 如果需要的话,在再次使用前可将所述碱蒸馏。

[0133] 另一再循环方式是蒸馏所述辅助碱的卤化物,在此期间该盐热分解成其原料,即游离碱和卤化氢。

[0134] 当在本发明方法中使用无机碱代替非挥发性辅助碱以提纯包含卤素化合物的羧酸时,如上所述,在无机碱的存在下由蒸馏羧酸所获得的结果不具有本发明方法的所有优点。在该程序中,所用无机碱为碱金属和碱土金属氢氧化物,例如氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钙、碱金属碳酸盐和碱土金属碳酸氢盐,以及所述碱金属和碱土金属盐的混合物。优选使用这些无机碱的水溶液,其中无机碱:水的重量比为 10 : 90-90 : 10,优选 25 : 75-75 : 25,更优选 40 : 60-60 : 40。

[0135] 优选碱金属和碱土金属氢氧化物,尤其是碱金属氢氧化物,最优选氢氧化钠和氢氧化钾。

[0136] 有用的包含卤素化合物的羧酸包括上述被卤素化合物污染的羧酸。所述污染的羧酸可包含低沸化合物,其同样可以以上述量包含上述低沸化合物。在该程序的优选实施方案中,将待提纯羧酸与无机碱的混合物引入蒸馏塔的底部与顶部之间,将低沸化合物在所述蒸馏塔的顶部取出,纯羧酸以气体形式从蒸馏塔的下部区域、底部或底部加热器的循环系统中取出。用于该蒸馏的设备与上述相同。

[0137] 在就设备而言简单的实施方案中,将待提纯羧酸与无机碱的混合物引入蒸馏塔的底部与顶部之间。所述蒸馏塔包括位于进料口上方的具有多个理论塔板的塔段,称为精馏段,和位于进料口下方的塔段,称为汽提段。低沸化合物在蒸馏塔顶部,例如作为纯低沸化合物和/或以低沸化合物-羧酸共沸混合物的形式取出。纯羧酸以气体形式从蒸馏塔的下部区域、底部或底部加热器的循环系统中取出。无机碱和碱的卤化物收集在底部。

[0138] 可适当地将待提纯羧酸与无机碱的混合物在引入蒸馏塔之前在预反应器中转化,以完成卤化氢与碱之间的反应和/或有机卤素化合物的热分解反应。

[0139] 例如当所述羧酸为乙酸且低沸化合物为庚烷(包括异构体混合物)时,该实施方案是特别合适的。

[0140] 该方法可间歇或优选连续地进行。

[0141] 所述无机碱与存在于羧酸中的和/或由于热作用而从卤素化合物中消除的卤素卤化物结合,成盐,并以这种方式降低其蒸气压,使得卤化氢保留在蒸馏残渣中且不进入馏出物中。

[0142] 无机碱以基于存在于待提纯羧酸中的卤素化合物(以卤原子计算)为化学计量量

或以化学计量过量（以碱的中和当量计算）使用。中和当量应当理解为意指可吸收质子的碱的假想比例。碱通常以基于所存在的卤素化合物（以卤原子计算）为 1-30 当量，优选 1-2 当量（以中和当量计算）使用。在无机碱的存在下进行提纯的情况下，可在蒸馏设备中形成的固体沉积物可削弱蒸馏设备的无中断操作。

[0143] 通过以下实施例详细阐述本发明。在所述实施例中，所有以 % 表示的数字均应理解为重量 %。

[0144] 实施例 1：借助甲基咪唑从乙酸中除去氯化物和庚烷

[0145] 试验 1：

[0146] 首先在具有附塔（15cm，具有 8mm 腊希环）和水冷蒸馏设备的 250ml 两颈烧瓶中装入 95.00g 乙酸（总氯 190ppm；1.9% 庚烷），并向其中加入 5.00g 甲基咪唑（MIA）。这将烧瓶内容物加热 6℃，从而达到 31℃。将该烧瓶在油浴中加热。在于标准压力下蒸馏期间，第一馏分（馏分 1，1.4g，两相）在 129-135℃ 的浴温（BT），至多 119℃ 的底部温度（ST）和至多 80℃ 的蒸馏温度（DT）下馏出。在进一步加热过程中，主馏分（馏分 2，单相，69.8g）在 BT165℃、至多 134℃ 的 ST 和高达 95-120℃ 的 DT 下馏出。在进一步加热至至多 185℃ 的 BT、至多 163℃ 的 ST 和最高 112℃ 的 DT 过程中，得到最终馏分（馏分 3，12.8g）。得到 15.2g 底部残渣。

[0147] 试验 2：

[0148] 重复试验 1，不同之处在于首先装入 97.50g 乙酸并加入 2.50g MIA。在加入过程中，观察到一些烟并且加热 5℃，从而达到 30℃。在于标准压力下蒸馏期间，第一馏分在 131-142℃ 的 BT，至多 118.5℃ 的 ST 和至多 81℃ 的 DT 下馏出（馏分 1，3.0g，两相）。在进一步加热过程中，主馏分（馏分 2，单相，83.2g）在至多 166℃ 的 BT、至多 145℃ 的 ST 和高达 86-120℃ 的 DT 下馏出。在进一步加热至至多 185℃ 的 BT、至多 167℃ 的 ST 和最高 60℃ 的 DT 过程中，得到最终馏分（馏分 3，5.0g）。得到 9.4g 底部残渣。

[0149] 试验 3：

[0150] 重复试验 1，不同之处在于首先装入 99.00g 乙酸并加入 1.00g MIA。在加入过程中，观察到一些烟并且加热 4℃，从而达到 29℃。在于标准压力下蒸馏期间，第一馏分在 131-146℃ 的 BT，至多 117℃ 的 ST 和至多 89℃ 的 DT 下馏出（馏分 1，2.9g，两相）。在进一步加热过程中，主馏分（馏分 2，单相，90.2g）在至多 166℃ 的 BT、至多 147℃ 的 ST 和至多 116-120℃ 的 DT 下馏出。在进一步加热至至多 185℃ 的 BT、至多 168℃ 的 ST 和最高 86℃ 的 DT 过程中，得到无色的最终馏分（馏分 3，2.0g）。得到 5.7g 底部残渣。

[0151] 试验 1-3 的分析结果汇总于下表中：

[0152]

试样	总氯	庚烷
所用乙酸	190ppm	1.9%
所用 MIA	< 0.001%	
试验 1 馏分 2	12ppm	0.4%

试验 2 馏分 2	11ppm	0.1%
试验 3 馏分 2	10ppm	0.1%

[0153] 实施例 2 :从乙酸中连续除去庚烷和氯化物

[0154] 使用由两个具有刮膜 (刮膜长度 20cm) 的薄膜蒸发器组成的设备。首先在混合瓶 (1000ml 瓶) 中借助漏斗装入待提纯乙酸 ;还将来自第二薄膜蒸发器的底部排料借助隔膜计量泵再循环。手动摇动该瓶以混合内容物。将来自混合瓶的进料借助隔膜计量泵供入用氮气逆流吹扫的第一薄膜蒸发器中。在侧面冷却器下方收集馏出物 ;将塔底产物通入用恒温器加热的 500ml 两颈烧瓶中。借助隔膜计量泵将来自第一薄膜蒸发器的底部排料通入第二薄膜蒸发器中。将馏出物通过具有 8mm 腊希环的 10cm 塔分离并通过蒸馏设备馏出。将塔底产物通入用恒温器加热的 500ml 两颈烧瓶中。

[0155] 第 1 天 :

[0156] 首先在混合瓶中装入 976.0g 乙酸 (总氯 0.014%) 和 25.4g 1- 甲基咪唑。

[0157] 第一薄膜蒸发器的设置 :BT 118℃,400rpm,进料约 0.5kg/ 小时,氮气约 10L/ 小时。

[0158] 第二薄膜蒸发器的设置 :BT 190℃,400rpm,进料约 0.5kg/ 小时。

[0159] 在第一薄膜蒸发器中,馏出少量低沸化合物 ;弃去两相冷凝物。在约 20 分钟的第一运转周期后,将塔底产物直接输送至第二薄膜蒸发器中,在所述第二薄膜蒸发器中乙酸作为馏出物获得,将其收集。一旦得到 250-350ml 的量的塔底产物,就将塔底产物输送至混合瓶中 (在 1 小时 30 分钟、2 小时 10 分钟、2 小时 30 分钟、2 小时 50 分钟以后)。

[0160] 所得馏出物 1 :456.0g

[0161] 所得馏出物 2 :437.5g

[0162] 所得馏出物 3 :454.2g

[0163] 第 2 天 :

[0164] 首先将混合瓶中装入与来自第二薄膜蒸发器的再循环塔底产物混合的乙酸。

[0165] 第一薄膜蒸发器的设置 :BT 118℃,400rpm,进料约 0.5kg/ 小时,氮气约 10L/ 小时。

[0166] 第二薄膜蒸发器的设置 :BT 195℃,400rpm,进料约 0.5kg/ 小时。

[0167] 在第一薄膜蒸发器中,馏出少量低沸化合物 (总计 31.7g) ;弃去两相冷凝物。在约 20 分钟的第一运转时间后,将塔底产物直接输送至第二薄膜蒸发器中,在所述第二薄膜蒸发器中乙酸作为馏出物获得,将其收集。一旦获得 250-350ml 的量的塔底产物,就将所述塔底产物输送至混合瓶中 (在 1 小时 25 分钟后,然后更快速地以 30-15 分钟间隔)。

[0168] 所得馏出物 4 :409.5g

[0169] 所得馏出物 5 :457.3g

[0170] 所得馏出物 6 :400.4g

[0171] 所得馏出物 7 :283.0g

[0172] 在馏出物的取出结束之后,保留 353.2g 塔底产物。

[0173] 馏出物 1-7 的分析结果汇总于下表中 :

[0174]

试样	总氯
所用乙酸	0.014%
馏出物 1	18ppm
馏出物 2	25ppm
馏出物 3	19ppm
馏出物 4	22ppm
馏出物 5	15ppm
馏出物 6	18ppm
馏出物 7	18ppm

[0175] 实施例 3 :从乙酸中连续除去庚烷和氯化物

[0176] 所用设备由预反应器和具有 8 个塔板的泡罩塔板塔组成。所用预反应器为具有溢流和以 50rpm 搅拌的玻璃搅拌器的 500ml 标准反应器。借助具有 Teflon 内件的隔膜计量泵供入乙酸 ;借助具有 Teflon 内件的活塞式计量泵供入碱。

[0177] 所用标准泡罩塔板塔具有总计 8 个泡罩塔板并用电加热套加热。所用底部为具有两个标准磨砂玻璃接头、玻璃搅拌器和填充水平检测的 2.5L 标准反应器,将其用恒温器加热。通过调节油泵产生真空。

[0178] 将来自预反应器的进料导入泡罩塔板塔的塔板 4 中。将蒸气通过底部反应器盖的第二标准磨砂玻璃接头取出。塔底产物在夹套盘管冷凝器中冷凝。用隔膜计量泵将冷凝物输送出去。为了消除分压差,使冷凝器的顶部经由 PVC 软管和安装的针阀直接与塔板 6 (从底部数) 连接。为了保持冷凝物的填充水平恒定,将过多的馏出物经由并入隔膜计量泵的旁路直接输送至底部。

[0179] 经由加热桥,将低沸化合物混合物在塔顶取出,在冷凝器中冷凝并引入比例设定为 99 : 1 的磁性液体分布器中。通过水平调节隔膜计量泵将较大料流输送回塔的最上塔板中 ;通过水平控制隔膜计量泵将较小料流取出。

[0180] 在实验开始时,首先在底部容器中装入 1010g 乙酸和 2.1g 1- 甲基咪唑 (MIA)。将 520g/ 小时乙酸和 1.05g/ 小时 MIA 计量加入预反应器中。

[0181] 建立 515 毫巴的真空。将底部加热器设置为 139℃ 并逐步提高至 144℃ ;加热带 (**heizbänder**) 设置为 100℃ /90℃ /60℃ /40℃。预反应器的温度为 78℃,冷凝器的温度为 94℃。取出 480g/ 小时纯乙酸。

[0182] 所用乙酸的总氯含量为 0.07%。在所得纯乙酸中,总氯含量为小于 10ppm。纯乙酸中的氯离子含量测定为 4ppm。庚烷含量由 1% 降至 0.1%。实施例 4 :从乙酸中连续除去庚烷和氯化物

[0183] 如实施例 3 那样,所用设备由预反应器和具有 8 个塔板的泡罩塔板塔组成。预反

应器与实施例 3 相同。将乙酸与碱预先在瓶中混合。将乙酸-碱混合物借助具有 Teflon 内件的隔膜计量泵供入。

[0184] 所用标准泡罩塔板塔与实施例 3 相同;所述底部容器和真空也与实施例 3 相同。

[0185] 将来自预反应器的进料导入泡罩塔板塔的塔板 4 中。将蒸气通过底部反应器盖的第二标准磨砂玻璃接头取出。单一泡罩塔板连接在夹套盘管冷凝器的上游。蒸气在所述夹套盘管冷凝器中冷凝。用隔膜计量泵将冷凝物输送出去。为了消除分压差,使冷凝器的顶部经由 Teflon 软管和安装的针阀直接与塔板 3(从底部数)连接。低沸化合物的移除如实施例 3 所述。

[0186] 在实验开始时,首先在底部容器中装入 999.1g 乙酸和 0.45g 1-甲基咪唑。将 520g/小时的乙酸/甲基咪唑混合物(其中甲基咪唑:乙酸之比为 0.45g:1kg)计量加入预反应器中。

[0187] 建立 515 毫巴的真空。将底部加热器设置为 145℃;加热带设置为 100℃/90℃/60℃/40℃。预反应器的温度为 78℃,冷凝器的温度为 94℃。取出 480g/小时纯乙酸。

[0188] 所用乙酸的总氯含量为 0.013%,其中 50ppm 为氯化物的形式。在所得纯乙酸中,总氯含量为小于 3ppm。庚烷含量由 1%降至 0.1%。

[0189] 比较例 1:借助氢氧化钠从乙酸中连续除去庚烷和氯化物

[0190] 所用设备由预反应器和具有 8 个塔板的泡罩塔板塔组成。所用预反应器为具有溢流和以 50rpm 搅拌的玻璃搅拌器的 500ml 标准反应器。借助具有 Teflon 内件的隔膜计量泵供入乙酸;借助具有 Teflon 内件的活塞式计量泵供入碱。

[0191] 所用标准泡罩塔板塔具有总计 8 个泡罩塔板并用电加热套加热。所用底部为具有两个标准磨砂玻璃接头、玻璃搅拌器和填充水平检测的 2.5L 标准反应器,将其用恒温器加热。通过调节油泵产生真空。

[0192] 将来自预反应器的进料导入泡罩塔板塔的塔板 4 中。将蒸气通过底部反应器盖的第二标准磨砂玻璃接头取出。蒸气在夹套盘管冷凝器中冷凝。用隔膜计量泵将冷凝物输送出去。为了消除分压差,使冷凝器的顶部经由 PVC 软管和安装的针阀直接与塔板 3(从底部数)相连。为了保持冷凝物的填充水平恒定,将过多的馏出物经由并入隔膜计量泵的旁路直接输送至底部容器中。

[0193] 经由加热桥,将低沸化合物混合物在塔顶取出,在冷凝器中冷凝并引入比例设定为 99:1 的磁性液体分布器中。借助水平调节隔膜计量泵将较大料流输送回塔的最上塔板中;借助水平控制隔膜计量泵将较小料流取出。

[0194] 在实验开始时,首先在底部容器中装入 999.6g 乙酸和 0.4g 50%氢氧化钠溶液。将 520g/小时的乙酸-NaOH 混合物以相同比例计量加入预反应器中。

[0195] 建立 505 毫巴的真空。将底部加热器设置为 145℃;加热带设置为 100℃/90℃/60℃/40℃。预反应器的温度为 78℃,冷凝器的温度为 94℃。取出 480g/小时纯乙酸。

[0196] 所用乙酸的总氯含量为 0.015%。在所得纯乙酸中,在第一个 5 升中总氯含量为 5ppm,然后不大于 3ppm。庚烷含量由 0.9%降至 0.11-0.05%。

[0197] 比较例 2:借助氢氧化钾从乙酸中连续除去庚烷和氯化物

[0198] 如实施例 1 那样,所用设备由预反应器和具有 8 个塔板的泡罩塔板塔组成。预反应器与比较例 1 相同。预先将乙酸与碱混合。借助具有 Teflon 内件的隔膜计量泵供入乙酸;借助具有 Teflon 内件的活塞式计量泵供入碱。

[0199] 所用标准泡罩塔板塔与比较例 1 相同;所述底部容器和真空也与比较例 1 相同。

[0200] 将来自预反应器的进料导入泡罩塔板塔的塔板 4 中。将蒸气通过底部反应器盖的第二标准磨砂玻璃接头取出。蒸气在夹套盘管冷凝器中冷凝。用隔膜计量泵将冷凝物输送出去。为了消除分压差,使冷凝器的顶部经由 PVC 软管和安装的针阀直接与塔板 2(从底部数)相恋。为了保持冷凝物的填充水平恒定,将过多的馏出物经由并入隔膜计量泵的旁路直接输送至底部容器中。

[0201] 经由加热桥,将低沸化合物混合物在塔预取出,在冷凝器中冷凝并引入比例设定为 99 : 1 的磁性液体分布器中。借助水平调节隔膜计量泵将较大料流输送回塔的最上塔板中;借助水平控制隔膜计量泵将较小料流取出。

[0202] 在实验开始时,首先在底部容器中装入 990.5g 乙酸和 9.5g 50%氢氧化钾溶液。将 520g/ 小时的乙酸-KOH 混合物以相同比例计量加入预反应器中。

[0203] 建立 505 毫巴的真空。将底部加热器设置为 145℃;加热带设置为 100℃/90℃/60℃/40℃。预反应器的温度为 78℃,冷凝器的温度为 94℃。取出 480g/ 小时纯乙酸。

[0204] 所用乙酸的总氯含量为 0.01%。在所得纯乙酸中,总氯含量为小于 3ppm。庚烷含量由 0.9%降至 0.05%。