



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106866615 B

(45) 授权公告日 2022.01.11

(21) 申请号 201710109742.1

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理

有限公司 44224

(22) 申请日 2012.11.23

代理人 王雯雯

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106866615 A

(51) Int.CI.

C07D 323/06 (2006.01)

C07D 323/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2017.06.20

(56) 对比文件

US 2006/0058537 A1, 2006.03.16

T. Yamaguchi, et al.. Synthesis of cyclooligomers of formaldehyde in liquid sulphur dioxide.《Chemistry and Industry》.1971, 第1226-1227页.

(30) 优先权数据

11190567.5 2011.11.24 EP

T. Yamaguchi, et al.. Synthesis of cyclooligomers of formaldehyde in liquid sulphur dioxide.《Chemistry and Industry》.1971, 第1226-1227页.

11190586.5 2011.11.24 EP

11190574.1 2011.11.24 EP

审查员 孙丽丽

(62) 分案原申请数据

201280057571.8 2012.11.23

权利要求书2页 说明书19页

(73) 专利权人 塞拉尼斯销售德有限公司

地址 德国苏尔茨巴赫(陶努斯)

(72) 发明人 M·浩博斯 K·库尔兹

J·凌格瑙

(54) 发明名称

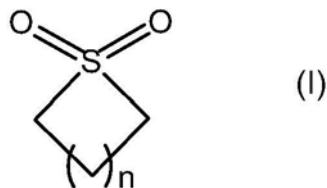
用于生产三氧杂环己烷的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于生产环状缩醛的方法,其包括:i) 制备液体反应混合物,其包含:a) 甲醛来源,b) 疏质子化合物,和c) 催化剂;和ii) 将甲醛来源转化成环状缩醛。

## 1. 用于生产环状缩醛的方法,其包括:

在催化剂的存在下,使甲醛来源与包含含硫有机化合物的液体介质接触,其中所述含硫有机化合物由式(I)表示:

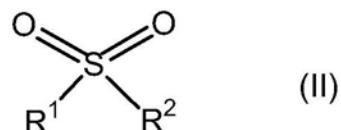


其中

n为1-6的整数,和

其中环碳原子可以任选地被一个或多个取代基取代,所述取代基选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基,所述C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基可以支化或未支化;或

所述含硫有机化合物由式(II)表示:



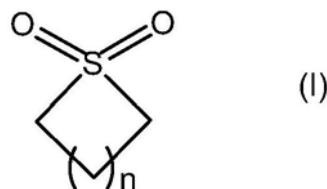
其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基,所述C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基可以支化或未支化;和至少部分地将甲醛来源转化成环状缩醛。

## 2. 用于生产环状缩醛的方法,其包括:

i) 制备液体反应混合物,其包含:

a) 甲醛来源,

b) 疏质子化合物,其在1巴下测定的沸点为140℃或更高,并且其中所述疏质子化合物不与甲醛来源发生化学反应,所述疏质子化合物由式(I)表示:

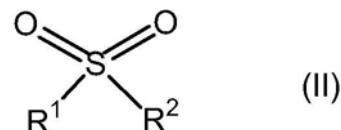


其中

n为1-6的整数,和

其中环碳原子可以任选地被一个或多个取代基取代,所述取代基选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基,所述C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基可以支化或未支化;或

所述疏质子化合物由式(II)表示:



其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基,所述C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基可以支化或未支化,和

c) 催化剂;和

ii) 将甲醛来源转化成环状缩醛,

d) 其中,基于初始甲醛来源计,所述甲醛来源到所述环状缩醛的最终转化率大于10%,

e) 其中该方法为连续工艺,其中甲醛来源连续进料至包含催化剂的液体介质,并且其中环状缩醛通过分离方法连续分离。

3. 根据权利要求1的方法,其中含硫有机化合物具有140℃或更高的沸点,所述沸点是在1巴下确定的。

4. 根据权利要求1的方法,其中含硫有机化合物具有大于15的相对静电介电常数,其是在25℃下确定的,或根据权利要求2或3的方法,其中含硫有机化合物具有大于15的相对静电介电常数,其是在25℃下确定的。

5. 根据权利要求1或2的方法,其中高于30%的甲醛来源在反应过程中转化成一种或多种环状缩醛。

6. 根据权利要求1的方法,其中含硫有机化合物为环丁砜,或根据权利要求2的方法,其中疏质子化合物为环丁砜。

7. 根据权利要求1的方法,其中甲醛来源与含硫有机化合物形成均相,或根据权利要求2的方法,其中甲醛来源与疏质子化合物形成均相。

8. 根据权利要求1或2的方法,其中反应产生三氧杂环己烷和四氧杂环辛烷。

9. 根据权利要求1的方法,其中,在方法过程中,反应混合物包含甲醛来源、含硫有机化合物和催化剂,并且其中反应混合物以25wt%-90wt%的量包含含硫有机化合物,或根据权利要求2的方法,其中,在方法过程中,反应混合物包含甲醛来源、疏质子化合物和催化剂,并且其中反应混合物以25wt%-90wt%的量包含疏质子化合物。

10. 根据权利要求1或2的方法,其中催化剂包括三氟甲烷磺酸、高氯酸、甲烷磺酸、甲苯磺酸或硫酸。

11. 根据权利要求1或2的方法,其中甲醛来源包含甲醛水溶液,所述甲醛水溶液以60wt%-90wt%的量包含甲醛。

12. 根据权利要求1的方法,其中,在方法过程中,反应混合物包含甲醛来源、含硫有机化合物和催化剂,并且其中反应混合物以小于反应混合物的20wt%的量包含质子化合物,或根据权利要求2的方法,其中,在方法过程中,反应混合物包含甲醛来源、疏质子化合物和催化剂,并且其中反应混合物以小于反应混合物的20wt%的量包含质子化合物。

13. 根据权利要求1或2的方法,其进一步包括通过蒸馏使环状缩醛与液体介质分离的步骤。

## 用于生产三氧杂环己烷的方法

[0001] 本申请是申请日为2012年11月23日、申请号为201280057571.8、发明名称为“用于生产三氧杂环己烷的方法”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及用于生产环状缩醛的方法,其包括制备包含甲醛来源、疏质子化合物和催化剂的液体反应混合物和将反应混合物中的甲醛来源转化成环状缩醛。此外,本发明涉及液体反应混合物。

[0003] 1,3,5-三氧杂环己烷(后文的“三氧杂环己烷”)为甲醛的环状三聚体。三氧杂环己烷主要用作初始物料用于制备聚甲醛(POM),其是具有就机械、化学和温度稳定性而言希望和特别的特性的高性能聚合物。聚甲醛聚合物可作为均聚物和共聚物获得。

[0004] 随着聚甲醛市场的增长,在三氧杂环己烷生产者方面,希望扩展其生产能力,以便基于竞争满足三氧杂环己烷的需求。用于生产三氧杂环己烷的主要技术方法为在作为催化剂的浓硫酸的存在下转化甲醛水溶液。现有技术中已知的用于生产三氧杂环己烷的方法是复杂的,并且包括提取步骤,其需要繁重的溶剂回收步骤。此外,现有技术中已知的方法耗时并且耗能,并且导致甲醛来源至希望的环状缩醛的低转化程度(液体反应混合物中小于10%的最终转化率)。此外,由该方法形成的副产物的量是高的。

[0005] 技术上,用于在液体系统中生产三氧杂环己烷的方法一般为在硫酸或其它均相或非均相催化剂的存在下转化甲醛水溶液。然而,所述技术方法具有各种缺点。

[0006] 在反应条件下确实发生了若干副反应,例如甲醛歧化成甲酸和甲醇(Cannizzaro反应)。形成的酸和甲醇可以进一步反应成甲酸甲酯。此外,环状缩醛(特别是三氧杂环己烷)的处理流程和分离非常耗时和耗能,复杂并且高成本。典型的用于生产三氧杂环己烷的方法使用甲醛水溶液开始,所述甲醛水溶液通过如下浓缩:在第一步中蒸馏以便除去水的体积。其后,浓缩甲醛溶液进料至反应器并且在催化剂的存在下转化成三氧杂环己烷。通过蒸馏从反应混合物中分离三氧杂环己烷。然而,因为三氧杂环己烷与含水介质中包含的水形成共沸物,需要其后的提取步骤和进一步的用于除去提取溶剂的蒸馏步骤。该方法的特征是就蒸发水而言高耗能,所述水是通过原料物流引入至工艺中的。

[0007] 存在各种用于通过气相三聚由甲醛制备三氧杂环己烷的提议。美国专利5,508,448公开了用于在气相中由甲醛制备三氧杂环己烷的方法,该方法包括在气相中使甲醛与包括半水合磷酸氢氧钒(vanadyl hydrogenphosphate hemihydrate)的固体催化剂接触。

[0008] 然而,气相方法一般导致甲醛来源转化成环状缩醛的低转化率。此外,气体反应要求昂贵的反应设备,例如耐压容器,并且尤其是,反应难以控制。

[0009] 因此,现有技术中已知的用于生产三氧杂环己烷的方法要求若干昂贵的分离步骤,并且较不有效。

[0010] 本发明的目标是提供用于生产环状缩醛的方法,所述方法较有效,导致较高的最终转化率,并且产生具有较少副产物的环状缩醛。此外,本发明的目标是提供用于在液体系统中生产环状缩醛的方法,其中能耗降低并且环状缩醛的分离较不复杂。

[0011] 已经令人惊奇地发现与现有技术中公开的方法相关的方法可以通过在疏质子化合物的存在下形成三氧杂环己烷和其它源自甲醛的环状缩醛而克服。此外,已经发现甲醛

来源转化成环状缩醛(例如三氧杂环己烷)的转化率可以显著增加。

[0012] 因此,第一实施方案中,本发明涉及用于生产环状缩醛的方法,其包括:

[0013] i) 制备液体反应混合物,其包含:

[0014] a) 甲醛来源,

[0015] b) 疏质子化合物,和

[0016] c) 催化剂;和

[0017] ii) 将甲醛来源转化成环状缩醛。

[0018] 本发明进一步的实施方案为用于生产环状缩醛的方法,其包括在 催化剂的存在下使甲醛来源反应,其中反应在液体介质中进行,所述 液体介质包含疏质子化合物。

[0019] 本发明替代的实施方案为用于在催化剂和包含疏质子化合物的液 体介质的存在下由甲醛来源生产环状缩醛的方法。

[0020] 本发明进一步的实施方案为液体反应混合物,其包含:

[0021] a) 甲醛来源,

[0022] b) 疏质子化合物,和

[0023] c) 催化剂。

[0024] 根据本发明优选的实施方案,液体介质为疏质子化合物。

[0025] 因此,本发明进一步的实施方案为用于生产环状缩醛的方法,其 包括在催化剂的存在下使甲醛来源反应,其中反应在液体疏质子化合 物中进行,或换句话说,其为用于在催化剂和液体疏质子化合物的存 在下由甲醛来源生产环状缩醛的方法。

[0026] 进一步的替代的实施方案为用于生产环状缩醛的方法,其包括:

[0027] i) 制备液体混合物 (A) ,其包含:

[0028] a) 甲醛来源,和

[0029] b) 疏质子化合物;和

[0030] ii) 将催化剂加入至液体混合物 (A) ;和

[0031] iii) 将甲醛来源转化成环状缩醛。

[0032] 进一步的实施方案为用于生产环状缩醛的方法,其包括:

[0033] i) 制备液体混合物 (A) ,其包含:

[0034] a) 甲醛来源,和

[0035] b) 疏质子化合物;

[0036] ii) 使液体混合物 (A) 与催化剂接触;和

[0037] iii) 将甲醛来源转化成环状缩醛。

[0038] 本发明中结合疏质子化合物、介质、混合物 (A) 和反应混合物使用 的术语“液体”是指反应条件。在反应条件下其中进行从甲醛来源至 环状缩醛的反应的液体系统需要为液体。

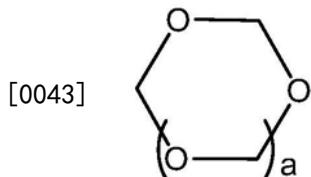
[0039] 本发明的优点为甲醛来源的转化在液体系统,例如,液体反应混 合物或液体介质或液体混合物 (A) 中进行。然而,反应混合物或液体混 合物 (A) 的组分不必需要完全溶解,尽管这是有利的。因此,反应混合 物或液体混合物 (A) 也可以包含不溶解的固体或熔融组 分。

[0040] 甲醛来源在催化剂的存在下反应(转化)。通常,阳离子催化剂,例 如布朗斯台德

酸或路易斯酸,加速从甲醛来源至希望的环状缩醛的转化。

[0041] 催化剂为用于将甲醛来源转化(反应)成环状缩醛,特别是转化(反应)成三氧杂环己烷和/或四氧杂环辛烷的催化剂。

[0042] 本发明的方法涉及生产环状缩醛。本发明含义内的环状缩醛是指源自甲醛的环状缩醛。典型的代表显示出下式:



[0044] 其中a为1-3的整数。

[0045] 优选地,由本发明的方法生产的环状缩醛为三氧杂环己烷(a=1)和/或四氧杂环辛烷(a=2)。三氧杂环己烷和四氧杂环辛烷通常形成由本发明的方法形成的环状缩醛的主要部分(至少80wt%,优选至少90 wt%)。

[0046] 三氧杂环己烷与四氧杂环辛烷的重量比随所用的催化剂而不同。通常,三氧杂环己烷与四氧杂环辛烷的重量比为约3:1-约40:1,优选 约4:1-约20:1。

[0047] 本发明的方法及反应混合物和液体混合物(A)的基本特征为疏质子化合物。与具有可以相对容易地从杂原子中脱除的质子的质子化合物(例如酸、醇和水)相反,疏质子化合物优选仅具有连接至碳原子的氢原子(F.A.Carey, R.J.Lundberg, Organische Chemie, Verlag VCH, 1995, page 224)。一般,疏质子化合物不包含可以在反应条件下离解(即,形成质子)的氢原子。

[0048] 有利地,疏质子化合物基本上不使催化剂减活。一般,用于由甲醛来源形成环状缩醛的催化剂为阳离子催化剂,例如布朗斯台德酸或路易斯酸。优选地,在反应条件下疏质子化合物基本上不使用于本发明方法的催化剂减活。疏质子溶剂(例如二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAC)或N-甲基吡咯烷酮(NMP))是过于碱性的,并且因此可以使催化剂减活,并且因此,所述溶剂较不适合。根据本发明优选的实施方案,液体反应混合物基本上不含酰胺,优选基本上不含无环(acylic)或环状酰胺。基本上不含意为酰胺可以以如下的量存在:小于约5wt%,优选小于约2wt%,更优选小于0.5wt%,尤其是小于约0.01wt%并且,特别地,小于0.001wt%,或约0wt%,其中重量基于液体反应混合物总重量计。在本发明的含义内如果在反应条件下小于约95%,优选小于约50%,更优选小于约10%的所用布朗斯台德酸催化剂使疏质子化合物质子化,则疏质子化合物不使催化剂减活。在使用路易斯酸催化剂的情况下,如果在反应条件下小于约90wt%,优选小于约50wt%,更优选小于约10wt%的路易斯酸催化剂与疏质子化合物形成配合物,则疏质子化合物不使催化剂减活。

[0049] 质子化程度和配合物的形成可以由NMR光谱例如<sup>1</sup>H或<sup>13</sup>C-NMR测定。质子化程度和配合物的形成在25°C下,优选在d<sub>6</sub>-DMSO中测定。

[0050] 催化剂的减活也可以以下方式测定:

[0051] 在足以溶解低聚甲醛的温度下,以使得没有气态甲醛可以逸出的方式,将10g的可商购的低聚甲醛(95wt%)溶解于100g的环丁砜中。将澄清溶液保持在90°C下并且添加0.1wt%的三氟甲磺酸。测定三氧杂环己烷的形成速率(通过测定作为时间的函数的三氧

杂环己烷浓 度)。

[0052] 除由10g的将要测试的疏质子化合物替代10g的环丁砜,重复相 同实验。如果三氧杂环己烷形成速率依然大于初始实验的约1%,优 选大于约5%,更优选大于约10%,那么结论是所谈及的疏质子化合 物不使催化剂减活(尽管其可以降低所述催化剂的活性)。

[0053] 疏质子化合物不应该为了避免催化剂的减活而过于碱性。在另一 方面,疏质子化合物优选在反应条件下不与甲醛来源发生化学反应。

[0054] 优选地,在反应条件下疏质子化合物不应该与甲醛来源或由本发 明的方法获得的环状缩醛发生化学反应。例如水和醇的化合物是不 适 合的,因为它们与甲醛反应。在本发明的含义内,当其满足一下测试 标准时,疏质子化合物不与甲醛来源发生化学反应:

[0055] 将5g的可商购的低聚甲醛(95wt%)添加至100g的包含0.1wt% 的三氟甲磺酸的疏质子化合物并且在120℃下在搅拌下在闭合容器中 加热1小时,以使得没有气态甲醛可以逸出。如果小于约1wt%,优 选小于约0.5wt%,更优选小于约0.1wt%并且最优选小于约0.01wt% 的疏质子化合物已经发生化学反应,那么认为疏质子化合物没有与甲 醛来源发生化学反应。

[0056] 此外,在酸性反应条件下疏质子化合物应该是基本上稳定的。因 此,脂肪族醚或 缩醛较不适合作为疏质子化合物。如果疏质子化合物 满足以下测试标准,则认为在本发明的含义内在酸性条件下疏质子化 合物是稳定的:

[0057] 100g的包含0.5重量% (wt%) 的三氟甲磺酸的将要测试的疏质子 化合物在120℃下加热1小时。如果小于约0.5wt%,优选小于约0.05 wt%,更优选小于约0.01wt%并且最 优选小于约0.001wt%的疏质子 化合物已经发生化学反应,则认为在酸性条件下疏质子化合物是稳定 的。

[0058] 根据本发明优选的实施方案,在反应条件下疏质子化合物为液体。因此,疏质子 化合物可以具有约180℃或更低,优选约150℃或更低,更优选约120℃或更低,尤其是约60 ℃或更低的熔点。

[0059] 因为实际原因,有利的是使用具有如下的按优选顺序的熔点(熔点 更低更为优 选)的疏质子化合物:约50℃以下,约40℃以下和约30℃ 以下和约20℃以下。尤其是,在约 25或约30℃下为液体的疏质子化 合物是适合的,因为它们可以容易地由泵在生产工厂内 输送。

[0060] 此外,疏质子化合物可以具有约120℃或更高,优选约140℃或更 高,更优选约160 ℃或更高,尤其是约180℃或更高的沸点,所述沸点 在1巴下测定。沸点越高,由本发明的方 法形成的环状缩醛,尤其是 三氧杂环己烷和/或四氧杂环辛烷可以越好地通过蒸馏分离。因此,根 据本发明尤其优选的实施方案疏质子化合物的沸点比形成的环状缩醛 的沸点高 至少约20℃,特别地,比三氧杂环己烷和/或四氧杂环辛烷的 沸点高至少约20℃。

[0061] 此外,不与环状缩醛形成共沸物,尤其是不与三氧杂环己烷形成 共沸物的疏质子 化合物是优选的。

[0062] 在本发明的优选实施方案中,反应混合物包含至少约20wt%,优 选至少约 40wt%,更优选至少约60wt%,最优选至少约80wt%并 且尤其是至少约90wt%的(一种或 多种)疏质子化合物,其中的重量基 于反应混合物总重量计。液体介质或反应混合物或液 体混合物(A)可以 包含一种或多种疏质子化合物。

[0063] 在优选实施方案中,液体介质基本上由疏质子化合物构成。基本上由其构成 (essentially consisting of) 意为液体介质包含至少约95 wt%,优选至少约98wt%,更优选至少约99wt%,尤其是至少约99.5 wt%,特别是至少约99.9wt%的(一种或多种)疏质子化合物。在本发明进一步的实施方案中,液体介质为疏质子化合物,即,液体介质由 疏质子化合物构成。

[0064] 已经发现至少部分溶解甲醛来源的液体疏质子化合物就将甲醛来源转化成希望的环状缩醛而言带来优异的结果。

[0065] 因此,在反应条件下至少部分溶解甲醛来源的疏质子化合物是优选的。在反应温度下以至少约0.1wt%的量溶解低聚甲醛(98wt%的甲醛,2wt%的水) [也可以表示为Pn=甲醛的摩尔/水的摩尔 = (98/30) / (2/18) = 大约29]的疏质子化合物是优选的,其中重量基于溶液总重量计。

[0066] 此外,优选疏质子化合物在120°C下以至少约1wt%,优选至少约 5wt% 和更优选至少约10wt%的量溶解低聚甲醛(98wt%的甲醛,2 wt%的水;Pn=大约29),其中重量基于溶液总重量计。

[0067] 用于本发明的方法或本发明的反应混合物或液体混合物(A)的疏质子化合物优选为极性疏质子化合物。极性疏质子溶剂对溶解甲醛来源来说适合得多。非极性疏质子化合物例如未取代烃(例如环状烃例如 环己烷,或脂环族(aliphatic)烃例如己烷、辛烷、癸烷等)或未取代不饱和烃或未取代芳族化合物较不适合。因此,根据优选实施方案,疏质子化合物不是未取代烃或未取代不饱和烃或未取代芳族化合物。此外,优选反应混合物以小于约50wt%,更优选小于约25wt%,进一步优选小于约10wt%,尤其是小于约5wt%,例如小于约1wt%,或约0 wt%的量包含未取代烃和/或未取代不饱和烃和/或未取代芳族化合物。

[0068] 极性疏质子化合物是尤其优选的。根据本发明优选的实施方案,疏质子化合物具有大于约15,优选大于约20,更优选大于约25,尤其是大于约30的相对静电介电常数,所述相对静电介电常数是在25°C 下测定的。

[0069] 相对静电介电常数,  $\epsilon_r$ ,可以就如下静电场测定:首先在测试电容器  $C_0$  极板(plate)之间真空的情况下,测定测试电容器  $C_0$  的电容。然后,使用相同电容器和其极板之间的距离,测定了极板之间具有疏质子化合物的电容  $C_x$ 。然后相对静电介电常数可以如下计算:

$$[0070] \epsilon_r = \frac{C_x}{C_0}.$$

[0071] 优选的是溶解甲醛来源的疏质子化合物。

[0072] 根据优选实施方案,甲醛来源至少部分地,优选至少约80wt%,更优选至少约95wt%,尤其是完全地,在反应混合物或液体混合物(A) 中的溶液中。

[0073] 因此本发明的方法优选以其中甲醛来源完全溶解于液体介质或反应混合物或液体混合物(A) 中的方式进行。

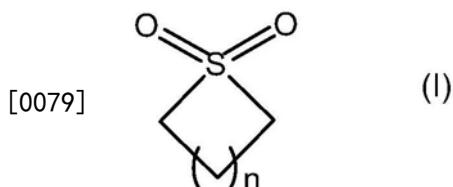
[0074] 因此,根据优选实施方案,甲醛来源和疏质子化合物在反应条件下形成均相。

[0075] 适合的疏质子化合物选自有机亚砜、有机砜、有机磺酸酯、含腈基基团的有机化合物、卤代芳族化合物、含硝基基团的芳族化合物及其混合物。

[0076] 根据优选实施方案,疏质子化合物选自含硫有机化合物。

[0077] 此外,疏质子化合物优选选自环状有机亚砜或脂环族有机亚砜、脂环族砜或环状砜、有机单腈基或有机二腈基化合物、硝基苯及其混合物。

[0078] 通过如下式(I)表示的疏质子化合物可以得到优异的结果:



[0080] 其中

[0081] n为1-6的整数,优选2或3,并且

[0082] 其中环碳原子可以任选地被一个或多个取代基取代,所述取代基 优选选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基,所述C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基可以文化或未文化。

[0083] 根据最优先实施方案,疏质子化合物为环丁砜(四氢噻吩-1,1-二氧化物)。

[0084] 环丁砜为优异的用于甲醛来源的溶剂,其在酸性条件下是稳定的,其不使催化剂减活并且其不与三氧杂环己烷形成共沸物。

[0085] 除非另有指出,用语“反应混合物”是指用于从甲醛来源至环状 缩醛的反应的混合物。反应混合物的个体组分的浓度和量是指反应开始时的浓度和量。换句话说,反应混合物由其初始物料的量,即,初始组分的量定义。

[0086] 同样,就“液体混合物(A)”而言的量是指反应开始时,即,反应 之前组分的量。

[0087] 甲醛来源反应成环状缩醛,并且因此,甲醛来源的浓度降低同时 环状缩醛的浓度增加。

[0088] 反应开始时本发明典型的反应混合物包含:

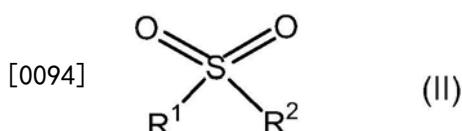
[0089] 甲醛来源,

[0090] a) 催化剂,和

[0091] b) 环丁砜。

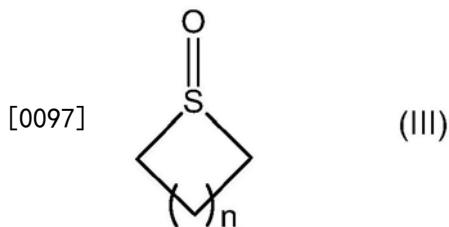
[0092] 此外,本发明尤其优选的实施方案为用于生产环状缩醛的方法,其包括在催化剂的存在下使甲醛来源反应,其中反应在环丁砜中进行,或为用于在催化剂和环丁砜的存在下由甲醛来源生产环状缩醛的方法。

[0093] 进一步优选的疏质子化合物为由式(II)表示:



[0095] 其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基,所述C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基可以文化或 未文化,优选其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地表示甲基或乙基。尤其优选的是二 甲基砜。

[0096] 根据进一步优选的实施方案,疏质子化合物由式(III)表示:

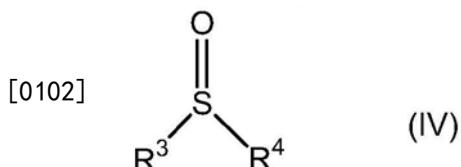


[0098] 其中

[0099] n为1-6的整数,优选2或3,并且

[0100] 其中环碳原子可以任选地被一个或多个取代基取代,所述取代基 优选选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基,所述C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基可以文化或未文化。

[0101] 适合的疏质子化合物也由式 (IV) 表示:



[0103] 其中R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基,所述C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基可以文化或 未文化,优选其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地表示甲基或乙基。

[0104] 尤其优选的是二甲基亚砜。

[0105] 适合的疏质子化合物可以选自脂肪族二元腈,优选己二腈。

[0106] 反应混合物通常以约20-约99.85wt%,优选约30-约99.5wt%或 约30-约98wt%,更优选约40-约99wt%,进一步优选约60-约98 wt%,尤其是约80-约97wt%的量包含疏质子化合物,所述量基于反 应混合物总重量计。

[0107] 此外,具体地,反应混合物以25-90wt%,进一步以25-75wt%并 且特别是30-65wt%的量包含疏质子化合物,所述量基于反应混合物 总重量计。

[0108] 在用于将甲醛来源转化成环状缩醛的催化剂的存在下进行本发明 的方法。适合的催化剂为加速从甲醛来源至环状缩醛的转化的任何组 分。

[0109] 催化剂为用于将甲醛来源转化(反应)成环状缩醛,优选转化(反应) 成三氧杂环己烷和/或四氧杂环辛烷的催化剂。

[0110] 通常,阳离子催化剂可以用于本发明的方法。可以非均相或均相 地催化环状缩醛的形成。在非均相催化的情况下,包含甲醛来源和疏 质子化合物的液体混合物与固体催化剂或不可混溶液体催化剂接触。典型的液体不可混溶催化剂为液体酸性离子交换树脂。固体催化剂意 为在反应条件下至少部分,优选完全为固体形式的催化剂。可以用于 本发明的方法的典型的固体催化剂为酸离子交换材料、固定在固体载 体上的路易斯酸和/或布朗斯台德酸,其中载体可以为无机材料例如 SiO<sub>2</sub>或有机材料例如有机聚合物。

[0111] 然而,优选的是均相催化,其中催化剂溶解于反应混合物。

[0112] 优选催化剂选自布朗斯台德酸和路易斯酸。催化剂优选选自三氟 甲磺酸、高氯酸、甲磺酸、甲苯磺酸和硫酸,或其衍生物例如酸酐或 酯或在反应条件下产生相应的酸的任何其它衍生物。也可以使用例如 三氟化硼、五氟化砷的路易斯酸。还可以使用以上提到的全部个体催化 剂的混合物。

[0113] 催化剂通常以约0.001-约15wt%,优选约0.01-约5wt%或约0.01- 约10wt%,更

优选约0.05-约2wt%和最优选约0.05-约0.5wt%的量 使用,所述量基于反应混合物总重量计。

[0114] 用于本发明的方法及反应混合物和液体混合物(A)的甲醛来源原 则上可以为任何可以产生甲醛的化合物,或其是甲醛,或是其低聚物 或(共)聚合物。

[0115] 根据优选实施方案,甲醛来源为气态甲醛。

[0116] 气态甲醛通常包含痕量的水。根据优选实施方案,水含量小于约5 wt%,优选小于约2wt%,更优选小于约1wt%,尤其是小于约0.5 wt%,其中重量基于甲醛来源和水的总和的总重量计。

[0117] 进一步的优选甲醛来源为低聚甲醛。

[0118] 优选地,使用的低聚甲醛具有小于约5wt%,优选小于约2wt%,更优选小于约1wt%,尤其是小于约0.5wt%的水含量,其中重量基 于甲醛来源和水的总和的总重量计。

[0119] 另一优选甲醛来源包含聚甲醛均聚和/或共聚物,优选具有大于 2000道尔顿的数均分子量(Mn)。

[0120] 由GPC(凝胶渗透色谱法)测定摩尔质量:

[0121] 洗脱液:六氟异丙醇+0.05%的三氟乙酸钾盐

[0122] 柱温度:40°C

[0123] 流量:0.5ml/min

[0124] 检测器:差示折射计Agilent G1362A。

[0125] 使用PMMA标准物实施校准,所述PMMA标准物具有窄分布(从 PSS得到),所述校准使用了M=505至M=2740000的分子量。在该区 间之外的洗脱由外推法估计。

[0126] 进一步优选的甲醛来源为甲醛,其可以存在于含水溶液中。甲醛 水溶液的甲醛含量优选为约60-约90wt%,更优选为约65-约85wt%, 所述含量基于甲醛水溶液总重量计。

[0127] 本发明的方法也可以用于改变源自甲醛的环状缩醛的比例。因此, 甲醛来源也可以包括选自三氧杂环己烷、四氧杂环辛烷和源自甲醛的 环状低聚物的环状缩醛。

[0128] 当然,也可以使用以上提到的甲醛来源的任何混合物。

[0129] 优选地,反应混合物以约0.1-约80wt%或约1-小于约80wt%, 更优选约5-约75wt%,进一步优选约10-约70wt%并且最优选约20- 约70wt%,尤其是30-60wt%的量包含甲醛来源,所述量基于反应混 合物总重量计。

[0130] 根据优选的实施方案,甲醛来源与疏质子化合物的重量比为约 1:1000-约4:1,优选约1:600-约3:1,更优选约1:400-约2:1,进一步 优选约1:200-约1:1,尤其优选约1:100-约1:2,特别是约1:50-约1:3, 例如约1:20-约1:6或约1:15-约1:8。

[0131] 已经发现反应混合物中的质子化合物降低了转化程度。因此,希 望的是质子化合物的量为尽可能低。

[0132] 根据本发明优选的实施方案,质子化合物的量,特别是水和醇和 甲酸的量,小于 约20wt%,优选小于约15wt%,更优选小于约10 wt%,进一步优选小于约5wt%,尤其优选 小于约2wt%,特别是小 于约1wt%,例如小于约0.5wt%,所述量基于液体反应混合物总量计。

[0133] 根据本发明尤其优选的实施方案,反应混合物中水的量小于约20 wt%,优选小于 约15wt%,更优选小于约10wt%,进一步优选小于 约5wt%,尤其是优选小于约2wt%,特别

是小于约1wt%，例如小 于约0.5wt%，所述量基于液体反应混合物总量计。

[0134] 本发明的方法的优选实施方案为用于生产环状缩醛的方法,其包 括:

[0135] i) 制备液体反应混合物,其包含:

[0136] a) 0.1- 小于80wt%的甲醛来源,

[0137] b) 20-99.85wt%的疏质子化合物,和

[0138] c) 0.001-15wt%的催化剂;和

[0139] ii) 将甲醛来源转化成环状缩醛。

[0140] 本发明尤其优选的实施方案为用于生产环状缩醛的方法,所述环 状缩醛优选三 氧杂环己烷和/或四氧杂环辛烷,所述方法包括:

[0141] i) 制备液体反应混合物,其包含:

[0142] a) 20-70wt%,优选30-60wt%的甲醛来源,其优选选自气态甲 醛、低聚甲醛、聚甲 醛均聚和共聚物、甲醛水溶液、三氧杂环己烷、四氧杂环辛烷、源自甲醛的环状低聚物及其 混合物

[0143] b) 25-75wt%,优选30-65wt%的疏质子化合物,其优选选自环 丁砜、二甲基亚砜、二甲基砜和硝基苯,尤其是环丁砜;

[0144] c) 0.001-10wt%的催化剂,其优选选自布朗斯台德和路易斯酸; 和

[0145] d) 任选小于20wt%的水;和

[0146] ii) 将甲醛来源转化成环状缩醛,优选三氧杂环己烷和/或四氧杂环 辛烷。

[0147] 通常,反应在高于约0℃,优选约0℃-约150℃,更优选约10℃- 约120℃,进一步优 选约20℃-约100℃,并且最优选约30℃-约90℃ 的温度下进行。

[0148] 本发明的方法的进一步的优点为环状缩醛可以容易地从反应混合 物中分离。环 状缩醛,尤其是三氧杂环己烷可以以高纯度级别通过蒸 馏从反应混合物中分离。尤其是在 使用具有比环状缩醛的沸点高约 20℃的沸点的疏质子化合物(例如环丁砜)的情况下,可 以容易地蒸馏 出形成的环状缩醛。在将环丁砜用作疏质子化合物的情况下,可以蒸 馏出 形成的三氧杂环己烷,而没有形成环丁砜与三氧杂环己烷的共沸 物。本发明的方法可以分 批或作为连续工艺进行。

[0149] 在优选实施方案中,该方法作为连续工艺进行,其中甲醛来源连 续进料至包含催 化剂的液体介质,并且其中环状缩醛,例如三氧杂环 己烷,通过分离方法(例如蒸馏)连续 分离。

[0150] 本发明的方法导致甲醛来源转化成希望的环状缩醛的极高的转化 率。就在液体 介质中生产三氧杂环己烷而言,高于10%的转化率在现 有技术中不是已知的。

[0151] 根据优选实施方案,甲醛来源转化成环状缩醛的最终转化率大于 10%,所述转化 率基于初始甲醛来源计。

[0152] 最终转化率是指液体系统中甲醛来源转化成环状缩醛的转化率。最终转化率对 应于液体系统中的最大转化率。

[0153] 甲醛来源转化成环状缩醛的最终转化率可以通过如下计算:反应 结束时反应混 合物中环状缩醛的量(以wt%表示,所述量基于反应混 合物总重量计)除以反应开始时(在 t=0时)甲醛来源的量(以wt%表示, 所述量基于反应混合物总重量计)。

[0154] 例如,甲醛来源转化成三氧杂环己烷的最终转化率可以计算如下:

[0155] 最终转化率=(反应结束时以wt%表示的反应混合物中三氧杂环己烷的量)/(t=0时以wt%表示的反应混合物中的甲醛来源的量[反应混合物中的甲醛来源的初始量])

[0156] 根据本发明的方法的进一步优选的实施方案,转化率(其可以为,例如,甲醛来源转化成环状缩醛,优选三氧杂环己烷和/或四氧杂环辛烷的最终转化率)高于12%,优选高于14%,更优选高于16%,进一步优选高于20%,尤其是高于30%,特别是高于50%,例如高于80%或高于90%。

[0157] 优选地,至少部分地将甲醛来源转化成环状缩醛意为甲醛来源转化成环状缩醛(优选三氧杂环己烷和/或四氧杂环辛烷)的转化率大于10%,所述转化率基于初始甲醛来源计,尤其是高于12%,优选高于14%,更优选高于16%,进一步优选高于20%,尤其是高于30%,特别是高于50%,例如高于80%或高于90%。

[0158] 本发明的液体反应混合物包含:

[0159] a) 甲醛来源,

[0160] b) 疏质子化合物,和

[0161] c) 催化剂。

[0162] 优选量和组分a)-c)贯穿本发明说明书而描述。

[0163] 尤其优选的是包含如下的液体反应混合物:

[0164] a) 5-70wt%,优选20-70wt%,更优选30-60wt%的甲醛来源,其优选选自气态甲醛、低聚甲醛、聚甲醛均聚和共聚物、甲醛水溶液、三氧杂环己烷、四氧杂环辛烷、源自甲醛的环状低聚物及其混合物;

[0165] b) 25-90wt%,优选25-75wt%,更优选30-65wt%的疏质子化合物,其优选选自环丁砜、二甲基亚砜、二甲基砜和硝基苯,尤其是环丁砜;

[0166] c) 0.001-10wt%的催化剂,其优选选自布朗斯台德和路易斯酸;和

[0167] d) 任选的小于20wt%的水,其中的量基于反应混合物总重量计。

[0168] 本发明进一步的实施方案为液体混合物(A),其包含:

[0169] a) 甲醛来源,和

[0170] b) 疏质子化合物。

[0171] 用于本发明的液体混合物(A)的优选的组分a)和b)贯穿本发明说明书而描述。

[0172] 优选地,液体混合物(A)以约0.1-约80wt%或约1-小于约80wt%,更优选约5-约75wt%,进一步优选约10-约70wt%并且最优选约20-约70wt%,尤其是30-60wt%的量包含甲醛来源,所述量基于液体混合物(A)总重量计。

[0173] 液体混合物(A)通常以约20-约99.85wt%,优选约30-约99.5wt%或约30-约98wt%,更优选约40-约99wt%,进一步优选约60-约98wt%,尤其是约80-约97wt%的量包含疏质子化合物,所述量基于液体混合物(A)总重量计。

[0174] 此外,具体地,反应混合物以约25-约90wt%,进一步的约25-约75wt%并且特别是约30-约65wt%的量包含疏质子化合物,所述量基于液体混合物(A)总重量计。

[0175] 根据本发明优选的实施方案,液体混合物(A)中质子化合物的量,特别是水和醇的量,小于约20wt%,优选小于约15wt%,更优选小于约10wt%,进一步优选小于约5wt%,尤其是优选小于约2wt%,特别是小于约1wt%,例如小于0.5wt%,所述量基于液体混合物(A)的总量计。

[0176] 根据本发明尤其优选的实施方案,液体混合物(A)中水的量小于约20wt%,优选小于约15wt%,更优选小于约10wt%,进一步优选小于约5wt%,尤其是优选小于约2wt%,特别是小于约1wt%,例如小于约0.5wt%,所述量基于液体混合物(A)的总量计。

[0177] 进一步的实施方案为用于生产环状缩醛的方法,其包括:

[0178] i) 制备液体混合物(A),其包含:

[0179] a) 甲醛来源,和

[0180] b) 疏质子化合物;

[0181] ii) 使液体混合物(A)与催化剂接触;和

[0182] iii) 将甲醛来源转化成环状缩醛。

[0183] 根据本发明的该优选实施方案,可以制备如以上定义的液体混合物(A)并且使其与如以上定义的催化剂接触。根据优选的实施方案,催化剂为在反应条件下至少部分保持为固体的固体催化剂。优选地,催化剂选自固定床催化剂、酸离子交换材料和负载布朗斯台德和/或路易斯酸的固体载体。

[0184] 液体混合物(A)优选包含:

[0185] a) 5-70wt%,优选20-70wt%,更优选30-60wt%的甲醛来源,其优选选自气态甲醛、低聚甲醛、聚甲醛均聚或共聚物、甲醛水溶液、三氧杂环己烷、四氧杂环辛烷、源自甲醛的环状低聚物及其混合物,

[0186] b) 25-90wt%,优选25-75wt%,更优选30-65wt%的疏质子化合物,其优选选自环丁砜、二甲基亚砜、二甲基砜并且尤其是环丁砜;

[0187] c) 任选0.001-10wt%的催化剂,其优选选自布朗斯台德和路易斯酸;和

[0188] d) 任选小于20wt%的质子化合物,尤其是水,其中的量基于液体混合物(A)总重量计。

[0189] 本发明进一步的实施方案为将疏质子化合物用于生产环状缩醛。

[0190] 优选的疏质子化合物不使催化剂减活,不与三氧杂环己烷形成共沸物并且具有在1巴下高于三氧杂环己烷的沸点至少20°C的沸点。

[0191] 优选的疏质子化合物贯穿说明书而定义。优选极性疏质子化合物,更优选其选自环丁砜、二甲基亚砜和二甲基砜,并且尤其是环丁砜,用于生产环状缩醛,优选三氧杂环己烷和/或四氧杂环辛烷。

[0192] 本发明优选的实施方案涉及:

[0193] 1. 用于生产环状缩醛的方法,其包括:

[0194] i) 制备液体反应混合物,其包含:

[0195] a) 甲醛来源

[0196] b) 疏质子化合物,和

[0197] c) 催化剂;和

[0198] ii) 将甲醛来源转化成环状缩醛。

[0199] 2. 根据项目1的方法,其中疏质子化合物在反应条件下为液体。

[0200] 3. 根据项目1或2的方法,其中疏质子化合物具有120°C或更高,优选140°C或更高,更优选160°C或更高,尤其是180°C或更高的沸点,所述沸点在1巴下测定。

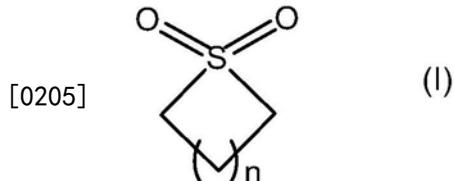
[0201] 4. 根据一个或多个前述项目的方法,其中反应混合物包含至少20wt%,优选至少

40wt%，更优选至少60wt%，最优选至少80wt% 并且尤其是至少90wt%的疏质子化合物，其中重量基于反应混合物总 重量计。

[0202] 5. 根据一个或多个前述项目的方法，其中疏质子化合物选自有机 亚砜、有机砜、有机磺酸酯、含腈基基团的有机化合物、卤代芳族化 合物、含硝基基团的芳族化合物及其混合物，优选疏质子化合物选自 含硫有机化合物。

[0203] 6. 根据一个或多个前述项目的方法，其中疏质子化合物选自环状 有机亚砜或脂环族有机亚砜、脂环族砜或环状砜、有机单腈基或有机 二腈基化合物、硝基苯及其混合物。

[0204] 7. 根据一个或多个前述项目的方法，其中疏质子化合物由式 (I) 表 示：



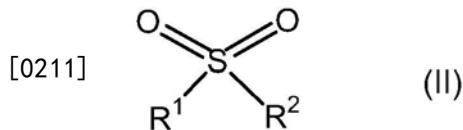
[0206] 其中

[0207] n为1-6的整数，优选2或3，并且

[0208] 其中环碳原子可以任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基 优选选自C1-C8 烷基，所述C1-C8烷基可以文化或未文化。

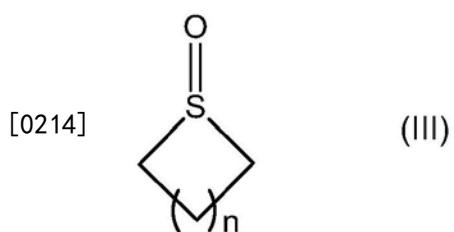
[0209] 8. 根据一个或多个前述项目的方法，其中疏质子化合物为环丁砜。

[0210] 9. 根据项目1-6中的一个或多个项目的方法，其中疏质子化合物 由式 (II) 表示：



[0212] 其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地选自C1-C8烷基，所述C1-C8烷基可以文化 或未文化，优选其中 R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地表示甲基或乙基，优选疏质子化 合物为二甲基砜。

[0213] 10. 根据项目1-6中的一个或多个项目的方法，其中疏质子化合物 由式 (III) 表 示：

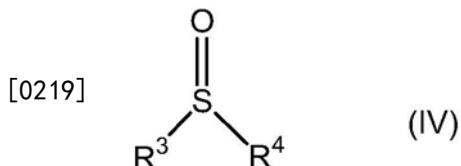


[0215] 其中

[0216] n为1-6的整数，优选2或3，并且

[0217] 其中环碳原子可以任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基 优选选自C1-C8 烷基，所述C1-C8烷基可以文化或未文化；或

[0218] 疏质子化合物，其由式 (IV) 表示：



[0220] 其中R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>独立地选自C1-C8烷基,所述C1-C8烷基可以支化或未支化,优选其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地表示甲基或乙基;优选疏质子化合物为二甲基亚砜。

[0221] 11.根据一个或多个前述项目的方法,其中催化剂选自布朗斯台德酸和路易斯酸。

[0222] 12.根据一个或多个前述项目的方法,其中甲醛来源为选自气态甲醛、低聚甲醛、聚甲醛均聚和共聚物,和甲醛水溶液,及其混合物。

[0223] 13.根据一个或多个前述项目的方法,其中甲醛来源与疏质子化合物形成均相。

[0224] 14.根据一个或多个前述项目的方法,其中反应在高于0℃,优选0℃-150℃,更优选10℃-120℃,进一步优选20℃-100℃并且最优选30℃-90℃的温度下进行。

[0225] 15.液体反应混合物,其包含甲醛来源、催化剂和疏质子化合物。

## 实施例

[0226] 实施例1:

[0227] 以大约1g/min的速率在大约120℃下和80毫巴的压力下热分解低聚甲醛(分析:96wt%,来自Acros Organics)制备无水甲醛。在约40℃下在包含500g的具有0.1wt%三氟甲磺酸的环丁砜(<0.1wt%的水)的吸收柱中吸收甲醛气体。1小时之后,使用三乙基胺中和吸附柱中的环丁砜并且通过GC和亚硫酸盐滴定分析。发现以下成分:

[0228] 三氧杂环己烷:8.3wt%

[0229] 四氧杂环辛烷:1.1wt%

[0230] 甲醛:0.6wt%

[0231] 甲酸甲酯:0.5wt%

[0232] 反应混合物中甲醛转化成三氧杂环己烷的最终转化率:77.5%

[0233] 反应混合物中甲醛转化成三氧杂环己烷和四氧杂环辛烷的最终转化率:88%

[0234] 实施例2:

[0235] 使500g的80wt%甲醛水溶液与500g的环丁砜在80℃下混合。添加40g的浓硫酸并且将澄清混合物加热至100℃并且在那里保持15 min。然后在大气压力下蒸馏出50ml并且分析:

[0236] 馏出物包含:

[0237] 32wt%的三氧杂环己烷

[0238] 0.05wt%的甲酸甲酯

[0239] 对比实施例3:

[0240] 在100℃下向100g的在水中的60wt%甲醛溶液添加5g的硫酸。在15min之后,在大气压力下蒸馏出大约5g。馏出物中三氧杂环己烷的浓度为22wt%。

[0241] 这显示由于馏出物中三氧杂环己烷浓度更高,本发明的方法对环状缩醛来说更有效并且要求更少的能量。

[0242] 实施例4:

[0243] 在145°C下在搅拌下将9g的具有大约4wt%的水含量的商业低聚 甲醛(分析: 96wt%, 来自Acros Organics)添加至91g的环丁砜。随着低聚甲醛溶解, 温度降低至122°C。允许澄清溶液冷却至100°C。在该温度下, 添加0.3ml的在环丁砜中的10wt%三氟甲磺酸溶液。在1 min之后, 允许均匀溶液冷却至60°C, 使用三乙基胺中和并且然后分析。发现以下成分:

[0244] 三氧杂环己烷:7.0wt%

[0245] 四氧杂环辛烷:0.6wt%

[0246] 甲醛:1wt%

[0247] 实施例5:

[0248] 在145°C下在搅拌下将10g的具有1.5g/10min的熔体指数的干燥 聚甲醛共聚物(具有低二氧戊环含量) (TICONA商品名: **Hostaform** ® HS 15)溶解于90g的环丁砜中。将澄清溶液加入至20g环丁砜(在 120°C下), 所述20g环丁砜包含0.4ml的在环丁砜中的10wt%三氟 甲磺酸溶液。在完全添加之后, 均匀溶液冷却至60°C, 使用三乙基胺 中和并且然后分析。发现以下成分:

[0249] 三氧杂环己烷:7.1wt%

[0250] 四氧杂环辛烷:0.75wt%

[0251] 甲醛:0.4wt%

[0252] 甲酸甲酯:<20ppm

[0253] 实施例6:

[0254] 除将高氯酸(水中70wt%)替代三氟甲磺酸使用之外, 重复实施例 5:

[0255] 在145°C下在搅拌下将10g的具有1.5g/10min的熔体指数的干燥 聚甲醛共聚物(具有低二氧戊环含量) (TICONA商品名: **Hostaform** ® HS15)溶解于90g的环丁砜中。将澄清溶液加入至20g环丁砜(在 120°C下), 所述20g环丁砜包含1.2ml的在环丁砜中的2wt%高氯酸 溶液(水中70wt%)。在完全添加之后, 均匀溶液冷却至60°C, 使用三 乙基胺中和并且然后分析。发现以下成分:

[0256] 三氧杂环己烷:7.2wt%

[0257] 四氧杂环辛烷:0.8wt%

[0258] 甲醛:0.3wt%

[0259] 甲酸甲酯:<20ppm

[0260] 对比实施例7:

[0261] 除将硝基苯替代环丁砜作为溶剂之外, 重复实施例5:

[0262] 在145°C下在搅拌下将10g的具有1.5g/10min熔体指数的干燥聚 甲醛共聚物(具有低二氧戊环含量) (TICONA商品名: **Hostaform** ® HS 15)溶解于90g的硝基苯中。将澄清溶液加入至20g硝基苯(在120°C 下), 所述20g硝基苯包含0.4ml的在环丁砜中的10wt% 三氟甲磺酸 溶液。在完全添加之后, 均匀溶液冷却至60°C, 使用三乙基胺中和并 且然后分析。发现以下成分:

[0263] 三氧杂环己烷:6.2wt%

[0264] 四氧杂环辛烷:0.7wt%

[0265] 甲醛:0.7wt%

[0266] 甲酸甲酯:0.5wt%

[0267] GC谱图也显示出保留时间超过硝基苯的新峰,没有进一步分析 其,但是据信其为硝基苯与甲醛的反应产物。因此,硝基苯在反应条件下不稳定,产生副产物(甲酸甲酯)并且因此具有就三氧杂环己烷而言的较低收率。

[0268] 实施例8:

[0269] 除将二甲基砜(30g)与环丁砜(60g)的混合物替代环丁砜作为溶剂之外,重复实施例5:

[0270] 在145°C下在搅拌下将10g的具有1.5g/10min的熔体指数的干燥 聚甲醛共聚物(具有低二氧戊环含量)(TICONA商品名: **Hostaform** ® HS 15)溶解于二甲基砜(30g)与环丁砜(60g)的混合物中。将澄清溶液添加至20g环丁砜(在120°C下),所述20g环丁砜包含0.4ml的在环丁 玳中的10wt%三氟甲磺酸溶液。在完全添加之后,均匀溶液冷却至 60°C,使用三乙基胺中和并且然后分析。发现以下成分:

[0271] 三氧杂环己烷:7.1wt%

[0272] 四氧杂环辛烷:0.6wt%

[0273] 甲醛:0.8wt%

[0274] 甲酸甲酯:9.4ppm

[0275] 实施例9:

[0276] 除使用强酸性离子交换树脂(Amberlyst 15®,湿润形式,来自 DOW CHEMICAL)替代三氟甲磺酸作为催化剂之外,重复实施例4。

[0277] 在使用之前,将树脂调节至环丁砜(由环丁砜交换树脂孔隙中的水)

[0278] 在145°C下在搅拌下将9g的具有大约4wt%的水含量的商业低聚 甲醛(分析: 96wt%,来自Acros Organics)添加至91g的环丁砜。随着低聚甲醛溶解,温度降低至122°C。允许澄清溶液冷却至100°C。在 该温度下,添加10g的Amberlyst 15®。在10min之后在 100°C下允 许反应混合物冷却至50°C,并且没有形成沉淀,表明低聚甲醛转化成 三氧杂环己烷。反应混合物中的三氧杂环己烷浓度估计在6wt%以上。

[0279] 本发明还包括以下实施方案:

[0280] 1. 用于生产环状缩醛的方法,其包括:

[0281] 在催化剂的存在下,使甲醛来源与包含含硫有机化合物的液体介 质接触;和

[0282] 至少部分地将甲醛来源转化成环状缩醛。

[0283] 2. 用于生产环状缩醛的方法,其包括:

[0284] i) 制备液体反应混合物,其包含:

[0285] a) 甲醛来源,

[0286] b) 疏质子化合物,和

[0287] c) 催化剂;和

[0288] ii) 将甲醛来源转化成环状缩醛。

[0289] 3. 根据项目1的方法,其中含硫有机化合物具有140°C或更高,更 优选160°C或更高,尤其是180°C或更高的沸点,所述沸点是在1巴下 确定的,或根据项目2的方法,其中疏

质子化合物具有140°C或更高,更优选160°C或更高,尤其是180°C或更高的沸点,所述沸点是在1巴下确定的。

[0290] 4.根据项目1和3的方法,其中含硫有机化合物具有大于15,优选大于20,更优选大于25,并且尤其是大于30的相对静电介电常数,其是在25°C下确定的,或根据项目2或3的方法,其中疏质子化合物具有大于15,优选大于20,更优选大于25,并且尤其是大于30的相对静电介电常数,其是在25°C下确定的。

[0291] 5.根据前述项目中一项或多项的方法,其中甲醛来源溶解于液体介质中。

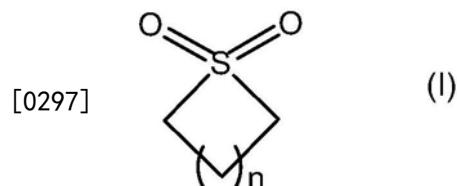
[0292] 6.根据前述项目中一项或多项的方法,其中高于30%,优选高于50%,并且尤其是高于80%的甲醛来源在反应过程中转化成一种或多种环状缩醛。

[0293] 7.根据前述项目中一项或多项的方法,其中液体介质包含至少20 wt%,优选至少40wt%,更优选至少60wt%,最优选至少80wt% 并且尤其是至少90wt%的含硫有机化合物。

[0294] 8.根据项目1和3-7的方法,其中含硫有机化合物选自有机亚砜、有机砜、有机磺酸酯,及其混合物,或根据项目2-7的方法,其中疏质子化合物为选自有机亚砜、有机砜、有机磺酸酯,及其混合物。

[0295] 9.根据项目1和3-8的方法,其中含硫有机化合物选自环状有机亚砜或脂环族有机亚砜,脂环族砜或环状砜,及其混合物,或根据项目 2-8的方法,其中疏质子化合物选自环状有机亚砜或脂环族有机亚砜、脂环族砜或环状砜,及其混合物。

[0296] 10.根据前述项目中一项或多项的方法,其中含硫有机化合物由式(I)表示:



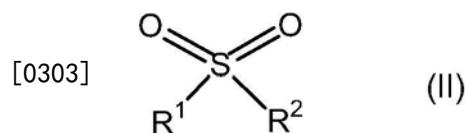
[0298] 其中

[0299] n为1-6的整数,优选2或3,和

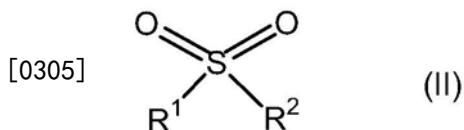
[0300] 其中环碳原子可以任选地被一个或多个取代基取代,所述取代基 优选选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基,所述C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基可以文化或未文化。

[0301] 11.根据项目1和3-10的方法,其中含硫有机化合物为环丁砜,或根据项目2-10的方法,其中疏质子化合物为环丁砜。

[0302] 12.根据项目1和3-11的方法,其中含硫有机化合物由式(II)表示:

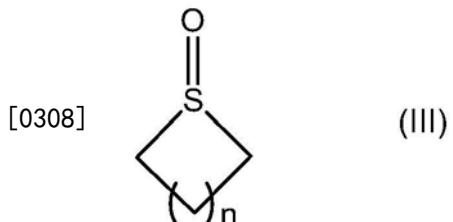


[0304] 其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基,所述C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基可以文化或 未文化,优选其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地表示甲基或乙基,优选含硫有机化合物为二甲基砜,或根据项目2-11的方法,其中疏质子化合物由式(II) 表示:



[0306] 其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基,所述C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基可以支化或未支化,优选其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地表示甲基或乙基,优选疏质子化合物为二甲基砜。

[0307] 13.根据项目1和3-12的方法,其中含硫有机化合物由式(III)表示:

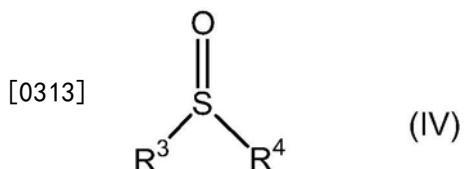


[0309] 其中

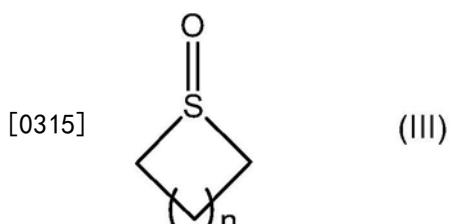
[0310] n为1-6的整数,优选2或3,并且

[0311] 其中环碳原子可以任选地被一个或多个取代基取代,所述取代基 优选选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基,所述C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基可以支化或未支化;或

[0312] 含硫有机化合物由式(IV)表示:



[0314] 其中R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基,所述C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基可以支化或未支化,优选其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地表示甲基或乙基;优选含硫有机化合物为二甲基亚砜,或根据项目2-12的方法,其中疏质子化合物由式(III)表示:

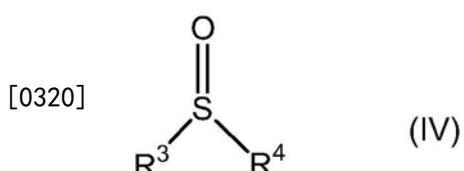


[0316] 其中

[0317] n为1-6的整数,优选2或3,和

[0318] 其中环碳原子可以任选地被一个或多个取代基取代,所述取代基 优选选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基,所述C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基可以支化或未支化;或

[0319] 疏质子化合物由式(IV)表示:



[0321] 其中R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>独立地选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基,所述C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基可以支化或未支化,优选其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地表示甲基或乙基;优选含硫有机化合物为二甲基亚砜。

[0322] 14. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中催化剂选自布朗斯 台德酸和路易斯酸。

[0323] 15. 根据项目1和3-14的方法,其中甲醛来源与含硫有机化合物 形成均相,或根据项目2-14的方法,其中甲醛来源与疏质子化合物形 成均相。

[0324] 16. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中反应在高于0℃, 优选0℃-150℃,更优选10℃-120℃,进一步优选20℃-100℃并且最 优选30℃-90℃的温度下进行。

[0325] 17. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中反应产生三氧杂环 己烷和四氧杂环辛烷。

[0326] 18. 根据项目1和3-17的方法,其中含硫有机化合物为极性化合 物,或根据项目2-17的方法,其中疏质子化合物为极性化合物。

[0327] 19. 根据项目1和3-18的方法,其中,在方法过程中,反应混合 物包含甲醛来源、含硫有机化合物和催化剂,并且其中反应混合物以 约25wt% - 约90wt%,优选约25wt% - 约75wt%,并且尤其是约30 wt% - 约65wt%的量包含含硫有机化合物,或根据项目2-18的方法,其中,在方法过程中,反应混合物包含甲醛来源、疏质子化合物和催 化剂,并且其中反应混合物以约25wt% - 约90wt%,优选约25wt% - 约75wt%,并且尤其是约30wt% - 约65wt%的量包含疏质子化合物。

[0328] 20. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中催化剂对于液体介 质是均相的。

[0329] 21. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中催化剂包括三氟甲 烷磺酸、高氯酸、甲烷磺酸、甲苯磺酸、硫酸,或其衍生物。

[0330] 22. 根据项目19的方法,并且其中催化剂以反应混合物的约0.01 wt% - 约5wt%,优选约0.05wt% - 约2wt%,并且尤其是约0.05wt% - 约0.5wt%的量存在于反应混合物中。

[0331] 23. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中甲醛来源具有小于 约5wt%,优选小于约2wt%,并且尤其是小于约1wt%的水含量。

[0332] 24. 根据项目1-23中一项或多项的方法,其中甲醛来源包含甲醛 水溶液,所述甲醛水溶液以约60wt% - 约90wt%,并且优选约65wt% - 约85wt%的量包含甲醛。

[0333] 25. 根据项目1和3-24的方法,其中,在方法过程中,反应混合 物包含甲醛来源、含硫有机化合物和催化剂,并且其中反应混合物以 小于反应混合物的约20wt%的量,优选以 小于反应混合物的15wt% 的量,并且更优选以 小于反应混合物的约10wt%的量,并且尤其是以 小于反应混合物的约5wt%的量的包含质子化合物,或根据项目2-24 的方法,其中,在方法过程中,反应混合物包含甲醛来源、疏质子化 合物和催化剂,并且其中反应混合物以 小于反应混合物的约20wt%的 量,优选以 小于反应混合物的15wt%的量,并且更优选以 小于反应混 合物的约10wt%的量,并且尤其是以 小于反应混合物的约5wt%的 量包含质子化合物。

[0334] 26. 根据前述项目中一项或多项的方法,其进一步包括通过蒸馏 使环状缩醛与液 体介质分离的步骤。

[0335] 27. 根据前述项目中一项或多项的方法,其进一步包括由环状缩 醛制备聚甲醛的 步骤。

[0336] 28. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中甲醛来源包括聚甲 醛均聚物或共聚物。

- [0337] 29. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中甲醛来源包括气态 甲醛。
- [0338] 30. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中甲醛来源包括低聚 甲醛。