



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101282958 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200680037267. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006. 09. 06

C07D 317/12 (2006. 01)

(30) 优先权数据

审查员 侯宝光

102005042505. 4 2005. 09. 07 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/066086 2006. 09. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02007/028809 DE 2007. 03. 15

(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 M·西格尔特 N·朗

E·施特勒费尔 A·施塔默

(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

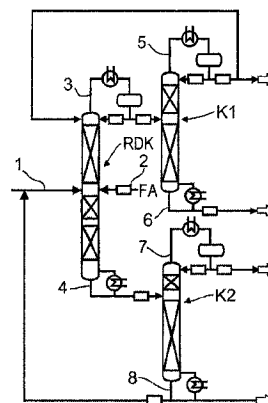
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

制备二氧戊环的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过使乙二醇 (1) 与甲醛水溶液 (2) 在催化剂存在下反应而制备二氧戊环的方法。所述方法的特征在于反应在反应性蒸馏塔 (RDK) 中进行。将原料乙二醇 (1) 和甲醛水溶液 (2) 在反应性蒸馏塔 (RDK) 的中部区域供入该塔中, 在反应性蒸馏塔 (RDK) 的上部区域取出含二氧戊环料流 (3) 以及取出包含沸点比二氧戊环高的组分的底部料流 (4)。



1. 一种通过使乙二醇 (1) 与甲醛水溶液 (2) 在催化剂存在下反应而制备二氧戊环的方法, 其中该反应在反应性蒸馏塔 (RDK) 中进行, 并将原料乙二醇 (1) 和甲醛水溶液 (2) 在反应性蒸馏塔 (RDK) 的中部区域供入该塔中, 在反应性蒸馏塔 (RDK) 的上部区域取出包含至少 75 重量%二氧戊环的含二氧戊环料流 (3) 以及取出包含沸点比二氧戊环高的组分的底部料流 (4)。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述反应性蒸馏塔 (RDK) 在 0.01–50 绝对巴的顶部压力下操作。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中来自反应性蒸馏塔 (RDK) 的上部区域的含二氧戊环料流 (3) 在反应性蒸馏塔上部区域的温度和压力条件下具有二氧戊环 / 水共沸物的组成, 将含二氧戊环料流 (3) 供入其中塔顶压力比反应性蒸馏塔 (RDK) 的塔顶压力高的第一蒸馏塔 (K1) 中, 从第一蒸馏塔 (K1) 中取出在第一蒸馏塔 (K1) 的顶部温度和压力条件下具有二氧戊环 / 水共沸物组成的顶部料流 (5), 并将其再循环至反应性蒸馏塔 (RDK), 并且从第一蒸馏塔 (K1) 的汽提段取出包含二氧戊环且二氧戊环含量大于 90 重量%的料流 (6)。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中将来自反应性蒸馏塔 (RDK) 的包含沸点比二氧戊环高的组分的底部料流 (4) 供入第二蒸馏塔 (K2), 该塔在 0.1–50 绝对巴的顶部压力下操作, 从该塔中取出水含量大于 75 重量%的富含水的顶部料流 (7), 并且取出富含乙二醇的底部料流 (8)。

5. 根据权利要求 4 的方法, 其中将来自第二蒸馏塔 (K2) 的富含乙二醇的底部料流 (8) 的少量料流排出, 并将剩余的富含乙二醇的底部料流 (8) 再循环至反应性蒸馏塔 (RDK)。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中将反应性蒸馏塔 (RDK) 构造成分隔壁塔, 该分隔壁塔具有配制在塔的纵向并将反应性蒸馏塔 (RDK) 的内部分割成进料区域 (A)、排出区域 (B)、下部组合塔区域 (C) 和上部组合塔区域 (D) 的分割壁 (TW), 并且将原料乙二醇 (1) 和甲醛水溶液 (2) 供入进料区域 (A) 中, 从上部组合塔区域 (D) 中取出包含二氧戊环的料流 (3), 从下部组合塔区域 (C) 取出包含沸点比二氧戊环高的组分的底部料流 (4), 并从排出区域 (B) 取出水含量大于 75 重量%的富含水的料流 (10)。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中将相对于水溶液 (2) 中的甲醛摩尔过量的乙二醇 (1) 在供入水溶液 (2) 的位置之上供入反应性蒸馏塔 (RDK) 中。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中将相对于水溶液 (2) 中的甲醛摩尔过量的乙二醇 (1) 在供入水溶液 (2) 的位置之上供入反应性蒸馏塔 (RDK) 中, 并且来自反应性蒸馏塔 (RDK) 上部区域的含二氧戊环料流 (3) 包含二氧戊环含量大于 95 重量%的二氧戊环。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中从反应性蒸馏塔 (RDK) 中取出包含沸点比二氧戊环低的组分的顶部料流 (11), 并将反应性蒸馏塔 (RDK) 的底部料流 (4) 供入第二蒸馏塔 (K2), 该塔在 0.1–50 绝对巴的顶部压力下操作, 从该塔中取出水含量大于 75 重量%的富含水的顶部料流 (7), 并且取出富含乙二醇的底部料流 (8)。

10. 根据权利要求 8 的方法, 其中将反应性蒸馏塔 (RDK) 构造成分隔壁塔, 该分隔壁塔具有配制在塔的纵向并将反应性蒸馏塔 (RDK) 的内部分割成进料区域 (A)、排出区域 (B)、下部组合塔区域 (C) 和上部组合塔区域 (D) 的分割壁 (TW), 并且将原料乙二醇 (1) 和甲醛水溶液 (2) 供入进料区域 (A) 中, 从上部组合塔区域 (D) 中取出包含二氧戊环的料流 (3), 从下部组合塔区域 (C) 取出包含沸点比二氧戊环高的组分的底部料流 (4), 并从排出区域

(B) 取出水含量大于 75 重量%的富含水的料流 (10)。

制备二氧戊环的方法

[0001] 本发明涉及一种制备二氧戊环的方法。

[0002] 1,3- 二氧杂环戊烷（在下文中称为二氧戊环）是乙二醇的衍生物，其常用于工业并且可通过使乙二醇与甲醛水溶液在酸催化剂如硫酸、三氟硼酸、氯化锌或酸性离子交换剂存在下反应而制备。可使用各种分离方法，尤其是通过蒸馏或萃取从反应混合物中分离纯二氧戊环。

[0003] 二氧戊环尤其作为单体用于三噁烷聚合形成聚甲醛共聚物。

[0004] 将液体混合物分离成馏分或纯组分的最常用方法是蒸馏或精馏。该有效方法的分离作用基于气相和液相在直接接触的相互逆流的输送中相互之间的传质。

[0005] DE-A 1 279 025 公开了一种连续纯化来自乙二醇与甲醛在酸催化剂存在下的反应的含二氧戊环的反应混合物的方法，其中首先通过蒸馏得到仍包含较大量水，未反应甲醛和较少量酸和醇，如甲酸和甲醇的粗二氧戊环，并将其以气态形式供入蒸馏塔，其中在顶部蒸出包含不超过 10 重量%，通常约 7 重量%水的二氧戊环和水的共沸混合物。将共沸混合物冷却至约 20-40℃并与碱金属氢氧化物和 / 或浓缩的碱金属氢氧化物水溶液以逆流处理，借助该处理除去大部分水和其它杂质。在碱处理之后，将其分馏从塔底得到具有 50ppm 或更低的极低水含量的纯二氧戊环。该方法的缺点在于需要多个蒸馏塔以获得纯二氧戊环，导致相应的成本、操作，尤其是能量费用。

[0006] 本发明的目的是提供较简单的，尤其是更经济的制备纯二氧戊环的方法，该方法尤其可在较少数量的装置中以相应的较低成本费用而进行。

[0007] 本发明提供了一种通过使乙二醇与甲醛水溶液在催化剂存在下反应而制备二氧戊环的方法，其中反应在反应性蒸馏塔中进行，并将原料乙二醇和甲醛水溶液在反应性蒸馏塔的中部区域供入该塔中，在反应性蒸馏塔的上部区域取出包含至少 75 重量%二氧戊环的含二氧戊环料流以及取出包含沸点比二氧戊环高的组分的底部料流。

[0008] 已经发现可以在反应性蒸馏塔中进行乙二醇和甲醛水溶液的反应并从反应性蒸馏塔的上部区域得到具有至少 75 重量%二氧戊环的高二氧戊环比例的料流。

[0009] 反应性蒸馏是已知的，并正如已知的那样在其中进行反应和通过蒸馏分离的工艺。这类工艺在反应性蒸馏塔中进行，该塔配有分离作用内件或者向该塔中施加或引入催化剂。它们尤其为其上装有催化剂床的塔板，但尤其为填料，其中将催化剂引入填料中或用催化剂涂覆填料。

[0010] 在本方法中，尤其将原料乙二醇和甲醛水溶液相互分开地供入配有反应性内件的反应性蒸馏塔的中部区域。在一个实施方案中，将两股进料流在相同高度供入反应性蒸馏塔。

[0011] 合适的催化剂原则上为所有已知用于乙二醇与甲醛水溶液的反应的催化剂。这些催化剂为酸催化剂如硫酸、三氟硼酸、氯化锌或酸性离子交换剂。

[0012] 反应性蒸馏塔可在 0.01-5 绝对巴，优选 0.15-2.50 绝对巴，特别优选 0.20-1.50 绝对巴的顶部压力下操作。其优选具有 2-75 个，尤其是 5-50 个，特别优选 10-30 个理论塔板。

[0013] 从反应性蒸馏塔的上部区域取出具有至少 75 重量%，优选至少 80 重量%，特别优选至少 85 重量%的高二氧戊环含量的料流。本方法尤其可进行得使得在反应性蒸馏塔顶部的压力和相应温度条件下从反应性蒸馏塔的上部区域得到组成接近于二氧戊环 / 水二元共沸物的混合物。

[0014] 在该变型方案中，将组成接近于二氧戊环 / 水二元共沸物的混合物后处理以在随后的压力摆动精馏中得到二氧戊环：为此，将二氧戊环 / 水共沸物供入第一蒸馏塔的中部区域，该蒸馏塔在比反应性蒸馏塔的顶部压力高的顶部压力，尤其是比反应性蒸馏塔的顶部压力高至少 0.1 巴的顶部压力下操作。

[0015] 在第一蒸馏塔的顶部温度和压力条件下从第一蒸馏塔中取出包含二氧戊环 / 水二元共沸物的顶部料流，并且从第一蒸馏塔的汽提段，尤其是从第一蒸馏塔的底部取出包含纯二氧戊环的料流。

[0016] 对本发明而言，纯二氧戊环为包含至少 90 重量%，尤其是至少 95 重量%或者至少 99 重量%二氧戊环的料流。

[0017] 将来自第一蒸馏塔的包含在第一蒸馏塔的顶部温度和压力条件下的二氧戊环 / 水二元共沸物的顶部料流再循环至反应性蒸馏塔，优选再循环至所述塔的上部。

[0018] 将来自反应性蒸馏塔的包含沸点比二氧戊环高的组分，尤其是乙二醇和水的底部料流优选供入第二蒸馏塔，该塔尤其在 0.01-5.00 绝对巴，更优选 0.15-2.5 绝对巴或者 0.20-1.50 绝对巴的顶部压力下操作，从该塔中取出水含量大于 75 重量%，优选大于 90 重量%，特别优选大于 99 重量%的富含水的顶部料流，并且取出富含乙二醇的且包含至少 90 重量%乙二醇的底部料流。

[0019] 为避免装置中的高沸点物质的累积，优选排出底部料流的少量子料流。将剩余底部料流再循环至反应性蒸馏塔。优选将其与乙二醇料流混合并供入反应性蒸馏塔中。

[0020] 在本方法的特别有利的变型方案中，将反应性蒸馏塔构造成分隔壁塔。如已知的那样，分隔壁塔为其中通过安装分隔壁而防止液体和蒸气料流在塔的子区域横向混合的塔。

[0021] 分隔壁塔具有配制在塔的纵向并将塔的内部分割成进料区域、排出区域、下部组合塔区域和上部组合塔区域 (combined column region) 的分割壁。

[0022] 将分离作用内件，尤其是填料或塔板，以及可安装在内件上或内件中的用于形成二氧戊环的反应的催化剂安装在分隔壁塔中。

[0023] 将原料乙二醇和甲醛水溶液在分隔壁塔的进料区域，如在相同高度供入分隔壁塔中。在一个方法变型中，将乙二醇在甲醛水溶液之上引入分隔壁塔的进料区域中。

[0024] 从分隔壁塔的上部区域，尤其是从顶部取出具有 75 重量%最低二氧戊环含量的含二氧戊环料流。

[0025] 从塔底取出包含沸点比二氧戊环高的组分，尤其是乙二醇的料流。

[0026] 从分隔壁塔的排出区域取出水含量大于 75 重量%，优选大于 90 重量%，特别优选大于 99 重量%的富含水的料流并将其供入需要处理的废水中。

[0027] 在一个方法变型中，从分隔壁塔中取出具有二氧戊环 / 水二元共沸物组成的顶部料流并将其供入顶部压力比分隔壁塔的顶部压力高，尤其是高 0.1 巴的第一蒸馏塔中，并且该第一蒸馏塔尤其配有 2-75 个，优选 5-50 个理论塔板。

[0028] 从第一蒸馏塔中取出包含在第一蒸馏塔的温度和压力条件下的二氧戊环 / 水二元共沸物的顶部料流, 并从底部取出包含对应于如上所定义的纯二氧戊环的料流。

[0029] 在特别有利的方法变型中, 将原料乙二醇和甲醛水溶液以特定的方式供入, 即将乙二醇首先在甲醛水溶液之上供入, 其次将乙二醇以摩尔过量引入, 以使塔中液体混合物的乙二醇含量大于 25 重量%。

[0030] 本发明人员认识到通过乙二醇的存在而改变二元蒸气 / 液体相平衡, 以使共沸二氧戊环 / 水完全消失。

[0031] 如果反应性蒸馏塔的顶部料流中沸点比二氧戊环低和 / 或高的组分的比例仍太高, 则可以将该料流供入第一蒸馏塔中并在其中将其分成包含沸点比二氧戊环低的组分的顶部料流, 合适的话包含沸点比二氧戊环高的组分的底部料流以及来自汽提段的下部区域的纯二氧戊环料流。如果高沸点物质的比例没有超过所要求的规定, 也可从第一蒸馏塔中作为底部料流取出纯二氧戊环料流。

[0032] 如上述方法变型所述, 将反应性蒸馏塔的底部料流供入第二蒸馏塔并在其中将该料流分离成富含水的顶部馏分, 以及富含乙二醇的底部馏分并且除了排出较少量的子料流之外, 优选将其再循环至反应性蒸馏塔, 优选再循环至乙二醇进料流中。

[0033] 在另一变型方案中, 本方法可不使用第一蒸馏塔以如下方式操作: 在反应性蒸馏塔的顶部取出包含沸点比二氧戊环低的组分的料流, 并且在反应性蒸馏塔的上部区域在顶部料流之下取出包含纯二氧戊环的料流。

[0034] 在特别有利的变型中, 本方法可使用上述特定的进料流引入进行, 即在甲醛水溶液之上引入乙二醇以及相对于甲醛引入摩尔过量的乙二醇, 且将反应性蒸馏塔构造成分隔壁塔, 以使塔中液体混合物的乙二醇含量大于 20 重量%。

[0035] 在所述方法变型中, 将乙二醇进料流在甲醛水溶液之上引入分隔壁塔的进料区域, 特别优选在塔的上端引入, 并且将甲醛水溶液优选供入分隔壁塔的进料区域的中间区域。

[0036] 从上部组合塔区域取出包含沸点比二氧戊环低的组分的顶部料流, 以及同样从上部组合塔区域且在该位置之下取出纯二氧戊环。

[0037] 优选将包含沸点比二氧戊环高的组分的底部料流除了排出少量子料流之外再循环至构造成分隔壁塔的反应性蒸馏塔中, 尤其是再循环至乙二醇进料流中。

[0038] 从分隔壁塔的排出区域中在与供入甲醛水溶液位置的高度相同或之下的理论塔板处取出富含水的料流, 尤其是水含量大于 75 重量%, 优选大于 90 重量%, 特别优选大于 99 重量%的料流。

[0039] 借助如下实施例和附图说明本发明。

[0040] 在附图中:

[0041] 图 1 示意性显示了用于一个方法变型的装置,

[0042] 图 2-5 各自示意性显示了用于进一步优选的方法变型的装置。

[0043] 图中相同的参考标记表示相同或类似的特征。

[0044] 在示于图 1 的本方法方案中, 将包含乙二醇的进料流 1 和包含甲醛水溶液的进料流 2 供入反应性蒸馏塔 RDK 中, 其中反应性蒸馏塔 RDK 具有分离作用的内件并且至少在其子区域中具有反应性内件。从反应性蒸馏塔中取出包含二氧戊环 / 水共沸物的顶部料流

3, 将其在塔顶的冷凝器中冷凝, 将其部分作为回流返回至反应性蒸馏塔, 并将剩余部分供入在比反应性蒸馏塔的顶部压力高的顶部压力下操作的第一蒸馏塔 K1 中, 并在其中将其分离成包含在第一蒸馏塔 K1 的顶部压力下的二氧戊环 / 水共沸物的顶部料流, 将其在冷凝器中冷凝并其部分再循环至反应性蒸馏塔 RDK 的上部区域并将剩余部分排出。从第一蒸馏塔中取出包含纯二氧戊环的底部料流 6。

[0045] 反应性蒸馏塔 RDK 的底部料流 4 包含沸点比二氧戊环高的组分, 尤其是乙二醇和水。将反应性蒸馏塔 RDK 的底部料流 4 供入第二蒸馏塔 K2 并在其中分离成富含水的顶部料流 7 和主要包含乙二醇的底部料流 8。在示于图中的优选方法变型中, 将底部料流 8 的子料流排出并将底部料流 8 的剩余部分再循环至反应性蒸馏塔, 至乙二醇进料流 1 中。

[0046] 示于图 2 的方法变型显示了构造成分隔壁塔且具有分隔壁 TW 的反应性蒸馏塔 RDK, 其中所述分隔壁 TW 配制在塔的纵向并将反应性蒸馏塔 RDK 的内部分割成进料区域 A、排出区域 B、下部组合塔区域 C 和上部组合塔区域 D。

[0047] 将进料流乙二醇 (料流 1) 和甲醛水溶液 (进料 2) 引入进料区域; 在示于图中的优选方法变型中, 将料流 1 在料流 2 之上引入。从排出区域 B 排出富含水的料流 10 并将其供入需要处理的废水中。从上部组合塔区域 D 中取出包含二氧戊环 / 水共沸物的料流 3, 将其在塔顶的冷凝器中冷凝, 将其部分作为回流返回至反应性蒸馏塔 RDK, 并将剩余部分供入在比构造成分隔壁塔的反应性蒸馏塔的顶部压力高的顶部压力下操作的第一蒸馏塔 K1 中, 并在其中将其分离成包含在第一蒸馏塔 K1 的顶部温度和压力条件下的二氧戊环 / 水共沸物的顶部料流 5 和包含纯二氧戊环的底部料流 6, 将顶部料流 5 部分排出并将剩余部分再循环至反应性蒸馏塔 RDK 的上部区域。

[0048] 在示于图 3 的方法变型中, 将乙二醇进料流 1 在甲醛水溶液料流 2 之上供入。

[0049] 将反应性蒸馏塔 RDK 的顶部料流 3 供入第一蒸馏塔 K1 中并在其中将该料流分离成包含低沸点物质的顶部料流 5, 底部料流 9 和来自汽提段的下部区域的包含纯二氧戊环的料流 6。

[0050] 将反应性蒸馏塔 RDK 的底部料流 4 供入第二蒸馏塔 K2 中并在其中将该料流分离成富含水的顶部料流 7 和主要包含乙二醇的底部料流 8, 在示于图 2 的优选实施方案中, 将其部分排出并将剩余部分再循环至反应性蒸馏塔 RDK, 至乙二醇进料流 1 中。

[0051] 图 4 显示了示于图 3 的方法的变型, 其中不使用第一蒸馏塔 K1; 从反应性蒸馏塔 RDK 中取出包含低沸点物质的顶部料流 11, 并且在该位置之下从反应性蒸馏塔 RDK 的上部区域取出包含纯二氧戊环的料流 3。

[0052] 图 5 显示了具有单个塔, 即构造成分隔壁塔的反应性蒸馏塔 RDK 的特别优选的方法变型, 其中所述反应性蒸馏塔 RDK 具有配制在塔的纵向的分隔壁 TW。将乙二醇进料流 1 引入进料区域 A 的上部, 并将甲醛水溶液 (料流 2) 在其之下的位置在进料区域 A 的中部引入。从排出区域取出富含水的料流 10, 从上部组合塔区域 D 取出包含低沸点物质的顶部料流 11 并从其下取出包含纯二氧戊环的料流 3。

[0053] 将主要包含乙二醇的底部料流 4 部分排出, 并将剩余部分再循环至构造成分隔壁塔的反应性蒸馏塔中, 至乙二醇进料流 1 中。

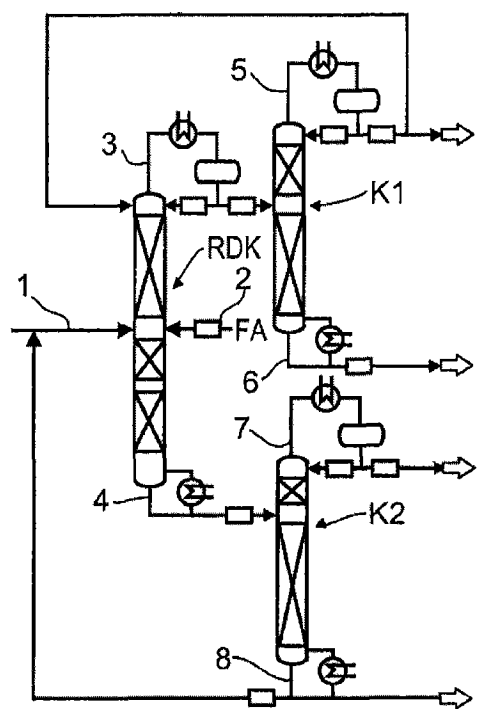


图 1

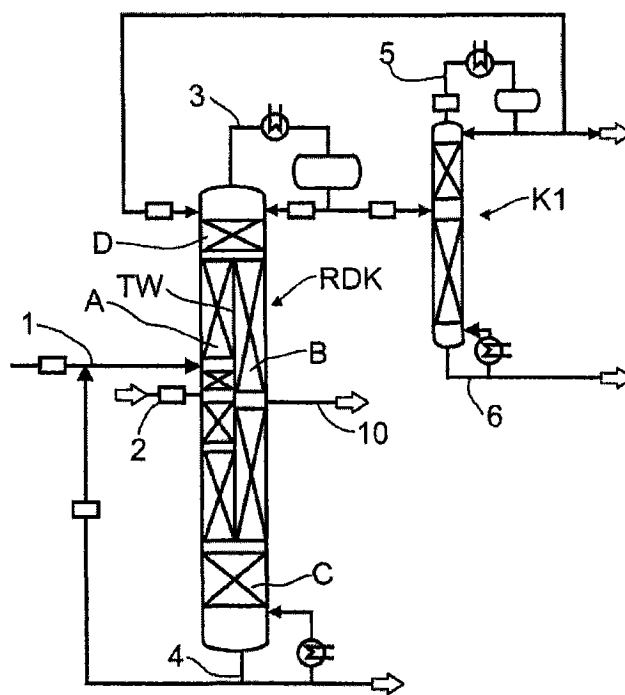


图 2

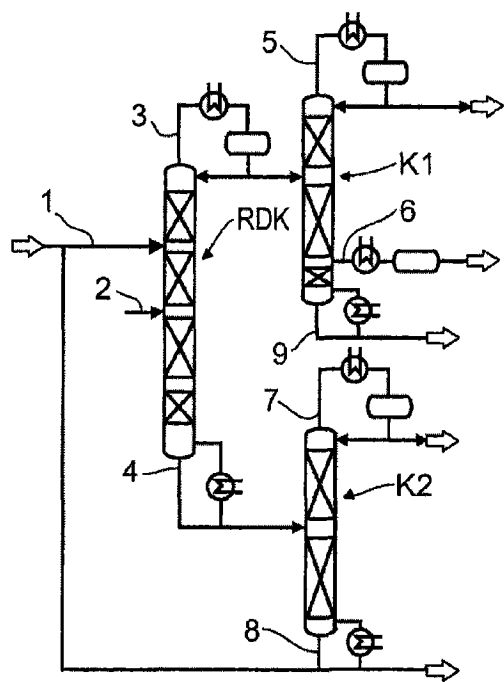


图 3

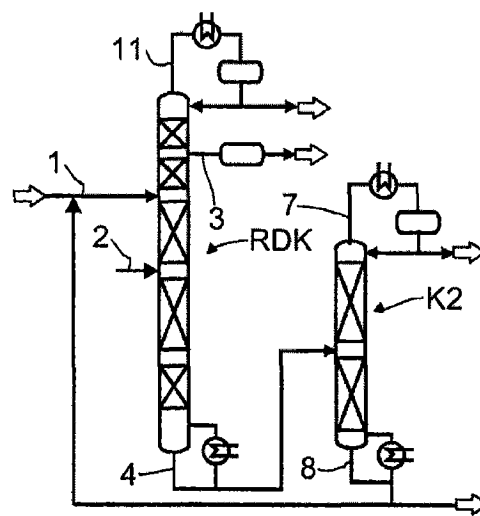


图 4

