



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103052616 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201180037940. 2

C07C 29/90(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 28

C07C 41/42(2006. 01)

C07C 41/44(2006. 01)

(30) 优先权数据

102010033844. 3 2010. 08. 11 DE

(56) 对比文件

US 6265623 B1, 2001. 07. 24, 全文.

DE 102008038021 A1, 2010. 02. 18, 全文.

CN 1284753 C, 2006. 11. 15, 全文.

CN 1671640 A, 2005. 09. 21, 全文.

US 3962347 A, 1976. 06. 08, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 02. 01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/003788 2011. 07. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/019714 DE 2012. 02. 16

审查员 张保集

(73) 专利权人 奥克塞有限公司

地址 德国奥伯豪森

(72) 发明人 T·克莱克曼 G·D·弗雷

N·诺沃特尼 H·斯特鲁茨

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张蓉珺 林柏楠

(51) Int. Cl.

C07C 29/10(2006. 01)

C07C 29/80(2006. 01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

由三羟甲基丙烷制备中的侧流得到二-三羟甲基丙烷和富三羟甲基丙烷产物流的方法

(57) 摘要

本发明涉及由在三羟甲基丙烷的蒸馏提纯中得到的高沸点馏分和残渣得到二-三羟甲基丙烷和富三羟甲基丙烷产物流的方法, 其中将这些馏分和残渣的水溶液在酸性化合物的存在下进行催化氢化, 接着去除固体, 与碱性和酸性离子交换剂接触。从获得的水性洗出液可以通过蒸馏得到富含三羟甲基丙烷的产物流, 而留下作为蒸馏残渣的二-三羟甲基丙烷。

1. 由在三羟甲基丙烷的蒸馏提纯中得到的高沸点馏分和残渣得到二 - 三羟甲基丙烷和富三羟甲基丙烷产物流的方法,其特征在于:

(a) 将这些高沸点馏分和残渣组合并加入水以产生水溶液;

(b) 将根据步骤 a) 产生的水溶液在 160-280℃ 的温度和 1-30MPa 的压力下在催化剂和酸性化合物的存在下用氢气处理;

(c) 将根据步骤 b) 得到的水溶液除去催化剂和如果存在的话其它固体;

(d) 将根据步骤 c) 得到的水溶液用碱性和酸性离子交换剂处理;

(e) 将存在的水和低沸点物从根据步骤 d) 得到的水性洗出液中除去;和

(f) 将富三羟甲基丙烷产物流在升高的温度和降低的压力下从在步骤 e) 以后得到的残渣中蒸馏出,留下作为蒸馏残渣的二 - 三羟甲基丙烷。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于根据步骤 a) 的水溶液在大于 50℃ 的温度下产生。

3. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于步骤 b) 中用氢气处理水溶液在 180-230℃ 的温度和 6-20MPa 的压力下进行。

4. 根据权利要求 2 的方法,其特征在于步骤 b) 中用氢气处理水溶液在 180-230℃ 的温度和 6-20MPa 的压力下进行。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其特征在于步骤 b) 中存在的酸性化合物选自质子无机酸、有机酸和酸性固体。

6. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于所用质子无机酸为磷酸或硫酸。

7. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于所用有机酸为甲酸、乙酸、丙酸或异丁酸。

8. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于所用酸性固体为酸性氧化铝、酸性沸石或酸性离子交换剂。

9. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其特征在于步骤 b) 中所用催化剂为包含来自 Ru、Rh、Pd 和 Pt 组的贵金属或包含 Co 和 Ni 的氢化催化剂。

10. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于所述氢化催化剂包含活性炭、氧化铝、SiO₂、TiO₂、ZrO₂ 或硅酸盐作为载体材料。

11. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其特征在于在步骤 f) 中,将富三羟甲基丙烷产物流在至多 260℃ 的温度下从残渣中蒸馏出。

由三羟甲基丙烷制备中的侧流得到二 - 三羟甲基丙烷和富三羟甲基丙烷产物流的方法

[0001] 本发明涉及一种由三羟甲基丙烷制备的二级料流得到二 - 三羟甲基丙烷和富三羟甲基丙烷产物流的方法。

[0002] 三羟甲基丙烷为对涂料、聚氨酯和聚酯如醇酸树脂的生产而言重要的三元醇。三羟甲基丙烷在工业上根据不同的变化方案通过正丁醛与甲醛的缩合反应产生。

[0003] 在所谓的氢化方法中,将至少 2 摩尔甲醛在催化量的叔胺的存在下借助单羟甲基丁醛中间体加成于 1 摩尔正丁醛上以首先得到二羟甲基丁醛,然后在氢化步骤中将其转化成三羟甲基丙烷。根据 W098/28253A1 所述方法,甲醛以至多 8 倍摩尔过量使用。将由羟醛加成步骤得到的反应混合物通过蒸馏或通过相分离后处理。在蒸馏后处理中,将未转化或部分转化的起始化合物作为挥发性组分取出并再循环至反应阶段中,同时将底部产物进一步转化。代替蒸馏后处理,如果将反应混合物在相分离器中分离成水相和有机相,则有机相返回羟醛加成中并将水相进一步加工。这里遵循催化和 / 或热处理以将单羟甲基丁醛转化成二羟甲基丁醛。形成的副产物通过蒸馏除去并随后将该蒸馏的底部产物催化氢化以得到三羟甲基丙烷。随后使所得粗三羟甲基丙烷经受提纯蒸馏。在除去低和中沸点物以后,提纯的三羟甲基丙烷作为中间馏分得到,同时三羟甲基丙烷等价物结合于其中的较高沸点缩合产物作为尾渣或底部馏分得到。

[0004] 除氢化方法外,三羟甲基丙烷在工业上还通过所谓坎尼萨罗 (Cannizzaro) 反应制备。在第一反应阶段中,使正丁醛和甲醛随着加入化学计量量的碱反应以得到二羟甲基丁醛,随后将其用过量甲醛还原以得到三羟甲基丙烷,同时形成 1 当量甲酸盐。通常所用碱为碱金属或碱土金属化合物如氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钙的水溶液。由于在坎尼萨罗方法中,1 当量碱金属或碱土金属甲酸盐作为联产物得到,该工艺变化方案的经济可行性还取决于该联产物的市场机会。包含三羟甲基丙烷、碱金属或碱土金属甲酸盐和过量碱的所得水性反应溶液的后处理通常通过萃取进行。在中和过量碱以后,将水溶液用有机溶剂,例如用乙酸乙酯萃取。将有机相与包含溶解形式的碱金属或碱土金属甲酸盐的水相分离,并在除去萃取剂以后通过蒸馏得到三羟甲基丙烷。可使所得三羟甲基丙烷经受其它提纯方法。根据 US5,603,835,水溶液首先由所得三羟甲基丙烷制备,并用有机溶剂,例如用甲基叔丁基醚再次萃取。三羟甲基丙烷以小于 100APHA 单位的改进色值由水溶液得到。

[0005] 根据由 US5,948,943 已知的方法,将在坎尼萨罗反应以后得到的粗反应溶液在这样的温度下用合适的有机溶剂处理使得仅一种液相离开萃取容器。在萃取容器外部的随后冷却中,水相与有机相分离,并且三羟甲基丙烷可以以小于 100APHA 的色值与水相分离。

[0006] 还已知坎尼萨罗反应可以用有机碱,例如用叔胺进行。根据由 W097/17313A1 已知的程序,甲醛在化学计量量的叔胺的存在下用正丁醛制备,形成 1 当量甲酸铵。随后,将水、过量叔胺和过量甲醛从粗混合物中除去并将其余混合物加热。这将甲酸铵离解成叔胺和甲酸,并除去叔胺和其它挥发性组分,导致三羟甲基丙烷甲酸酯的形成。除去的叔胺再循环至坎尼萨罗阶段中或在与加入的低级脂族醇的下游反应中用作用于三羟甲基丙烷甲酸酯酯交换的催化剂。随后将释放的三羟甲基丙烷与粗产物分离。

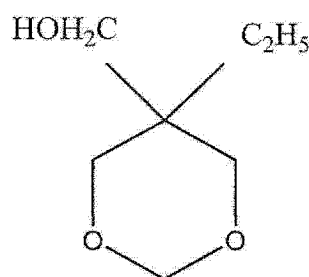
[0007] 不管三羟甲基丙烷的制备是通过氢化方法使用催化量的叔胺进行,通过坎尼萨罗方法用摩尔量的叔胺并随后将形成的三羟甲基丙烷甲酸酯交换进行,还是通过坎尼萨罗方法用摩尔量的碱金属或碱土金属氢氧化物并萃取脱除它而进行,使所得粗三羟甲基丙烷经受单一或多个蒸馏提纯,所述蒸馏提纯由于高沸点而在降低的压力下进行。根据DE10058303A1,三羟甲基丙烷的蒸馏后处理与离子交换剂处理组合,在这种情况下醛醇缩合反应输出物或氢化输出物在蒸馏后处理以前与强碱性离子交换剂接触。

[0008] 蒸馏后处理产生具有与三羟甲基丙烷相比更高沸点的高沸点馏分,或残渣,所述残渣中存在三羟甲基丙烷衍生物并通过在上游反应中与例如甲醇、甲醛或与其它三羟甲基丙烷分子反应而由其形成。在这些衍生物中,特别是提出含甲醛的缩醛,其特征是结构元素 $-O-CH_2-O-$,并还可被认为是缩甲醛。在缩甲醛中,可在结构上描述三羟甲基丙烷的以下线性和环状缩甲醛:

[0009] 三羟甲基丙烷的单环缩甲醛:

[0010] 式 I

[0011]



[0012] 线性双三羟甲基丙烷缩甲醛:

[0013] 式 II

[0014] $[C_2H_5C(CH_2OH)_2CH_2O]_2CH_2$

[0015] 三羟甲基丙烷的甲基(单线性)缩甲醛:

[0016] 式 III

[0017] $C_2H_5C(CH_2OH)_2CH_2OCH_2OCH_3$

[0018] 三羟甲基丙烷的甲基(双线性)缩甲醛:

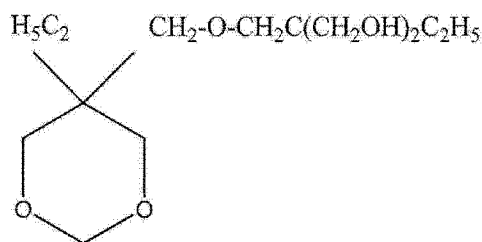
[0019] 式 IV

[0020] $C_2H_5C(CH_2OH)_2CH_2OCH_2OCH_2OCH_3$

[0021] 在本文中,三羟甲基丙烷的单环缩甲醛(I)在比三羟甲基丙烷本身更低的温度下沸腾。甲醇衍生的缩甲醛(III)和(IV)具有与三羟甲基丙烷相当的沸点,而线性双三羟甲基丙烷缩甲醛(式II)作为高沸点组分存在。另外,其它线性和环状氧化合物,例如二-三羟甲基丙烷的环状缩甲醛:

[0022] 式 V

[0023]



[0024] 存在于蒸馏残渣中。

[0025] 同样存在于粗三羟甲基丙烷蒸馏后处理的高沸点馏分和残渣中的还有实质量的二-三羟甲基丙烷 $[C_2H_5C(CH_2OH)_2-CH_2-]_2-O$ 和三羟甲基丙烷本身。另外少量存在的是低沸点组分,例如甲醇或 2-乙基-1,3-丙二醇。

[0026] 由于三羟甲基丙烷蒸馏后处理的高沸点馏分和残渣包含相当量的结合有当量三羟甲基丙烷的衍生物,提出大量方法以离解尤其是含甲醛缩醛并释放三羟甲基丙烷,这样以改进总三羟甲基丙烷制备方法的收率。根据 W02004/013074A1,将三羟甲基丙烷制备中得到的高沸点馏分和蒸馏残渣用酸处理,且反应混合物中的水含量应为 20-90 重量%。可通过蒸馏由经酸处理的产物得到三羟甲基丙烷或使经处理的产物再循环至二羟甲基丁醛的氢化阶段中以得到三羟甲基丙烷。线性或环状缩醛在水溶液中在非均相氢化催化剂的存在下氢化离解以得到所需多元醇由 DE19840276A1 已知。该方法要求 160°C 以上的氢化温度以抑制甲酸盐(特别是在通过坎尼萨罗方法处理的情况下仍可存在的甲酸盐)对催化剂的氢化性能的有害影响。氢化、催化离解同样可在酸的存在下,例如在低级羧酸或酸性固体的存在下进行。

[0027] 除上述含甲醛缩醛外,三羟甲基丙烷制备的蒸馏后处理的高沸点馏分和残渣还包含显著量的二-三羟甲基丙烷,其作为用于生产醇酸树脂、增塑剂和润滑剂的有价值原料同样具有工业重要性。现有技术公开了由这些残渣得到二-三羟甲基丙烷并如果需要的话进一步提纯因此所得产物的方法。

[0028] 根据 DE2058518A1,使含有二-三羟甲基丙烷的蒸馏残渣在降低的压力下经受用过热蒸汽进行蒸汽蒸馏。在除去水以后,二-三羟甲基丙烷由所得水性馏出物得到,并如果需要的话可从有机溶剂如丙酮中再结晶。

[0029] 由于二-三羟甲基丙烷的蒸馏提纯由于高沸点而仅以非常大的难度成为可能,且还存在二-三羟甲基丙烷由于待使用的高温而分解的风险,还描述了通过再结晶直接后处理蒸馏残渣以得到二-三羟甲基丙烷。DE2358298A1 考虑将蒸馏残渣的水溶液简单地结晶,其中将水溶液中的盐浓度调整至特殊比以能够使二-三羟甲基丙烷以足够的纯度沉淀。当三羟甲基丙烷通过坎尼萨罗方法制备时,蒸馏残渣中的盐含量,例如碱金属甲酸盐含量可能已足够高以确保二-三羟甲基丙烷晶体在溶于水以后以令人满意的方式沉淀。可能需要将其它盐加入水溶液中,例如碱金属盐。

[0030] US2004/0254405A1 公开了使用有机溶剂如丙酮或甲乙酮将蒸馏残渣再结晶的方法,其需要对结晶温度、溶剂量和蒸馏残渣中的二-三羟甲基丙烷含量的特殊程度地遵循。使用合适溶剂与水的混合物从三羟甲基丙烷制备的蒸馏残渣中分离二-三羟甲基丙烷描述于 DE102008038021A1 中。首先得到有机溶剂相和粘性残渣,分离相并将有机溶剂相用水萃取。分离水相并除去存在的溶剂残渣。二-三羟甲基丙烷从其余水相中结晶。

[0031] 用于由具有比三羟甲基丙烷更高的沸点且在三羟甲基丙烷制备过程中在蒸馏后

处理中得到的高沸点馏分和残渣得到二-三羟甲基丙烷的已知方法需要复杂的再结晶步骤或复杂的蒸汽蒸馏及随后从蒸汽馏出物中除去水。

[0032] 因此,需要以非常简单的方式以展望工业应用所需的这种纯度由这种高沸点馏分和残渣得到二-三羟甲基丙烷。同时还应将仍存在于这些馏分和残渣中的物理混合物中的三羟甲基丙烷,以及其中存在的含有化学结合的二羟甲基丙烷单元的衍生物作为富三羟甲基丙烷馏分分离,所述富三羟甲基丙烷馏分可再循环返回三羟甲基丙烷提纯方法中,使得不仅可改善纯二-三羟甲基丙烷的回收,而且可改善整个制备方法中三羟甲基丙烷的收率。这样,在三羟甲基丙烷制备过程中在蒸馏后处理中得到的高沸点馏分和残渣可以以非常经济可行的方式使用。

[0033] 因此,本发明涉及一种由在三羟甲基丙烷的蒸馏提纯中得到的高沸点馏分和残渣得到二-三羟甲基丙烷和富三羟甲基丙烷产物流的方法。其特征在于:

[0034] (a) 将这些高沸点馏分和残渣组合并加入水以产生水溶液;

[0035] (b) 将根据步骤 a) 产生的水溶液在 160-280°C 的温度和 1-30MPa 的压力下在催化剂和酸性化合物的存在下用氢气处理;

[0036] (c) 将根据步骤 b) 得到的水溶液除去催化剂和如果存在的话其它固体;

[0037] (d) 将根据步骤 c) 得到的水溶液用碱性和酸性离子交换剂处理;

[0038] (e) 将存在的水和低沸点物从根据步骤 d) 得到的水性洗出液中取出;和

[0039] (f) 将富三羟甲基丙烷产物流在升高的温度和降低的压力下从在步骤 e) 以后得到的残渣中蒸馏出,留下作为蒸馏残渣的二-三羟甲基丙烷。

[0040] 用于本发明方法的原料为在三羟甲基丙烷的蒸馏提纯中得到且具有比三羟甲基丙烷更高的沸点的产物流,并可称为高沸点馏分。除在蒸馏中仍有挥发性的这些高沸点组分外,其余蒸馏残渣也用于本发明方法中。这些组合产物流包含基于总原料通常 5-30 重量%的仍存在于物理混合物中的三羟甲基丙烷、通常 10-30 重量%的二-三羟甲基丙烷和 25-60 重量%的线性双三羟甲基丙烷缩甲醛作为主要组分。其它确定产物为 2-乙基-1,3-丙二醇和三羟甲基丙烷的单环缩甲醛,其由于其相当低的沸点仅以通常至多 2 重量%的少量存在。环状和线性缩甲醛,包括三羟甲基丙烷的甲基(单线性)缩甲醛(III)、三羟甲基丙烷的甲基(双线性)缩甲醛(IV),和二-三羟甲基丙烷的环状缩甲醛(V)形成混合物中有机组分的其余部分。

[0041] 不管三羟甲基丙烷通过坎尼萨罗方法使用碱金属或碱土金属化合物制备还是通过氢化方法在催化量的三烷基胺的存在下制备,还是通过坎尼萨罗方法使用化学计量量的三烷基胺制备,将在三羟甲基丙烷的蒸馏提纯中通过具体制备方法得到的高沸点馏分和残渣根据本发明程序后处理。另外,起始混合物还可包含碱金属或碱土金属甲酸盐,其含量作为用于制备三羟甲基丙烷的方法类型的函数变化。

[0042] 将具有比三羟甲基丙烷更高的沸点的高沸点馏分和由三羟甲基丙烷的蒸馏形成的残渣组合,并加入水以形成水溶液。通常,制备水溶液基于总质量具有 40-90 重量%,优选 50-90 重量%,尤其是 50-80 重量%,非常特别是 60-80 重量%的有机组分。由于高水含量,较低的有机组分含量是不合适的;在过高含量的情况下,特别是在室温下,预期水溶液的不均匀性或固体的沉淀。合适的是在大于 50°C 的温度下制备水溶液。应优选建立 60-80°C 的水溶液温度范围。

[0043] 随后将所得水溶液在升高的温度和降低的压力下在催化剂和酸性化合物的存在下用氢气处理。所用温度为 160–280℃, 优选 180–230℃, 且所用压力为 1–30MPa, 优选 6–20MPa。存在的酸性化合物可以为质子无机酸、有机酸或酸性固体。有用的质子无机酸包括磷酸或硫酸; 有用的有机酸包括低级羧酸如甲酸、乙酸、丙酸或异丁酸。其量使得要经氢化的水溶液具有 1–5, 优选 1–3 的 pH。然而, 由于容易去除性, 优选酸性固体如酸性化合物处理。这类合适固体例如为氧化物如酸性氧化铝、天然或硅酸盐物质如丝光沸石、蒙脱土或酸性沸石如 Y 型那些, 其可以以工业量得到并可在工业上用于例如原油的催化裂化中。因此, 添加受其酸度指导, 对于每 100 重量份水溶液, 它们通常以 0.5–2 重量份, 优选 0.5–1.0 重量份的量使用, 且固体越酸性, 用量越小。

[0044] 还可使用市售的酸性离子交换剂, 例如强酸性离子交换剂, 例如 Amberlyst15、Amberlite IR120、Amberlyst DPT-1、Dowex Marathon-C、Dowex HCR 或 Lewatit S100, 或弱酸性离子交换剂, 例如 Amberlite ICR86 或 Lewatit CNP。其添加受其酸度指导, 它们通常以基于 100 重量份水溶液 1–20 重量份, 优选 5–10 重量份的量使用, 且固体越酸性, 用量越小。

[0045] 用于氢化步骤的催化剂为常规氢化催化剂, 优选非均相氢化催化剂, 因为它们可以以简单的方式, 例如在悬浮氢化的情况下通过简单过滤而从反应混合物中除去。在固定床催化剂的情况下, 例如在滴流或液相模式中, 也可容易地将反应混合物与氢化催化剂分离。

[0046] 典型的氢化催化剂包含来自 Ru、Rh、Pd 和 Pt 组的贵金属或来自 Cu、Cr、Co、Ni、Fe 组的过渡金属作为活性组分, 其中尤其是阮内催化剂和铬铁矿催化剂。除非负载型催化剂外, 还使用负载型催化剂; 更特别地, 适于 Ru、Rh、Pd 或 Pt 的载体材料为活性碳、氧化铝、SiO₂、TiO₂、ZrO₂ 和硅酸盐。在负载型催化剂的情况下, 金属负荷通常为 0.1–10%, 优选 1–5 重量%。发现活性碳上载的 Ru、Pd 和 Pt 是特别合适的。

[0047] 氢化阶段在酸性化合物的存在下连续或分批地进行, 所述酸性化合物溶于水溶液中, 例如在加入无机或低级有机羧酸的情况下, 或作为悬浮于水溶液中的固体存在, 例如在滴流模式或液相模式的固定床催化剂上, 或同时根据悬浮氢化搅拌。

[0048] 在连续模式中, 发现 0.1–1h⁻¹, 优选 0.2–0.5h⁻¹ 的以每单位催化剂体积和单位时间的产量体积表示的催化剂时空速度 V/Vh 是合适的。在分批工艺方案中, 基于 100 重量份水性起始溶液, 忽略酸性化合物, 使用 0.1–10, 优选 0.5–5 重量份催化剂。

[0049] 当氢化在固体酸性化合物的存在下进行, 在氢化完成时将水性反应混合物例如通过过滤除去固体。

[0050] 随后将不含固体的氢化材料用碱性和酸性市售离子交换剂交替地处理, 处理的顺序是不重要的。首先将氢化材料用酸性离子交换剂处理, 然后使所得洗出液与碱性离子交换剂接触, 或反之亦然。使用 1–100℃, 优选 20–70℃ 的惯常温度和标准压力。发现用离子交换剂处理是必要的以在水性洗出液的随后蒸馏后处理中在蒸馏残渣中得到具有足够品质的二–三羟甲基丙烷。更特别地, 根据以在试样燃烧以后和退火以前加入硫酸改性的 DIN51575 测定其余二–三羟甲基丙烷中硫酸盐灰分灰分的残余量仅可通过用碱性和酸性离子交换剂处理显著降低。

[0051] 如果氢化在溶解的无机酸或低级有机羧酸的存在下进行, 则将水溶液在除去氢化

催化剂以后通过加入碱中和。在这种情况下,接着(尤其在 1-100℃,优选 20-70℃的惯常温度和标准压力下)用酸性和碱性离子交换剂处理,或反之亦然。用离子交换剂处理不仅除去在加入碱以后形成的盐,而且还除去造成二-三羟甲基丙烷中增加的硫酸盐灰分出现的其它杂质。

[0052] 碱性离子交换剂包括含有伯、仲、叔或季氨基的那些。特别重要的是碱形式的含有叔氨基或季氨基的聚苯乙烯基离子交换剂。弱或强碱性离子交换剂的实例为 Amberlit IR45、Dowex4 或 Dowex Marathon-A。工业上特别重要的是大网状类型如 Amberlyst A21、Lewatit MP62、LewatitMP64、Imac A20、Zerolit G、Amberlit IRA93 或 Amberlyst A26。

[0053] 弱或强酸性离子交换剂含有例如键合于基于苯乙烯-二乙烯基苯共聚物的聚合物基体上的羧酸酯基团或磺基。羧酸酯基团可衍生自例如芳族羧酸或脂族羧酸,磺基衍生自芳族或脂族磺酸。强酸性离子交换剂例如为 Amberlyst15、Amberlyst DPT-1 或 Dowex Marathon-C。使水溶液与离子交换剂在合适的反应器中接触。离子交换剂可例如作为固定床置于管式反应器中,水溶液流过所述反应器。固定床体积和离子交换剂粒子的尺寸可在宽范围内变化,因此适应所选择的反应条件和工艺环境如所需的流速。发现有用的是观察到 1-10,尤其是 5-8($V_{\text{水溶液}}/V_{\text{离子交换剂}} \cdot h$) 的空速。这些为应适当选择的指导参数。

[0054] 在本发明程序的另一实施方案中,将在这种情况下可以非常细碎的离子交换剂悬浮于水溶液中。适当的是保持悬浮液匀速运动(例如通过搅拌或引入气体如空气或氮气)以实现液相与离子交换剂之间的密切接触。液相与离子交换剂的质量比可基本自由地调整,因此根据各个要求调整。发现有用的是对于每 100 重量份水溶液使用 1-10,优选 3-8 重量份离子交换剂。对于该工艺变化方案的执行,例如搅拌罐或高压釜是合适的。然而,在该程序中,使离子交换剂经受机械应力,并为将水相与离子交换剂混合,应调整条件使得防止粒子表面上的磨损或甚至对粒子的机械损害。

[0055] 水溶液可再循环以通过水相的多次处理完成杂质的脱除。同样可在几个阶段中进行吸附;分批或连续反应方案是可能的。

[0056] 在将水性氢化输出物用碱性和酸性离子交换剂处理以后,将所得洗出液通过蒸馏后处理。首先将由于乙醛水解中释放的甲醛的氢化而形成的低沸点物(尤其是水和甲醇)作为初馏物除去。低沸点物通常在 80-140℃的底部温度和降至 500hPa 的轻微降低压力下除去。在除去主要量的低沸点物以后,将底部温度提高至 180-230℃,同时将压力降至 2hPa。所得顶部产物为具有 90-96 重量%数量级的三羟甲基丙烷含量的富三羟甲基丙烷产物流。在主要除去三羟甲基丙烷以后,将底部温度上升至 260℃以逐出挥发性组分的最后馏分。二-三羟甲基丙烷作为在足以工业应用的品质范围内的具有通过气相色谱测定 96-98 重量%的有价值产物含量,和明显降低的硫酸盐灰分含量的浅黄色液体保留在蒸馏残渣中。在冷却至室温以后,得到实际上白色粉末。

[0057] 取出的富三羟甲基丙烷产物流再循环至用于制备三羟甲基丙烷的总方法的提纯阶段,适当地进入提纯蒸馏阶段以得到三羟甲基丙烷。压力和温度数字为可以以例行方式最佳化的指导值。然而,为避免二-三羟甲基丙烷在蒸馏底部中分解,底部温度应不提高至高于所述指导值太多。

[0058] 来自用离子交换剂处理的水性洗出液的蒸馏后处理可分批或连续地进行。工业上常用的蒸馏塔是合适的,其适当地具有 2-30 个塔板。

[0059] 本发明方法容许经济地使用在三羟甲基丙烷的蒸馏提纯中得到的高沸点馏分和残渣。由其得到的富三羟甲基丙烷产物流在总制备方法中的再循环使得与其中不将来自三羟甲基丙烷蒸馏的高沸点馏分和残渣后处理和再循环的工艺方案相比,装置效率改进并使三羟甲基丙烷收率提高约 3-7%。同时,本发明程序产生足以工业应用的品质的作为蒸馏残渣的二-三羟甲基丙烷,而不需要二-三羟甲基丙烷的任何另外蒸馏,所述另外蒸馏仅可以以非常大的难度或复杂的再结晶步骤进行。

[0060] 以下实施例详细地描述本发明方法。当然不限于所述实施方案。

实施例

[0061] 实施例 1

[0062] 对于来自三羟甲基丙烷蒸馏提纯的高沸点馏分和残渣的本发明后处理,使用通过气相色谱测定具有如下组成 (%) 的混合物:

[0063]

初馏物	1.7
单环缩甲醛 (I)	0.1
三羟甲基丙烷	19.3
中间馏分 I	3.1
二-三羟甲基丙烷	20.2
中间馏分 II	16.4
线性双三羟甲基丙烷缩甲醛 (II)	32.7
高沸点物	6.5

[0064] 将 60°C 的水加入有机残渣中以产生具有 60 重量 % 溶解的有机残渣含量的均相水溶液。向 100 重量份水溶液中加入 5 重量份粉末形式的具有 5 重量 % 金属负荷的商业活性炭上载钨催化剂和 2 重量份的酸性商业 Y 型沸石。随后将所得悬浮液在 1 升高压釜中在如下条件下用氢气处理:

[0065] 表 1: 来自三羟甲基丙烷蒸馏的残渣的水溶液在 Y 型沸石的存在下在活性炭上载钨上的氢化

[0066]

反应条件	实验 1	实验 2	实验 3	实验 4 (对比)
温度(°C)	200	200	200	130
压力(MPa)	4	8	20	20
反应时间(小时)	5	5	5	5
通过气相色谱测定的组成(%; 有机物含量; 无水):				
初馏物	5.2	4.7	1.6	1.1
单环缩甲醛(I)	0.2	0.1	0.6	20.2
三羟甲基丙烷	74.4	72.7	76.4	56.6
中间馏分 I	4.2	1.4	1.5	5.3
二-三羟甲基丙烷	15.5	20.8	19.6	16.3
中间馏分 II	0.1	0.1	0.1	0.2
线性双三羟甲基丙烷缩甲醛(II)	0.1	0.1	0.1	0.1
高沸点物	0.3	0.1	0.1	0.2

[0067] 实施例 2

[0068] 对于来自三羟甲基丙烷蒸馏提纯的高沸点馏分和残渣的本发明后处理,使用通过气相色谱测定具有如下组成 (%) 的混合物:

[0069]

初馏物	0
单环缩甲醛 (I)	0
三羟甲基丙烷	7.0
中间馏分 I	19.8
二 - 三羟甲基丙烷	20.3
中间馏分 II	0.1
线性双三羟甲基丙烷缩甲醛 (II)	47.0
高沸点物	5.8

[0070] 将 60°C 的水加入有机残渣中以产生具有 60 重量 % 溶解的有机残渣含量的均相水溶液。向 100 重量份水溶液中加入 0.5 重量份粉末形式的具有 5 重量 % 金属负荷的市售活性炭上载钨催化剂和 0.5 重量份的酸性商业 Y 型沸石。随后将所得悬浮液在 1 升高压釜中在如下条件下用氢气处理:

[0071] 表 3:来自三羟甲基丙烷蒸馏的残渣的水溶液在 Y 型沸石的存在下在活性炭上载钉上的氢化

[0072]

反应条件	实验 5	实验 6	实验 7	实验 8	实验 9
温度(°C)	190	200	210	220	230
压力(MPa)	13	13	13	13	13
反应时间(小时)	3	3	3	3	3
通过气相色谱测定的组成(%; 有机物含量; 无水):					
初馏物	4.3	5.2	6.3	5.9	8.9
单环缩甲醛(I)	8.9	3.9	1.9	0.2	0.2
三羟甲基丙烷	60.9	65.1	65.7	68.1	64.7
中间馏分 I	3.7	2.3	1.9	1.6	1.6
二-三羟甲基丙烷	21.7	23.1	23.8	23.9	24.2
中间馏分 II	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
线性双三羟甲基丙烷缩甲醛(II)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
高沸点物	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2

[0073] 在过滤催化剂和酸性沸石以后,将在氢化以后得到的水溶液在 20°C 的温度下首先以 5h^{-1} 的空速 V/Vh 泵送通过填充有碱性离子交换剂 DowexMarathon-A 的床,然后同样以 5h^{-1} 的空速 V/Vh 通过填充有酸性离子交换剂 Dowex Marathon-C 的床。随后将所得洗出液在常规 20cm Vigreux 塔中分批蒸馏。各馏分和蒸馏残渣的蒸馏后处理过程和气相色谱分析 (%) 汇总于下表 3 中。

[0074] 连续进行的所得水性洗出液的蒸馏结果再现于表 4 中。第一蒸馏的底部产物用作第二蒸馏的原料。对于蒸馏,使用用腊希环不规则填充的实验室塔,其中在第一蒸馏中具有 8 个理论塔板,在第二蒸馏中具有 4 个理论塔板。

[0075] 表 3:在氢化和用离子交换剂处理以后,来自三羟甲基丙烷制备的残渣的水溶液的分批蒸馏后处理

[0076]

	输入	第一馏分	第二馏分	第三馏分	第四馏分	第五馏分	第六馏分	残渣
顶部温度℃		98-104	20-24	132-173	178-190	210-220	220-224	
底部温度℃		100-180	70-160	176-190	196-240	250	250	
压力 hPa		1013	10	10	10	2	2	
重量(g)*	4662.4	1980.1	16.5	957.9	967.1	296.6	61.0	353.9
%老化		42.5	0.4	20.5	20.7	6.4	1.3	7.6
水含量(%)	40	95						
气相色谱分析(%):								
初馏物	1.2		0.8	0	0	0	0	0
单环缩甲醛(I)	5.1		57.8	6.6	0.1	0.2	0.1	0.1
三羟甲基丙烷	77.8		36.2	92.3	98.5	87.0	2.4	0.1
中间馏分 I	1.0		5.2	0.9	0.5	3.5	6.2	0.4
二-三羟甲基丙烷	14.9		0	0.2	0.9	9.2	90.4	97.4
中间馏分 II	0		0	0	0	0	0	0.1
线性双三羟甲基丙烷缩甲醛(II)	0		0	0	0	0	0	0.1
高沸点物	0		0	0	0	0.1	0.9	1.8

[0077] * 蒸馏损失 : 输入 (g) - (第 1-6 馏分 + 残渣之和) ; 相当于 29.3g (0.6%)

[0078] 表 4 : 在氢化和用离子交换剂处理以后, 来自三羟甲基丙烷制备的残渣的水溶液的连续蒸馏后处理

[0079]

蒸馏 1		蒸馏 2		
8 个塔板		4 个塔板		
	输入	顶部	底部蒸馏 1	底部蒸馏 2
压力	[hPa]	10		2
顶部	[°C]	156-198		204
底部	[°C]	185-240		261
返回比		无		无
量[g/h]*	1711.5	1221.6	486.6	432.6
气相色谱分析(%):				
初馏物	1.1	2.1	0	0
单环缩甲醛 (I)	8.2	11.6	0	0
三羟甲基丙 烷	61.9	83.4	0.8	0.1
中间馏分 I	3.5	2.8	8.7	0.9
二-三羟甲基 丙烷	25.0	0	87.7	96.7
中间馏分 II	0.1	0.1	0.5	0
线性双三羟 甲基丙烷缩 甲醛(II)	0	0	0	0
高沸点物	0.2	0	2.3	2.3

[0080] * 质量平衡 [g/h] :

[0081] 第一蒸馏 :输入 :1711.5 底部 :486.6 顶部 :1221.6 蒸馏损失 :3.3

[0082] 第二蒸馏 :输入 :486.6 底部 :432.6 顶部 / 蒸馏损失 :54.0

[0083] 随后分析所得二 - 三羟甲基丙烷的蒸馏残渣根据 DIN51575 的硫酸盐灰分含量,用加入硫酸改性。通过本发明方法得到的二 - 三羟甲基丙烷残渣具有 200-300ppm 的硫酸盐灰分含量。

[0084] 对比例 :

[0085] 来自三羟甲基丙烷蒸馏的残渣的水溶液的氢化类似于实施例 1-3 进行。与本发明程序相反,在除去固体以后,将水溶液分馏而不用酸性和碱性离子交换剂处理。同样通过根

据 DIN51575 的改进方法测定所得二 - 三羟甲基丙烷残渣中的硫酸盐灰分含量。不用离子交换剂处理水性氢化输出,检测到 1000-1500ppm 的硫酸盐灰分含量。

[0086] 如本发明实施例证明,富三羟甲基丙烷产物流可通过蒸馏而从在三羟甲基丙烷的蒸馏提纯中得到的高沸点馏分和残渣中除去,同时具有对工业应用而言为足够的品质的具有降低硫酸盐灰分含量的二 - 三羟甲基丙烷保留在蒸馏残渣中。