

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C07C 45/60
C07C 47/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00812098.6

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1188380C

[22] 申请日 2000.8.29 [21] 申请号 00812098.6

[30] 优先权

[32] 1999.8.30 [33] DE [31] 19941132.8

[86] 国际申请 PCT/EP2000/008412 2000.8.29

[87] 国际公布 WO2001/016237 德 2001.3.8

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.26

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 J·塞勒 C·欧斯特

审查员 侯 曜

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

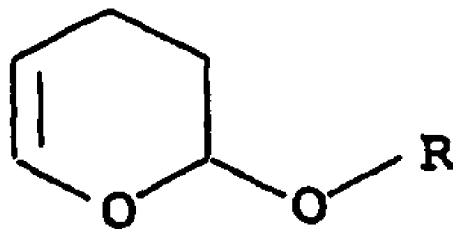
代理人 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称 戊二醛的连续制备方法

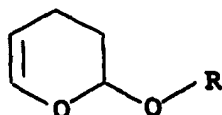
[57] 摘要

一种连续制备戊二醛的方法，其通过将式 I 的烷氧基二氢吡喃，其中 R 为 C₁ - C₂₀ 的烷基，与水在 0 - 200℃，及 0.01 巴 - 16 巴范围内的压力反应，形成戊二醛以及和烷氧基对应的醇，将水和烷氧基二氢吡喃连续进料到反应塔中，并且在塔的顶部截取富含烷氧基对应醇的馏出物，而在塔的底部截取富含戊二醛的产物。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种连续制备戊二醛的方法，其通过将式 I 的烷氧基二氢吡喃



其中 R 为 C₁-C₂₀ 的烷基，与水在 0-200℃，及 0.01 巴-16 巴范围内的压力反应，形成戊二醛以及和烷氧基对应的醇，包括：

a) 提供含有内部零件的反应塔，该内部零件选自无规填充元件，金属片或金属筛制造的结构化填料、塔板和它们的结合；该反应塔有至少 3 个理论塔板；

b) 在反应塔的底部提供一个气化器；

c) 将水和烷氧基二氢吡喃导入到反应塔中在反应塔顶部和底部之间的位置，使一部分理论塔板位于导入点和反应塔底部之间，而一部分理论塔板则位于导入点和反应塔顶部之间；

d) 在反应塔的顶部截取富含醇的馏出物，和在反应塔的底部截取富含戊二醛的产物；

e) 控制气化器的热值，使富含戊二醛的产物中含有少于 10 重量%的醇。

2. 权利要求 1 所述的方法，其中在酸催化剂存在下进行该反应。

3. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其中将含固体酸的催化活性填料安装在反应塔内。

4. 前述权利要求中任何一项所述的方法，其中酸量应当使离开反应塔底的物流中获得 0.0001 重量% - 10 重量%的酸浓度。

5. 前述权利要求中任何一项所述的方法，其中在反应塔的顶部将回流比设定在 0.2-80 范围内。

6. 前述权利要求中任何一项所述的方法, 其中对反应塔底处的热值进行选择, 使得离开塔底的物流中含少于1重量%的醇。

7. 前述权利要求中任何一项所述的方法, 其中离开塔底的物流中戊二醛的浓度为5-75重量%。

8. 前述权利要求中任何一项所述的方法, 其中所述水和烷氧基二氢吡喃分别进料到反应塔中。

9. 前述权利要求中任何一项所述的方法, 其中在该反应塔中段的侧出口处截取物流, 并且该物流被输送到反应空间, 将流出该反应空间的物流再次循环到反应塔。

10. 权利要求9所述的方法, 其中在该侧出口处截取的物料量相当于进料到该反应塔的烷氧基二氢吡喃量的0.1-80倍。

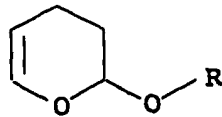
11. 权利要求4所述的方法, 其中酸量应当使离开反应塔底的物流中获得0.01重量%-3重量%的酸浓度。

12. 权利要求5所述的方法, 其中所述回流比设定在0.4-40范围内。

13. 权利要求7所述的方法, 其中所述戊二醛的浓度为26-65重量%。

戊二醛的连续制备方法

本发明涉及戊二醛的连续制备方法，该方法通过将式 I 的烷氧基二氢吡喃



其中 R 为 C_1-C_{20} ，优选 C_1-C_8 的直链或支链烷基，特别是甲基，与水在 $0-200^\circ\text{C}$ ，优选 $40-150^\circ\text{C}$ ，及 $0.01-16$ 巴，优选 $0.1-5$ 巴压力范围内反应。

戊二醛例如用作杀微生物剂或用于鞣革 (tanning)。

US 4244876 和相关专利 US 4448977 描述了含戊二醛缩醇和有机酸催化剂的贮藏稳定组合物，当需要时，通过加水可快速由其制备戊二醛水溶液。该溶液具体用作杀生物剂，用于抑制油井中的硫细菌。为此，无需将反应化合物分离成其纯组分，而使用未纯化的水解产物。在一种酸催化剂例如强酸离子交换剂存在下，使 2-烷氧基-3,4-二氢吡喃与醇或二醇反应，以便获得 2,6-二烷氧基四氢吡喃、二烷氧基戊二醛和 1,1,5,5-四烷氧基戊烷的混合物。在分离除去该离子交换剂后，将一种有机酸加入该混合物。制成的混合物可稳定贮存。在使用地点，例如在钻井现场，可加水将其转变成含戊二醛的水溶液。

欧洲专利申请 EP 0066224 A1 描述了一种基本上无水的戊二醛前体的制备方法，通过加水，在短时间内可由其释放出戊二醛。为了制备这种贮存稳定的前体，使 2-烷氧基-3,4-二氢吡喃与水按照 1:1 至 3:1 的摩尔比在 $30-100^\circ\text{C}$ ，在酸催化剂例如酸离子交换剂存在下反应。产生的混合物含有：作为主组分的 2-羟基-6-甲氧基四氢吡喃，以及痕量的 2,6-二甲氧基四氢吡喃和戊二醛。在例如经过滤分离除去酸催化剂之后，该混合物可稳定贮存。加入水导致水解形成戊二醛。

没有对纯化该戊二醛作出规定。

JP 7226488 公开了一种连续制备戊二醛的方法，其在酸催化剂存在下水解 2-烷氧基-3,4-二氢吡喃。为此，将 2-烷氧基-3,4-二氢吡喃和水以 1 : 2 至 1 : 100 摩尔比的混合物加热到 50-200℃。实施该方法，使得该体系中 2-烷氧基-3,4-二氢吡喃保持 0.5-10 重量%浓度。没有对进一步纯化作出规定。所得反应产物用作皮革的鞣革剂。

US 2,546,018 描述了由二氢吡喃类开始的戊二醛和 C-取代戊二醛合成。可在有或没有酸催化剂存在下完成二氢吡喃水解，由于在反应后混合物的加工简单，优选非催化反应。可分批完成该反应，而且还提出，在反应期间从反应混合物中连续除去所形成的醇。其还建议连续进行反应。为此，据称将反应混合物通过加热到适当温度的管状反应器。选择流速使得反应器出口处发生需要的转化。在反应混合物离开反应器后，可首先收集然后分批蒸馏，或者作为替代，建议连续蒸馏分离出需要的馏分。该专利的每个实施例中，第一步完成二氢吡喃水解，接着在第二步中完成分馏。该方法的一个缺点是，需要精工制造的设备，其中在第一阶段使用第一设备实现水解，在第二阶段使用第二设备经分馏分离出需要的产物。这是繁复和费钱的。

本发明的目的之一是提供一种方法，通过该方法，能以简单的方式连续制备纯度增加的戊二醛或 C-取代戊二醛，同时尽可能维持低设备费用，以便保持低生产成本。

我们已经发现，通过一种戊二醛的连续制备方法达到了本发明目的，该方法使式 I 的烷氧基二氢吡喃与水在 0℃-200℃及 0.01 巴-16 巴范围压力反应，形成戊二醛和烷氧基对应醇，其中水和烷氧基二氢吡喃连续进料到反应塔中，优选在反应塔顶出口和底出口之间的某一处，并且在塔的顶部截取富含烷氧基对应醇的馏出物，而在塔的底部截取富含戊二醛的产物。

由于烷氧基二氢吡喃水解在塔中进行，且由此不需要为进行水解反应提供单独的容器，因此本反应所用设备能够非常紧凑。与分别进行形成醇和戊二醛蒸馏出的分批反应相比，这种连续反应模式获得每

单位时间相同生产量，所需的成套设备尺寸显著降低。选择适当的反应参数或适当的成套设备尺寸，就有可能得到烷氧基二氢吡喃实际上的完全转化，从而能够实现产量增加，并且和迄今已知的方法相比，所形成的戊二醛纯度更高。

通过在酸催化剂存在下进行本反应，能提高反应速率。合适的酸是有机酸，例如有 1-10 个碳原子的饱和及不饱和羧酸。也可使用多官能酸，例如马来酸。优选使用无机酸例如磷酸、硼酸、硝酸、硫酸，或酸式盐，例如 NaH_2PO_4 。如果使用在反应塔作业条件下不易挥发的酸，则优选将它们加入反应塔的上部。当使用在该作业条件下易挥发的酸时，也可将它们加入反应塔的下部或中部。所加的酸量应当使离开塔底的物流中获得 0.0001 重量% - 10 重量%，特别是 0.01 重量% - 3 重量%的酸浓度。优选以溶液形式使用催化剂。合适的溶剂是水、醇、烷氧基二氢吡喃或戊二醛/水的混合物。

还可将含固体酸的催化活性填料(packing)安置到反应塔内，代替液体酸。这些固体酸是例如，离子交换剂如 Amberlyst®15 或在 DE 4429262 中提及的漂白土催化剂。通常将这些催化剂布置在塔内以使反应溶液与催化剂能直接接触，但借助筛或过滤装置，固体催化剂被置于塔内。这种布置的实例是出自 Sulzer 的 KATAPAK®。可用的另外固体催化剂是薄层催化剂，在这种情况下，例如通过浸渍并随后干燥，已经将催化活性组合物直接施放到塔的内部构件，填料或无序填料。

反应塔优选有至少 2 个，特别是至少 3 个理论塔板。通常，理论塔板的数量这时为 2-200 范围，优选 3-100，特别是 4-50。

如果反应塔在回流下操作并且选择回流比使其在 0.2-80，优选 0.4-40 范围内，则进一步改进醇的分离。

如果反应塔顶处蒸馏出的醇是水的共沸物，则将反应塔顶部与相分离容器连接以及将分离出的水相返回到反应塔顶部是有利的。在此情形下，可能能够省去附加的至反应塔的回流管。

优选对塔底处的热值进行选择，使得离开塔底的物流中含有少于 10 重量%，优选少于 1 重量%的水解反应释放醇。

离开塔底的物流中，戊二醛的浓度为 5-75 重量%，优选 25-65 重量%。

可将水和烷氧基二氢吡喃分别或作为混合物进料到反应塔。如果它们分开进料，优选在反应塔的上部导入水。优选在反应塔的下部导入烷氧基二氢吡喃。在烷氧基二氢吡喃的导入点和反应塔的底部之间，以及在该点和塔顶之间，应当有各自情形的足够理论塔板数，使得底部产物和顶部产物中烷氧基二氢吡喃含量分别在特定的范围。这种必须的理论塔板数取决于回流比，且能够容易地经初步试验确定。当水和烷氧基二氢吡喃作为混合物进料时，通常在反应塔的中部导入它们。

导入烷氧基二氢吡喃的量取决于所使用的反应塔的容积、催化剂的类型和量、以及反应塔中的温度，并且能容易地经初步试验确定该导入量。通常每 1 m³塔的空体积，可导入 1000-5000 千克/小时的烷氧基二氢吡喃。

水量应能使反应塔底部按需要浓度获得戊二醛。通常，水与烷氧基二氢吡喃的摩尔比为 ≥ 3 ，特别是 ≥ 4 。

反应塔可以有各种形式的填料和内部零件。这些内部零件的实例包括：无规填充元件（例如，鲍尔环 Pall ring），金属片制造的结构化填料（例如，Sulzer Mellapak 250Y）或金属筛（例如，Sulzer BX 或 CY），或者优选塔板（例如泡罩塔板、浮阀塔板、隧道塔板）或者所述内部零件的结合。如果合适，还可以使用具有特别高液体高度（level）的专用驻留板或具有特别大液体容量的专用排放井（shaft）结构。另外，还可以在反应塔内安装含固体酸的填料例如离子交换剂或漂白土催化剂。构造这种填料，以便反应溶液与催化剂能够密切接触，而固体催化剂却被筛或过滤装置保持在塔内。这种安排的一个实例是出自 Sulzer 的 KATAPAK。

如果在该反应塔的中段提供侧出口，用于截取含水、烷氧基二氢吡喃和可能的催化剂的气体或优选液体产物，并且将该处所截取的物流输送到相连接的反应空间，且将流出该反应空间的物流再次循环到该反应塔，优选到塔的中间区域且低于该侧出口，则能够减小反应塔

的尺寸。可将该相连接的反应空间配置成搅拌容器、环管反应器或管式反应器。

在侧出口处截取的材料，其数量可在很大范围内改变。优选相当于进料到该反应塔的烷氧基二氢吡喃量的 0.1 - 80 倍、优选 0.2 - 30 倍。

优选将水、烷氧基二氢吡喃以及如果适当则包括的催化剂进料到相连的反应空间中。

用实施例并参考附图举例说明本发明如下，本发明不受这些实施方案的限制。相同或相应的部分用相同的附图标记号代表。这些附图中：

图 1 显示实现本发明方法所用设备的第一实施方案流程图；

图 2 显示实现本发明方法所用设备的第二实施方案。

图 1 所示的设备包括反应塔 1，其具有顶部 2 和底部 3。所提供的塔带有上述填料形式中的一种。离开底部的物流经管线 4 输送到分支点 5，此处该物流的一部分在气化器 6 中再次蒸发，并且再循环到塔 1 的下部。出自底部，含戊二醛水溶液的物流部分被经管线 7 截取。在反应塔 1 顶部 3 处，将馏出物输送到冷凝器 8 中冷凝。冷凝物部分经分支点 9 作为回流和管线 10 返回反应塔 1 的顶部 3，而醇部分经管线 11 排放。

经管线 13 将水，如果合适与催化剂形成混合物，进到反应塔 1 的上部。加入水的量取决于经管线 7 截取的水溶液中所需的戊二醛含量。

将烷氧基二氢吡喃经管线 14 进料到反应塔 1 中。管线 14 的位置经过选择，使得在烷氧基二氢吡喃的导入点和反应塔底之间有足够多的理论塔板，以便底部产物的烷氧基二氢吡喃含量符合规范。在烷氧基二氢吡喃导入点和反应塔 1 的顶部 3 之间，应当有足够多的理论塔板，以便生成的醇中烷氧基二氢吡喃含量符合规范。

图 2 显示实现本发明方法所用设备的第二实施方案。如图 1 所示设备那样，提供反应塔 1，在其顶部 2 馏出物被截取并输送到冷凝器 8。冷凝物部分作为回流经分支点 9 返回塔顶部 2，而它的一部分经管线

11 排放。在反应塔 1 的底部 3 处，离开底部的物流部分经气化器 6 被再次蒸发，而部分经管线 7 从该系统中除去。

将气体或优选液体侧流经管线 15 从反应塔 1 取出，并且输送到位于该反应塔外侧的容器 16 中。在此将容器 16 配置成搅拌容器，但还可以将它配置成例如，环管反应器或管式反应器。从容器 16 流出的物流经管线 17 返回该反应塔 1。经管线 18 和 19 将烷氧基二氢吡喃和水进料到容器 16 中，其中在供水线 19 中开口接入用于导入液体催化剂的管线 20。

实施例 1

在图 1 所示的设备中，以连续反应性蒸馏法用水使甲氧基二氢吡喃 (MOP) 皂化形成戊二醛和甲醇。该反应塔是有 20 个实际塔板的塔板反应塔，且内径为 50 毫米，在 400 mbar 下作业。以 132 g/h 将 0.6 重量百分浓度的马来酸水溶液导入到从塔顶计的第 4 塔板上，并以 150 g/h 将 MOP 导入到从塔顶计的第 13 塔板上。通过改变回流比将顶部的温度保持在 44℃，改变回流比借助的是带沸腾限的电子回流分配器。调节旋转气化器 6 的热值，使得底部的温度为 78℃。这些底物含 44 重量%的水、1.3 重量%的甲醇和 54 重量%的戊二醛。馏出物含 85 重量%甲醇、1.5 重量%的水和 13.5 重量%的 MOP。

实施例 2

在实施例 1 所述的设备中并且在 400 mbar 下作业，以 120 g/h 将 0.6%重量浓度的马来酸酐水溶液导入到从塔顶计的第 6 塔板上，并以 147 g/h 将 MOP 导入到从塔顶计的第 12 塔板上。利用电子回流分配器设定回流比为 5 : 1。调节旋转气化器 6 的热值，使得底部的温度为 75℃。这些底物含 43.85 重量%的水、2.82 重量%的甲醇和 53.33 重量%的戊二醛。馏出物含 90.65 重量%甲醇、1.16 重量%的水和 9.09 重量%的 MOP。

实施例 3

为如图 1 所示的设备配备含泡罩塔板的反应塔，塔的内径为 50 毫米并有 20 个实际塔板，在其上面，固定含 50 cm 的 Sulzer DX 填料

的塔段，在塔底部压力为 640 mbar，而在塔的顶部压力为 595 mbar。以 1380 ml/h 将馏出物作为回流泵到塔顶。以 130 g/h 将 0.6 重量百分浓度的磷酸水溶液导入到该塔的最上部塔板上，并以 150 g/h 将 MOP 导入到从泡罩塔板塔的顶部计的第 13 塔板上。调节气化器的热值，使得底部的温度为 89℃。这些底物含 48 重量%的水、0.6 重量%的甲醇、0.5 重量%的 MOP 和 49 重量%的戊二醛。馏出物含 96 重量%甲醇和 1.7 重量%的 MOP。

实施例 4

如图 2 所示的设备包含作为反应塔的填充塔，其下部用 96 cm 的 Sulzer CY 填料填充，且其上部用 50 cm 的 Sulzer DX 填料填充。一液体侧出口位于这两个塔段之间。塔的进料口位于该侧出口之上 11 cm 处。塔的内径为 50 mm。塔底的压力为 619 mbar，塔顶的压力为 600 mbar。塔顶处的回流比为 17.3。在塔的侧出口处，以 2440 ml/h 取出液体，并导入用油从外部加热到 74℃ 的反应器内。反应器受到搅拌而混合，并以 1040 ml/h 循环液体。该反应器中的反应混合物质量为 900 克。MOP 和水以 150 g/h 的 MOP 和 130 g/h 的水导入该反应器。将 0.18 重量%的磷酸溶解在水中。在塔顶以 45 g/h 截取馏出物，并在塔底以 235 g/h 截取产物。调节气化器的热值，使得底部的温度为 87℃。该馏出物含 99.05 重量%甲醇和 0.95 重量%的 MOP。这些底物含 47.3 重量%的水和 51 重量%的戊二醛。底部产物不含甲醇也不含 MOP。

图 1

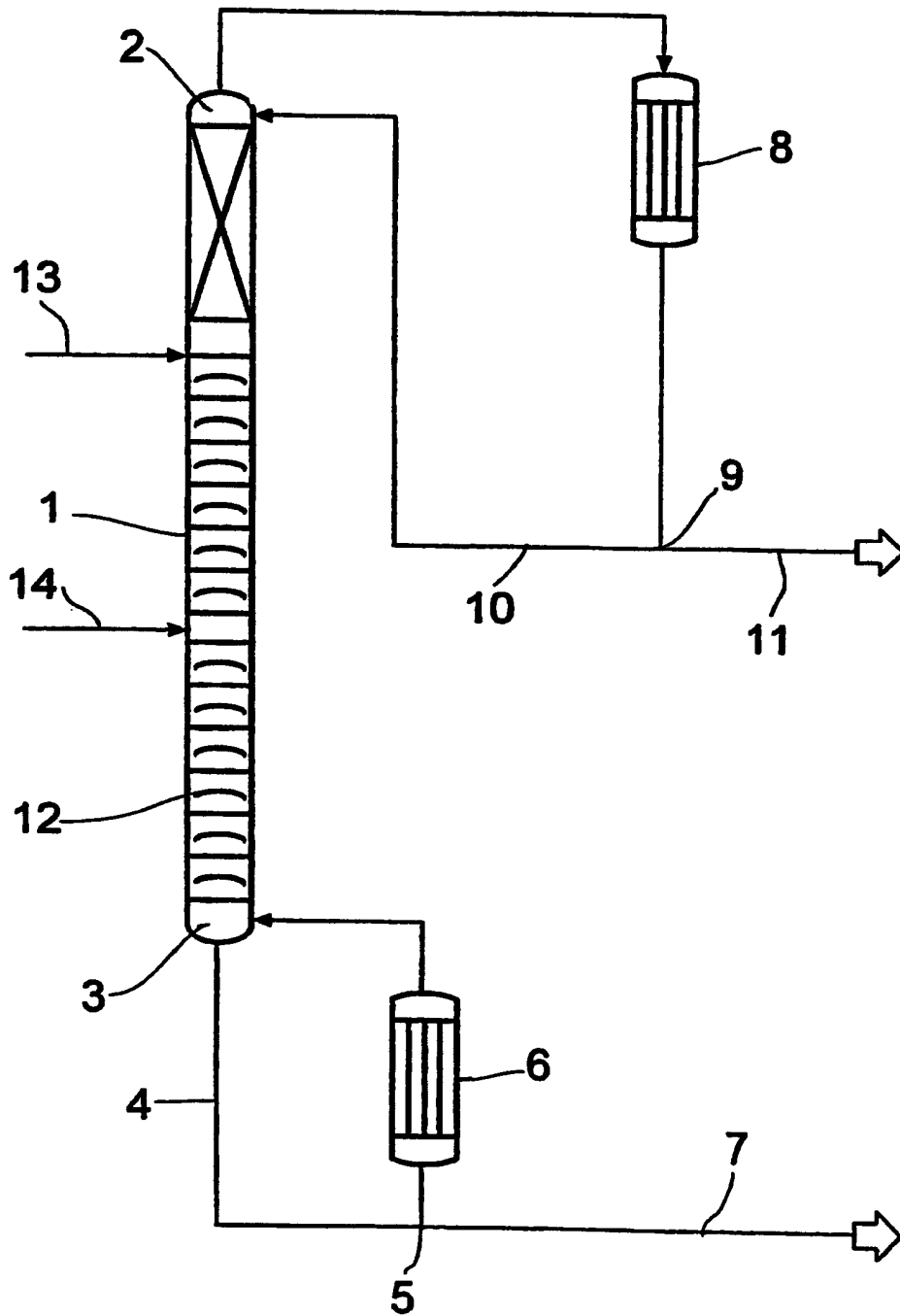


图 2

