

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 31/22 (2006.01)

C07C 29/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02159801.0

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1280245C

[22] 申请日 2002.12.27 [21] 申请号 02159801.0

[30] 优先权

[32] 2001.12.27 [33] DE [31] 10164264.4

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 D·米勒 P·瓦纳 B·施维格勒

U·诺泰斯 R·阿姆布鲁斯特

H·-D·海恩茨 A·瓦纳

审查员 张 靖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 邵 红

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 2 页

[54] 发明名称

三羟甲基丙烷的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及制备具有低 APHA 色度的三羟甲基丙烷的方法。

1. 一种制备低美国公共卫生组织色度的三羟甲基丙烷的方法，其
5 特征在于，

a) 正丁醛和/或 2, 2-二羟甲基丁醛与甲醛在无机碱存在下反应生成含三羟甲基丙烷的反应混合物，

b) 从在 a) 中获得的含三羟甲基丙烷的反应混合物中至少部分地
除掉水和无机盐，结果回收到粗三羟甲基丙烷，以及

10 c) 分离从 b) 中获得的粗三羟甲基丙烷，包括将粗三羟甲基丙烷蒸馏成为一个或多个低沸点馏分、一个或多个主要含三羟甲基丙烷的中间沸点馏分以及一个或多个高沸点馏分。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于，正丁醛在步骤 a) 中与甲醛在无机碱存在下起反应生成含三羟甲基丙烷的反应混合物。

15 3. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，步骤 a) 中使用的无机碱是碱金属或碱土金属氢氧化物或碳酸盐或其混合物。

4. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，步骤 a) 中使用的无机碱是氢氧化钠、氢氧化钙或其混合物。

20 5. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，步骤 a) 中使用的无机碱是氢氧化钙。

6. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，甲醛在步骤 a) 中以甲醛含量介于 1~55 wt% 的水溶液形式使用。

7. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，步骤 a) 中使用的甲醛包含低于 10 mol% 的甲醇。

25 8. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，在步骤 a) 中甲醛与正丁醛的摩尔比是 2:1~10:1。

9. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，在步骤 a) 中碱与正丁醛的摩尔比是 1.0~1.5。

30 10. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，步骤 a) 中的反应压力介于 0.5~10 巴。

11. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，步骤 a) 中的反应温度介于 0~100℃。

12. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，在步骤 b) 中，首先借助蒸馏移出水，然后再移出固体。

13. 权利要求 12 的方法，其特征在于，在步骤 b) 中蒸馏一直持续到蒸馏残渣的含水量低于 10 wt%。

5 14. 权利要求 12 的方法，其特征在于，固体通过过滤、离心或沉降及滗析移出。

15. 权利要求 12 的方法，其特征在于，水借助蒸馏的移出和固体的移出，反复进行一次或多次。

10 16. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，步骤 b) 获得的粗三羟甲基丙烷在进料到步骤 c) 之前至少部分地从中除掉高沸点成分和不沸腾成分。

17. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，步骤 c) 中的蒸馏是连续操作的。

15 18. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，蒸馏期间，同时抽出一个或多个低沸点馏分和一个或多个主要含三羟甲基丙烷的中间沸点馏分。

19. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，蒸馏期间，同时抽出一个或多个低沸点馏分和一个或多个主要含三羟甲基丙烷的中间沸点馏分，以及一个高沸点馏分，后者还可包含不沸腾成分。

20 20. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，在步骤 c) 的蒸馏中采用侧线塔、隔壁塔或热耦合蒸馏塔。

21. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，在步骤 c) 的蒸馏中采用制成板式塔的隔壁塔或热耦合蒸馏塔。

25 22. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，在步骤 c) 的蒸馏中采用在精馏段配备填料，而在提馏段配备塔板的隔壁塔或热耦合蒸馏塔。

23. 权利要求 1 或 2 中的方法，其特征在于，步骤 c) 中的蒸馏在 170 ~ 260℃ 的温度和 0.5 ~ 500 毫巴的压力下进行。

三羟甲基丙烷的制备方法

5

技术领域

本发明涉及一种制备具有低 APHA 色度的三羟甲基丙烷的方法。

三羟甲基丙烷，以下称 TMP，是一种具有重要工业价值的三羟基醇，该化合物例如可应用于涂料树脂、粉末涂料、泡沫塑料以及聚酯的生产领域

背景技术。

通常，TMP 由正丁醛与甲醛来制备。碱催化的羟醛反应首先在第一反应步骤由正丁醛和 2 当量甲醛生成 2,2-二羟甲基丁醛。

2,2-二羟甲基丁醛随后可在第二反应步骤中，例如通过与进一步的 15 甲醛和碱在 Cannizzaro(坎尼扎罗)反应中起反应而转化为含 TMP 的反应混合物，其中作为进一步反应产物，还出现所用碱的甲酸盐。

反应步骤 1 和 2 既可分别进行也可在一个工作步骤中完成。碱催化反应步骤 1 和与碱量成化学计量关系的反应步骤 2 所用的碱可任选地各自独立地是，例如，碱金属或碱土金属氢氧化物或碳酸盐，或者叔胺。

20 当单独的第二反应步骤或者在单一工作步骤中完成的反应步骤 1 与 2 采用例如叔胺时，该反应被称之为有机坎尼扎罗方法，而当采用无机碱，例如，碱金属或碱土金属氢氧化物或碳酸盐时，该反应相应地称作无机坎尼扎罗方法。作为进一步反应产物生成的甲酸铵或无机甲酸盐的不同物理和化学性质要求对含 TMP 反应混合物采用非常不同的后加工方

25 法。

无机坎尼扎罗方法的优点在于，生成的 TMP 具有良好纯度，因此当用，例如，氢氧化钙作为碱时，副产物将是甲酸钙，后者又可用作，例如，动物营养添加剂，用于建材工业，在皮革工业中作为助剂，作为助剂用于生产高光泽纸，用于处理喷淋水和烟气脱硫。

30 可由坎尼扎罗方法获得的含 TMP 反应混合物一般具有因杂质引起的非常深的颜色。此种着色习惯上用根据 APHA(美国公共卫生组织)的或黑氏色度(色值)评估，在某些用途中妨碍使用，正因为如此，其后加工通

常由净化操作组成,例如,酸处理,萃取和/或多级蒸馏。此种多级蒸馏一般都要求高成本、占用空间以及昂贵和结构繁杂的塔设备,因此经济上缺乏竞争力。

5 已知有各种各样技术可用于对来自无机坎尼扎罗方法的含 TMP 反应混合物的后加工。

例如, DD-P-45 078 描述一种后加工方法,其中从无机坎尼扎罗方法获得的含 TMP 反应混合物与一种能和水生成共沸物的环脂族仲醇掺混,然后,水与该醇一起共沸蒸出,沉淀的碱金属或碱土金属甲酸盐则过滤取出。蒸掉多余醇之后,获得的粗 TMP 进一步蒸馏提纯。

10 DD 专利 287 251 公开一种从 TMP 中除掉高沸点组分的方法。高沸点组分的例子包括 TMP 的后续反应产物,特别是,缩甲醛,其沸点高于 TMP,因此当粗 TMP 进行真空蒸馏时便积累在蒸馏残渣中。在所描述的方法中,加入 0.02 ~ 0.05 kg 酸/kg 能至少部分地将许多高沸点组分转化回到 TMP 标的物从而导致收率的提高。

15 GB 1 290 036 也描述一种分解从无机坎尼扎罗方法获得的含 TMP 反应混合物中高沸点组分的方法。该方法涉及加入阳离子交换树脂并加热到 50°C ~ 140°C,以将任何存在的、沸点接近 TMP 并且在 TMP 的沸点趋于分解的缩甲醛转化为具有其他沸点因此可轻易蒸馏去除的产物。

20 US 3,097,245 描述一种制备 APHA 色度介于 50 ~ 200 的 TMP 的方法。该色度是通过将反应时间限制在小于 7 小时,反应混合物酸化到 pH 值小于 7 以及原料化合物的浓度限制在 5 ~ 20 wt% 实现的。反应后,还用阳离子交换树脂和强碱性季铵阴离子交换剂处理获得的溶液。

25 上面提到的所有方法的一个共同点是,必须实施恶化生态平衡和产物制备的经济指标,或者要求大量设备并因此给生产具有可接受色度产物带来财务和成本上的负担的化学处理方法。

因此,目前需要提供一种高效方法,它能从无机坎尼扎罗方法制备的含 TMP 反应混合物出发,高收率地获得 APHA 色度非常低,即,20 或更低,的纯 TMP。

发明内容

30 我们现已发现一种制备 APHA 色度非常低的 TMP 的方法,其特征在于,

a) 正丁醛和/或 2,2-二羟甲基丁醛与甲醛在无机碱存在下反应生成

含 TMP 的反应混合物，

b) 从在 a) 中获得的含 TMP 的反应混合物中至少部分地除掉水和无机盐，结果回收到粗 TMP，以及

c) 分离从 b) 中获得的粗 TMP，任选地在至少部分地除掉高沸点组分和不沸腾组分之后，包括：将粗 TMP 蒸馏成为一个或多个低沸点馏分、
5 一个或多个主要含 TMP 的中间沸点馏分以及一个或更多高沸点和/或不沸腾馏分。

要指出的是，本发明的范围也包括下面列举的优选领域的任何要求的组合。

10 本发明方法步骤 a) 例如可按照或类似于 DE-A 11 54 080、US3,183,274 或 WO 01/51438 的公开那样实施。

有用无机碱的例子包括碱金属或碱土金属氢氧化物和/或碳酸盐。优选氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化钡、碳酸钠和碳酸钙或其混合物，尤其优选氢氧化钠和氢氧化钙或其混合物，尤其特别优选氢氧化
15 钙。

例如并优选地，甲醛可以甲醛含量介于约 1~55 wt%，更优选甲醛含量介于 20~40 wt% 的水溶液形式使用。

还优选采用包含小于 10 mol%，更优选 0~6 mol%，最优选 0~4 mol% 甲醇的甲醛，以甲醛为基准。

20 在优选的实施方案中，正丁醛与甲醛在无机碱存在下反应生成含 TMP 反应混合物。甲醛与正丁醛的摩尔比例如可介于 2:1~10:1，优选 3:1~4:1，更优选 3.1:1~3.4:1。采用大于 10:1 的甲醛摩尔用量虽可以但不经济。

碱与正丁醛的摩尔比例如可介于 1.0~1.5，优选 1.01~1.4，更优
25 选 1.02~1.3。采用更大的碱摩尔用量，尤其在高反应温度下，将因副反应而导致收率损失，因此不经济。碱的化合价必须加以考虑。

反应中的压力并不严格；该反应例如可在大气压压力，0.5 bar~大气压压力之间的压力，或者大气压压力~10 bar 之间的压力进行，优选反应在大气压压力下进行。反应在较高压力下虽可以但经济上不合算。

30 反应温度例如可介于 0℃~100℃，优选温度介于 10℃~90℃，尤其优选温度介于 20~70℃。更高的温度和更长的反应时间可能导致不希望的副反应比例升高以及产物着色更深。

该反应的反应时间例如可介于 0.1~24 小时, 优选 0.2~4 小时。在个别具体情况下, 优选的反应时间可由本领域技术人员按惯用方式, 例如, 利用分析方法跟踪反应进程, 而轻易地确定。

步骤 a) 可提供一种含 TMP 反应混合物。此种含 TMP 反应混合物通常包含水和无机甲酸盐, 有或没有多余甲醛和多余碱, 并且还有各种产物, 它们例如可能来自消除反应、分解反应和后续反应。不拟穷尽, 这些成分仅作为例子可举出:

线型或支化醇, 例如, 2-乙基-1, 3-丙二醇和 2{[2, 2-双(羟甲基)丁氧基]甲基}-2-乙基-1, 3-丙二醇(二-TMP); 缩甲醛, 例如, 2-乙基-2-[(甲氧基甲氧基)甲基]-1, 3-丙二醇或 2-([2, 2-双(羟甲基)丁氧基]甲氧基)甲基)-2-乙基-1, 3-丙二醇(双-缩甲醛); 酯, 例如 TMP 单甲酸酯和 TMP 单丁酸酯以及醚如 2-乙基-2-(甲氧基甲基)-1, 3-丙二醇。

本发明方法的步骤 b) 从含 TMP 反应混合物中除掉水和无机盐。

水和无机盐的去除可通过用与水不可混溶或仅轻微混溶的溶剂萃取含 TMP 反应混合物一遍或多遍来实现。该萃取例如可按照或类似于 WO 99/20586 或 US 5,603,835 那样实施。

可用于萃取的溶剂包括醚、醛、酮、醇和酯。有用的醚的例子是甲基叔丁基醚、二正丙基醚和二甘醇二甲醚; 合适的醛的例子是丁醛; 合适的酮的例子是甲基异丁基甲酮和丁酮; 合适的醇的例子是 2-乙基己醇和正辛醇; 合适的酯的例子包括 2~9 个碳原子的那些, 例如, 乙酸甲酯或乙酸乙酯。此类溶剂的混合物也可使用。

所用溶剂随后可按本身已知的方式, 例如通过蒸馏移出。

按照本发明方法替代和优选地, 首先通过蒸馏赶出水, 随后去除主要包含无机盐的固体。

无机盐基本上是无机甲酸盐和任何未转化的无机碱。

蒸馏可按本身已知的方法实施, 优选采用一个或多个蒸发器, 尤其优选采用多级蒸发设备, 其中各个级操作在不同压力以及因此也不同的温度下以便利用单级或多级的蒸汽加热后面的级并从而与单级蒸发设备相比显著降低能量消耗。

蒸馏步骤中的压力例如可介于 20 mbar~1 bar。视混合物的含水量而定, 在这样的压力下可获得, 例如, 50~120℃ 的温度。

在优选的实施方案中, 蒸馏一直进行到蒸馏残渣的含水量低于 10

wt%，优选低于 5 wt%，更优选低于 2 wt%。

任何沉淀出来的固体例如可通过过滤、离心或沉降和滗析，优选采用离心，还有沉降和滗析。

蒸馏和任何沉淀出来的固体随后的移出步骤可任选地重复进行。

- 5 当所用碱是无机钙碱，例如氢氧化钙和/或碳酸钙时，沉淀的固体包含甲酸钙，后者可任选地在经过提纯操作之后加入到上面提到的用途中。

- 10 按照所描述的方式，步骤 b) 从可按步骤 a) 获得的含 TMP 反应混合物出发提供一种粗 TMP，从中已至少部分地除掉了水和无机甲酸盐，并含有大于 75 wt%，优选大于 80 wt%TMP。

该粗 TMP 可直接用于步骤 c) 中。

替代地，步骤 b) 提供的粗 TMP 首先可从中除掉至少一部分高沸点组分和不沸腾组分。

- 15 就本发明目的而言，高沸点组分是那些沸点高于 TMP 的有机化合物。例如但并非全部，这些是诸如 2-乙基-1,3-丙二醇、二-TMP 和二缩醛之类的化合物。

- 20 就本发明目的而言，不沸腾组分是那些只有在发生不可逆变化以后才能蒸出或者根本无法蒸出的化合物。例如但非全部，这些包括无机盐和摩尔质量等于或大于约 300 g/mol 或者具有三个以上由 TMP 或二甲基丁醛衍生的基本单元的低聚和聚合化合物。

高沸点组分和不沸腾组分的至少部分去除，例如可通过蒸馏实现，优选采用蒸发器蒸馏，例如，用薄膜蒸发器。

包含高沸点组分和任何存在的无机盐的蒸馏残渣例如可处置掉，热转化以产生加热蒸汽，或者用于回收化合物，例如，二-TMP。

- 25 当实施步骤 b) 以后的加工步骤时，获得优选含量超过 80 wt%，优选超过 90 wt%，更优选超过 94 wt%TMP 的提纯粗 TMP。

提纯的粗 TMP 通常具有超过 100 的 APHA 色度。

- 30 提纯的粗 TMP 或步骤 b) 提供的粗 TMP，在步骤 c) 中被分离为一个或多个低沸点馏分、一个或多个主要含 TMP 的中间沸点馏分和一个或多个高沸点馏分。优选的是，将提纯的粗 TMP 或步骤 c) 提供的粗 TMP 各自分离为一个低沸点馏分、一个主要含 TMP 的中间沸点馏分和一个高沸点馏分。

就本发明目的而言，低沸点馏分是那些沸点低于 TMP 的化合物。例如但非全部，这些包括残余的水、甲醛、2-乙基-1,3-丙二醇或 2-乙基丙烯醛。

就本发明目的而言，主要含 TMP 的中间沸点馏分是那些含超过 90 wt%，优选超过 98 wt%，更优选超过 99 wt%TMP，并且 APHA 色度等于或小于 50，优选等于或小于 20，更优选等于或小于 15，最优选等于或小于 10 的馏分。

按照本发明的粗 TMP 或预提纯粗 TMP 的蒸馏可间歇或连续进行，优选连续蒸馏。

在本发明尤其优选的实施方案中，蒸馏优选采用这样的蒸馏塔实施，其中一个或更多个低沸点馏分与一个或多个主要含 TMP 中间沸点馏分可同时地抽出。优选的蒸馏塔是适合液态和/或气态介质侧线抽出的塔，例如，侧线塔、隔壁塔或热耦合蒸馏塔，更优选在本发明方法中采用隔壁塔。

有用的隔壁塔和热耦合塔例如描述在 EP-A 122 367、EP-A 0 126 288 和 EP-A 0 133 510 中。与传统蒸馏塔安排相比，特别是隔壁塔和热耦合塔可在能耗和基本投资两个方面提供巨大优势。

通常，可包含有色成分的低沸点馏分通过蒸馏设备的塔顶抽出；而主要含 TMP 的中间沸点馏分则通过侧线抽出。剩下的蒸馏残渣通常是深着色的高沸点馏分，其中另外还可包含不沸腾成分。

附图说明

下面将利用图 1~4(图 1、图 2、图 3、图 4)举例说明从 b) 获得的粗 TMP 或预提纯的粗 TMP 的蒸馏除杂，但本发明的主题不限于此。

图 1(图 1)显示，在隔壁塔内简化的分离产物流的图示表达。所选择的编号类似于图 2、3 或 4 中画出的热耦合蒸馏塔的。

粗 TMP 或提纯的粗 TMP [1] 通过一股进料喂入到塔中。该塔具有进料段 [2]、[3]、抽出段 [4]、[5]、塔顶段 [6] 和通常存在蒸馏残渣(液相)的塔底区 [7]。

低沸点馏分 8 经塔顶段 [6] 抽出；主要含 TMP 的中间沸点馏分 [9] 经抽出段 [4]、[5] 抽出；高沸点馏分 [10] 经过塔底区 [7] 抽出，或者丢掉或者热转化，例如，用于产生加热蒸汽。

还可包含不沸腾组分的高沸点馏分 [10] 的连续移出，其优点尤其在

于避免了当粗 TMP 或提纯的粗 TMP 长期处于热应力时因副反应可能导致的高沸点和/或不沸腾和/或深色度组分的积聚。

可用于本发明的隔壁塔和热耦合塔可以, 例如并优选地, 制成一种乱堆填料塔或规则排列填料塔或者制成板式塔。

- 5 典型的板、乱堆填料和规则填料例如描述在 Henry Kister 的《蒸馏设计》McGrawHill, 1992。也可使用高性能填料, 例如, Sulzer Chemtech 公司 (Winterhur/瑞士) 生产的填料 MellapakPlus。

当采用热耦合塔时, 有利的是将它们构造成各个蒸馏塔之间的联系流全部处于液体的方式。

- 10 当采用制成板式塔的隔壁塔或热耦合塔时, 板数例如可介于 4 ~ 150, 优选 8 ~ 70, 更优选 10 ~ 45。优选将制成板式塔的隔壁塔的塔板安排成, 隔壁与对应板的上流管和下流管构成约 80 ~ 90° 的角度。

当采用制成填料塔的隔壁塔或热耦合塔时, 理论板数例如可介于 5 ~ 100, 优选 8 ~ 50, 更优选 10 ~ 35。

- 15 也可提供具有板和填料元件二者的塔。例如, 填料可用于精馏段, 而板用于提馏段。

隔壁塔, 特别是可在隔壁塔顶和底端可连续或间歇地抽出液态或气态样品的隔壁塔, 也可用于本发明方法中。此类隔壁塔, 如同上面提到的塔型一样, 乃是本领域技术人员熟知的。

- 20 本发明的粗 TMP 或提纯的粗 TMP 蒸馏例如可在 150 ~ 260°C, 优选 180 ~ 250°C, 更优选 180 ~ 235°C 的温度, 例如在 0.5 ~ 500 mbar, 优选 2 ~ 100 mbar, 更优选 2 ~ 50 mbar, 最优选 5 ~ 30 mbar 进行。

所给出的温度指的是在塔底区测定的液相温度; 给出的压力对应于可在塔顶区中测定的数值。

- 25 为尽可能减少因粗 TMP 或提纯的粗 TMP 受热应力所致并可能生成不希望的有色成分从而恶化产物品质的反应, 优选在塔内的停留时间介于, 例如, 2 分钟 ~ 12 小时, 更优选 5 分钟 ~ 2 小时。

按本发明获得的主要含 TMP 的中间沸点馏分可接受反复的提纯操作, 例如, 反复蒸馏, 尽管这并不需要。

- 30 按本发明制备的 TMP 尤其适合生产涂料树脂、粉末涂料、泡沫塑料或聚酯。

本发明方法的优点在于, 可由从无机坎尼扎罗方法所产生的含 TMP

反应混合物中，以高效方式、低设备要求制取纯度超过 99%且 APHA 色度小于 10 的 TMP。由于本发明蒸馏能耗低，故该方法还提供生态和经济方面的优点。

实施例

5 实例 1

在恒温浴加热的 1 L 备有机械搅拌器、带夹套的容器中、1 小时内 25℃下，首先计量加入 400 g 水和 420 g 30% 甲醛水溶液。加入 54 g 氢氧化钙，然后在 1 小时内计量加入 97 g 丁醛。在该时间内，温度升高到 45℃。继续搅拌 45 min，然后，混合物冷却至 25℃，反应混合物利用 10 85% 甲酸 (wt%) 调节到 pH 值等于 6。获得 971 g 含 TMP 反应混合物，含 TMP 15.1 wt%。

将按以上程序获得的 3 批料合并，在减压下的旋转蒸发器上浓缩并通过真空过滤器过滤。在真空过滤器上剩下 287 g 湿残渣，将其与 153 g 水重新调配成淤浆，然后在真空下过滤。滤液与洗涤水合并，再次在旋 15 转蒸发器上进行真空浓缩。重量：521 g 粗 TMP，含 80.5 wt% TMP。

实例 2

1.032 g 按实例 1 制备的含 80.5% TMP 的 TMP 反应溶液，从预热的滴液漏斗中以 700 g/小时的计量加入速率加入到薄膜蒸发器中。薄膜蒸发器在 215℃和 8 毫巴下操作。薄膜蒸发器下游配备了两个干冰冷却的冷 20 却捕集器。

873 g 含 TMP 94.9% 的预提纯粗 TMP (APHA 色度 148) 作为塔顶产物获得；同时获得 93 g 高度粘稠暗褐色塔底产物。从冷却捕集器中离析出 37 g 低沸点馏分。

实例 3

25 预提纯的实例 2 粗 TMP 在蒸馏设备中进行蒸馏分离，该设备包括：1000 mm 高的低沸点馏分蒸馏段 (精馏段)；1500 mm 高的中间沸点蒸馏段，布置在精馏段底下并由隔壁分割；还有 1000 mm 高的高沸点馏分和不沸腾组分浓缩的蒸馏段 (提馏段)，布置在中间沸点蒸馏段底下。蒸馏设备在塔顶还备有冷凝器，在塔底有蒸发器。另外，该设备还备有加 30 热罩以避免热损失，操作时监测塔内和加热罩内的温度，并控制加热罩，以便在塔内和加热罩内获得相同沿塔高的温度曲线。

蒸馏分离是在塔顶回流比等于 48 的条件下进行的。进料流率是 2.8

kg/h。设备的顶部压力是 75 mbar。在此压力下，获得的顶部温度是 152 °C；底部温度是 216 °C。按此程序，获得的 TMP 含有 99.5 wt%TMP，其 APHA 色度为 13。

实例 4

- 5 实例 2 的粗 TMP 在实例 3 中描述的蒸馏设备中和塔顶压力 15 mbar 下进行蒸馏分离。在此压力下，获得的顶部温度是 125 °C；底部温度是 184 °C。如同在第一实例中一样，塔顶回流比是 48。进料流率是 1.5 kg/h。按此程序，获得的 TMP 含有 99.1 wt%TMP，其 APHA 色度为 8。

实例 5(对比例)

- 10 预提纯的实例 2 粗 TMP 分两阶段在实例 3 的蒸馏设备中分离，其中塔以无侧线抽出的方式操作。在第一步骤中，低沸点馏分从塔顶抽出；产物 TMP 连同高沸点馏分和不沸腾组分一起作为塔底产物抽出。该蒸馏按照类似于实例 3 中的蒸馏那样在塔顶压力 75 mbar 下进行。随后，第一步骤的塔顶产物被返回喂入到塔中，以便蒸馏塔顶产物 TMP；同时高
15 沸点馏分和不沸腾组分作为塔底流抽出。按此程序，获得的 TMP 含有 99.3 wt%TMP，其 APHA 色度竟达 22。

综上所述，本发明提供的部分技术如下：

1. 一种制备低美国公共卫生组织色度的三羟甲基丙烷的方法，其特征在于，

5 a) 正丁醛和/或 2,2-二羟甲基丁醛与甲醛在无机碱存在下反应生成含三羟甲基丙烷的反应混合物，

b) 从在 a) 中获得的含三羟甲基丙烷的反应混合物中至少部分地除掉水和无机盐，结果回收到粗三羟甲基丙烷，以及

10 c) 分离从 b) 中获得的粗三羟甲基丙烷，包括将粗三羟甲基丙烷蒸馏成为一个或多个低沸点馏分、一个或多个主要含三羟甲基丙烷的中间沸点馏分以及一个或多个高沸点馏分。

2. 技术方案 1 的方法，其特征在于，正丁醛在步骤 a) 中与甲醛在无机碱存在下起反应生成含三羟甲基丙烷的反应混合物。

3. 技术方案 1 或 2 中的方法，其特征在于，步骤 a) 中使用的无机碱是碱金属或碱土金属氢氧化物或碳酸盐或其混合物。

15 4. 技术方案 1 或 2 中的方法，其特征在于，步骤 a) 中使用的无机碱是氢氧化钠、氢氧化钙或其混合物。

5. 技术方案 1 或 2 中的方法，其特征在于，步骤 a) 中使用的无机碱是氢氧化钙。

20 6. 技术方案 1 或 2 中的方法，其特征在于，甲醛在步骤 a) 中以甲醛含量介于 1~55 wt% 的水溶液形式使用。

7. 技术方案 1 或 2 中的方法，其特征在于，步骤 a) 中使用的甲醛包含低于 10 mol% 的甲醇。

8. 技术方案 1 或 2 中的方法，其特征在于，在步骤 a) 中甲醛与正丁醛的摩尔比是 2:1~10:1。

25 9. 技术方案 1 或 2 中的方法，其特征在于，在步骤 a) 中碱与正丁醛的摩尔比是 1.0~1.5。

10. 技术方案 1 或 2 中的方法，其特征在于，步骤 a) 中的反应压力介于 0.5~10 巴。

30 11. 技术方案 1 或 2 中的方法，其特征在于，步骤 a) 中的反应温度介于 0~100℃。

12. 技术方案 1 或 2 中的方法，其特征在于，在步骤 b) 中，首先借助蒸馏移出水，然后再移出固体。

13. 技术方案 12 的方法, 其特征在于, 在步骤 b) 中蒸馏一直持续到蒸馏残渣的含水量低于 10 wt%。

14. 技术方案 12 的方法, 其特征在于, 固体通过过滤、离心或沉降及滗析移出。

5 15. 技术方案 12 的方法, 其特征在于, 水借助蒸馏的移出和固体的移出, 反复进行一次或多次。

16. 技术方案 1 或 2 中的方法, 其特征在于, 步骤 b) 获得的粗三羟甲基丙烷在进料到步骤 c) 之前至少部分地从中除掉高沸点成分和不沸腾成分。

10 17. 技术方案 1 或 2 中的方法, 其特征在于, 步骤 c) 中的蒸馏是连续操作的。

18. 技术方案 1 或 2 中的方法, 其特征在于, 蒸馏期间, 同时抽出一个或多个低沸点馏分和一个或多个主要含三羟甲基丙烷的中间沸点馏分。

15 19. 技术方案 1 或 2 中的方法, 其特征在于, 蒸馏期间, 同时抽出一个或多个低沸点馏分和一个或多个主要含三羟甲基丙烷的中间沸点馏分, 以及一个高沸点馏分, 后者还可包含不沸腾成分。

20. 技术方案 1 或 2 中的方法, 其特征在于, 在步骤 c) 的蒸馏中采用侧线塔、隔壁塔或热耦合蒸馏塔。

20 21. 技术方案 1 或 2 中的方法, 其特征在于, 在步骤 c) 的蒸馏中采用制成板式塔的隔壁塔或热耦合蒸馏塔。

22. 技术方案 1 或 2 中的方法, 其特征在于, 在步骤 c) 的蒸馏中采用在精馏段配备填料, 而在提馏段配备塔板的隔壁塔或热耦合蒸馏塔。

25 23. 技术方案 1 或 2 中的方法, 其特征在于, 步骤 c) 中的蒸馏在 170 ~ 260℃ 的温度和 0.5 ~ 500 毫巴的压力下进行。

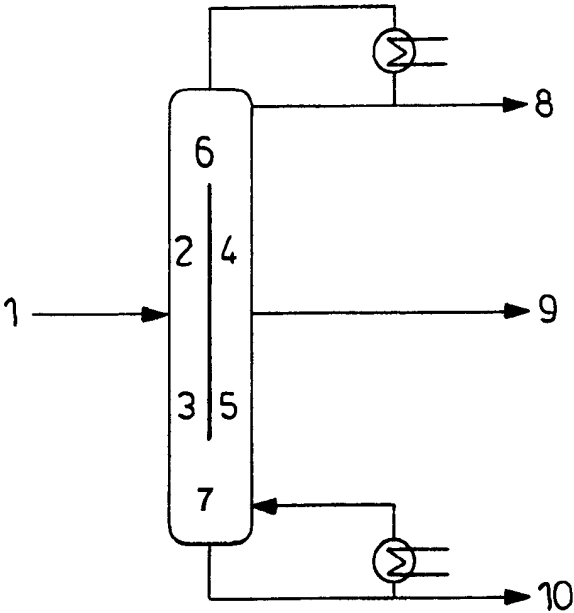


图 1

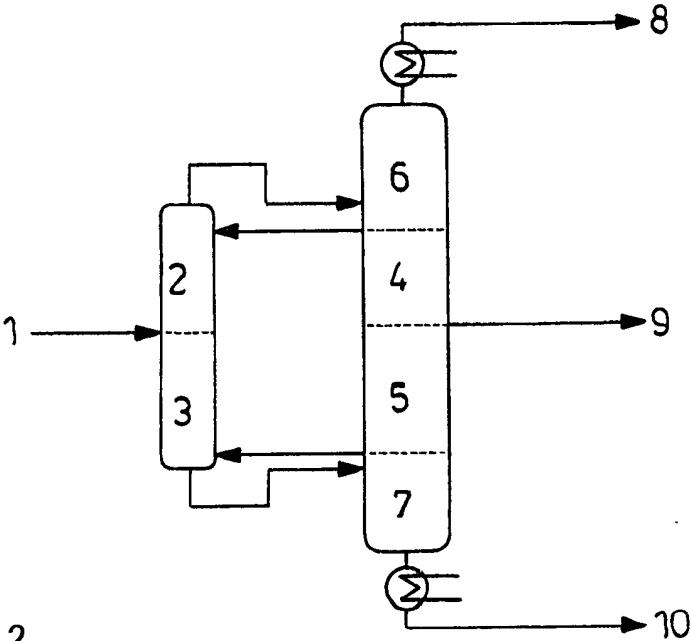


图 2

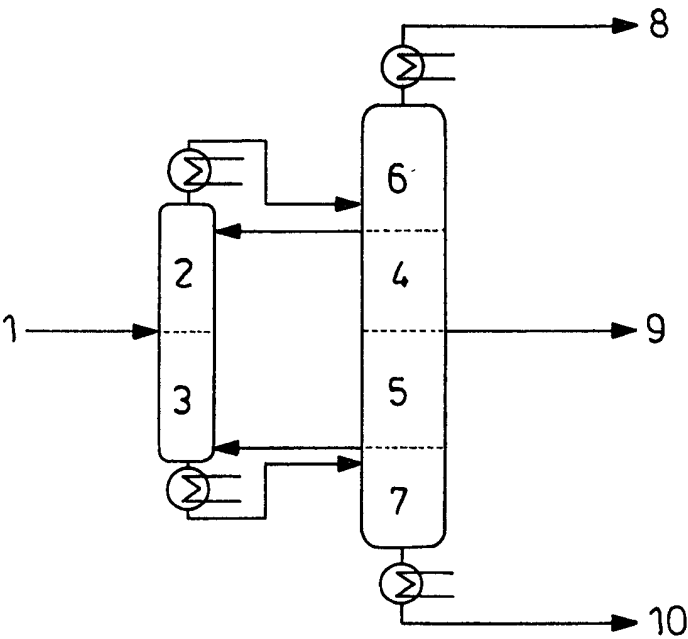


图 3

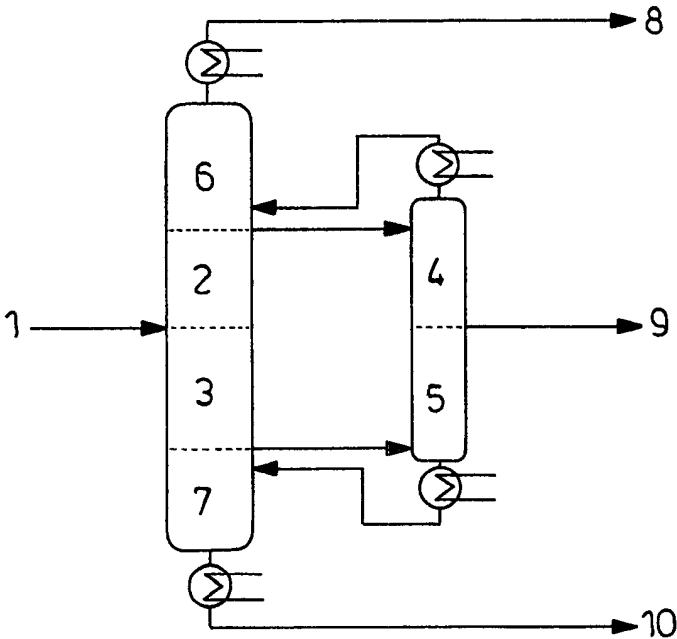


图 4