



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103003258 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 27

(21) 申请号 201180028466. 7

U · 格里斯巴赫

(22) 申请日 2011. 06. 06

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(30) 优先权数据

11247

10165455. 6 2010. 06. 10 EP

代理人 刘金辉 林柏楠

(85) PCT申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2012. 12. 10

C07D 309/10 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/059237 2011. 06. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02011/154330 DE 2011. 12. 15

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 G · 格拉拉 K · 贝克 M · 克罗斯

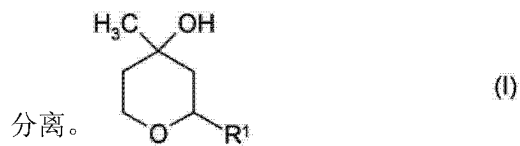
权利要求书 3 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

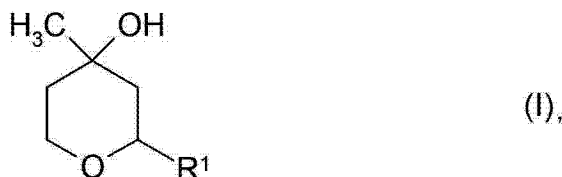
制备和分离 2- 取代的四氢吡喃醇的方法

(57) 摘要

制备式 (I) 的 2- 取代的 4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃的方法, 其中基团 R¹ 为具有 1-12 个碳原子的直链或支化烷基或链烯基、总共具有 3-12 个碳原子的任选被烷基取代的环烷基或总共具有 6-12 个碳原子的任选被烷基和 / 或烷氧基取代的芳基, 包括使式 (II) 的 3- 甲基丁 -3- 烯 -1- 醇与式 (III) :R¹-CHO 的醛反应, 其中基团 R¹ 具有与式 (I) 中的相同含义, 并且其中该反应在水存在下以及在强酸性阳离子交换剂存在下进行, 然后在分隔壁塔中或在热耦合形式的 (至少) 两个蒸馏塔和一个或多个侧取出点的互连装置中在至多 500 毫巴的绝对操作压力下进行分离和 / 或蒸馏



1. 一种制备式 (I) 的 2- 取代的 4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃的方法：

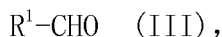


其中基团 R¹ 为具有 1-12 个碳原子的直链或支化烷基或链烯基、总共具有 3-12 个碳原子的任选被烷基取代的环烷基或总共具有 6-12 个碳原子的任选被烷基和 / 或烷氧基取代的芳基，

该方法包括使式 (II) 的 3- 甲基丁 -3- 烯 -1- 醇：



与式 (III) 的醛反应：



其中基团 R¹ 具有与式 (I) 中相同的含义，以及

其中该反应在水存在下以及在强酸性阳离子交换剂存在下进行，然后在分隔壁塔中或在热耦合形式的至少两个蒸馏塔和一个或多个侧取出点的互连装置中在至多 500 毫巴的绝对操作压力下进行蒸馏分离。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中基团 R¹ 为具有 1-12 个碳原子的直链或支化烷基或链烯基或总共具有 6-12 个碳原子的任选被烷基和 / 或烷氧基取代的芳基。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中基团 R¹ 为异丁基。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中基团 R¹ 为苯基。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其中异戊烯醇与式 (III) 的醛以 0.7:1-2:1 的摩尔比使用。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中异戊烯醇与式 (III) 的醛以 1:1-1.5:1 的摩尔比使用。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法，其中所述反应在至少等摩尔量的水存在下进行，其中水的量涉及任选以缺乏量使用的原料异戊烯醇的量，或者涉及式 (III) 的醛，或者在两种原料等摩尔反应的情况下涉及这两种之一的定量。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法，其中使用包含磺酸基团的强酸性阳离子交换剂。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的方法，其中以 H(+) 形式使用至少一种强酸性阳离子交换剂，其中所述离子交换剂包含具有磺酸基团的聚合物骨架且呈凝胶状或包含大孔树脂。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法，其中所述离子交换剂基于具有磺酸基团的聚苯乙烯骨架或具有磺酸基团的全氟化离子交换树脂。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项的方法，其中所述反应在没有加入有机溶剂下进行。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项的方法，其中所述反应在 20-60° C 的温度下进行。

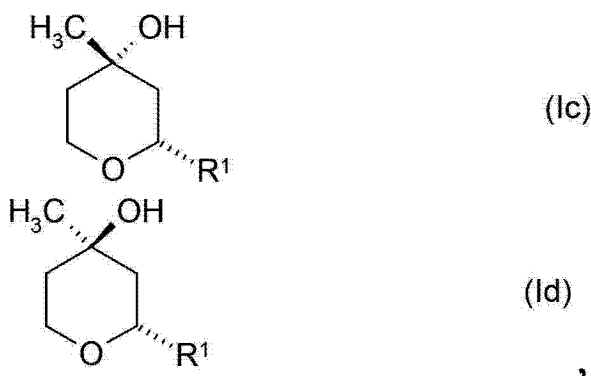
13. 根据权利要求 1-12 中任一项的方法，其中所述反应连续进行。

14. 根据权利要求 13 的方法，其包括如下步骤：

a. 提供包含选择的强酸性阳离子交换剂的流动反应器；

- b. 将异戊烯醇、式 (III) 的醛和水连续引入所述流动反应器中；
- c. 使异戊烯醇、式 (III) 的醛和水连续与所述强酸性阳离子交换剂在所述流动反应器中接触而得到包含所需 2- 取代的 4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃的反应混合物；和
- d. 由所述流动反应器连续排出反应混合物，以及
- e. 在分隔壁塔中或在热耦合形式的两个蒸馏塔和一个或多个侧取出点的互连装置中在至多 500 毫巴，优选 3-200 毫巴的绝对操作压力下分离和 / 或蒸馏分离。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项的方法，其用于以式 (Ic) 的顺式 - 非对映体和式 (Id) 的反式 - 非对映体的混合物形式制备 2- 取代的 4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃：



其中式 (Ic) 的顺式 - 非对映体与式 (Id) 的反式 - 非对映体的非对映体比为 65:35-95:5 并且 R¹ 具有在权利要求 1、2、3 和 4 中任一项中所给含义。

16. 根据权利要求 1 的方法，其用于通过精馏从粗混合物连续分离两种式 (I) 的立体异构醇，其中将所述粗混合物在侧部引入进料塔中，提供至少一个与进料塔耦合的取出塔并由取出塔取出式 (I) 的第一醇和式 (I) 的第二醇，其中进料塔和取出塔的耦合使得至少在醇的取出区域中，在进料塔和取出塔之间不发生蒸气和冷凝液的交叉混合。

17. 根据权利要求 16 的方法，其中

- a) 将粗混合物引入具有位于进料点之上的精馏段和位于进料点之下的汽提段的进料塔中，
- b) 提供与精馏段上端连通且在塔顶具有冷凝器的上部组合塔和与汽提段下端连通且在底部具有加热器的下部组合塔，
- c) 提供与上部组合塔和下部组合塔连通的取出塔，其具有两个相互间以一定距离排列在取出塔纵向上的侧取口，
- d) 在上部侧取口取出第一醇并在下部侧取口取出第二醇，以及
- e) 在顶部或在上部组合塔的上部区域取出低沸点组分并在下部组合塔的底部取出高沸点组分。

18. 根据权利要求 17 的方法，其中所述进料塔和所述取出塔设计成在每种情况下在两侧向一个组合空间敞开的分室，所述分室沿着蒸馏塔的纵向延伸段延伸并且通过分隔壁相互分隔。

19. 根据权利要求 18 的方法，其中所述第一醇和所述第二醇以液体形式在所述分隔壁塔的侧取口取出。

20. 根据权利要求 17-19 中任一项的方法，其中所述进料塔和 / 或取出塔完全或分段提供有规整填料或散堆填料。

21. 根据权利要求 17-20 中任一项的方法,其中所述分隔壁设计成至少在一段中绝热。
22. 根据权利要求 17-21 中任一项的方法,其中将所述粗混合物部分或完全以蒸气形式引入进料塔中。

制备和分离 2- 取代的四氢吡喃醇的方法

[0001] 本发明涉及一种通过使 3- 甲基丁 -3- 烯 -1- 醇 (异戊烯醇) 与相应的醛在强酸性阳离子交换剂存在下反应并随后在分隔壁塔中或在热耦合形式的两个蒸馏塔的互连装置中分离或蒸馏分离而制备和分离 2- 取代的 4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃醇的方法。具体而言, 本发明涉及一种通过使异戊烯醇与异戊醛反应并随后在分隔壁塔中或在热耦合形式的两个蒸馏塔的互连装置中蒸馏分离而制备和分离 2- 异丁基 -4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃的相应方法。

[0002] Tetrahedron Letters No. 51, 第 4507-4508 页, 1970 描述了 3- 链烯 -1- 醇与醛的反应及其在生产合成香料玫瑰醚和二氢玫瑰醚中的用途。在此还提到了 3- 甲基丁醛与异戊烯醇在酸性条件下的反应。

[0003] Chemistry of Heterocyclic Compounds, 第 1107-1109 页, 1990 描述了异戊烯醇与各种醛和酮在硅胶或 Al_2O_3 存在下在无溶剂条件下缩合得到相应的二 - 和四氢吡喃类。此时仅在使用 Al_2O_3 时低程度得到吡喃醇类。

[0004] SU 825 528 公开了一种通过使 2- 甲基丁烯 -1- 醇 -4 (异戊烯醇) 与醛或酮在酸性催化剂存在下反应而制备二 - 和四氢吡喃类以及四氢吡喃醇的方法, 其中该酸性催化剂基于异戊烯醇的量以 0.0001-0.01 重量% 的量使用并且该反应在 0-25° C 的温度下在有机溶剂中进行。所述催化剂为离子交换树脂 KU-2 (磺化聚苯乙烯树脂)、对甲苯磺酸、硫酸、磷酸或高氯酸。例如, 尤其描述了异戊烯醇与异丁醛在 KU-2 存在下的反应。

[0005] EP 1 493 737A1 公开了一种通过使相应的醛与异戊烯醇反应而制备烯属不饱和 4- 甲基 - 和 4- 亚甲基吡喃类以及对应的 4- 羟基吡喃类的混合物的方法, 其中该反应在其中醛与异戊烯醇的摩尔比大于 1, 即醛过量使用的反应体系中引发。此外, 该文献公开了随后使所述混合物脱氢而得到所需烯属不饱和吡喃类。对第一反应步骤所述的合适催化剂是无机酸, 如盐酸或硫酸, 但优选甲磺酸或对甲苯磺酸。

[0006] EP 1 516 879A1 公开了一种通过使相应的醛与异戊烯醇在脱氢条件下反应而制备烯属不饱和 4- 甲基 - 和 4- 亚甲基吡喃类的方法, 其中反应器中水的量为至多 0.25 重量%, 而以缺乏量使用的起始化合物的转化率小于 50%。适合此的所述催化剂同样为无机酸, 如盐酸或硫酸, 但优选甲磺酸或对甲苯磺酸。

[0007] JP 2007-154069 涉及顺式 - 非对映体含量为 70-95 重量% 的 2- 取代的 4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃醇。此外, 该文献公开了一种通过使异戊烯醇与对应的醛在酸性催化剂的水溶液存在下反应而制备它的方法。此时该反应必须在催化剂水溶液浓度为 1-10 重量% 下在 0-100° C 的温度下进行, 或者在催化剂水溶液浓度在 10 重量% 左右或更高的范围内在 0-30° C 的温度下进行。所述可能酸性催化剂通常也为离子交换树脂。

[0008] 为了通过蒸馏分离多组分体系, 已知使用例如分隔壁塔, 即具有位于顶部和底部之间的侧进料和在沿着塔的纵向延伸的进料段中的分隔装置的蒸馏塔, 该分隔装置用于防止蒸气和 / 或冷凝液的交叉混合。然而, 分隔壁塔迄今为止尚未用于分离式 (I) 的立体异构醇, 它们通常具有低沸点差。本发明的目的是需要一种制备和分离 2- 取代的四氢吡喃醇的方法, 使用该方法通常可以在低资金和能量要求下由粗混合物以可能的最纯形式分离具

有非常低沸点差的产物。

[0009] 包括分隔壁的蒸馏塔本身是已知的且例如描述于US-A 2,271,134, US-A 4,230,533, EP-A 122 367, EP-A 126 288, EPA 133 510, Chem. Eng. Technol. 10(1987)92-98 ;Chem. -Ing. -Techn. 61(1989)No. 1,16-25 ;Gas Separation and Purification 4(1990)109114 ;Process Engineering 2(1993)33-34 ;Trans IChemE(1994)Part A 639644和 Chemical Engineering7(1997)72-76 中。该分隔壁可以以固定方式整合到该塔中,例如焊入,或者以可取出方式连接在该塔中,例如插入。

[0010] 可取出的固定提供了优点,如更大的灵活性、内件对该塔的更简单填充以及低资金成本。

[0011] 由该现有技术开始,本发明的目的是提供一种制备和分离 2- 取代的 4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃类,具体为 2- 异丁基 -4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃的方法,该方法使得所需化合物尽可能可得:

[0012] - 由易得的廉价原料开始,

[0013] - 使用易得的廉价试剂

[0014] - 以操作上有利的方式,

[0015] - 以工业规模,

[0016] - 以高产率,

[0017] - 以高非对映体过量,

[0018] - 必须处置的不希望副产物的最低可能形成,

[0019] - 以极高的纯度,以及

[0020] - 具有尽可能有利的嗅觉性能。

[0021] 惊人的是,该目的根据本发明通过提供一种制备式 (I) 的 2- 取代的 4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃的方法实现:

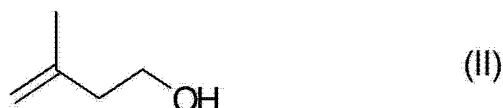
[0022]



[0023] 其中基团 R^1 为具有 1-12 个碳原子的直链或支化烷基或链烯基、总共具有 3-12 个碳原子的任选被烷基取代的环烷基或总共具有 6-12 个碳原子的任选被烷基和 / 或烷氧基取代的芳基,

[0024] 该方法包括使式 (II) 的 3- 甲基丁 -3- 烯 -1- 醇:

[0025]



[0026] 与式 (III) 的醛反应:

[0027] R^1 -CHO (III),

[0028] 其中基团 R^1 具有与式 (I) 中相同的含义,以及

[0029] 其中该反应在水存在下以及在强酸性阳离子交换剂存在下进行,然后在分隔壁塔

中或在热耦合形式的至少两个蒸馏塔和一个或多个侧取出点的互连装置中在至多 500 毫巴的绝对操作压力下进行蒸馏分离。

[0030] 对于在香料或合成化学领域中的特殊应用,可能希望能够使用通过蒸馏以尽可能纯净或富集形式分离出的非对映体。

[0031] 适合实施本发明方法的原料是式 (II) 的 3-甲基丁-3-烯-1-醇(异戊烯醇):

[0032]



[0033] 其易于通过已知方法由异丁烯和甲醛以任何规模得到且易于市购。对于待根据本发明使用的异戊烯醇的纯度、品级或制备方法没有特殊要求。它可以以标准工业品级和纯度在本发明方法中成功地用作原料。优选使用纯度为 90 重量%或更高的异戊烯醇,特别优选纯度为 95-100 重量%的那些,非常特别优选纯度为 97-99.9 重量%或甚至更优选 98-99.8 重量%的那些。

[0034] 另一适合进行本发明方法的原料是式 (III) 的醛:

[0035] R^1-CHO (III),

[0036] 其中基团 R^1 为具有 1-12 个碳原子的直链或支化烷基或链烯基、总共具有 3-12 个碳原子的任选被烷基取代的环烷基或总共具有 6-12 个碳原子的任选被烷基和 / 或烷氧基取代的芳基。术语链烯基在这里应理解为指除了单键外还具有一个或多个,优选 1-3 个,特别优选 1 或 2 个,非常特别优选 1 个烯属双键的烃基。

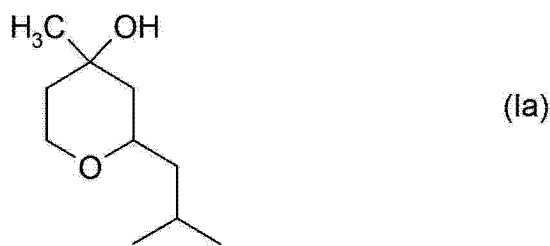
[0037] 烷基取代基优选应理解为指具有 1-6 个碳原子的那些,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基或正己基,优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基。

[0038] 烷氧基取代基优选应理解为指具有 1-6 个碳原子,特别优选 1-3 个碳原子的那些,如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基。

[0039] 根据本发明优选的式 (III) 的醛是其中基团 R^1 为具有 1-12 个碳原子的直链或支化烷基或链烯基或总共具有 6-12 个碳原子的任选被烷基和 / 或烷氧基取代的芳基的那些。根据本发明,非常特别优选的式 (III) 的醛是其中基团 R^1 为具有 1-12 个碳原子或优选 1-6 个碳原子的直链或支化烷基或链烯基或总共具有 6 个碳原子的芳基,即苯基的那些。特别优选的式 (III) 的醛是其中基团 R^1 为具有 1-12 个碳原子,非常特别优选 1-6 个碳原子的直链或支化烷基或链烯基的那些。根据本发明,基团 R^1 的优选含义因此例如为甲基、乙基、正丙基、丙基、正丁基、异丁基、正戊基、正己基、正庚基,优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基,非常特别优选 异丁基。作为相应地优选要根据本发明使用的式 (III) 的醛,可以提到下列:乙醛、戊醛 (valeraldehyd)、异戊醛、戊醛 (pentanal)、己醛、庚醛、苯甲醛、柠檬醛、香茅醛。非常特别优选要根据本发明使用的式 (III) 的醛因此为异戊醛和苯甲醛,尤其是异戊醛。

[0040] 因此,在一个优选实施方案的范围内,本发明涉及一种制备和分离式 (Ia) 的 2-异丁基-4-羟基-4-甲基四氢吡喃的方法:

[0041]



[0042] 该方法包括使式 (II) 的 3-甲基丁-3-烯-1-醇与式 (IIIa) 的异戊醛反应：

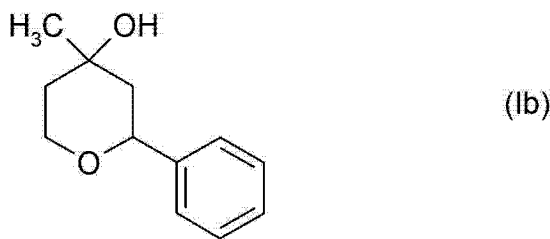
[0043]



[0044] 其中该反应在水存在下以及在强酸性阳离子交换剂存在下反应,然后在分隔壁塔中或在热耦合形式的两个蒸馏塔和一个或多个侧取出点的互连装置中在 3-200 毫巴的绝对操作压力下进行分离。

[0045] 在另一同样优选的实施方案范围内,本发明涉及一种制备和分离式 (Ib) 的 2-苯基-4-羟基-4-甲基四氢吡喃的方法：

[0046]



[0047] 该方法包括使式 (II) 的 3-甲基丁-3-烯-1-醇与苯甲醛反应,其中该反应在水存在下以及在强酸性阳离子交换剂存在下进行,然后在分隔壁塔中或在热耦合形式的两个蒸馏塔和一个或多个侧取出点的互连装置中在 3-200 毫巴的绝对操作压力下进行蒸馏分离。

[0048] 在每种情况下待用于本发明方法中的原料异戊烯醇和选择的式 (III) 的醛可以以各种定量比一起反应。因此,可以过量使用两种原料中的一种,此时选择的过量程度应在操作和经济上有利的限度内变化,但原则上可以自由选择。按照异戊烯醇与选择的式 (III) 的醛根据本发明的反应的化学计量,异戊烯醇和式 (III) 的醛,优选异戊醛,以 1:2-2:1 的摩尔比使用,对应于原料之一两倍摩尔过量。在一个优选实施方案的范围内,本发明方法以使得异戊烯醇和式 (III) 的醛以 0.7:1-2:1 的摩尔比使用的方式进行。本发明方法特别优选以使得异戊烯醇和式 (III) 的醛以 1:1-2:1 的摩尔比使用的方式进行。本发明方法特别优选以使得异戊烯醇和式 (III) 的醛以 1:1-1.5:1 的摩尔比使用的方式进行。

[0049] 待在本发明制备式 (I) 的 2-取代的 4-羟基-4-甲基四氢吡喃,优选制备式 (Ia) 的 2-异丁基-4-羟基-4-甲基四氢吡喃的方法中进行的异戊烯醇与选择的式 (III) 的醛,优选与异戊醛的反应在水存在下进行。这意味着除了异戊烯醇、式 (III) 的醛和选择的强酸性阳离子交换剂外还将水加入反应混合物中。此外,反应混合物还可以包含可能由式 (I) 的所需工艺产物的脱水释放的少量水,该脱水可能作为不希望的次级反应发生。

[0050] 异戊烯醇与选择的式 (III) 的醛的反应通常在至少约 10mol% 水存在下进行,其中水的量涉及任选以缺乏量使用的原料异戊烯醇的量,或者涉及式 (III) 的醛,或者在两

种原料等摩尔反应的情况下涉及这两种之一的定量。

[0051] 在所述值以上,水的量可以自由选择且仅由加工或成本方面限制,若限制的话,并且可以非常好地以大过量,例如以 10-100 倍过量或甚至更多使用。优选选择量的水制备异戊烯醇和选择的式 (III) 的醛,优选异戊醛的混合物,从而使得加入的水保持溶解在异戊烯醇和选择的醛的混合物中,即不存在两相体系。

[0052] 在本发明方法中通常使原料异戊烯醇和选择的式 (III) 的醛在至少 25mol%, 优选至少 50mol%, 甚至更优选至少 75mol%, 甚至更优选至少 90mol% 至约 1000mol% 的水存在下反应,其中水的量涉及任选以缺乏量使用的原料异戊烯醇的量,或者涉及式 (III) 的醛,或者在两种原料等摩尔反应的情况下涉及这两种之一的定量。

[0053] 在一个优选实施方案的范围内,待根据本发明进行的反应的进行应使得其在至少等摩尔量的水存在下进行,其中水的量涉及任选以缺乏量使用的原料异戊烯醇的量,或者涉及式 (III) 的醛,或者在两种原料等摩尔反应的情况下涉及这两种之一的定量。因此,异戊烯醇与选择的式 (III) 的醛根据本发明的反应优选在 100-250mol%, 特别优选 100-230mol%, 甚至更优选 100-200mol%, 最优选 100-180mol% 的水存在下进行,其中水的量涉及任选以缺乏量使用的原料异戊烯醇的量,或者涉及式 (III) 的醛,或者在两种原料等摩尔反应的情况下涉及这两种之一的定量。

[0054] 所述原料,即异戊烯醇和在每种情况下选择的醛以及要以上述量使用的水可以以任何所需顺序相互接触或混合。通常用选择量的水制备异戊烯醇和选择的式 (III) 的醛的混合物并且将该混合物用于待根据本发明进行的反应过程中。

[0055] 待在本发明制备所需式 (I) 的 2- 取代的 4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃的方法中进行的异戊烯醇与选择的式 (III) 的醛的方法在强酸性阳离子交换剂存在下进行。在本发明范围内,术语强酸性阳离子交换剂应理解为意指那些具有强酸性基团,通常是磺酸基团的 H⁺ 形式阳离子交换剂,其基质可以是凝胶状或大孔状。

[0056] 因此,本发明方法的一个优选实施方案是其中使用具有或包含磺酸基团的强酸性阳离子交换剂的实施方案。

[0057] 强酸性阳离子交换剂尤其是 H⁽⁺⁾ 形式的离子交换树脂。该类树脂的实例例如为:

[0058] - 强酸性离子交换剂 (例如 Amberlyst, Amberlite, Dowex, Lewatit, Purolite, Serdolite), 其基于聚苯乙烯且包含苯乙烯和二乙烯基苯的共聚物作为具有呈 H⁽⁺⁾ 形式的磺酸基团的载体基质,

[0059] - 用磺酸基团 (-SO₃H) 官能化的离子交换剂组。

[0060] 离子交换剂在其聚合物骨架的结构上不同且区分为凝胶状和大孔树脂。强酸性离子交换树脂通常使用盐酸和 / 或硫酸再生。

[0061] **Nafion[®]** 是由氟碳烃基础链和包含磺酸基团的全氟化侧链构成的全氟化离子交换材料。该类树脂通过全氟化的端部不饱和且磺酰氟官能化乙氧基化物与全氟乙烯共聚而制备。**Nafion[®]** 属于凝胶状离子交换树脂。可以提到的该类全氟化聚合物离子交换树脂的实例是 **Nafion[®]** NR-50。

[0062] 本发明方法的特别优选实施方案是其中至少一种强酸性阳离子交换剂以 H⁽⁺⁾ 形式使用的实施方案,其中该离子交换剂包含具有磺酸基团的聚合物骨架且为凝胶状或包含大孔树脂。

[0063] 本发明方法的非常特别优选实施方案是其中该离子交换剂基于具有磺酸基团的聚苯乙烯骨架或基于具有磺酸基团的全氟化离子交换树脂的那些。

[0064] 市售强酸性阳离子交换剂以商品名 **Lewatit**[®] (Lanxess), **Purolite**[®] (The Purolite Company), **Dowex**[®] (Dow Chemical Company), **Amberlite**[®] (Rohmand Haas Company), Amberlyst[™] (Rohm and Haas Company) 已知。

[0065] 可以提到的根据本发明优选的强酸性阳离子交换剂例如为 **Lewatit**[®] K1221, **Lewatit**[®] K 1461, **Lewatit**[®] K 2431, **Lewatit**[®] K 2620, **Lewatit**[®] K2621, **Lewatit**[®] K 2629, **Lewatit**[®] K 2649, **Amberlite**[®] IR 120, Amberlyst[™]131, Amberlyst[™] 15, Amberlyst[™] 31, Amberlyst[™] 35, Amberlyst[™] 36, Amberlyst[™] 39, Amberlyst[™] 46, Amberlyst[™] 70, **Purolite**[®] SGC650, **Purolite**[®] C100H, **Purolite**[®] C150H, **Dowex**[®] 50X8, **Serdolit**[®] red 和 **Nafion**[®] NR-50。

[0066] 在一个优选实施方案的范围内,待根据本发明进行的异戊烯醇与选择的式 (III) 的醛的反应在至少一种选自如下的强酸性阳离子交换剂存在下进行:包括 **Lewatit**[®] K 1221, **Lewatit**[®] K 2629, Amberlyst[™] 131, **Purolite**[®] SGC650, **Purolite**[®] C100H, **Purolite**[®] C150H, **Amberlite**[®] IR 120 和 **Dowex**[®] 50X8 的阳离子交换剂。

[0067] 根据本发明特别优选的强酸性阳离子交换剂是阳离子交换剂 Amberlyst[™] 131 和 / 或 **Lewatit**[®] K 1221。

[0068] 根据本发明非常特别优选的强酸性阳离子交换剂是 Amberlyst[™] 131, 其象其他所述阳离子交换剂一样可市购。

[0069] 为了实施异戊烯醇与式 (III) 的醛根据本发明的反应,使所述原料和选择量的水,优选以混合物形式,与选择的强酸性阳离子交换剂接触。要使用的阳离子交换剂的量并不重要且可以在考虑成本和加工方面在宽范围内自由选择。该反应因此可以在催化量的选择的强酸性阳离子交换剂存在下或者在大过量的选择的强酸性阳离子交换剂存在下进行。选择的阳离子交换剂通常以约 5-40 重量%,优选约 20-40 重量%,特别优选约 20-30 重量%的量使用,在每种情况下基于所用异戊烯醇和式 (III) 的醛的总和。此时数据涉及即用阳离子交换剂,其通常用水预处理且因此可能包含至多约 70 重量%,优选约 30-65 重量%,特别优选约 40-65 重量%的水。因此,特别是在不连续程序的情况下,水的加入超过该量在进行本发明方法时可能不必要。

[0070] 所述强酸性阳离子交换剂可以单独或者以相互间的混合物形式用于本发明方法中。

[0071] 需要的话,待根据本发明进行的反应还可以在在反应条件下呈惰性的溶剂,例如叔丁基甲基醚、环己烷、甲苯、己烷或二甲苯存在下进行。所述溶剂可以单独使用或者以相互间的混合物使用。在本发明方法的一个优选实施方案范围内,异戊烯醇与选择的式 (III) 的醛的反应在不加入有机溶剂下进行。

[0072] 待根据本发明在水存在下以及在强酸性阳离子交换剂存在下进行的异戊烯醇与选择的式 (III) 的醛的反应通常在 0-60° C, 优选 20-60° C, 特别优选 20-50° C 的温度下进行,其中温度涉及反应混合物的温度。

[0073] 需要的话,待根据本发明进行的反应可以不连续或连续进行。此时,例如在不连续

情况中,该反应的进行应使得将异戊烯醇、选择的式 (III) 的醛和水的混合物作为初始料引入合适反应容器中并加入强酸性阳离子交换剂。然后可以在反应结束之后通过合适的分离方法,优选通过过滤或通过离心将阳离子交换剂由所得反应混合物中分离出来。其中各反应组分接触的顺序并不重要且可以根据具体的加工实施方案而变化。

[0074] 在一个优选实施方案的范围内,待根据本发明进行的异戊烯醇与选择的式 (III) 的醛的反应连续进行。为此,例如可以用水制备待反应的原料异戊烯醇和式 (III) 的醛的混合物并且可以使该混合物连续与强酸性阳离子交换剂接触。为此,例如可以将选择的阳离子交换剂引入合适的流动反应器如具有入口和出口的搅拌反应器或管式反应器中,并且可以将原料和水连续排入其中以及可以将反应混合物连续排出。就此而言,需要的话可以将原料和水作为单独组分或者如上所述以混合物形式引入流动反应器中。

[0075] 因此,本发明方法的一个优选实施方案涉及一种制备和分离式 (I) 的 2- 取代的 4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃的连续方法,其包括如下步骤:

[0076] a. 提供包含选择的强酸性阳离子交换剂的流动反应器;

[0077] b. 将异戊烯醇、式 (III) 的醛和水连续引入该流动反应器中;

[0078] c. 使异戊烯醇、式 (III) 的醛和水连续与该强酸性阳离子交换剂在该流动反应器中接触而得到包含所需 2- 取代的 4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃的反应混合物;

[0079] d. 由该流动反应器连续排出反应混合物,以及

[0080] e. 在分隔壁塔中或在热耦合形式的两个蒸馏塔和一个或多个侧取出点的互连装置中在至多 500 毫巴,优选 3-200 毫巴的绝对操作压力下分离和 / 或蒸馏分离。

[0081] 本发明方法允许制备和分离式 (I) 的 2- 取代的 4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃,具体而言制备和分离式 (I) 的 2- 异丁基 -4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃。这些通常以反应混合物形式生产,该混合物除了所需目标化合物外还可以包含所用原料的残余物、所用水以及可能的话还有少量式 (IVa)、(IVb) 和 / 或 (IVc) 的脱水副产物:

[0082]

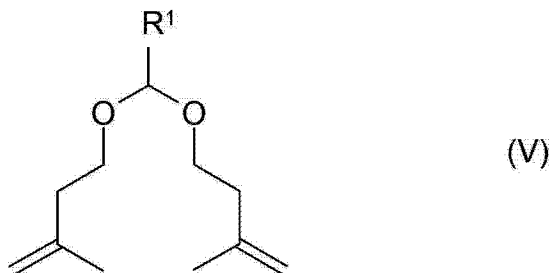


[0083] 本发明方法允许以高产率和高纯度制备和分离所需式 (I) 的羟基吡喃类或优选式 (Ia) 的 2- 异丁基 -4- 羟基 -4- 甲基四氢吡喃类,其中不希望的式 (Iva)-(IVc) 的脱水

产物仅少量产生,若产生的话。

[0084] 可以提到的其他可能副产物是式 (V) 的缩醛:

[0085]



[0086] 以及式 (VI) 的 1,3-二噁烷类:

[0087]

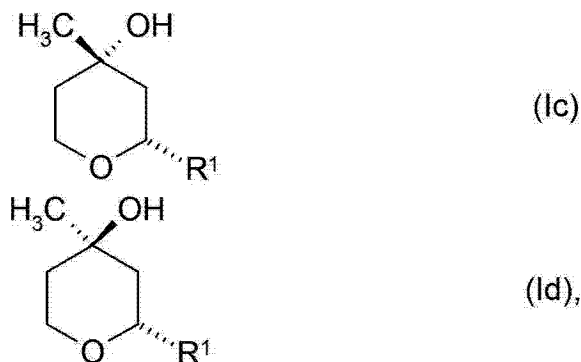


[0088] 其中在异戊烯醇与根据本发明优选的异戊醛反应的情况下,基团 R^1 在每种情况下为异丁基(对应于式 (Va) 或 (VIa) 化合物)。正如未反应的起始化合物和/或过量使用的起始化合物一样,这些副产物可以有利地再次返回该反应中。

[0089] 根据本发明得到的反应混合物通常由约 50-90 重量%,常常是约 60-80 重量%的所需式 (I) 的 2-取代的 4-羟基-4-甲基四氢吡喃类和仅至多约 20 重量%,优选仅至多约 15 重量%,特别优选仅至多 10 重量%的式 (IVa)-(IVc) 的脱水产物构成,在每种情况下基于所得粗产物、此外还有未反应的原料和/或过量使用的原料以及还有其他所述副产物的总重量。

[0090] 本发明方法的一个优选实施方案涉及以式 (Ic) 的顺式-非对映体和式 (Id) 的反式-非对映体的混合物形式制备和分离 2-取代的 4-羟基-4-甲基四氢吡喃类:

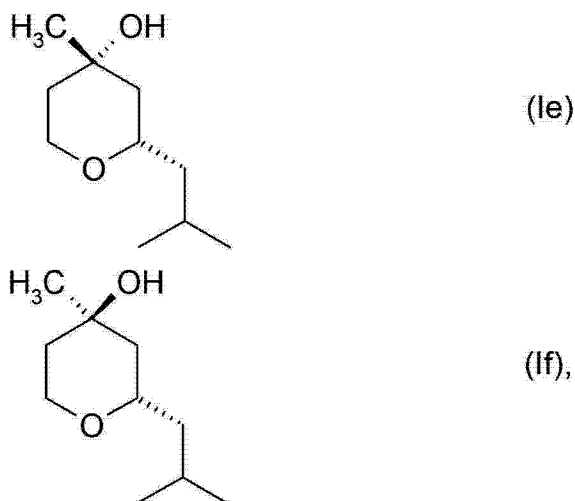
[0091]



[0092] 其中式 (Ic) 的顺式-非对映体与式 (Id) 的反式-非对映体的非对映体比为 65:35-95:5,优选 70:30-85:15,以及 R^1 具有上面所给含义,尤其是优选的含义。

[0093] 尤其对于异戊烯醇与根据本发明优选的异戊醛的反应,在本发明方法中以式 (Ie) 的顺式-非对映体和式 (If) 的反式-非对映体的混合物形式得到 2-异丁基-4-羟基-4-甲基四氢吡喃:

[0094]



[0095] 其中式 (Ie) 的顺式 - 非对映体与式 (If) 的反式 - 非对映体的非对映体比为 65:35-95:5, 优选 70:30-85:15。考虑到它们的特定嗅觉性能, 这类混合物以显著程度适合用作合成香料, 例如用作生产香料组合物的具有山谷百合花香味的组分。

[0096] 本发明的目的还在于需要这样一种方法, 使用该方法可以以低资金和能量要求由粗混合物分离式 (I) 的立体异构醇。

[0097] 根据本发明, 该目的通过一种通过精馏由粗混合物分离两种式 (I) 的立体异构醇的方法实现, 其中将该粗混合物在侧部引入进料塔中, 提供至少一个与进料塔耦合的取出塔并由取出塔取出式 (I) 的第一醇和式 (I) 的第二醇, 其中进料塔和取出塔的耦合使得至少在醇的取出区域中, 在进料塔和取出塔之间不发生蒸气和冷凝液的交叉混合。

[0098] 使进料塔和出料塔“耦合”, 即结合在一起以使得可以在它们之间传质。为了避免在醇的取出区域中在进料塔和出料塔之间蒸气或冷凝液的交叉混合, 将这些塔耦合以使得由进料点至取出点不存在“直线”路径, 相反, 由进料点至取出点的各路径包括“上行”和“下行”段 (以任何所需顺序), 即在这些点之间的冷凝液和 / 或蒸气转移基本仅可以通过蒸发 / 冷凝或 冷凝 / 蒸发发生。

[0099] 优选至少一种醇, 尤其是第一醇和第二醇二者在取出塔的侧取出口取出。

[0100] 该程序优选为如下一种程序, 其中:

[0101] a) 将粗混合物引入具有位于进料点之上的精馏段和位于进料点之下的汽提段的进料塔中,

[0102] b) 提供与精馏段上端连通且在塔顶具有冷凝器的上部组合塔和与汽提段下端连通且在底部具有加热器的下部组合塔,

[0103] c) 提供与上部组合塔和下部组合塔连通的取出塔, 其具有两个相互间以一定距离排列在取出塔纵向延伸上的侧取口,

[0104] d) 在上部侧取口取出第一醇并在下部侧取口取出第二醇, 以及

[0105] e) 在上部组合塔的顶部或上部区域取出低沸点组分并在下部组合塔的底部取出高沸点组分。

[0106] 进料塔、取出塔、上部组合塔和下部组合塔可以是独立的结构单元或者可以构造成组合了几个功能的蒸馏塔的部分或室。表述“连通塔”是指在它们之间存在上行蒸气以及排出冷凝液二者的转移。

[0107] 在一个优选实施方案中,将所谓的分隔壁塔用于蒸馏,即进料塔和取出塔设计成在每种情况下在两侧向一个组合空间敞开的分室,这些分室沿着蒸馏塔的纵向延伸段延伸并且通过分隔壁相互分隔。分隔壁可以以固定方式整合到该塔中,例如焊入,或者以可取出方式连接在该塔中,例如插入。可取出的固定提供了优点,如更大的灵活性、内件对该塔的更简单填充以及低资金成本。

[0108] 在替换实施方案中,将热耦合塔用于蒸馏,例如具有热耦合前置塔的蒸馏塔或具有热耦合后置塔的蒸馏塔。连接有辅助塔的蒸馏塔本身是已知的且为本领域熟练技术人员所熟知。

[0109] 本发明方法中的立体异构醇是式 (I) 的醇,尤其是式 (Ic) 和 (Id) 的那些或非常特别优选式 (Ie) 和 (If) 的那些。在特别优选的实施方案中,第一醇为式 (Ie) 的化合物,第二醇为式 (If) 的化合物。相应的粗混合物例如可以在通过使组分 (II) 和 (III) 在强酸性离子交换剂存在下反应而如上所述合成在 2 位 取代的式 (I) 的四氢吡喃醇情况下制备。

[0110] 粗混合物通常包含 15-20 重量%式 (If) 的反式-吡喃醇,45-65 重量%式 (Ie) 的顺式-吡喃醇,10-20 重量%沸点低于第一醇的化合物,1-3 重量%沸点高于第二醇的化合物;该粗混合物优选基本不含在第一和第二醇之间沸腾的化合物。

[0111] 通过参考使用具有两个液体侧取口的分隔壁塔的优选实施方案在下文更详细地说明本发明方法。所有说明相应地适用于另外的塔排列,如热耦合塔。

[0112] 在塔的顶部取出沸点低于第一醇的化合物的塔,尤其是上部组合塔的顶部压力优选至多 400 毫巴,优选 3-200 毫巴,特别优选 3-100 毫巴,非常特别优选 4-60 毫巴。

[0113] 本发明方法的一个优选实施方案是其中进料塔和取出塔设计成在每种情况下在两侧向一个组合空间敞开的分室的实施方案,这些分室沿着蒸馏塔的纵向延伸段延伸并且通过分隔壁相互分隔。

[0114] 上部组合塔、进料塔、取出塔和下部组合塔的理论塔板总和优选为 30-110,尤其是 40-90。

[0115] 优选在上部组合塔、进料塔、取出塔和下部组合塔的理论塔板之和中,上部组合塔占 5-50%,尤其是 15-30%,进料塔的精馏段占 5-50%,尤其是 15-30%,进料塔的汽提段占 5-50%,尤其是 15-40%,位于上部侧取口之上的取出塔部分占 5-50%,尤其是 15-30%,位于侧取口之间的取出塔部分占 5-50%,尤其是 15-30%,位于下部侧取口之下的取出塔部分占 5-50%,尤其是 15-40%,以及下部组合塔占 5-50%,尤其是 15-30%。

[0116] 优选进料塔的理论塔板之和与取出塔的理论塔板之和的比例为 0.8-1.1,尤其是 0.9-1.0。

[0117] 进料塔、上部组合塔、下部组合塔和取出塔优选包含分离有效内件,如塔盘,规整填料,例如片状金属或织物填料如 Sulzer Meltallapak、Sulzer BX、Montz B1 或 Montz A3 或 Kühni Rhombopak,或填料的散堆床,如 θ 网环、腊希环、高流环或腊希塑料环 (Raschig super-ring)。优选至少进料塔和 / 或取出塔完全或分段提供有规整填料。比表面积为 $100-750\text{m}^2/\text{m}^3$, 尤其是 $250-500\text{m}^2/\text{m}^3$ 的规整填料,优选片状金属或织物填料已经证明特别有用。它们允许高分离效率以及低压降。

[0118] 本发明方法的一个优选实施方案是其中进料塔和 / 或取出塔完全或分段提供有规整填料或散堆填料的实施方案。

[0119] 当使用分隔壁塔时,已经证明有利的是该分隔壁设计成至少在一段上绝热,例如呈夹套形式,气体空间填充其间。分隔壁绝热的不同方案的描述可以在 EP-A 640 367 中找到。

[0120] 优选以速率控制方式,例如通过借助可控制的泵输送或者经由可控制的阀在例如至少 1 米的足够静态进料高度以上将其引入将粗混合物引入进料塔中。有利的是提供决不能降至其以下且例如比对该装置所设计的正常值低 30% 的最小进料量。

[0121] 有时可能有利的是事先蒸发该粗混合物并部分或完全以蒸气形式将其引入进料塔中。然后将部分预蒸发的粗混合物作为两相料流或者以一种液体料流和一种蒸气料流形式引入进料塔中。预蒸发在该粗混合物包含较大量低沸点组分时是合适的。预蒸发可以使进料塔的汽提段减负。

[0122] 优选以液体形式取出侧取料。优选经由取出塔中位于取出塔上端和上部侧取口之间且比取出塔的上端低优选 3-8 块,尤其是 4-6 块理论塔板的位置处的温度测量值调节第一醇的取出。取出量随着温度提高而提高,反之亦然。有利的是限制该取出以使得通入位于侧取口之间的取出塔段的冷凝液量不降至决不能降至其以下且例如比对该装置所设计的正常值低 30% 的最小值以下。

[0123] 本发明方法的一个优选实施方案是其中第一醇和该第二醇在分隔壁塔的侧取口以液体形式取出的实施方案。

[0124] 优选经由加热器中的液面测量值调节第二醇的取出。取出的量随着液面提高而提高,反之亦然。

[0125] 冷凝器的回流比优选通过上部组合塔区域中优选设置在比上端低优选 3-8 块,尤其是 4-6 块理论塔板的位置处的温度测量值调节。当然,代替回流比,还可以调节取出的馏出液量,即低沸点组分的取出,结果间接调节了回流比。

[0126] 由底部取出高沸点组分优选经由下部组合塔区域中优选位于下端之上 3-8 块,尤其是 4-6 块理论塔板的位置处的温度测量值调节。

[0127] 该加热器的加热输出适当地通过上部组合塔上端处的点和下部组合塔下端处的点之间的压力差调节。

[0128] 将来自下部组合塔的蒸气料流优选以 0.8:1.2,尤其是 0.9:1.1 的比例分配在进料塔和取出塔之间。例如通过改变进料塔和取出塔的相对横截面、通过分离有效内件的选择和 / 或对其定尺寸和 / 或引入产生压降的装置如隔膜而产生特定的分配比。

[0129] 来自上部组合塔的冷凝液料流优选以 0.1:1.0,尤其是 0.3:0.6 的比例分配在进料塔和取出塔之间。

[0130] 为了在塔中某一位置取出或分配冷凝液,例如将来自上部组合塔的冷凝液分配在进料塔和取出塔之间或者取出液体侧取料,适当地将冷凝液供入设置在该塔内部或外部的收集容器中。收集容器用作泵接受器或者提供足够高的静态液面,该液面允许通过控制元件,例如阀取出或分配液体。当使用填料塔时,有利地提供收集塔盘,由该塔盘将冷凝液送至收集容器。

[0131] 在由粗混合物分离式 (Ie) 和 (If) 的醇的蒸馏提纯过程中,所得馏分除了所需化合物外应包含最低可能比例的具有更高或更低沸点的杂质。取决于预期应用,就具有更高或更低沸点的化合物的最大允许含量的技术要求是不同的。通常规定对分离问题重要的各

组分,在大多数情况下为相对于所需化合物具有窄沸点差的那些或甚至以低浓度存在也特别麻烦的那些,即所谓的关键化合物,或两种或更多种关键化合物的总和。

[0132] 按照对沸点高于第一醇纯馏分中的第一醇(包括第二醇)的化合物浓度上的技术要求,本发明方法中优选经由来自上部组合塔的冷凝液料流的分配比而调节。当使用分隔壁塔时,这为液体在分隔壁上端的分配比。为此,在上部组合塔区域中,优选在其下端,对至少一种沸点高于第一醇的化合物的浓度获得测量值并将这些测量值用于形成对来自上部组合塔的冷凝液料流进入进料塔和取出塔的分配比的控制干预。随着具有更高沸点的化合物浓度增加,将逐渐增大比例的冷凝液送入进料塔。沸点高于第一醇的化合物在上部组合塔下端的浓度应为这些化合物在第一醇纯馏分中的最大允许浓度值的 10-80%,优选 30-50%。

[0133] 按照对沸点低于第二醇纯馏分中的第二醇(包括第一醇)的化合物浓度上的技术要求,在本发明方法中优选经由加热器的加热输出而调节。为此,在下部组合塔区域中,优选在其上端,对至少一种沸点低于第二醇的化合物的浓度获得测量值并将这些测量值用于形成对来自加热器加热输出的控制干预。随着具有更低沸点的化合物浓度增加,加热输出提高,反之亦然。沸点低于第二醇的化合物在下部组合塔上端的浓度应为这些化合物在第二醇纯馏分中的最大允许浓度值的 10-80%,优选 30-50%。

[0134] 为了获得上面所讨论的关键化合物浓度的测量值,可以在相应点连续或周期性地取出气态或液态样品并研究其组成,优选通过气相色谱法研究。为了取样,优选在蒸馏塔中提供合适的取样位置,经由该取样位置可以将取样枪(lazen)引入塔中。在许多情况下,对于蒸气和/或冷凝液在蒸馏塔中某一位点的组成的充分信息也可以参考简单的温度测量,若温度特征与混合物组成的相关性是已知的或者已经事先确定了的话。

[0135] 在其中各组分以其挥发性顺序在塔顶取出的连续塔中蒸馏香料的过程中,考虑到在塔底的高停留时间,热应力可能导致产物受损和/或形成不希望的臭味载体。这可能导致所得纯产物在所要求的技术规格之外和/或不能通过嗅觉试验。本发明方法将待分离混合物的热应力降至最小且避开与此相关的缺点。

[0136] 热耦合蒸馏塔和分隔壁塔的各种实施方案在文献,例如 DE-A-102 23971 中已知。

[0137] 下列实施例用于说明本发明而决不限本本发明:

[0138] 气相色谱分析根据下列方法进行:

[0139] 30m DB-WAX, ID.:0.32mm, FD.:0.25 μ m;50° C,3° C/min 至 170° C,20° C/min 至 230° C-17min;注射器温度:200° C,检测器温度:280° C, t_R =min; t_R (异戊醛):4.1; t_R (式 (IVa)-(IVc) 的二氢吡喃异构体):10.0;11.8;12.3; t_R (异戊烯醇):10.6; t_R (1,3-二噁烷 (Va)):12.1; t_R (缩醛 (VIa)):24.1; t_R (式 (Ie) 的反式-吡喃醇):28.2; t_R (式 (Id) 的顺式-吡喃醇):29.8。所得粗产物的浓度(重量%)借助使用内标的 GC 分析测定。

[0140] 所得粗产物的水含量借助 Karl-Fischer 滴定法测定。

[0141] 实施例 1:

[0142] 对由内径为 2cm 且长度为 36cm 的夹套玻璃管式反应器构成的设备中填充 50g 强酸性阳离子交换剂 Amberlyst™ 131。在使用前首先用水洗涤该阳离子交换剂几次,然后用甲醇洗涤一次并最后用水洗至不含甲醇。

[0143] 在室温下对该夹套玻璃反应器填充异戊醛 (112.5g, 1.31mol)、异戊烯醇 (125g, 1.45mol) 和 12.5g 水的混合物。将反应溶液在 35° C 的温度下循环 4 小时, 循环体积为 490ml/h。然后将反应溶液在 40° C 的温度下再循环 10 小时, 循环体积为 490ml/h。夹套玻璃反应器在 35-40° C 的温度下操作。这得到 247.2g 具有下列组成的粗产物 (顺式 / 反式 - 吡喃醇 (Ie 和 If) 的产率为 74%) :

- [0144] 异戊醛: 0.53GC 重量%,
- [0145] 异戊烯醇: 1.23GC 重量%,
- [0146] 二氢吡喃异构体 (IVa-c): 8.96GC 重量%
- [0147] 1,3-二噁烷 (Va): 8.84GC 重量%,
- [0148] 缩醛 (VIa): 0.49GC 重量%,
- [0149] 反式 - 吡喃醇 (If): 18.34GC 重量%,
- [0150] 顺式 - 吡喃醇 (Ie): 49.27GC 重量%,
- [0151] 水: 6.0%

[0152] 实施例 2:

[0153] 在室温下对夹套玻璃反应器填充异戊醛 (77.4g, 0.9mol)、异戊烯醇 (86.1g, 1.0mol) 和 8.6g 水的混合物。将反应溶液在 25° C 的温度下循环 10 小时, 循环体积为 1.5l/h。将夹套玻璃反应器加热至 25° C。这得到 169.4g 具有下列组成的粗产物 (顺式 / 反式 - 吡喃醇 (Ie 和 If) 的产率为 79%) :

- [0154] 异戊醛: 0.44GC 面积%,
- [0155] 异戊烯醇: 3.57GC 面积%,
- [0156] 二氢吡喃异构体 (IVa-c): 9.76GC 面积%,
- [0157] 1,3-二噁烷 (Va): 3.16GC 面积%,
- [0158] 缩醛 (VIa): 0.99GC 面积%,
- [0159] 反式 - 吡喃醇 (If): 18.91GC 重量%,
- [0160] 顺式 - 吡喃醇 (Ie): 54.13GC 重量%,
- [0161] 水: 6.9%

[0162] 实施例 3: 借助两个实验室塔蒸馏

[0163] 第一塔由两个内径为 43mm 的夹套式内部镀膜且抽空的玻璃段 (顶部长 800mm; 底部 640mm) 构成。内件为 Montz A3-750 金属片状填料。该塔的分效率对应于约 15 块理论塔板。

[0164] 使用油加热的实验室旋转薄膜蒸发器将该塔加热。在塔顶使用由冷却水冷却的玻璃冷凝器冷凝蒸气。为了分离顶部冷凝液的两相, 引入玻璃相分离器。以液面控制方式逐出下层水相。借助回流分配器以固定的比例分配上层有机相。一部分作为顶部产物取出。另一部分置于顶部的织物填料上。

[0165] 借助测量记录系统测量塔中不同高度处的温度以及顶部压力和塔上的压降。该塔在入口和出口中具有流量计并且具有返回流量计, 后者的测量值用作油恒温器的入口温度的控制参数。该控制系统确保恒定的返回速率, 这也确定了恒定的压差。塔的进料在两个塔段之间进行。进料流在室温下送入。流速为 995g/h。该混合物具有下列组成:

- [0166] 7.3% 水 (Karl-Fischer 方法)

- [0167] 0.79GC 重量%异戊醛
[0168] 3.2GC 重量%异戊烯醇
[0169] 7.4GC 重量%二氢吡喃异构体 (IVa-c)
[0170] 6.0GC 重量% 1,3-二噁烷 (Va)
[0171] 0.36GC 重量%缩醛 (VIa)
[0172] 18.0GC 重量%反式-吡喃醇 (If)
[0173] 52.3GC 重量%顺式-吡喃醇 (Ie)

[0174] 该塔在 50 毫巴的顶部压力和 270g/h 的返回速率下操作。此时产生的压降为约 2.5 毫巴。在该塔顶部测得温度为 62° C 且在底部测得温度为 130° C。借助平衡控制系统,将底部取出量固定为 785g/h。顶部取出量为 130g/h。

[0175] 气相色谱分析根据下列方法进行:

[0176] 30m DB-WAX, ID.:0.32mm, FD.:0.25 μm;50° C,3° C/min 至 170° C,20° C/min 至 230° C-17min;注射器温度:200° C,检测器温度:280° C, t_R =min; t_R (异戊醛):4.1; t_R (式 (IVa)-(IVc) 的二氢吡喃异构体):10.0;11.8;12.3; t_R (异戊烯醇):10.6; t_R (1,3-二噁烷 (Va)):12.1; t_R (缩醛 (VIa)):24.1; t_R (式 (If) 的反式-吡喃醇):28.2; t_R (式 (Ie) 的顺式-吡喃醇):29.8。所得粗产物的浓度(重量%)借助内标使用 GC 分析测定。

[0177] 在塔顶由相分离器取出的顶部料流包含:

- [0178] 2.5%水 (Karl-Fischer 方法)
[0179] 4.6GC 面积%异戊醛
[0180] 40.5GC 面积%二氢吡喃异构体 (IVa-c)
[0181] 23.9GC 面积%异戊烯醇
[0182] 28.1GC 面积% 1,3-二噁烷 (Va)

[0183] 在底部取出料中测得下列结果:

- [0184] 0.03%水 (Karl-Fischer 方法),以及通过 GC 分析
[0185] 3.1GC 重量%二氢吡喃异构体 (IVa-c)
[0186] 2.6GC 重量% 1,3-二噁烷 (Va)
[0187] 22.4GC 重量%反式-吡喃醇 (If)
[0188] 65.6GC 重量%顺式-吡喃醇 (Ie)。

[0189] 对顺式-和反式-吡喃醇 (Ie 和 If) 而言蒸馏收率为 100%。

[0190] 第二实验室塔构造成分隔壁塔。它由三个内径为 43mm 的夹套式内部镀膜且抽空的玻璃段构成。总长为 105cm 的中间塔段提供有固定焊入的由厚度为约 1mm 的玻璃制成的分隔壁。在该分隔壁区域中,该塔在进料侧装备有 1m Montz A31000 填料且在取出侧装备有 0.9m Montz A31000 填料。在该分隔壁之上和之下使用长 50cm 的玻璃段,它们各自装备有 33cm Sulzer DX 填料。在该分隔壁区域中的分离效率为约 32 块理论塔板。包括该分隔壁区域的理论塔板总数为约 50。

[0191] 使用油加热的实验室旋转薄膜蒸发器加热该塔。在塔顶使用由冷却水冷却的玻璃冷凝器冷凝蒸气。

[0192] 借助测量记录系统测量塔中不同高度处的温度以及顶部压力和塔上的压降。该塔

在入口和出口中具有流量计并且具有返回流量计,后者的测量值用作油恒温器的入口温度的控制参数。该控制系统确保恒定的返回速率,这也确定了恒定的压差。在该分隔壁之上液体量在该分隔壁的进料段和取出段之间的分配借助随时间循环的旋转漏斗实现。

[0193] 进料在分隔壁段的中间高度处加入。所用进料流为来自第一塔的底部出料的混合物。进料速率为 300g/h。

[0194] 该塔在 10 毫巴的顶部压力和 400g/h 的返回速率下操作。此时产生的压降为约 1.5 毫巴。在该塔顶部测得温度为 78° C 且在底部测得温度为 127° C(±0.5K)。借助平衡控制系统,将底部取出量固定为 14g/h(±1g/h) 并将馏出液取出量固定为 26g/h(±1g/h)。因此,回流比为约 15:1。

[0195] 在该分隔壁之上将该液体以 1:2(进料段:取出段)的比例分配。在相对进料侧的分隔壁一侧在与进料流相同的高度处取出液体侧取料。流速固定为 260g/h。

[0196] 在侧取口得到的纯产物包含:

[0197] 23.3GC 面积%反式-吡喃醇 (If)

[0198] 76.5GC 面积%顺式-吡喃醇 (Ie)

[0199] 在塔顶取出的顶部料流包含:

[0200] 0.25GC 重量%异戊醛

[0201] 34.9GC 重量%二氢吡喃异构体 (IVa-c)

[0202] 0.54GC 重量%异戊烯醇

[0203] 28.5GC 重量% 1,3-二噁烷 (Va)

[0204] 24.6GC 重量%反式-吡喃醇 (If)

[0205] 2.1GC 重量%顺式-吡喃醇 (Ie)

[0206] 在塔底取出的料流包含:

[0207] 0.45GC 重量%反式-吡喃醇 (If)

[0208] 6.8GC 重量%顺式-吡喃醇 (Ie)

[0209] 对顺式-和反式-吡喃醇 (Ie 和 If) 而言蒸馏收率为约 90%。

[0210] 实施例 4:

[0211] 第一塔具有与实施例 3 中所用相同的结构且以相同方式操作。

[0212] 第二实验室塔构造成分隔壁塔。它由 6 个内径为 43mm 的夹套式内部镀膜且抽空的玻璃段构成。总长为 232cm 的塔段 2 和 3(由底部计算)中提供有固定焊入的由厚度为约 1mm 的玻璃制成的分隔壁。在该分隔壁区域中,该塔在进料侧和取出侧装备有 0.6m Sulzer DX 填料。在该分隔壁之上使用两个长 60cm 的玻璃段和一个长 30cm 的玻璃段,它们装备有总共 147cm Sulzer CY 填料。在该分隔壁之下使用长 100cm 的玻璃段,其装备有 64cm Sulzer CY 填料。在该分隔壁区域中的分离效率为约 11 块理论塔板。包括该分隔壁区域的理论塔板总数为约 45。

[0213] 使用油加热的实验室旋转薄膜蒸发器加热该塔。在塔顶使用由恒温器冷却的玻璃冷凝器冷凝蒸气。

[0214] 借助测量记录系统测量塔中不同高度处的温度以及顶部压力和塔上的压降。该塔在入口和出口中具有流量计并且具有返回流量计,后者的测量值用作油恒温器的入口温度的控制参数。该控制系统确保恒定的返回速率,这也确定了恒定的压差。在该分隔壁之上

液体量在该分隔壁的进料段和取出段之间的分配借助随时间循环的旋转漏斗实现。

[0215] 借助油加热的玻璃换热器将进料加热至 80° C 并在分隔壁段的中间高度处加入。所用进料流为来自第一塔的底部出料的混合物。进料速率为 398g/h。

[0216] 该塔在 10 毫巴的顶部压力和 874g/h 的返回速率下操作。此时产生的压降为约 4.5 毫巴。在该塔顶部测得温度为 96° C 且在底部测得温度为 120° C (±0.5K)。借助平衡控制系统,将底部取出量固定为 32g/h (±1g/h) 并将馏出液取出量固定为 46g/h (±1g/h)。因此,回流比为约 19:1。

[0217] 在该分隔壁之上将该液体以 1:2 (进料段:取出段) 的比例分配。在相对进料侧的分隔壁一侧在与进料流相同的高度处取出液体侧取料。流速固定为 319g/h。

[0218] 在侧取口得到的纯产物包含:

[0219] 22.1GC 重量%反式-吡喃醇 (If)

[0220] 77.0GC 重量%顺式-吡喃醇 (Ie)

[0221] 在塔顶取出的顶部料流包含:

[0222] 24.3GC 重量%二氢吡喃异构体 (IVa-c)

[0223] 0.40GC 重量%异戊烯醇

[0224] 18.3GC 重量% 1,3-二噁烷 (Va)

[0225] 45.6GC 重量%反式-吡喃醇 (If)

[0226] 4.2GC 重量%顺式-吡喃醇 (Ie)

[0227] 在塔底取出的料流包含:

[0228] 2.0GC 面积%反式-吡喃醇 (If)

[0229] 34.0GC 面积%顺式-吡喃醇 (Ie)

[0230] 对顺式-和反式-吡喃醇 (Ie 和 If) 而言蒸馏收率为约 90%。