



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101765578 A

(43) 申请公布日 2010.06.30

(21) 申请号 200880101263.4

代理人 陈平

(22) 申请日 2008.07.07

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

60/962,548 2007.07.30 US

C07C 29/80 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

C07C 31/27 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.01.29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/069308 2008.07.07

(87) PCT申请的公布数据

W02009/017936 EN 2009.02.05

(71) 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根

(72) 发明人 格伦·A·米勒

爱德华·H·耶内莫托

勒内·波特哈斯特

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

权利要求书 2 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

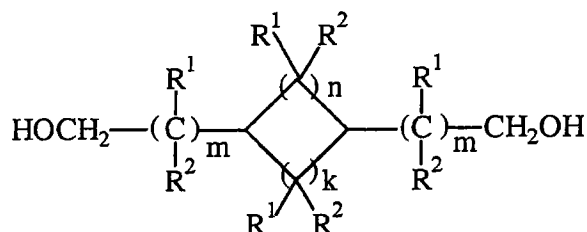
C₆-C₁₆ 脂肪族二醇的精制方法

(57) 摘要

一种粗制 C₆-C₁₆ 脂肪族二醇的精制方法, 所述 C₆-C₁₆ 脂肪族二醇优选为 C₆-C₁₆ 单环脂肪族二醇, 更优选为顺 / 反-(1,3)(1,4)-环己烷二甲醇的同分异构体混合物, 除含有二醇以外, 还含有选自酚和脂肪族单醇、酯、羧酸、半缩醛和它们的混合物中的一种或多种杂质。该精制方法包括: 将粗制 C₆-C₁₆ 脂肪族二醇在碱金属化合物或碱土金属化合物的存在下蒸馏, 优选碱金属化合物或碱土金属化合物相对于存在于二醇中的酸当量是过量的。

1. 一种粗制 C_6-C_{16} 脂肪族二醇的精制方法, 该方法包括: 在足以获得纯化的 C_6-C_{16} 脂肪族二醇的蒸馏条件下, 将粗制 C_6-C_{16} 脂肪族二醇在碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的存在下蒸馏一次或多次, 该粗制 C_6-C_{16} 脂肪族二醇除包含所述二醇以外, 还包含选自酚和脂肪族单醇、酯、羧酸、半缩醛和它们的混合物中的一种或多种杂质。

2. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述 C_6-C_{16} 脂肪族二醇包含由下式表示的 C_6-C_{16} 单环脂肪族二醇:



其中每个 R^1 独立地选自氢、羟基和 C_1-C_6 单价烃基; 每个 R^2 独立地选自氢、羟基和 C_1-C_6 烃基; n 为 0 至 6 的整数; k 为 0 至 6 的整数; $n+k$ 大于 2; 并且每个 m 独立地为 0 至 3 的整数。

3. 权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法, 其中所述粗制 C_6-C_{16} 脂肪族二醇包含约 60 至约 80 重量%的 C_6-C_{16} 脂肪族二醇和以下重量百分比的下列杂质中的一种或多种:

单醇 0.5 至 10%

酯 1 至 5%

羧酸 0.5 至 10%

半缩醛 / 内酯 1 至 5%

酚 小于 1%

轻质物 15 至 25%

中间体* 0.1 至 5%

(* 除单醇、半缩醛和内酯以外)

重质物 0.1 至 5%。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法, 其中所述粗制 C_6-C_{16} 脂肪族二醇包括顺 / 反-(1,3)-(1,4)-环己烷二甲醇。

5. 权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法, 其中所述碱金属化合物包括碱金属氢氧化物, 并且其中所述碱土金属化合物包括碱土金属氢氧化物。

6. 权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法, 其中所述碱金属化合物选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯、氢氧化锂、碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸锂、乙酸钠、乙酸钾、乙酸铯、乙酸锂、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸铯、硬脂酸锂、硼氢化钠、苯基硼酸钠、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸铯、苯甲酸锂、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二锂、苯基磷酸氢二钠、双酚 A 的二钠盐、双酚 A 的二钾盐、双酚 A 的二铯盐、双酚 A 的二锂盐、苯酚钠、苯酚钾、苯酚铯、苯酚锂和它们的混合物。

7. 权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法, 其中所述碱土金属化合物选自氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、碳酸氢镁、碳酸氢钙、碳酸氢锶、碳酸氢钡、乙酸镁、乙酸钙、乙酸锶、乙酸钡、硬脂酸镁、硬脂酸钙、苯甲酸钙和苯基磷酸镁、以及它们的混合物。

8. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的方法,其中对于所述二醇中的每一当量的酸,碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的量大于 1.0 当量并且小于 2.5 当量。

9. 权利要求 1 至 8 中任一项所述的方法,其中基于所述二醇的重量,碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的量大于 100ppm(百万分之一份)并且小于 5,000ppm。

10. 权利要求 1 至 9 中任一项所述的方法,其中在蒸馏塔中,在 80℃至 210℃的塔底温度和 20℃至 120℃的塔顶温度下并且在约 1 个大气压 (101kPa) 下进行第一次蒸馏以去除轻质物。

11. 权利要求 1 至 10 中任一项所述的方法,其中在去除轻质物之后,在蒸馏塔中,在 165℃至 250℃范围内的塔底温度和 160℃至 180℃范围内的塔顶温度下、在 15 托 (2.0kPa) 至 50 托 (6.7kPa) 范围内的低于一大气压的压力下进行第二次蒸馏。

12. 权利要求 11 所述的方法,其中在包括 30 至 100 块理论塔板的蒸馏塔中进行第二次蒸馏。

13. 权利要求 11 或 12 所述的方法,其中以在 1 : 10 至 10 : 1 范围内的回流比进行第二次蒸馏。

14. 权利要求 1 至 13 中任一项所述的方法,其中以连续的操作模式进行所述一次或多次蒸馏。

15. 权利要求 1 至 14 中任一项所述的方法,其中在每个蒸馏段,基于被供给至所述蒸馏中的二醇的重量,以大于 90 重量%的收率回收纯化的二醇。

16. 权利要求 1 至 15 中任一项所述的方法,其中基于所述二醇的重量,纯化的二醇表现出按乙酸计算的小于 500ppm(百万分之一份)(小于 0.05 重量%)的总酸度。

17. 权利要求 1 至 16 中任一项所述的方法,其中根据测试方法 ASTM D 1209-00,纯化的二醇具有被评价为小于 10 的颜色。

18. 权利要求 1 所述的方法,其中所述 C₆-C₁₆ 脂肪族二醇包括顺 / 反 -(1,3) (1,4)- 环己烷二甲醇,并且其中所述碱金属化合物包括氢氧化钾。

19. 权利要求 18 所述的方法,其中对于所述二醇中的每一当量的酸,以在大于 1.25 当量至小于 2.50 当量的范围内的量使用所述碱金属化合物。

20. 权利要求 18 或 19 所述的方法,其中所述方法以连续的操作模式进行。

C₆-C₁₆ 脂肪族二醇的精制方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2007 年 7 月 30 日提交的美国临时申请序列号 60/962548 的权益。

[0003] 发明背景

[0004] 本发明涉及一种 C₆-C₁₆ 脂肪族二醇的精制方法。更具体地,该方法属于从粗制混合物中分离纯化的 C₆-C₁₆ 脂肪族二醇,所述粗制混合物含有 C₆-C₁₆ 二醇和选自酚和脂肪族单醇、酯、羧酸、半缩醛和它们的混合物中的一种或多种杂质。

[0005] 通过本发明方法精制的脂肪族二醇在增塑剂的制备和作为制备聚氨酯中的链扩展剂方面找到了应用。

[0006] 已经合成的 C₆-C₁₆ 脂肪族二醇、优选 C₆-C₁₆ 脂环族二醇,例如顺/反 1,3-和 1,4-环己烷二甲醇典型地含有选自下列类别的脂肪族化合物中的一种或多种杂质:单醇、酯、羧酸和半缩醛,以及杂质芳香族酚,和上述化合物的混合物。这些杂质可能存在于制备二醇的原料中,或者杂质可能在制备二醇的过程中以副产物的形式生成。从自身由烯烃加氢甲酰化产生的醛的氢化中得到的二醇特别容易含有这些杂质。

[0007] 在上述的商业化的实例中,1,3 和 1,4-环己烷二甲醇同分异构体的顺,反混合物(以下称为“顺/反-(1,3)(1,4)-环己烷二甲醇”)典型通过以下方法制备:首先在狄尔斯阿德尔反应中使 1,3-丁二烯与丙烯醛反应,以形成 3-环己烯-1-甲醛;之后用一氧化碳和氢的混合物(合成气体或合成气)加氢甲酰化 3-环己烯-1-甲醛,以制备顺/反-(1,3)(1,4)-环己烷-二甲醇,然后将基在氢化催化剂的存在下氢化为粗制脂肪族二醇,所述粗制脂肪族二醇包含顺/反-(1,3)(1,4)-环己烷二甲醇并且包含上述单醇、酯、羧酸、半缩醛、和/或酚杂质中的一种或多种。优选将粗制脂肪族二醇蒸馏以回收纯化的顺/反-(1,3)(1,4)-环己烷二甲醇产物。

[0008] 通过分析在二醇合成中的每个步骤,技术人员可以认识到各种杂质的来源,但是在本文中所述的本发明应当不受这样的理论的束缚。加氢甲酰化通常是在铑-有机亚磷酸酯配体配合物催化剂的存在下进行的。作为副反应,亚磷酸酯配体的不适宜水解可能导致杂质酚的形成。杂质脂肪族单醇如环己烷甲醇和环己烯甲醇可以形成为中间体单醛的氢化的副产物,例如环己烯-1-甲醛的氢化的副产物。杂质羧酸可以通过醛组合物的氧化而形成,或者通过杂质酯的水解而产生。杂质酯和半缩醛可以由在粗制醛产物的蒸馏过程中的重质物(重质物)得到。

[0009] 粗制 C₆-C₁₆ 脂肪族二醇的蒸馏不充分地移除杂质,该杂质可以是充分挥发性而与二醇一起蒸馏。此外,在对蒸馏足够的温度下,酸性杂质可以催化通过重质物的裂化而形成其它杂质,从而增加在想要精制二醇的强(very)蒸馏过程中的杂质总量。酸杂质也可以导致蒸馏设备的腐蚀。结果,适宜的是找到一种从被一种或多种杂质污染的粗制 C₆-C₁₆ 脂肪族二醇分离纯化的 C₆-C₁₆ 脂肪族二醇的方法,所述杂质特别是选自脂肪族单醇、酯、羧酸和半缩醛以及杂质芳香族酚和上述化合物的混合物中的那些。

[0010] US 6,632,331 公开了通过在碱金属化合物和/或碱土化合物的存在下蒸馏多环二醇而移除在多环二醇中作为杂质包含的醛化合物。

[0011] US 6, 117, 277 公开了通过在 150–200℃, 在碱金属氢氧化物的存在下蒸馏 C_3 – C_{10} 直链或支链单醇以移除杂质醛来纯化该醇。

[0012] US 3, 359, 335 公开了纯化通过以下方法获得的醇产物: 使用一氧化碳和氢催化羰基化烯烃, 以得到由羰基化合物组成的反应混合物, 随后催化氢化以将羰基化合物转化成醇产物, 醇产物被在醇的沸腾范围内沸腾的高沸腾酯、缩醛、醚和分解产物污染。该纯化包括: 使用苛性碱水溶液洗涤粗制醇产物, 之后清洗被洗涤的产物以除去苛性碱溶液, 然后蒸馏被清洗的产物以回收纯化的醇。因为多元醇在水中具有明显的溶解度, 因此可能导致显著的产物损失。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明提供一种粗制 C_6 – C_{16} 脂肪族二醇的精制方法。更具体地, 该方法包括: 在足以获得纯化的 C_6 – C_{16} 脂肪族二醇的蒸馏条件下, 将粗制 C_6 – C_{16} 脂肪族二醇在碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的存在下蒸馏一次或多次, 该粗制 C_6 – C_{16} 脂肪族二醇除包含二醇以外, 还包含选自酚和脂肪族单醇、酯、羧酸、半缩醛和它们的混合物中的一种或多种杂质。

[0015] 根据本发明, 本文中提供一种在碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的存在下通过蒸馏精制粗制 C_6 – C_{16} 脂肪族二醇以回收纯化的 C_6 – C_{16} 脂肪族二醇的方法。令人惊奇地, 碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物在蒸馏条件下的存在不增加副反应或者二醇的破坏, 而是促进与粗制二醇相比具有显著提高纯度的所需二醇产物的有效分离和回收。此外, 碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物在本文中所述的目标蒸馏中的使用可以降低获得对商业应用可接受纯度的二醇产物所需的蒸馏的总次数。商业脂肪族二醇有利地含有低于约 500ppm (百万分之一份) 的总酸度, 该总酸度是按照乙酸计算的并且是基于脂肪族二醇产物的重量的。此外, 如在后面说明的, 商业二醇产物应当呈现无色或者几乎无色, 因为颜色通常指示不想要的杂质的存在。作为另外的优点, 在蒸馏过程中酸的减少可以关系到蒸馏设备的腐蚀的减少。

[0016] 发明详述

[0017] 在本文中提及的元素周期表是指在无机化学命名法 (Nomenclature of Inorganic Chemistry): IUPAC Recommendations 2005, Royal Society of Chemistry, 2005, 编辑 N. G. Connelly 和 T. Damhus 中出版的元素周期表。此外, 任何提及的一个或多个元素族应当是指在使用 IUPAC 体系编组的该元素周期表中反映的一个或多个族。

[0018] 在本文中提及的全部百分比、优选的量或测量值、范围和端点包含在内, 即, “低于约 10” 包括约 10。“至少” 相当于“大于或等于”, 并且因此“至多” 相当于“小于或等于”。在本文中的数值都不具有所述的精度。因此, “115” 包括至少 114.6 至 115.49。从被描述为“至少”、“大于”、“大于或等于” 或类似地描述的参数至被描述为“至多”、“高达”、“小于”、“小于或等于” 或类似地描述的参数全部范围是优选的范围, 而与每个参数所表示的相对优先程度无关。因此, 对于本发明的实施, 有利的下限与最优选的上限相结合的范围是优选的。术语“有利的” 用来表示比需要的更优先的程度, 而小于由术语“优选” 表示。

[0019] 除在实施例中或另外指出之处以外, 在说明书中表示量、百分比、性质、功能等的全部数值应理解为在所有情况下均由术语“约” 修饰。本领域技术人员认识到可接受的界限随着设备、条件、用途以及其它变量而变化, 但是可确定的, 而无需在它们适用的每一种情况下进行过量的实验。在一些情况下, 一个参数变化或偏离对于获得另一个适宜的端值

是可接受的。

[0020] 在下面的详细描述中,可以使用几个化学术语,这几个化学术语是为了清楚起见而在本文中限定的。在阐述碳原子数的范围例如 C_1 - C_{20} 的情况下,该限定提供这些数值作为优选的通常范围;但是,在下面所述的具体式中,可以更窄地限定任何特定类别的基团例如“烷基”或“芳基”的碳原子数的范围。

[0021] 术语“包括”与“包含”、“含有”或者“特征在于”同义,是包括在内或者开放式的,并且不排除另外的、未描述的要素、材料或步骤。术语“基本上由...组成”表示除特定的要素、材料或者步骤以外,未描述的要素、材料或者步骤以在本质上没有不可接受地影响主题的至少一个基本和新颖的特性的量任选地存在。术语“由...组成”表示仅仅存在所述的要素、材料或步骤,除此在没有显著的影响的程度上任选地存在或基本上不存在未描述的要素、材料或者步骤。

[0022] 术语“烃基”是指由碳和氢原子组成的单价有机基团,并且除另外描述以外,含有 1 至约 20 个碳原子;包括直链、支链、环状、饱和和不饱和的物种,例如烷基、脂环族、烯基、芳基、烷芳基和芳烷基。术语“取代的烃基”是指被下面所述的一个或多个取代基取代的烃基。

[0023] 术语“亚烃基”是指二价烃基。

[0024] 术语“芳基”是指含有单个芳香环或者含有多个芳香环的单价芳香族基团,所述的多个芳香环稠合在一起或者直接连接,或者间接连接(使得不同的芳香族基团通过共同的基团例如亚甲基或亚乙基结合)。优选的芳基含有一个芳香环,例如苯基,并且除另外描述以外,优选含有约 6 至约 20 个碳原子。闭环芳香族基团或芳基结构含有特征在于 $(4\delta + 2)\pi$ -电子的共轭碳-碳双键,其中 δ 为大于或等于 1 的整数。

[0025] 术语“亚芳基”是指二价芳基。

[0026] 术语“烷芳基”是指具有一个或多个烷基取代基的单价芳基。术语“亚烷芳基(alkarylene)”是指具有一个或多个烷基取代基的二价芳基。

[0027] 术语“脂肪族”是指特征在于含有饱和碳键并且还可以含有一个或多个非共轭碳-碳双键的直链或支链结构的有机化合物。脂肪族化合物包括其中所有碳原子饱和的链烷烃,以及其中存在一个或多个非共轭 $C=C$ 双键的烯烃。除另外描述以外,优选脂肪族化合物含有 1 至约 20 个碳原子。对于本发明,术语“脂肪族”还包括下面定义的“脂环族”化合物。

[0028] 术语“脂环族”是指含有包括饱和碳键和任选的一个或多个非共轭碳-碳双键的闭环结构的脂肪族有机化合物。除另外描述以外,优选脂环族化合物含有 4 至约 8 碳原子。脂环族化合物不具有如上定义的芳香性。

[0029] 术语“烷基”是指饱和的单价烃基,其可以是直链、支链或环状的(脂环族)。该基团如果是直链或支链的,则除另外指出以外,典型含有 1 至约 20 个碳原子,例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和叔丁基。该基团如果是环状的(脂环族),则含有 4 至约 8 个碳原子,优选 5 至 7 个碳原子,例如环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基,不包括含碳取代基的碳原子。

[0030] 如本文中所用的术语“亚烷基”是指直链、支链或环状的二价烷基。

[0031] 术语“芳烷基”或“芳基烷基”是指被至少一个芳基取代的单价烷基。术语“亚芳

烷基”是指被至少一个芳基取代的二价亚烷基。

[0032] 术语“芳基脂环基”是指被至少一个芳基取代的脂环族基团。芳基脂环族基团的一个实例为“苯基环己基”或“苯基环戊基”。

[0033] 如本文中所用,术语“烃基”、“亚烃基”、“烷基”、“亚烷基”、“芳基”、“亚芳基”、“脂肪族”、“烷芳基”、“亚烷芳基”、“芳烷基”、“亚芳烷基”、“脂环族”和“芳基脂环基”中的任何一个和全部意欲包含其取代的变体。术语“取代的”或词“其取代的变体”通常是指与碳原子例如烷基或芳基碳原子结合的至少一个氢原子被非氢部分取代。本发明的优选取代基包括羟基、烷基、芳基、芳烷基和烷芳基,其中上述有机基团含有 1 至约 8 个碳原子。

[0034] 术语“脂肪族单醇”是指具有一个羟基取代基的脂肪族化合物。

[0035] 术语“脂肪族酯”是指具有至少一个酯取代基 ($-\text{C}(\text{O})\text{OR}$) 的脂肪族化合物,其中 R 为单价烃基、优选 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 烷基或 $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ 芳基。

[0036] 术语“脂肪族羧酸”是指具有至少一个羧酸取代基 ($-\text{C}(\text{O})\text{OH}$) 的脂肪族化合物。

[0037] 术语“脂肪族半缩醛”是指具有下列结构中的一个的脂肪族化合物: $\text{RHC}(\text{OH})_2$ 或 $\text{RHC}(\text{OR}')(\text{OH})$,其中 R 和 R' 为单价烃基,优选为 1 至 20 个碳原子的单价烃基。

[0038] 术语“脂肪族内酯”是指具有酯官能作为闭环的一部分的脂环族化合物。

[0039] 术语“酚”是指含有芳香族苯环的有机化合物,所述芳香族苯环中一个 H 原子被羟基取代。

[0040] 在词“脂肪族单醇、酯、羧酸和半缩醛”的任何列举中,应理解词“脂肪族”修饰名单中的每个物种。

[0041] 在宽泛的概念上,本发明提供一种粗制的 $\text{C}_6\text{--C}_{16}$ 脂肪族二醇的精制方法,该方法包括:在足以获得纯化的 $\text{C}_6\text{--C}_{16}$ 脂肪族二醇的蒸馏条件下,将粗制 $\text{C}_6\text{--C}_{16}$ 脂肪族二醇在碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的存在下蒸馏一次或多次,该粗制 $\text{C}_6\text{--C}_{16}$ 脂肪族二醇除包含二醇以外,还包含选自酚和脂肪族单醇、酯、羧酸、半缩醛和它们的混合物中的一种或多种杂质。

[0042] 在本发明的一个优选实施方案中, $\text{C}_6\text{--C}_{16}$ 脂肪族二醇包含 $\text{C}_6\text{--C}_{16}$ 脂肪族单环二醇,更优选 1,3- 和 1,4- 环己烷二甲醇的顺 / 反同分异构体混合物。

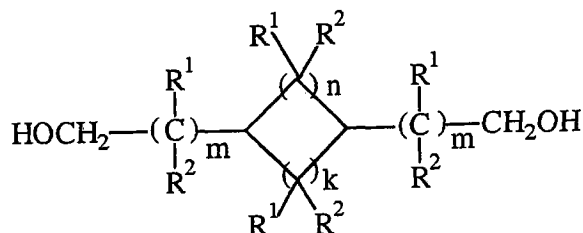
[0043] 在本发明的一个优选实施方案中,碱金属化合物包含碱金属氢氧化物;并且碱土金属化合物包含碱土金属氢氧化物。在一个更优选的实施方案中,碱金属化合物包括氢氧化钠或氢氧化钾。

[0044] 粗制 $\text{C}_6\text{--C}_{16}$ 脂肪族二醇包括总共 6 至 16 个碳原子,其被布置在直链或支链结构中或者被布置在闭环结构(脂环族)中,优选具有一个环(单环),其中该结构还包含两个羟基取代基。在涉及直链或支链结构时,如本文中所用的术语“脂肪族”是指这样的化合物,其中在直链或支链结构中的每个碳原子是饱和的(即,通过单键与 4 个其它原子结合)并且任选其中直链或支链结构含有一个或多个分开的(即,非共轭的)烯键式不饱和的碳-碳双键($\text{C}=\text{C}$)。在涉及与环体系时,如本文中所用的术语“脂肪族”或“脂环族”是指由饱和的碳原子以及任选的一个或多个分开的(即,非共轭的)碳-碳双键形成的闭环体系。脂环族结构不同于单个含有特征在于 $(4\delta+2)\pi$ - 电子的共轭碳-碳双键的闭环芳香族基团或芳基结构,其中 δ 为大于或等于 1 为整数。两个表征 $\text{C}_6\text{--C}_{16}$ 脂肪族二醇的羟基取代基有利地连接至不同的碳原子。羟基取代基可以直接连接至直链或支链结构的主链中的碳原子

或者直接连接至环碳原子。更优选羟基取代基连接至本身连接至直链、支链或结构中的主链碳原子的烷基。例如,两个“羟基甲基”取代基可以连接至环己烷环以提供在本发明中使用的优选的 C_6-C_{16} 脂肪族二醇,即, (顺,反)-(1,3)(1,4)-环己烷二甲醇。

[0045] 优选 C_6-C_{16} 脂肪族二醇包括由下式 I 表示的 C_6-C_{16} 单环脂肪族二醇:

[0046]



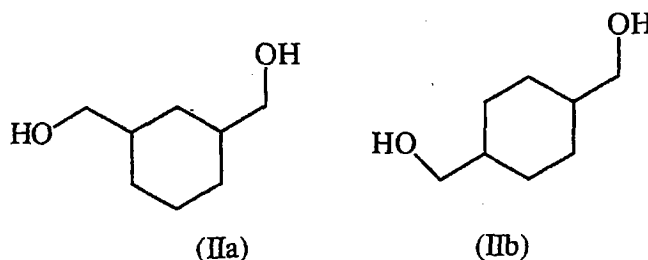
(I)

[0047] 其中每个 R^1 独立地选自氢、羟基和 C_1-C_6 单价烃基,例如, C_1-C_6 烷基和苯基,优选氢和 C_1-C_3 烷基;每个 R^2 独立地选自氢、羟基和 C_1-C_6 烃基,例如, C_1-C_6 烷基和苯基,优选氢和 C_1-C_3 烷基; n 为 0 至 6 的整数,优选 0 至 3,更优选 2; k 为 0 至 6 的整数,优选 0 至 3,更优选 2; $n+k$ 大于 2,更优选至多 6;并且每个 m 独立地为 0 至约 3 的整数,优选 0 或 1。 R^1 和 R^2 可以被一个或多个不妨碍本发明方法的惰性取代基取代,该惰性取代基的非限制性实例包括羟基、烷基、芳基、芳烷基和烷芳基,其中上述有机基团优选包含 1 至约 8 个碳原子。优选惰性取代基包括羟基。在上述优选式 (I) 中, R^1 、 R^2 、 m 、 n 、 k 和惰性取代基的选择限于在组成中在 6 至 16 的范围内的总碳原子数。还应指出,如果 n 或 k 中的一个为 0,则 2 个子基 $-(CR_1R_2)_m$ 间接连接,以相互形成具有 n 个子单元中环。

[0048] C_6-C_{16} 脂肪族二醇可以通过本领域中所述的任何合宜的方法制备。优选 C_6-C_{16} 单环脂肪族二醇在三段合成中制备,该三段合成包括:(1) 在狄尔斯阿德尔加成或缩合反应中使二烯与包括甲酰基-取代的烯烃的亲二烯体反应,以制备烯键式不饱和的单环状甲酰;(2) 采用一氧化碳和氢(合成气或合成气体)在过渡金属-有机亚磷酸酯配体配合物催化剂的存在下加氢甲酰化烯键式不饱和的单环状甲酰,以获得 C_6-C_{16} 单环脂肪族二甲酰;和(3) 采用氢在氢化催化剂的存在下氢化 C_6-C_{16} 单环脂肪族二甲酰,以获得粗制 C_6-C_{16} 单环脂肪族二醇。尽管这些合成方案不是本发明的重点,但是参考 US-B1-625212 对于适合的二烯、亲二烯体、配体、过渡金属、过渡金属-配体配合物加氢甲酰化催化剂、氢化催化剂和适用于上述反应方案的工艺条件的描述;上述美国专利通过引用结合在此。

[0049] 更优选地,参考 US-B1-6252121, C_6-C_{16} 脂肪族二醇包括 1,3-和 1,4-环己烷二甲醇的顺和反同分异构体(“顺/反-(1,3)(1,4)-环己烷二甲醇”),其是通过以下方法得到的:通过狄尔斯阿德尔反应使 1,3-丁二烯与丙烯醛反应,以形成 3-环己烯-1-甲酰;之后采用合成气在铑-三有机亚磷酸酯配体配合物催化剂的存在下加氢甲酰化 3-环己烯-1-甲酰,以制备顺/反-(1,3)(1,4)-环己烷二甲酰,随后将其氢化成粗制的顺/反-(1,3)(1,4)-环己烷二甲醇。4 种环己烷二甲醇同分异构体中的 2 种分别显示在式 IIa(1,3-同分异构体,其以反式同分异构体显示,但是也可以作为顺式同分异构体存在)和 IIb(1,4-同分异构体,其以顺式同分异构体显示,但是也可以作为反式同分异构体存在)中:

[0050]



[0051] 有利地,上述同分异构体组合物包含约 50 至 60 重量%的 1,3- 同分异构体和约 40 至 50 重量%的 1,4- 同分异构体。

[0052] 一种或多种杂质单醇、酯和羧酸不限于任何特定的结构,但是它们的性质通常是脂肪族的,原因是它们衍生自用于制备脂肪族二醇的脂肪族化合物。当然,脂肪族单醇具有仅仅一个羟基(-OH)取代基。如上所述,杂质脂肪族单醇可能在 C_6 - C_{16} 二醇的合成中由饱和的或不饱和的单醛中间体的氢化产生。杂质酯和羧酸的特征分别在于 $-C(O)OR$ 和 $-C(O)OH$ 官能,其中 R 一般为任何单价烃基,有利地为 C_{1-20} 烷基或 C_{6-20} 芳基。杂质羧酸可能由作为二醇前体的产物醛的氧化产生。杂质酯可能由任何单醇或二醇与酸的缩合产生。内酯是特殊的一类杂质酯,其特征在于由同时含有酸和醇官能的中间体化合物或重质物的分子内缩合产生的环状酯。半缩醛的特征在于水合醛、 $RHC(OH)_2$ 或 $RHC(OR')(OH)$, 其中 R 和 R' 各自表示如上所述的单价烃基。半缩醛可能由醛产物在加氢甲酰化中的水解或者醇与醛的简单缩合(例如在氢化过程中)产生。相反,杂质酚的特征在于羟基-取代的芳香族化合物,其最可能的来源是在加氢甲酰化催化剂中使用的一种或多种有机亚磷酸酯配体的水解。

[0053] 在粗制二醇中或者在任何纯化段的 C_6 - C_{16} 脂肪族二醇和杂质一种或多种单醇、一种或多种酯、一种或多种羧酸、一种或多种半缩醛和一种或多种酚可以通过技术人员已知的常规分析方法识别,包括但不限于红外线(IR)光谱, 1H 和 ^{13}C 核磁共振光谱(NMR)、气相色谱和质谱。美国测试和材料学会(American Society for Testing and Materials)标准测试方法 ASTM D1613-96 (ASTM, Conshohocken, PA, 1996, 1999 年重新批准)适用于测定二醇的总酸度,该方法通过引用结合在此。(ASTM D 1613-96 报道了以 mg KOH/g 样品计的酸度,该酸度可以通过除以 56, 100 而换算为当量酸/克样品)。标准测试方法 ASTM D 1209-00 (ASTM, West Conshohocken, 2000) 适用于评价粗制二醇的颜色或者其纯化的任何段的颜色,该方法通过引用结合在此。

[0054] 其它杂质成分可以存在于粗制 C_6 - C_{16} 脂肪族二醇中,包括例如水、一种或多种 C_1 - C_8 醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇等;一种或多种 C_5 - C_{10} 烷烃,例如戊烷、己烷、环己烷、正庚烷、辛烷等;作为二醇前体的二醛,以及其它的未识别轻质物、中间体和重质物。对于本发明,术语“轻质物”是指通常在结构上不同于二醇(例如,溶剂、挥发物)并且标准沸点比二醇的标准沸点低 $50^\circ C$ 以上的化合物。如本文中所用,术语“中间体”是指在结构上类似于但不同于二醇的化合物,特别是,羟基-取代的化合物,包括例如单醇,烯醇,酚以及其它类似但是未识别的分解材料,其标准沸点低于二醇的标准沸点。如本文中所用,术语“重质物”是指标准沸点高于二醇的标准沸点的化合物;重质物的实例包括二聚体、三聚体和各种酯。指二醇时,术语“标准沸点”在本文中被限定为在 1 个大气压(101kPa)的二醇蒸气压下二醇的液相和气相平衡存在的温度。

[0055] 在粗制二醇中的各种杂质的浓度根据被考虑的具体的 C_6 - C_{16} 脂肪族二醇及其制备

方法而变化。优选粗制 C_6-C_{16} 脂肪族二醇包含约 60 至约 80 重量%的 C_6-C_{16} 二醇产物并且包含以下重量百分比的下列杂质中的一种或多种：

[0056]	单醇	约 0.5 至 10%
[0057]	酯	约 1 至 5%
[0058]	羧酸	约 0.5 至 10%
[0059]	半缩醛 / 内酯	约 1 至 5%
[0060]	酚	约小于 1%
[0061]	轻质物	约 15 至 25%
[0062]	中间体 *	约 0.1 至 5%
[0063]	(* 除单醇、半缩醛 / 内酯以外)	

[0064] 重质物 约 0.1 至 5%

[0065] 任选地,二醛可以以低于约 0.1 重量%的量存在。

[0066] 更优选地, C_6-C_{16} 二醇包含约 60 至约 80 重量%的顺 / 反 - (1,3) (1,4) - 环己烷二甲醇并且包含以下典型重量百分比的下列杂质中的一种或多种：

[0067]	环己烷甲醇	约 0.5 至 5%
[0068]	环己烯甲醇	约 0.5 至 5%
[0069]	酯	约 0.1 至 5%
[0070]	羧酸	约 0.5 至 10%
[0071]	半缩醛 / 内酯	约 1 至 5%
[0072]	酚	约小于 1%
[0073]	轻质物	约 15 至 25%
[0074]	中间体 *	约 0.1 至 5%
[0075]	(* 除单醇、半缩醛 / 内酯以外)	

[0076] 重质物 约 0.1 至 5%

[0077] 本发明的精制方法需要存在碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物以实现纯化的 C_6-C_{16} 脂肪族二醇产物的改善分离。尽管本发明不应当受到本文中陈述的任何理论的限制或者束缚,但是据认为碱金属和 / 或碱土金属化合物中和可能存在或者可能在蒸馏中形成并且催化半缩醛的形成的酸,包括羧酸和其它酸。在碱金属和 / 或碱土金属化合物的存在下,据认为半缩醛的形成和分解一起被抑制或者阻止。此外,据认为碱金属和 / 或碱土金属化合物能够将酚转化为非挥发性的碱金属或碱土金属盐。类似地,据认为内酯被转化为羧基酸的非挥发性的碱金属或碱土金属盐。然而,令人惊奇地,存在的碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物并不催化产物 C_6-C_{16} 二醇的不适宜的副反应。

[0078] 可在本发明中使用的碱金属化合物包括所有具有中和粗制二醇的酸度的能力的这些无机和有机碱金属化合物和盐,所述碱金属包括元素周期表的第 1 族金属,特别是包括锂、钠、钾和铯。适合的碱金属化合物的非限制性实例包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯、氢氧化锂、碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸锂、乙酸钠、乙酸钾、乙酸铯、乙酸锂、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸铯、硬脂酸锂、硼氢化钠、苯基硼酸钠、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸铯、苯甲酸锂、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二锂、苯基磷酸氢二钠、双酚 A 的二钠盐、双酚 A 的二钾盐、双酚 A 的二铯盐、双酚 A 的二锂盐、苯酚钠、苯酚钾、苯酚铯、苯酚锂和

它们的混合物。优选的物种包括碱金属氢氧化物、更优选氢氧化钠或氢氧化钾以及它们的混合物。

[0079] 可用于本发明的碱土金属化合物包括所有具有中和粗制二醇的酸度的能力的这些无机和有机碱土金属化合物和盐,所述碱土金属包括元素周期表的第 2 族的那些碱土金属,特别是包括铍、镁、钙、锶和钡。适合的碱土金属化合物的非限制性实例包括氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、碳酸氢镁、碳酸氢钙、碳酸氢锶、碳酸氢钡、乙酸镁、乙酸钙、乙酸锶、乙酸钡、硬脂酸镁、硬脂酸钙、苯甲酸钙和苯基磷酸镁、以及它们的混合物。优选的物种包括碱土金属氢氧化物中的一种或混合物。

[0080] 碱金属化合物和碱土金属化合物可以单独使用或者两种以上这样的化合物组合使用,形式为一种或多种固体或者在下列中的溶液:水或 C_1-C_6 烷醇,更优选甲醇或乙醇,或一种或多种烷醇和 / 或水的混合物。溶液的浓度并不是特别关键的。可以使用碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的任何浓度,至多为其在水或烷醇或它们的混合物中的溶解度极限。优选基于一种或多种溶剂和一种或多种碱金属金属和 / 或碱土金属化合物的总重量,浓度在约 1 至约 55 重量%的范围内。

[0081] 对于在二醇中的每一当量的酸,在本发明方法中使用的碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的总量有利地大于约 0.8 当量,优选大于约 1.0 当量,更优选大于约 1.2 当量。有利地,对于在二醇中的每一当量的酸,碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的总量低于约 2.5,优选低于约 2.0,更优选低于约 1.8 当量。在一个最优选的实施方案中,使用过量的碱金属和 / 或碱土金属化合物,即,对于在二醇中的每一当量的酸,大于 1.25 当量,至多 2.50 当量,目的是中和由于在二醇中存在的醛与氧的接触而另外形成的任何酸度。基于粗制 C_6-C_{16} 二醇的重量,碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的总量有利地大于约 100ppm(百万分之一份),优选大于约 500ppm。基于粗制 C_6-C_{16} 二醇的重量,碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的总量有利地低于约 5,000ppm,优选低于约 2,000ppm。

[0082] 作为通常的实践,碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物,以一种或多种固体或水溶液或醇溶液的形式,溶解于粗制 C_6-C_{16} 脂肪族二醇中。溶解程序是常规的,并且可以包括对技术人员已知的添加和混合的任何合宜形式。之后,将粗制 C_6-C_{16} 二醇供给至第一蒸馏塔,并且进行蒸馏,以基本上除去轻质物,包括水、烷烃和其它挥发物和低沸点组分,从而回收纯度为约 90 至 95% 的部分纯化的 C_6-C_{16} 二醇。除去轻质物的第一次蒸馏在设计上是常规的。使用不是必须要分段或填充的塔。有利地使用简单的回流冷凝器。根据需要使用低于二醇的标准沸点的温度,以除去低沸点组分。对于 C_6-C_{16} 脂肪族单环二醇的优选纯化,更优选顺 / 反-(1,3)(1,4)-环己烷二甲醇的优选纯化,该第一次蒸馏在塔底的温度优选在约 80°C 至约 210°C 的范围内,并且在塔顶(头部)的温度优选在约 20°C 至约 120°C 的范围内。第一次蒸馏有利地在约 1 个大气压(101kPa)或者约 1 至 2psig 过压(6.9-13.8kPa)的略高压下进行。低沸点组分以塔顶馏出物或塔顶流的形式回收。因为塔顶馏出物有利地既含有水又含有水溶解度低的有机物,因此容易回收两种基本上不混溶的液相。来自第一蒸馏塔的塔底流仅仅含有部分纯化的二醇,其包含一种或多种杂质脂肪族单醇、酯(包括内酯)、羧酸、半缩醛和 / 或酚。基于部分纯化的二醇的总重量,在部分纯化的 C_6-C_{16} 二醇中的各种杂质的浓度有利地在大于约 0.01 至低于约 2 重量%的范围内,优选约 0.1 至约 1.0 重量%。

[0083] 之后,将来自第一蒸馏塔的塔底流供给至第二蒸馏塔,并且在足以分离并且回收纯化的 C_6-C_{16} 脂肪族二醇的条件下蒸馏。在第二塔中的蒸馏条件通常根据要被纯化的具体 C_6-C_{16} 二醇、其标准沸点和要被除去的杂质的种类和量变化。第二蒸馏塔有利地包含约 30 至约 100 块理论塔板。该塔可以填充有适合的填料,包括例如玻璃珠、不锈钢网、任何形式的陶瓷、例如鞍形填料 (saddle) 以及类似的常规材料。第二蒸馏塔有利地是在适合地在约 15 托 (2.0kPa) 至约 50 托 (6.7kPa) 的范围内的低于一大气压的压力下运行的。适宜地使用在约 1 : 10 至约 10 : 1 的范围内的回流比。在 C_6-C_{16} 脂肪族单环二醇的优选蒸馏中,更优选顺 / 反 - (1,3) (1,4) - 环己烷二甲醇的优选蒸馏中,塔的底部温度有利地在约 165°C 至约 250°C 的范围内,而塔顶温度有利地在约 160°C 至约 180°C 的范围内。杂质以塔顶流的形式取得,而 C_6-C_{16} 二醇以塔底流的形式取得,其还典型地含有重质物。

[0084] 可以将重质物在基于二醇的沸点的常规最终蒸馏中除去,从而以塔顶馏出物流形式产生纯化形式的 C_6-C_{16} 脂肪族二醇。优选的方法除去如上所述的低沸点杂质,然后将塔底馏出物再循环到同一塔中以进行最终的蒸馏。根据在本文所述的本发明,当在蒸馏过程中基本上不产生另外的杂质时,这种优选方法是可行的。

[0085] 上述的每一次蒸馏可以以间歇或连续的方式进行。优选在商业化的规模上,使用连续的操作模式,其中将包含粗制二醇和所需量的碱金属和 / 或碱土金属化合物的进料连续供给至一系列的蒸馏塔中,其中根据需要再循环到任何特定的塔中。

[0086] 基于重量百分比,这样分离并且纯化的 C_6-C_{16} 脂肪族二醇有利地包含下列组成:

[0087]	C_6-C_{16} 二醇	大于 99%
[0088]	单醇	小于 0.1%
[0089]	酯	小于 0.1%
[0090]	羧酸	小于 0.1%
[0091]	半缩醛 / 内酯	小于 0.1%
[0092]	酚	小于 0.1%
[0093]	轻质物	小于 0.1%
[0094]	中间体 *	小于 0.1%
[0095]	(* 不同于单醇和半缩醛 / 内酯)	
[0096]	重质物	小于 0.1%
[0097]	二醛	小于 0.1%

[0098] 当如上所述进行本发明时,在每个蒸馏段,基于被供给至特定的蒸馏段的二醇的重量,以大于约 90 重量%,优选大于约 95 重量%,更优选大于约 98 重量%的收率回收更纯形式的 C_6-C_{16} 二醇,该收率是有利地通过校准的气相色谱分析 (GC) 测定的。应指出,GC 分析通常不能测定存在的重质物的量。重质物通常是以被分析的样品的重量与通过 GC 测定的存在于样品中的二醇和其它杂质的总重量之间的重量差的形式计算的。可以将基于沸点差别分离混合物的组分的任何标准 GC 塔用于分析。

[0099] 从最终蒸馏回收的纯化的 C_6-C_{16} 脂肪族二醇适宜地显示出按乙酸计算的低于约 500ppm (百万分之一份) 或低于约 0.05 重量%的总酸度,该总酸度是基于二醇产物的重量按乙酸计算的,并且是通过测试方法 ASTM D1613-96 测定的。此外,基于测试方法 ASTM D 1209-00,纯化的 C_6-C_{16} 脂肪族二醇的颜色有利地被评价为小于约 10 (7 以下的数值是更适

宜的)。

[0100] 下列实施例是为了举例说明本发明而阐述的。所述实施例不应当被解释为以任何方式限制本发明。除非另外指出,否则所有百分比是以重量%的单位给出的。

[0101] 比较实验 1

[0102] 通过三段蒸馏,纯化包含顺/反-(1,3)(1,4)-环己烷二甲醇的混合物的粗制 C₆-C₁₆ 二醇的样品。按 US-B1-6252121 中阐述的合成方案,通过以下步骤制备粗制 C₆-C₁₆ 二醇:在狄尔斯阿德耳加成反应中使丁二烯与丙烯醛反应,以形成 3-环己烯-1-甲醛;使用一氧化碳和氢在铑-三有机亚磷酸酯配体配合物催化剂的存在下加氢甲酰化 3-环己烯-1-甲醛,以制备顺/反-(1,3)(1,4)-环己烷-二甲醇,然后在镍催化剂的存在下将其氢化成粗制脂肪族二醇,该粗制脂肪族二醇具有由气相色谱测定的下列组成:二醇(75.24%)、水(19.40%)、异丙醇(0.51%)、正庚烷(1.00%)、环己烷甲醇(1.99%)、包含烷基化酚的中间体(0.29%)、二醛和内酯(0.10%)、半缩醛(0.98%)。重质物并不是可检测的。酸度为 0.51%,其是通过 ASTM D 1613-96 测定的。第一蒸馏段由除去挥发物和轻质物的大气压蒸馏组成。将来自第一蒸馏塔的塔底流在高温和减压下进行第二次蒸馏,以除去另外的低沸点杂质。将来自第二蒸馏塔的塔底馏出物在高温和减压下进行第三次蒸馏,以除去重质物,并且以塔顶馏出物流形式获得纯化的二醇产物。在表 1 中记录了每个塔的蒸馏条件。每个塔含有 15 块理论塔板并且以 1:10 的回流比运行。应指出,在蒸馏中没有使用碱金属化合物或碱土金属化合物。

[0103]

表 1. 三步蒸馏(不添加碱金属或碱土金属化合物):

	初始 进料	第一次蒸馏			第二次 蒸馏		最后 蒸馏	
		塔顶温度℃	100	@760 mm Hg (101 kPa)	115-192	@35 mmHg (4.7 kPa)	192	@35 mm Hg (4.7 kPa)
罐(pot)温℃			175	@760 mm Hg (101 kPa)	195-200		202- 220	
组成	重量%		塔顶	塔底				
水	19.4	水性	95.4	2.9	塔顶	塔底	塔顶	塔底
异丙醇	0.51		1.18	1.75	0.66	0.02	0.018	n/a
正庚烷	1.0		0.23	32.83	-	-	-	n/a
环己烷甲醇	1.99		1.04	48.06	-	-	-	n/a
中间体	0.29		0.16	9.14	9.27	-	-	n/a
二醛+内酯*	0.1		0.42	0.44	0.661	0.012	0.032	n/a
半缩醛*	0.98		0.07	0.36	5.287	0.024	0.006	n/a
顺 / 反 (1,3)(1,4) 环己烷二甲醇	75.24		1.5	4.52	8.862	0.029	0.032	n/a
重质物	不可检测的				75.92	99.935	99.93	n/a
酸度, 按 HAc 计的%	0.51		0.06	0.02				
收率, 重量%			19.1	2.3	0.024	n/a	0.44	n/a
颜色, APHA					9.9	90.1	94.3	5.7
							7	棕色

[0104] 从表 1 看出,在每一次蒸馏过程中,与粗制二醇进料相比,一些杂质的量增加。这种结果意味着蒸馏本身产生杂质,从而使得必需使用三个塔获得纯化的二醇产物。更具体

地,在第一塔中的仅仅 100℃,杂质在蒸馏过程中的形成是明显的。被确认为二醛和内酯的物种在每一种馏分中急剧增加,并且与二醇进料相比,在蒸馏后明显更多地存在。尽管可以在没有任何特殊的处理或者考虑的情况下通过容易地除去存在于粗制二醇中的二醛,但是在蒸馏过程中增加的二醛的产生对于获得纯化的产物造成问题,所述增加的二醛可能来自于中间体和重质物杂质的分离。

[0105] 从表 1 还看出,其它杂质增加,包括环己烷甲醇、半缩醛和包含烷基化酚的中间体。需要来自第二蒸馏塔的塔顶馏出物流中的较高水平二醇以除去增加的杂质,但是其导致二醇产物所需的效率损失。即使在第三次蒸馏后,二醇产物的酸度高得不可接受,所述二醇产物的酸度可能是由环己烷羧酸导致的。在三个步骤后的总二醇回收率仅仅为 81 重量%。此外,回收的二醇的总酸度为 0.44% (或 4400ppm)。按照测试方法 ASTM D1209-00,颜色被评价为 7。该结果表明,需要进一步的蒸馏以将酸度降低至商业上可接受的水平。

[0106] 实施例 1

[0107] 使用氢氧化钾水溶液处理粗制 C₆-C₁₆ 二醇的样品,该样品包含以与比较实验 1 中所述的方式类似的方式制备的顺/反-(1,3)(1,4)-环己烷二甲醇的混合物。粗制二醇包含上述环己烷二甲醇(74.02%)、水(3.8%)、异丙醇(12.64%)、正庚烷(2.31%)、轻质物(2.88%)、环己烷甲醇(1.15%)、3-环己烯-1-甲醇(0.28%)、二醛(0.03%)、1,3-半缩醛(1.16%)、中间体(1.05%)和重质物(0.68%)。如通过测试方法 ASTM D 1613-96 测定,粗制二醇的酸度为 0.129% (0.021 当量/g)。对于二醇样品的每一酸当量,使用的氢氧化钾的量为 1.5 当量。然后将具有添加的氢氧化钾的粗制二醇进行轻质物的去除。将轻质物在大气压下蒸馏。之后,将来自轻质物去除塔中塔底馏出物供给至第一蒸馏塔并且在高温和减压下蒸馏。在表 2 中说明了蒸馏条件和结果。在第二次蒸馏中,在取出主要的塔顶馏出物馏分之前取出两个小的头馏分(#1 和 #2)。将来自第二蒸馏塔的塔底馏出物再循环至塔中并且在最终步骤中再蒸馏以收集纯化的顺/反-(1,3)(1,4)-环己烷二甲醇的塔顶馏出物流,如表 2 中所示。

[0108]

实施例 1(使用添加的 KOH 的蒸馏)

	初始 进料	轻质物去除		第一次蒸馏		最终蒸馏		
		除 器	塔顶	塔底	塔顶	头 分#1	头 分#2	塔顶出 物产物
塔顶温度℃			22-110		168-170	170-172		
罐温℃			86-205		168-180	172-180		
压力 mmHg			775-760 (103-101 kPa)		20 (2.7 kPa)	20 (2.7 kPa)		
颜色(APHA)	7	7	3		9	120	48	棕色
酸度(按乙酸计的重量%)	0.129	0.0004	0.0009		0.0033	0.315	0.0121	N/A
水								0.0017
异丙醇	3.8	15.58	27.69		0.01	0.02	0.01	0
正庚烷	12.64	61.48	68.96		0	0	0	0
轻质物	2.31	9.32	0.01		0	0	0	0
环己烷甲醇	2.88	13.2	0.34		0.02	0.3	0	0
3-环己烯-1-甲 醇	1.15	0.28	2.1		0.72	53.1	0.56	0
二醛	0.28	0.07	0.34		0.17	13.29	0.17	0
1,3-半缩醛	0.03	0	0		0.01	0.6	1.24	0
顺 / 反 -(1,3)(1,4)环己 烷二甲醇	1.16	0	0.04		1.04	21.79	26.93	0.06
中间体	74.02	0	0		97.74	0	67.88	34.87
重质物								99.85
产率%	1.05	0.07	0.52		0.29	10.9	3.21	4.84
	0.68	0	0		0	0	0	60.17
		19	1		74	2	6	1
								89

[0109] 从表 2 观察到,在该第一次蒸馏中,与上述比较实验 1 相反,没有形成另外的杂质。在蒸馏的逼迫 (stress) 下,二醛、半缩醛和中间体没有增加;因此,避免了第二轻质物蒸馏

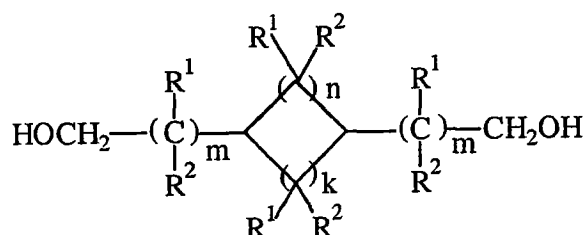
步骤。来自两次蒸馏的纯化的二醇产物的总回收率为 87%，这优于上述比较实验。纯化的二醇产物的最终酸度水平低，仅为 0.0033% (33ppm)，因此优于在比较实验中回收的二醇产物。根据测试方法 ASTM D 1209-00，纯化的二醇产物的颜色被评价为 7，因此相当于在比较实验中回收的二醇产物，但是比较实验需要再一次蒸馏才获得。

[0110] 本发明的实施方案包括下列：

[0111] 1. 一种粗制 C_6-C_{16} 脂肪族二醇的精制方法，该方法包括：在足以获得纯化的 C_6-C_{16} 脂肪族二醇的蒸馏条件下，将粗制 C_6-C_{16} 脂肪族二醇在碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的存在下蒸馏一次或多次，该粗制 C_6-C_{16} 脂肪族二醇除包含二醇以外，还包含选自酚和脂肪族单醇、酯、羧酸、半缩醛和它们的混合物中的一种或多种杂质。

[0112] 2. 任一个其它实施方案的方法，其中所述 C_6-C_{16} 脂肪族二醇包含由下式表示的 C_6-C_{16} 单环脂肪族二醇：

[0113]



[0114] 其中每个 R^1 独立地选自氢、羟基和 C_1-C_6 单价烃基，优选氢和 C_1-C_3 烷基；每个 R^2 独立地选自氢、羟基和 C_1-C_6 烃基，优选氢和 C_1-C_3 烷基； n 为 0 至 6 的整数，优选 0 至 3，更优选 2； k 为 0 至 6 的整数，优选 0 至 3，更优选 2； $n+k$ 大于 2，更优选至多 6；并且每个 m 独立地为 0 至约 3 的整数，优选 0 或 1，并且任选地，其中 R^1 和 R^2 可以被一个或多个惰性取代基取代，所述惰性取代基包括羟基、烷基、芳基、芳烷基和烷芳基，上述有机基团优选包含 1 至约 8 个碳原子。

[0115] 3. 任一个其它实施方案的方法，其中所述粗制 C_6-C_{16} 脂肪族二醇包含约 60 至约 80 重量%的 C_6-C_{16} 脂肪族二醇和以下重量百分比的下列杂质中的一种或多种：

[0116]	单醇	0.5 至 10%
[0117]	酯	1 至 5%
[0118]	羧酸	0.5 至 10%
[0119]	半缩醛 / 内酯	1 至 5%
[0120]	酚	小于 1%
[0121]	轻质物	15 至 25%
[0122]	中间体 *	0.1 至 5%
[0123]	(* 除单醇、半缩醛和内酯以外)	
[0124]	重质物	0.1 至 5%。

[0125] 4. 任一个其它实施方案的方法，其中所述粗制 C_6-C_{16} 脂肪族二醇包括顺 / 反-(1,3)(1,4)-环己烷二甲醇。

[0126] 5. 任一个其它实施方案的方法，其中所述粗制 C_6-C_{16} 脂肪族二醇包含约 60 至约 80 重量%的顺 / 反-(1,3)(1,4)-环己烷二甲醇和以下典型重量百分比的下列杂质中的一种或多种：

[0127]	环己烷甲醇	约 0.5 至 5%
[0128]	环己烯甲醇	约 0.5 至 5%
[0129]	酯	约 0.1 至 5%
[0130]	羧酸	约 0.5 至 10%
[0131]	半缩醛 / 内酯	约 1 至 5%
[0132]	酚	约小于 1%
[0133]	轻质物	约 15 至 25%
[0134]	中间体 *	约 0.1 至 5%
[0135]	(* 除单醇、半缩醛 / 内酯以外)	
[0136]	重质物	约 0.1 至 5%。

[0137] 6. 任一个其它实施方案的方法,其中所述碱金属化合物选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯、氢氧化锂、碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸锂、乙酸钠、乙酸钾、乙酸铯、乙酸锂、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸铯、硬脂酸锂、硼氢化钠、苯基硼酸钠、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸铯、苯甲酸锂、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二锂、苯基磷酸氢二钠、双酚 A 的二钠盐、双酚 A 的二钾盐、双酚 A 的二铯盐、双酚 A 的二锂盐、苯酚钠、苯酚钾、苯酚铯、苯酚锂和它们的混合物。

[0138] 7. 任一个其它实施方案的方法,其中所述碱土金属化合物选自氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、碳酸氢镁、碳酸氢钙、碳酸氢锶、碳酸氢钡、乙酸镁、乙酸钙、乙酸锶、乙酸钡、硬脂酸镁、硬脂酸钙、苯甲酸钙和苯基磷酸镁、以及它们的混合物。

[0139] 8. 任一个其它实施方案的方法,其中所述碱金属化合物包括碱金属氢氧化物,并且其中所述碱土金属化合物包括碱土金属氢氧化物。

[0140] 9. 任一个其它实施方案的方法,其中对于所述二醇中的每一当量的酸,碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的量大于 0.8 当量,优选大于 1.0 当量,更优选大于 1.2 当量并且小于 2.5 当量,优选小于 2.0 当量,更优选小于 1.8 当量。

[0141] 10. 任一个其它实施方案的方法,其中对于所述二醇中的每一当量的酸,碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的量大于 1.25 当量并且小于 2.5 当量。

[0142] 11. 任一个其它实施方案的方法,其中基于所述粗制 C₆-C₁₆ 二醇的重量,碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的总量大于 100ppm(百万分之一份),优选大于 500ppm 并且小于 5,000ppm,优选小于 2,000ppm。

[0143] 12. 任一个其它实施方案的方法,其中在蒸馏塔中,在 80℃ 至 210℃ 的塔底温度和 20℃ 至 120℃ 的塔顶温度下并且在约 1 个大气压 (101kPa),任选 1-2psig 过压 (6.9-13.8kPa) 下进行第一次蒸馏,以去除轻质物。

[0144] 13. 任一个其它实施方案的方法,其中在蒸馏塔中,在 165℃ 至 250℃ 范围内的塔底温度和 160℃ 至 180℃ 范围内的塔顶温度下、在 15 托 (2.0kPa) 至 50 托 (6.7kPa) 范围内的低于一大气压的压力下进行第二次蒸馏。

[0145] 14. 任一个其它实施方案的方法,其中在包括 30 至 100 块理论塔板的蒸馏塔中进行第二次蒸馏。

[0146] 15. 任一个其它实施方案的方法,其中以在 1 : 10 至 10 : 1 范围内的回流比进行第二次蒸馏。

[0147] 16. 任一个其它实施方案的方法,其中以连续的操作模式进行一次或多次蒸馏。

[0148] 17. 任一个其它实施方案的方法,其中在每个蒸馏段,基于被供给至特定的蒸馏段的二醇的重量,以大于 90 重量%,优选大于 95 重量%,更优选大于 98 重量%的收率回收纯化的 C₆-C₁₆ 脂肪族二醇。

[0149] 18. 任一个其它实施方案的方法,其中基于重量百分比,所述纯化的 C₆-C₁₆ 脂肪族二醇具有下列组成:

[0150]	C ₆ -C ₁₆ 二醇	大于 99%
[0151]	单醇	小于 0.1%
[0152]	酯	小于 0.1%
[0153]	羧酸	小于 0.1%
[0154]	半缩醛 / 内酯	小于 0.1%
[0155]	酚	小于 0.1%
[0156]	轻质物	小于 0.1%
[0157]	中间体 *	小于 0.1%
[0158]	(* 不同于单醇和半缩醛 / 内酯)	
[0159]	重质物	小于 0.1%
[0160]	二醛	小于 0.1%。

[0161] 19. 任一个其它实施方案的方法,其中根据测试方法 ASTM D 1209-00,所述纯化的 C₆-C₁₆ 脂肪族二醇具有被评价为小于 10,优选 7 以下的颜色。

[0162] 20. 任一个其它实施方案的方法,其中所述纯化的 C₆-C₁₆ 脂肪族二醇具有小于 500ppm 的总酸度,所述总酸度是按照乙酸计算的并且是基于所述二醇的重量的。

[0163] 21. 任一个其它实施方案的方法,其中所述 C₆-C₁₆ 脂肪族二醇包括顺 / 反-(1,3)(1,4)-环己烷二甲醇,并且其中所述碱金属化合物包括氢氧化钾。