

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 67/54

C25B 3/02

B01D 3/14

C07C 69/10



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410079442.6

[43] 公开日 2005年4月27日

[11] 公开号 CN 1609093A

[22] 申请日 2004.9.1

[21] 申请号 200410079442.6

[30] 优先权

[32] 2003.9.4 [33] DE [31] 10340737.5

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 G·海德里希 I·里希特

T·克鲁格

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

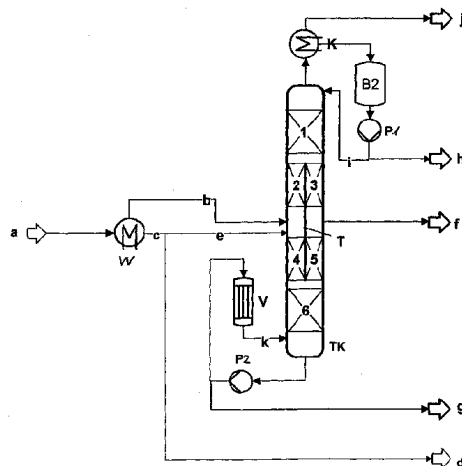
代理人 林柏楠 黄革生

权利要求书3页 说明书10页 附图1页

[54] 发明名称 含有 TMOF 电解排放料的蒸馏加工

[57] 摘要

本文提出一种用于电解排放料的蒸馏加工工艺，该电解排放料为在液体电解质中用甲醇电化学氧化 1,1,2,2-四甲氧基乙烷(TME)生产原甲酸三甲基酯(TMOF)的电解排放料，其中蒸馏加工在具有 30-150 个理论塔板的间壁塔(TK)中进行，在该塔中隔离壁(T)设置在塔的纵向，从而形成上部共用塔区域(1)，下部共用塔区域(6)，具有精馏区(2)和汽提区(4)的进料区(2,4)，以及具有汽提区(3)和精馏区(5)的出料区(3,5)，将电解排放料加入到进料区(2,4)的中间区域，将 TMOF 作为侧出料从出料区(3,5)的中间区域回收，从上部共用塔区域(1)取出一种或多种低沸点馏分，从下部共用塔区域(6)取出一种或多种高沸点馏分。



ISSN 1008-4274

1. 一种用于电解排放料(a)的蒸馏加工方法,该电解排放料为在液体电解质中用甲醇电化学氧化1,1,2,2-二甲氧基乙烷(TME)生产原甲酸三甲基酯(TMOF)的电解排放料,其中蒸馏加工在具有30-150个理论塔板的间壁塔(TK)中进行,在该塔中隔离壁(T)设置在塔的纵向,从而形成上部共用塔区域(1),下部共用塔区域(6),具有精馏区(2)和汽提区(4)的进料区(2,4),以及具有汽提区(3)和精馏区(5)的出料区(3,5),将电解排放料(a)加入到进料区(2,4)的中间区域,将TMOF作为侧出料从出料区(3,5)的中间区域回收,从上部共用塔区域(1)取出一种或多种低沸点馏分,以及从下部共用塔区域(6)取出一种或多种高沸点馏分。

2. 如权利要求1所述的方法,其中电解排放料A是一种混合物,其含有以重量计25-50%的TME、以重量计25-45%的TMOF、以重量计5-30%的甲醇、以重量计1-20%的硫酸甲酯甲基三丁基铵(MTBS)以及以重量计各为0.5-2%的甲酸甲酯(MeFO)和甲缩醛。

3. 如权利要求2所述的方法,其中间壁塔(TK)具有60-90个理论塔板,以及300-1500毫巴,优选400-600毫巴的操作压力。

4. 如权利要求1或2所述的方法,其中间壁塔(TK)的理论塔板在塔区域1-6上分布,从而使得每个塔区域具有间壁塔(TK)理论塔板总数的5-50%,优选为15-30%。

5. 如权利要求1或2所述的方法,其中进料区(2,4)的精馏区(2)和汽提区(4)的理论塔板总数是出料区(3,5)的汽提区(3)和精馏区(5)的理论塔板总数的80-110%,优选为90-100%。

6. 如权利要求1或2所述的方法,其中将电解排放料(a)经过单级或多级预蒸发,然后将之作为气体进料(b)和/或液体进料(e)加入到间壁塔(TK)进料区(2,4)的中间区域中。

7. 如权利要求1或2所述的方法,其中从上部共用塔区域(1)获得

作为液体侧出料的低沸点馏分,优选从位于塔顶部下面第3-6个理论塔板的理论塔板获得。

8. 如权利要求1或2所述的方法,其中从下部共用塔区域(6)获得作为液体侧出料的高沸点馏分,优选从位于塔底部上面第1-5个理论塔板的理论塔板获得。

9. 如权利要求1或2所述的方法,其中在间壁塔(TK)中,将进料(a,b,e)和从间壁塔(TK)的侧出料(f)设置在不同高度,特别相差1-20个理论塔板,优选相差5-10个理论塔板,并优选将侧出料(f)位置设置比进料(a,b,e)位置高。

10. 如权利要求1或2所述的方法,其中在间壁塔(TK)中,将进料(a,b,e)和从间壁塔(TK)的侧出料(f)设置在相同高度。

11. 如权利要求1或2所述的方法,其中间壁塔(TK)的局部区域(2,3,4,5)中的一个或多个装有堆积填料或散装填料,和/或其中在邻近局部区域(2,3,4,5)中的一个或多个的区域中,将隔离壁(T)设计成绝热的。

12. 如权利要求1或2所述的方法,其中以液体形式将侧出料(f)取出。

13. 如权利要求1或2所述的方法,其中把流出上部共用塔区域(1)的液体收集到设置在间壁塔(TK)内部或外部的收集区中,并在隔离壁(T)上端,通过固定设置或调节方式以进料区(2,4)中的回流与出料区(3,5)中的回流比率为0.1-2.5的方式进行分离,在主要为液体进料(a,b,e)的情况下,优选比率为0.4-0.8,在气体进料(b)的情况下,优选比率为1.0-2.0。

14. 如权利要求1或2所述的方法,其中间壁塔(TK)在隔离壁(T)的上端和/或下端具有取样装置,液体和/或气体样品通过该取样装置从塔中连续或间断地取出,并优选通过气相色谱法研究其成分。

15. 如权利要求1或2所述的方法,其中用液面调节取出侧出料(f),并将间壁塔(TK)底部的液面用作控制变量。

16. 如权利要求1或2所述的方法,其中在塔的各个局部区域(2,3,4,5)

中，以特殊方式使液体分布不均匀，其中优选在局部区域(2,5)的壁区域中加入相对较多的液体，在局部区域(3,4)的壁区域中加入相对较少的液体。

17. 如权利要求 1 或 2 的所述方法，其中可调节在间壁塔 (TK) 各个局部区域中的隔离壁 (T) 的位置，从而使得进料区 (2, 4) 和出料区 (3, 5) 的横截面面积不同。

18. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中使用热耦合塔代替间壁塔 (TK)。

## 含有 TMOF 电解排放料的蒸馏加工

本发明涉及一种用于电解排放料蒸馏加工的处理工艺，该排放料为在液体电解质中用甲醇电化学氧化 1,1,2,2-二甲氧基乙烷 (TME) 生产原甲酸四甲基酯 (TMOF) 的电解排放料。

TMOF 是一种制备活性物质的重要中间体。

除了涉及氯仿和甲醇钠反应的传统工艺以外，电化学氧化裂解乙二醛的二缩醛正变得日益重要。

公知乙二醛的二缩醛能通过乙二醛和一元醇 R-OH 的酸催化缩醛化来制备：

乙二醛和一元醇 R-OH 的酸催化缩醛化是一个复杂的反应，其中除了单缩醛和二缩醛以外，还可形成多种低聚物和/或环状副产物 (cf. 例如 J. M. Kliegmann et al. in J. Org. Chem. 38(1973),556)。

本发明并不局限于用甲醇制备乙二醛的二缩醛、即 1,1,2,2-二甲氧基乙烷 (TME) 的特殊工艺，而是在原则上能应用于任何可能的 TME 的制备工艺。

在酸性催化剂存在下，通过使乙二醛和甲醇与酸性催化剂接触直到在反应混合物中所产生的二缩醛的浓度达到平衡浓度的至少 70%，可通过将乙二醛和甲醇反应特别有利地制备 TME。在非在先公开的德国专利申请 102 09 195 中对这样一种工艺进行了说明，本专利申请特此参考引用。

TME 然后通过电化学氧化和甲醇反应生成 TMOF。这样产生一种电解排放料，随后对其进行加工处理，特别地，为了分离纯 TMOF，优选通过蒸馏处理。

用于连续蒸馏分离多成分混合物的各种工艺形式是常规的。在最简单的情况中，将原料混合物分离成两种馏分，一种低沸点的塔顶馏分和一种

高沸点的釜底馏分。在把原料混合物分离成两种以上馏分的过程中，用这种工艺形式时必须使用多个蒸馏塔。为了限制设备的费用，在分离多成分混合物的过程中尽可能使用具有液体和蒸汽侧出料的塔。然而，在侧出料点取出的产物从未十分纯的事实极大限制了使用具有侧出料的蒸馏塔的可能性。在侧出料在精馏区中的情况下，该侧出料通常为液态，副产物仍然包含部分低沸点成分，而该低沸点成分得通过顶部被分离出来。这同样适用于汽态形式的汽提区的侧出料，而这种侧出料中，副产物仍然含有部分高沸点成分。因此，常规侧出料塔只适用于允许有污染副产物的情况。

间壁塔是一种可能的补救方案。该塔例如在 EP-A 0 122 367 中进行了说明。间壁塔是具有垂直隔离壁的蒸馏塔，该隔离壁阻止液流和蒸汽流在局部区域交叉混合。优选由金属薄板组成的隔离壁在纵向，在塔的中间区域将其分成一个进料区和一个出料区。

除顶部产物和底部产物之外，也能从间壁塔中得到纯副产物。

用热耦合塔能得到相似结果，即设置至少两个塔，每个塔具有至少两个在空间上分离的、与其它每个塔连接的点。

间壁塔和热耦合塔与常规蒸馏塔设备相比具有较低的资金和能源成本。

本发明的目的是提供一种改进的，特别是经济的工艺，该工艺用于蒸馏加工处理在液体电解质中用甲醇电化学氧化 TME 生产 TMOF 的电解排放料。

我们发现通过一种工艺方法可以实现这一目标。该方法为对在液体电解质中用甲醇电化学氧化 1,1,2,2-二甲氧基乙烷 (TME) 生产原甲酸三甲酯 (TMOF) 的电解排放料进行蒸馏加工，其中蒸馏加工处理在具有 30 - 150 个理论塔板的间壁塔 (TK) 中进行，在塔中隔离壁 (T) 设置在塔的纵向，并形成了一个上部共用塔区域，一个下部共用塔区域，一个带有精馏区和汽提区的进料区和一个带有汽提区和精馏区的出料区，将电解排放料加入到进料区的中间区域，将 TMOF 作为侧出料从出料区的中间区域回收，从上部共用塔区域取出一种或多种低沸点馏分，以及从下部共用塔

区域取出一种或多种高沸点馏分。

我们惊讶的发现，即使用壁塔或热耦合塔也能带有相应的经济优势成功地实现所需要的，对于用甲醇电化学氧化 TME 生产 TMOF 的电解排放料（该电解排放料是一种复杂的混合物）的蒸馏分离（与传统蒸馏塔相比，公知间壁塔或热耦合塔更难控制）。

可以按例如在德国专利申请 100 43 789、100 58 304 或 101 46 566 中所述的方法用甲醇电化学氧化 TME 生产 TMOF。优选按在非在先公开的德国专利申请 102 09 195 中所述的方法进行电化学氧化。

在进行电化学氧化的电解质中，优选将 TME 和 TMOF 的总量与甲醇的量的摩尔比率设定为 0.2:1 - 5:1，特别为 0.2:1 - 2:1，特别优选为 0.3:1 - 1:1。

电解质溶液中含有的导电盐类通常为碱金属盐、四（C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基）铵盐或三（C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基）苺铵盐。适宜的对离子是硫酸根、硫酸氢根、烷基硫酸根、芳基硫酸根、卤离子、磷酸根、碳酸根、烷基磷酸根、烷基碳酸根、硝酸根、醇盐基、四氟硼酸根或高氯酸根。

此外，源自上述阴离子的酸适宜作为导电盐。

优选的是硫酸甲酯甲基三丁基铵（MTBS）、硫酸甲酯甲基三乙基铵和硫酸二甲酯甲基三丙基甲基铵。

如果需要，可将常规共溶剂加入到电解质溶液中。在有机化学中它们通常为惰性溶剂并具有高氧化性电位。实例为碳酸二甲酯和碳酸亚丙基酯。

有机化合物的各种类型的电化学还原可在阴极进行。这种还原在 DE-A 100 58 304 中进行了特别的说明。然而，通常，氢通过质子或者醇的电化学还原在阴极析出。

电化学反应可在所有常规类型的电解槽中进行。优选采用使用未隔离流通槽的连续程序。特别优选例如在 DE-A 195 33 773 中所记载的连续流双极性板叠式槽。

进行该工艺的电流密度通常从 1 - 1000mA/cm<sup>2</sup>，优选从 10 - 100mA/cm<sup>2</sup>。温度通常从 -20 - 60℃，优选从 0 - 60℃。通常，采用大气压

力。为了避免起始化合物或者共溶剂沸腾，当试图采用更高温度时，优选使用更高压力。

适宜的阳极材料例如为贵金属、如铂，或者金属氧化物、如氧化钨或氧化铬、或者  $\text{RuO}_x\text{TiO}_x$  类型的混合氧化物。优选石墨电极和碳电极。

适宜的阴极材料例如为铁、钢、不锈钢、镍和贵金属如铂、以及石墨或碳材料。优选以石墨作为阳极和阴极，或者石墨作阳极，镍、不锈钢或钢作为阴极的体系。

已经证明一种形式的工艺方案特别有用。在该方案中，将一种混合物用作电解质，并将该混合物加入到连续流板叠式槽中，而该混合物主要含有以重量计 50 - 75%，优选 63% 的 TME、以重量计 15 - 40%，优选 27% 的甲醇、以及以重量计 1 - 20%，优选 10% 的 MTBS。

流速和电流密度最好如此设定，以使得从板叠式槽中排出的电解质具有如下成分：以重量计 25 - 50%，优选 40% 的 TME、以重量计 25 - 45%，优选 34% 的 TMOF、以重量计 5 - 30%，优选 14% 的甲醇、以重量计 1 - 20%，优选 10% 的 MTBS 以及以重量计各为 0.5 - 2%，优选 1% 的甲酸甲酯和甲缩醛。

根据本发明，在间壁塔或者热耦合塔中分离电解排放料。间壁塔通常具有隔离壁，该隔离壁在塔的纵向定位并把塔的内部分成如下局部区域：一个上部共用塔区域，一个下部共用塔区域，以及一个进料区和一个出料区，该进料区和出料区中的每一个都具有精馏区和汽提区。将待分离的混合物引入进料区的区域并从塔的下部排出一种或多种高沸点馏分，一种或多种低沸点馏分通过塔的顶部以及一种或多种中等沸点馏分从出料区的区域排出。

优选在具有 60 - 90 个理论塔板的间壁塔以及在 300 - 1 500 毫巴，特别在 400 - 600 毫巴的操作压力下进行蒸馏分离。

间壁塔的理论塔板宜分布在塔区 1 - 6 中，从而使得各个塔区具有间壁塔理论塔板总数的 5 - 50%，优选为 15 - 30%。

在加入到间壁塔之前，优选对电解排放料进行单级或多级预蒸发，然

后将其作为两相混合物或以两流、即气流和液流的形式加入到间壁塔中。特别是当电解排放料含有相对大量的低沸点成分时，预蒸发是可取的。作为预蒸发的结果，可大大减轻间壁塔的汽提区的处理量。

在此，将高沸点成分定义为沸点高于所期望的产物 TMOF 的沸点的物质，即在大气压下，沸点高于 101 - 102℃ 的物质，将低沸点成分定义为沸点低于 TMOF 的沸点的物质。

在一种有利的工艺形式中，将高沸点馏分部分或全部从下部共用塔区域，即从位于塔的底部之上的理论塔板取出，优选从第 1 - 第 20 个，特别从第 1 - 第 4 个理论塔板上取出（除底部液体以外，在塔中从底部到顶部采用理论塔板的常规计算）。通过这种程序方式，可从工艺中除去特别是次生成分 2-甲氧基-1,3-二氧戊环（其对性能规格具有不利影响，并当用作起始物质的 TME 包含作为杂质的 2,3-二甲氧基-1,4-二噁烷时，其可在电解过程中形成）。

有利地，可将从低于塔顶部的上部共用塔区域，优选从塔顶下部的第 3 - 第 6 个理论塔板获得作为液体侧出料的低沸点馏分（该低沸点馏分主要包含甲醇，以重量计优选包含多于 90%，特别多于 97% 的甲醇），有利地再循环到反应阶段。优选通过温度调解方式来控制该低沸点馏分的排出：随着温度的增加，出料量减少，从而产生更高的内回流，而其反过来又导致温度的降低。

在把多成分混合物分离成低沸点、中等沸点和高沸点馏分的过程中，性能规格通常与低沸点和高沸点成分在中等沸点馏分中的最大允许比例有关。此处，说明了对于分离问题紧要的成分，即关键成分或者多种关键成分的总量。

在本工艺过程中，关键成分作为低沸点成分的甲醇和作为高沸点成分的 TME 或者 2-甲氧基-1,3-二氧戊环，如果 2-甲氧基-1,3-二氧戊环存在于塔进料中的话。

通过在隔离壁上端的液体分配比率确保高沸点馏分和中等沸点馏分符合性能规格。该分配比率的确定最好使得在隔离壁上端的液体中，高沸点

关键成分的浓度占将在侧出料产物中达到的值的 10-80%，优选占 30-50%。液体分配的确定应使在高沸点关键成分含量较高的情况下有较多的液体通过进料区，在高沸点关键成分浓度较低的情况下有较少的液体通过。

因此，通过底部蒸发器的加热量调节中等沸点馏分中的低沸点成分的性能规范。此处，底部蒸发器的加热量的确定最好使隔离壁下端液体中低沸点关键成分的浓度为将在侧出料产物中达到的值的 10-80%，优选为 30-50%。调节加热量，从而使得在低沸点关键成分含量较高时加热量增加，在低沸点关键成分含量较低时，加热量降低。

为了补偿进料速度和进料浓度的扰动，已证明通过工艺控制系统中适当的控制程序，从而确保加入到进料区的精馏区中或加入到出料区的精馏区中的液体流速不低于其正常值的 30%是有利的。

为了这一目的，通过泵或者通过用速度控制的至少 1 米静态进料高度来输送液体，优选通过下述串级控制与收集区的液面控制相结合的方式。

对于隔离壁上端和侧出料点的液体出料和分配，内部收集区和设在塔外的收集区都适合于该液体，并且该收集区担当一个功能泵的贮液器或者确保足够高的静态液体高度，以及允许通过控制构件方式、例如阀进一步控制液体的输送。当使用填充间壁塔时，液体首先容纳在收集器中，并从那输送到内部或外部收集区中。

关于具有分离行为的内部构件，可将盘、散装填料、或者优选多层填料用在共用局部区域中，也可用在由隔离壁隔开的局部区域中。比表面积为 100-1000、特别为约  $350-500\text{m}^2/\text{m}^3$  的织物填料或多层薄片金属特别合适。

如果隔离壁是隔热的，能得到特别高的产物纯度。在双壁间有狭窄气体空间的双壁设计特别有利。

中等沸点馏分可作为液体或气体侧出料从间壁塔的出料区被取出。优选以液体形式将中等沸点馏分从侧出料点取出。

在优选形式中，在间壁塔中将进料和从间壁塔的侧出料设置在相同高度。

在另一个优选的形式中，在间壁塔中将进料和从间壁塔的侧出料设不同的高度，特别相差 1-20 个理论塔板，优选相差 5-10 个理论塔板，优选将侧出料位置设置高于进料位置。

隔离壁下端的蒸汽流的分布可通过内部分离构件的选择和/或尺寸，和/或产生压降的装置、例如挡板的安装来确定，从而使得进料区中蒸汽流与出料区的蒸汽流的比率为 0.5-2，优选为 0.9-1.1。

流出上部共用塔区域的液体被有利地收集在设在间壁塔内部或外部的收集区中，并且通过在隔离壁上端的固定设置或者调节被分离，该固定设置或调节采用这种方式，使流到进料区的液体与流到出料区的液体的比率为 0.1-2.5，在主要是液体进料到间壁塔中的情况下，优选为 0.4-0.8，在主要是气体进料到间壁塔中的情况下，优选为 1.0-2.0。

有利地，液体通过泵输送到进料区或者用速度控制以至少 1m 的静态进料高度进料，优选通过串级控制与收集区的液面控制相结合的方式，设置该控制从而使得加入到进料区的液体量不会降低到低于其正常值的 30%。

宜通过调节确定在侧出料上流出塔出料区汽提区和流出出料区精馏区的液体分布，从而使得加入到出料区精馏区的液体量不会降低到低于其正常值的 30%。

间壁塔在隔离壁的上端和下端被有利地装备有一个取样设备，通过该设备从塔中连续地或间断地取出液体和/或气体样本，并优选通过气相色谱法研究它们的成分。

优选在温度控制下取出馏分。将上部共用塔区域的一个测量点用来控制温度，优选该测量点距间壁塔的上端 3-8 个理论塔板远，特别为 4-6 个理论塔板远。

优选同样在温度控制下取出底部产物，将下部共用塔区域的一个测量点用来控制温度，该测量点设在塔下端上方 3-8 个理论塔板，特别为 4-6 个理论塔板。

优选在液面控制下取出副产物，将塔底部的液面用作控制变量。

优选故意把塔各个局部区域上的液体分配调节得不均匀，特别是在进料区和出料区的精馏区的壁区中，液体加入得多，在进料区和出料区的汽提区的壁区中，液体加入得少。

薄膜设备，例如降膜蒸发器，可有利地用作间壁塔的底部蒸发器。

可将隔离壁牢固地焊在塔上，但也可以将之设计成宽松插入和适当密封的部件形式。

根据本发明，用热耦合塔代替间壁塔是可能的。至于能量需求，包括热耦合塔的装置与间壁塔相当。特别是当可利用现有塔时，本发明的这一变化形式是可能的。根据可利用的塔的理论塔板数可选择最适宜的装配形式。

在每种情况下，热耦合塔可被装备有它们自己的蒸发器和/或冷凝器。

在优选的工艺形式中，在两个热耦合塔之间的连接流中仅输送液体。如果热耦合塔在不同压力下运行，这一点是特别有利的。

在热耦合塔的优选互连中，低沸点馏分和高沸点馏分从不同塔中排出，排出高沸点馏分的塔中的操作压力设置得比排出低沸点馏分的塔中的操作压力低，优选低 0.5 - 1 巴。

有利地，从间壁式蒸馏塔中排出的一种或多种高沸点馏分能被全部或部分地再循环到合成阶段。

类似地，主要包含甲醇的低沸点液流被有利地全部或部分再循环到合成阶段。

参考附图和实施例，下面更详细地解释本发明。

仅有的图 1 显示用于在间壁塔中，蒸馏加工电解排放料的装置示意图，该排放料为用甲醇通过电化学氧化 TME 制备 TMOF 的电解排放料。

该电解排放料，即流 a，在预蒸发器 (VV) 中被部分蒸发，得到气体流 b 和液体流 c，将气体流 b 加入到间壁塔 (TK) 中，将液体流 c 部分地作为流 d 排出并有利地将之再循环到合成阶段，以及将液体流 c 同样部分地作为液体流 e 加入到间壁塔 (TK) 中。

通过设置在纵向的隔离壁 (T) 将间壁塔 (TK) 分成局部区域 1 - 6，

即，分成上部共用塔区域 1、带有精馏区 2 和汽提区 4 的进料区、带有精馏区 5 和汽提区 3 的出料区以及下部共用塔区域 6。

在塔顶部的冷凝器 (K) 中部分冷凝顶部流，从而部分作为气体低沸点馏分 j 排出，另外部分以液体形式收集在容器 B2 中并部分作为回流 i 通过第一泵 (P1) 返回到塔中，另外部分作为液体低沸点流 h 被排出。有利地，还有一个未示出的下游冷凝器，其操作温度为 10 - 60K，优选为 20 - 40K，低于间壁塔 (TK) 顶部冷凝器 (K) 的温度。因此，仍然包含在顶部流 j 中的大部分低沸点成分能被冷凝成甲醇溶液，从而如果需要从工艺中排出。

通过第二泵 (P2)，将底部流部分地作为流 g 排出，以及在底部蒸发器中将之部分经过局部蒸发并作为流 k 再循环到间壁塔 (TK) 的底部中，该蒸发器优选为降膜设备形式。

所期望的产物 TMOF 作为液体侧出料、即流 f 从间壁塔 (TK) 出料区的中间区域取出。

实施例：

按照非在先公开的德国专利申请 102 09 195 中所述的实施例通过电化学氧化 TME 来制备 TMOF。

使用带有呈双极排列的石墨电极的未分隔板叠式电解槽。电极总面积为  $0.145\text{m}^2$  (阳极和阴极)。

在这种电解槽内连续进行的电解过程中，在石墨电极的电流密度为  $310\text{A}/\text{m}^2$ ，加入到 TME 中的甲醇为 1.5 - 1 摩尔以及 41% 的 TME 转化而以重量计电解排放料中 MTBS 的含量为 8% 的情况下，获得 95% 的 TMOF 选择性和 78% 的 TME 电流效率。

在大气压力下，在  $150^\circ\text{C}$  的夹套温度以及具有 100% 的总物料平衡和 99% 的 TMOF 平衡的  $400\text{g}/\text{h}$  的进料下，将连续电解的排放料 (总量为  $3181\text{g}$ ，35% 的 TMOF、45% 的 TME、10% 的甲醇、8% 的 MTBS 和分别为 1% 的甲酸甲酯和甲缩醛) 加入到转动薄膜式蒸发器 ( $4.6\text{dm}^2$ ) 中进行预蒸发。底部产物除了高沸点成分 TME 和 MBTS 之外，还含有 6% 的

TMOF。将底部产物再循环进行电解。馏出物含有 58%的 TMOF、20%的 TME、20%的甲醇、1%的甲酸甲酯和 1%的甲缩醛。

为了进一步的加工处理，将已经经过预蒸发的混合物加入到内径为 50mm 的持续运行的实验室间壁塔中，该塔在隔离壁区域配备有由 3mm 不锈钢筛网环形成的约 1m 高的床，在隔离壁的上面配备有比表面积为约  $950\text{m}^2/\text{m}^3$  的 50cm 的筛网填料，在隔离壁的下面配备有 30cm 同样的筛网填料。

间壁塔在 500 毫巴的顶部压力下运行。进料区和出料区之间的液体分配比例为 1:2.5。通过温度控制回流调节方式，隔离壁正上方的塔的内部温度达到  $55^\circ\text{C}$ 。

该塔配有两个冷凝器，它们分别在  $40^\circ\text{C}$  和  $-10^\circ\text{C}$  下运行。底部蒸发器是一个  $4.6\text{dm}^2$  的转动薄膜式蒸发器。

在室温下，以液体形式，将从如上所述的预蒸发中得到的馏出物以  $160\text{g/h}$  的流速加入到间壁塔进料区的中间。出料区的侧出料与进料高度相同。在侧出料中，得到纯度为 99.75%的 TMOF。

顶部产物的成分为以重量计约 94%的甲醇和以重量计约 1%的 TMOF，剩余物为低沸点成分，特别是甲酸甲酯和甲缩醛。在下游冷凝器中，取出含甲醇的低沸点馏分（除以重量计 76%的甲醇以外，该馏分特别含有所说的低沸点成分）。

在将温度控制在约  $135^\circ\text{C}$  的条件下，从塔的底部取出以重量计纯度  $>99.7\%$  的 TME。

将蒸馏的底部流和顶部流再循环到电化学合成阶段。

此实施例显示通过使用一个间壁塔，不仅能高纯度回收所期望的产物 TMOF，而且能高纯度回收起始物料甲醇和 TME。

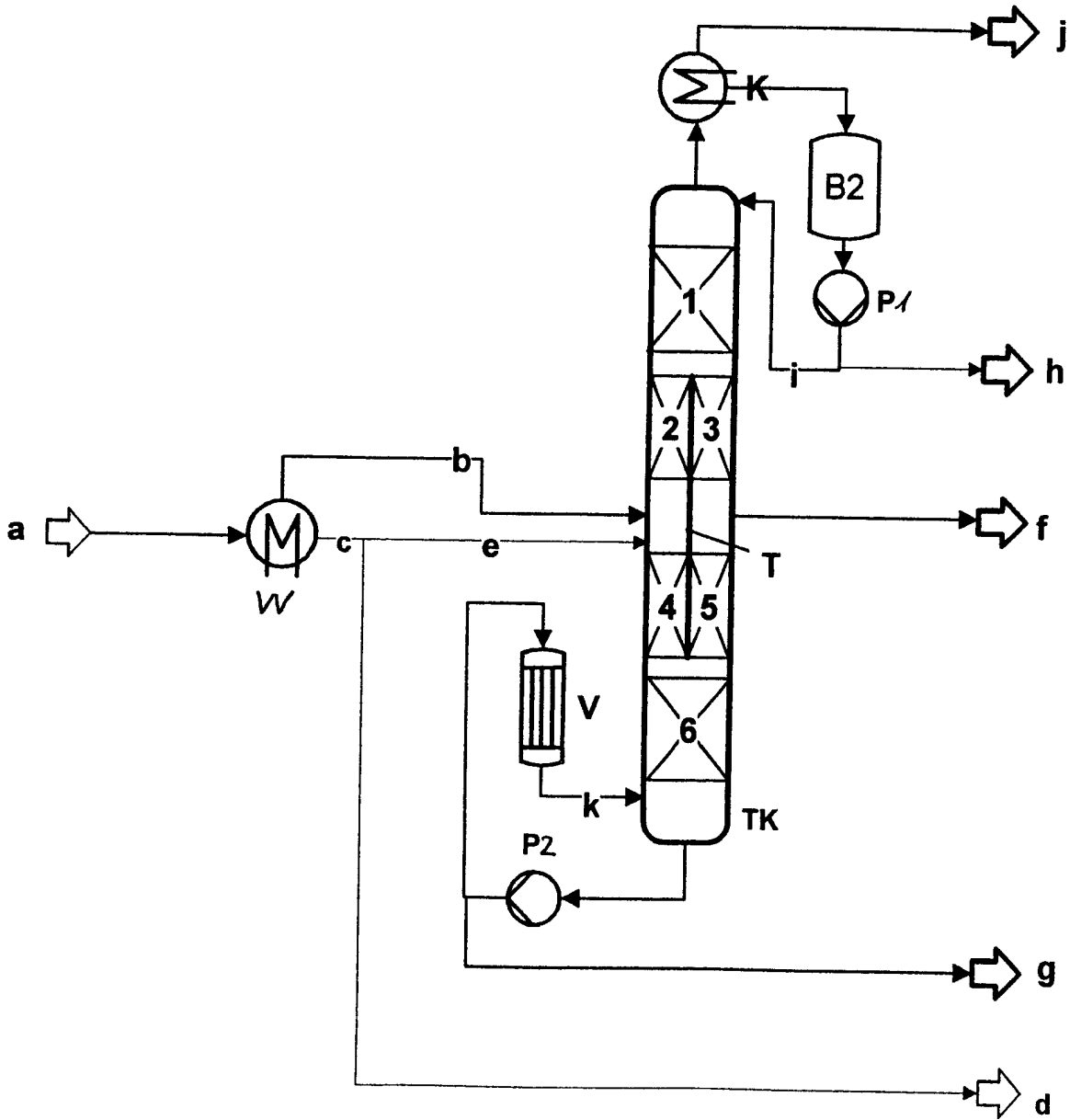


图 1