



(10) 授权公告号 CN 108164500 B

(45) 授权公告日 2024.09.03

(21) 申请号 201711457383.5

(22) 申请日 2012.11.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108164500 A

(43) 申请公布日 2018.06.15

(30) 优先权数据
11190567.5 2011.11.24 EP
11190574.1 2011.11.24 EP
11190586.5 2011.11.24 EP

(62) 分案原申请数据
201280057570.3 2012.11.23

(73) 专利权人 塞拉尼斯销售德国有限公司
地址 德国苏尔茨巴赫(陶努斯)

(72) 发明人 M·浩博斯 D·费奥德 乔尼
K·库尔兹 J·凌格璐

(74) 专利代理机构 华进联合专利商标代理有限公司 44224

专利代理师 王雯雯

(51) Int.Cl.
C07D 323/00 (2006.01)
C07D 323/06 (2006.01)
C08G 2/10 (2006.01)
C08G 2/36 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2006058537 A1, 2006.03.16
CN 1756730 A, 2006.04.05
T.Yamaguchi等. "Synthesis of cyclooligomers of formaldehyde in liquid sulphur dioxide".《Chemistry and Industry》.1971,第1226-1227页.

审查员 王勤耕

权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

用于在非均相反应系统中生产环状缩醛的方法

(57) 摘要

公开了用于生产环状缩醛的方法。根据本方法, 甲醛来源与疏质子化合物组合并且与非均相催化剂接触, 其导致甲醛来源转化成环状缩醛, 例如三氧杂环己烷。例如, 催化剂可以包括固体催化剂, 例如离子交换树脂。在一个实施方案中, 本方法为用于将无水甲醛气体转化成三氧杂环己烷的方法。可以通过提取蒸馏由甲醛水溶液生产无水甲醛气体。

1. 用于生产环状缩醛的方法,其包括:

在非均相催化剂的存在下,使甲醛来源与包含液体疏质子化合物的液体介质接触,其中所述甲醛来源包括低聚甲醛、聚甲醛均聚物或聚甲醛共聚物、甲醛水溶液,或其混合物,所述疏质子化合物具有大于120℃的沸点并且其中所述疏质子化合物不包含硝基或氮原子,并且其中所述疏质子化合物包括含硫有机化合物,所述非均相催化剂包括固体催化剂,所述非均相催化剂包括酸性离子交换材料;和

至少部分地将甲醛来源转化成环状缩醛;并且

其中所述疏质子化合物为环丁砜。

2. 根据权利要求1所限定的方法,其中所述非均相催化剂包括固定在固体载体上的路易斯酸或布朗斯台德酸。

3. 根据权利要求2所限定的方法,其中所述固体载体为无机材料。

4. 根据权利要求2所限定的方法,其中所述固体载体为有机材料,所述有机材料包括聚合物。

5. 根据权利要求1所限定的方法,其中所述甲醛来源还包括气态甲醛。

6. 根据权利要求1所限定的方法,其中所述甲醛来源还包括甲醛与三氧杂环己烷的混合物。

7. 根据权利要求1所限定的方法,其中所述非均相催化剂包括溶解于有机熔融盐中的路易斯酸或布朗斯台德酸,所述盐固定化在固体载体上。

8. 根据权利要求1所限定的方法,其中在30℃-200℃的温度下,和0.15巴-5巴的压力下将所述甲醛来源转化成所述环状缩醛。

9. 根据权利要求1所限定的方法,其中所述非均相催化剂包含在固定床中,并且其中所述甲醛来源和液体介质以5m/hr-200m/hr的表观液体速度流动通过固定床。

10. 根据权利要求9所限定的方法,其中在这样的反应器中将所述甲醛来源转化成环状缩醛,所述反应器具有入口,所述甲醛来源和液体介质进料至所述入口中,并且其中所述反应器具有2kg/kg-30kg/kg的反应器入口处的液体-气体质量比。

11. 根据权利要求1所限定的方法,其中在搅拌釜式反应器中将所述甲醛来源转化成所述环状缩醛,所述非均相催化剂悬浮在釜式反应器中。

12. 根据权利要求1所限定的方法,其中所述疏质子化合物具有140℃或更高的沸点,所述沸点是在1巴下测定的;其中所述疏质子化合物具有大于15的相对静电介电常数,所述相对静电介电常数是在25℃下测定的。

13. 根据权利要求1所限定的方法,其中,在反应过程中,高于30%的所述甲醛来源转化成一种或多种环状缩醛。

14. 根据权利要求1所限定的方法,其进一步包括通过蒸馏使所述环状缩醛与所述液体介质分离的步骤。

15. 根据权利要求1所限定的方法,其进一步包括由所述环状缩醛制造聚甲醛的步骤。

16. 根据权利要求1所限定的方法,其中产生循环液体产物物流,将其进料回固定床反应器。

用于在非均相反应系统中生产环状缩醛的方法

[0001] 本申请是申请日为2012年11月23日、申请号为201280057570.3、发明名称为“用于在非均相反应系统中生产环状缩醛的方法”的发明专利申请的分案申请。

背景技术

[0002] 1,3,5-三氧杂环己烷(后文的“三氧杂环己烷”)为甲醛的环状三聚体。三氧杂环己烷主要用作初始物料用于制备聚甲醛(POM),其是具有就机械、化学和温度稳定性而言希望和特别的特性的高性能聚合物。聚甲醛聚合物可作为均聚物和共聚物获得。

[0003] 随着聚甲醛市场的增长,在三氧杂环己烷生产者方面,希望扩展其生产能力,以便基于竞争满足三氧杂环己烷的需求。用于生产三氧杂环己烷的主要技术方法为在作为催化剂的浓硫酸的存在下转化甲醛水溶液。现有技术中已知的用于生产三氧杂环己烷的方法是复杂的,并且包括提取步骤,其需要繁重的溶剂回收步骤。此外,现有技术中已知的常规和商业方法耗时并且耗能,并且导致甲醛来源至希望的环状缩醛的低转化程度。此外,由该方法形成的副产物的量是高的。

[0004] 鉴于以上,当前存在对用于生产环状缩醛,例如三氧杂环己烷的有效方法的需要。存在对具有相对高的转化率(conversion rate)的用于生产环状缩醛的方法的需要。还存在对用于由不同的甲醛来源生产环状缩醛的方法的需要。

[0005] 综述

[0006] 大体上,本发明公开内容涉及用于由甲醛来源生产一种或多种环状缩醛的方法。甲醛来源可以包括气态甲醛、低聚甲醛、聚甲醛均聚物或聚甲醛共聚物、含甲醛的混合物(例如甲醛与三氧杂环己烷的混合物),及其共混物。甲醛来源与疏质子化合物组合并且与催化剂接触。依据本发明公开内容,催化剂为非均相催化剂。例如,催化剂可以包括固体催化剂,例如离子交换材料。

[0007] 疏质子化合物可以是极性的。例如,在一个实施方案中,疏质子化合物可以是偶极的。在一个实施方案中,疏质子化合物包括含硫有机化合物,例如亚砷、砷、磺酸酯,或其混合物。在一个实施方案中,疏质子化合物包括环丁砷。

[0008] 疏质子化合物也可以具有大于约15的相对高静电介电常数或介电常数。疏质子化合物也可以不含硝基基团。特别地,具有硝基基团的化合物可以在工艺内形成不希望的副反应。

[0009] 一旦环状缩醛由甲醛来源形成,环状缩醛可以容易地与疏质子化合物和催化剂分离。在一个实施方案中,例如,环状缩醛通过蒸馏与疏质子化合物分离,所述疏质子化合物可以具有比环状缩醛高得多的沸点。疏质子化合物,例如,在1巴的压力下可以具有大于约120°C,例如大于约140°C,例如大于约160°C,例如甚至大于约180°C的沸点。优选地,疏质子化合物不与环状缩醛形成共沸物。

[0010] 本发明公开内容的其它特征和方面在以下更详细地讨论。

附图说明

[0011] 本发明公开内容完整并且能够实施的公开在说明书的剩余部分中更详细的阐明,包括参照附图,其中:

[0012] 图1为依据本发明公开内容的方法的一个实施方案的示意图;和

[0013] 图2为依据本发明公开内容的方法的另一个实施方案的示意图。

[0014] 本说明书和附图中重复使用的参照符号旨在表示本发明公开内容的相同或相似特征或要素。

详细说明

[0015] 本发明公开内容大体涉及用于生产环状缩醛的方法。具体的优点是,环状缩醛可以由所有不同类型的甲醛来源生产。如本文所用的,甲醛来源包括甲醛和由甲醛形成的低聚物或聚合物。因此,甲醛来源可以包括低聚甲醛、甲醛均聚物和甲醛共聚物。

[0016] 甲醛来源在疏质子化合物的存在下与催化剂接触以形成环状缩醛。疏质子化合物以大大提高转化率的方式促进环状缩醛的生产。特别的优点是,根据该方法生产的环状缩醛然后可以容易地与疏质子化合物分离。例如,在一个实施方案中,环状缩醛可以通过简单蒸馏方法与疏质子化合物分离或隔离,因为疏质子化合物可以具有比环状缩醛高得多的沸点。

[0017] 依据本发明公开内容,将甲醛转化成环状缩醛的过程中使用的催化剂包括非均相催化剂。催化剂,例如,可以不可混溶于疏质子化合物和甲醛来源中。在一个实施方案中,催化剂包括固体催化剂。如本文所用的,固体催化剂为包括至少一种固体组分的催化剂。例如,催化剂可以包括酸,所述酸吸附或以其它方式固定至固体载体。催化剂也可以存在于液相中,所述液相与疏质子化合物不可混溶或至少部分地疏质子与化合物不可混溶。

[0018] 在使用非均相催化剂时获得各种优点和益处。例如,在使用非均相催化剂时,催化剂可以容易地与疏质子化合物、甲醛来源和/或产生的环状缩醛分离。此外,在一个实施方案中,使用了剩余在反应器中的用于生产环状缩醛的固体催化剂。以该方式,催化剂可以在工艺过程中反复使用。

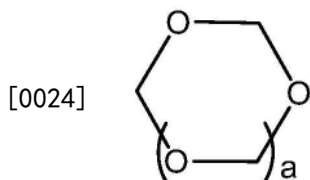
[0019] 此外,固体催化剂倾向于对其环境(例如容器壁)腐蚀性较小。

[0020] 通过本发明公开内容的方法,甲醛来源可以以极其快的反应时间(例如在数分钟之内)转化成一种或多种环状缩醛。此外,可以实现非常高的转化率。例如,在一个实施方案中,大多数甲醛来源可以转化成一种或多种环状缩醛。

[0021] 在一个实施方案中,疏质子化合物在与甲醛来源接触时为液体。在另一个方面,甲醛来源可以包括气态甲醛、液体或固体。甲醛来源可以溶解至疏质子化合物中或可以由疏质子化合物吸收,以形成均相。在一个实施方案中,疏质子化合物和催化剂可以包括液体反应混合物或液体介质。

[0022] 甲醛来源在催化剂的存在下反应(转化)。

[0023] 本发明公开内容含意内的环状缩醛涉及源自甲醛的环状缩醛。典型的代表由下式表示:



[0025] 其中a为1-3的整数。

[0026] 优选地,由本发明公开内容的方法生产的环状缩醛为三氧杂环己烷(a=1)和/或四氧杂环辛烷(a=2)。三氧杂环己烷和四氧杂环辛烷通常形成由本发明公开内容的方法形成的环状缩醛的主要部分(至少80wt%,优选至少90wt%)。

[0027] 三氧杂环己烷与四氧杂环辛烷的重量比随所用的非均相催化剂而不同。通常,三氧杂环己烷与四氧杂环辛烷的重量比为约3:1-约40:1,优选约4:1-约20:1。

[0028] 本发明的方法在用于将甲醛来源转化成环状缩醛的非均相催化剂的存在下进行。适合的催化剂为加速从甲醛来源至环状缩醛的转化的任何组分。催化剂为用于将甲醛来源转化(反应)成环状缩醛,优选转化(反应)成三氧杂环己烷和/或四氧杂环辛烷的催化剂。

[0029] 通常,阳离子催化剂可以用于本发明的方法。催化剂可以为固体催化剂或不可混溶液体催化剂。典型的液体不可混溶催化剂为液体酸性离子交换树脂。固体催化剂意为在反应条件下,催化剂至少部分地,优选完全为固体形式。可以用于本发明的方法的典型的固体催化剂为酸性离子交换材料、强酸性离子交换材料、固定在固体载体上的路易斯酸和/或布朗斯台德酸,其中载体可以为无机材料(例如SiO₂)或有机材料(例如有机聚合物)。

[0030] 优选的可以固定至固体载体的催化剂选自布朗斯台德酸和路易斯酸。催化剂可以选自三氟烷烃磺酸(例如三氟甲磺酸)、高氯酸、甲磺酸、甲苯磺酸和硫酸,或其衍生物,例如酸酐或酯,或在反应条件下产生相应的酸的任何其它衍生物。也可以使用例如三氟化硼、五氟化砷的路易斯酸。也可以使用杂多酸,例如钨杂多酸(例如钨磷酸盐)。还可以使用以上提到的全部个体催化剂的混合物。

[0031] 在一个实施方案中,非均相催化剂可以包括溶解于无机熔融盐中的路易斯或布朗斯台德酸物质。熔融盐可以具有200°C以下,例如小于约100°C,例如小于约30°C的熔点。熔融盐然后可以固定化或固定至如以上描述的固体载体上。固体载体,例如,可以为聚合物或固体氧化物。有机熔融盐的实例包括离子液体。例如,离子液体可以包括1-正烷基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐(1-n-alkyl-3-methylimidazoliumtriflate)。另一个实例为1-正烷基-3-甲基咪唑氯化物(1-n-alkyl-3-methylimidazolium chloride)。

[0032] 在一个实施方案中,当在水中在18°C的温度下测定时,存在于催化剂中的酸性化合物可以具有0以下,例如约-1以下,例如约-2以下的pKa。pKa数表示酸的强度并且相关于就含水溶液中的酸而言的解离常数。

[0033] 可以根据本发明公开内容使用的非均相催化剂的实例包括以下:

[0034] (1) 固体催化剂由可以负载至常规载体材料(例如二氧化硅、碳、二氧化硅-氧化铝组合或氧化铝)上的酸性金属氧化物组合表示。这些金属氧化物组合可以如这样使用,或伴随无机酸掺杂或有机酸掺杂使用。该种类的催化剂的适合的实例为无定形二氧化硅-氧化铝、酸粘土,例如蒙脱石、无机酸或有机酸处理的粘土、柱状粘土、沸石,其通常是其质子形式,和金属氧化物(例如以约1:1摩尔组合的ZrO₂-TiO₂)和硫酸化金属氧化物(例如硫酸化ZrO₂)。金属氧化物组合的其它适合的实例(以摩尔比表示)为:TiO₂-SiO₂ 1:1比例;和ZrO₂-

SiO₂ 1:1比例。

[0035] (2) 若干类型的阳离子交换树脂可以用作酸催化剂,用于进行反应。最通常的是,这样的树脂包括苯乙烯、乙基乙烯基苯和二乙烯基苯的共聚物,将其官能化以便将SO₃H基团接枝至芳族基团上的。这些酸性树脂可以以不同的物理构造使用,例如以凝胶形式、以大网状构造或负载至载体材料(例如二氧化硅或碳或碳纳米管)上。其它类型的树脂包括带有羧酸基团或带有磺酸基团,或带有羧酸基团和磺酸基团两者的全氟化树脂。这样的树脂的已知的实例为:NAFION™和AMBERLYST树脂。氟化树脂可以如这样使用或负载至惰性材料上,所述惰性材料例如二氧化硅或碳或夹持在金属氧化物和/或二氧化硅的高度分散网络中的碳纳米管。

[0036] (3) 通常具有孤对电子的非均相固体,例如二氧化硅、二氧化硅-氧化铝组合、氧化铝、沸石、二氧化硅、活性炭、砂和/或硅胶可以用作用于布朗斯台德酸催化剂(例如甲磺酸或对位甲苯磺酸)的载体,或用于具有路易斯酸位点的化合物(例如SbF₅)的载体,从而因此相互作用并且产生强布朗斯台德酸度。非均相固体,例如沸石、二氧化硅,或中孔二氧化硅,或聚合物例如聚硅氧烷,可以通过与布朗斯台德酸基团或其前体化学接枝来官能化,以因此产生酸性基团例如磺酸和/或羧酸或它们的前体。官能化可以以本领域中已知的各种方式引入,例如:通过例如二氧化硅上的SiOH基团与氯磺酸反应,直接接枝在在固体上;或可以通过有机间隔基的方式结合至固体,所述间隔基可以是例如全氟烷基硅烷衍生物。布朗斯台德酸官能化的二氧化硅也可以经由溶胶凝胶工艺制备,产生例如硫醇官能化的二氧化硅,做法是使用中性或离子模板化法使Si(OR)₄和例如3-巯基丙基-三甲氧基硅烷共缩合,随后由例如H₂O₂将硫醇氧化成相应的磺酸。官能化的固体可以原样使用,即以粉末形式使用,以沸石膜的形式使用,或者以许多其它方式使用,例如与膜中的其它聚合物的掺混物,或者以固体挤出物的形式、或者以例如结构无机载体例如堇青石整料的涂层形式;和

[0037] (5) 具有最常见的通式H_xPM_yO_z的非均相杂多酸。在这个式中,P代表中心原子,通常是硅或磷。外围原子以大致对称的方式环绕中心原子。最常见的外围元素M通常是Mo或W,虽然V、Nb和Ta也适合于该目的。系数xyz以已知方式对分子中原子的比例进行量化,并且可以以常规方式测定。众所周知,发现这些多酸有许多晶形,但是对于非均相物质最普通的晶形被称作Keggin结构。这样的杂多酸表现出高热稳定性,并且是非腐蚀性的。非均相杂多酸优选在选自如下的载体上使用:硅胶、硅藻土、碳、纳米碳管和离子交换树脂。优选非均相杂多酸可以由式H₃PM₁₂O₄₀表示,其中M表示W和/或Mo。优选的PM部分的实例是PW₁₂、PMo₁₂、PW₁₂/SiO₂、PW₁₂/碳和SiW₁₂。

[0038] 如以上描述的,通过使甲醛来源与疏质子化合物和催化剂接触将甲醛或甲醛来源转化成环状缩醛。甲醛来源,例如,可以包括气态甲醛。气态甲醛可以具有小于约5wt%,例如小于约2wt%,例如小于约1wt%,例如小于约0.5wt%的水含量。在替代的实施方案中,甲醛来源可以包括低聚甲醛,其可以具有小于5wt%,例如小于2wt%,例如小于约1wt%的水含量。

[0039] 在又一个实施方案中,甲醛来源可以包括聚甲醛均聚物或聚甲醛共聚物。聚甲醛聚合物可以具有一般大于约2000道尔顿的分子量。气体物流或液体物流可以进料至包含与其它组分组合的甲醛的反应器。例如,甲醛可以伴随三氧杂环己烷或用于生产聚甲醛聚合物的其它单体存在。在又一个实施方案中,甲醛来源可以包括甲醛水溶液。甲醛水溶液,例

如,可以以大于约30%的量,例如以大于约50%的量,例如以约40%-约70%的量包含水。

[0040] 如本文所用的,疏质子化合物为不包含任何大量的,可以脱离的氢原子的化合物。在一个实施方案中,在反应条件下疏质子化合物为液体。因此,疏质子化合物可以具有约180°C或更低,优选约150°C或更低,更优选约120°C或更低,尤其是约60°C或更低的熔点。

[0041] 因为实际原因,有利的是使用具有如下的按优选顺序的熔点(熔点更低更为优选)的疏质子化合物:约50°C以下,约40°C以下和约30°C以下和约20°C以下。尤其是,在约25或约30°C下为液体的疏质子化合物是适合的,因为它们可以容易地由泵在生产工厂内输送。

[0042] 此外,疏质子化合物可以具有约120°C或更高,优选约140°C或更高,更优选约160°C或更高,尤其是约180°C或更高的沸点,所述沸点在1巴下测定。在进一步实施方案中,疏质子化合物的沸点为约200°C或更高,优选约230°C或更高,更优选约240°C或更高,进一步优选约250°C或更高并且尤其是约260°C或更高或270°C或更高。沸点越高,由本发明公开内容的方法形成的环状缩醛,尤其是三氧杂环己烷和/或四氧杂环辛烷可以越好地通过蒸馏分离。因此,根据本发明公开内容尤其优选的实施方案疏质子化合物的沸点比形成的环状缩醛的沸点高至少约20°C,特别地,比三氧杂环己烷和/或四氧杂环辛烷的沸点高至少约20°C。

[0043] 此外,不与环状缩醛形成共沸物,尤其是不与三氧杂环己烷形成共沸物的疏质子化合物是优选的。

[0044] 在本发明优选的实施方案中,反应器40中的反应混合物或液体介质包含至少约20wt%,优选至少约40wt%,更优选至少约60wt%,最优选至少约80wt%并且尤其是至少约90wt%的(一种或多种)疏质子化合物,其中的重量基于反应混合物总重量计。液体介质或反应混合物或液体混合物(A)可以包括一种或多种疏质子化合物。

[0045] 在优选实施方案中,液体介质基本上由疏质子化合物构成。基本上由其构成(essentially consisting of)意为液体介质包含至少约95wt%,优选至少约98wt%,更优选至少约99wt%,尤其是至少约99.5wt%,特别是至少约99.9wt%的(一种或多种)疏质子化合物。在本发明进一步的实施方案中,液体介质为疏质子化合物,即,液体介质由疏质子化合物构成。

[0046] 已经发现至少部分溶解或吸收甲醛来源的液体疏质子化合物就将甲醛来源转化成希望的环状缩醛而言带来优异的结果。

[0047] 因此,在反应条件下至少部分溶解或吸收甲醛来源的疏质子化合物是优选的。在反应温度下以至少约0.1wt%的量溶解低聚甲醛(98wt%的甲醛,2wt%的水)[也可以表示为 $P_n = \text{甲醛的摩尔} / \text{水的摩尔} = (98/30) / (2/18) = \text{大约} 29$]的疏质子化合物是优选的,其中重量基于溶液总重量计。

[0048] 用于本方法的疏质子化合物可以为极性疏质子化合物,尤其是偶极化合物。极性疏质子溶剂对溶解甲醛来源来说适合得多。非极性疏质子化合物例如未取代烃(例如环状烃例如环己烷,或脂环族(alicyclic)烃例如己烷、辛烷、癸烷等)或未取代不饱和烃或未取代芳族化合物较不适合。因此,根据优选实施方案,疏质子化合物不是未取代烃或未取代不饱和烃或未取代芳族化合物。此外,优选反应混合物以小于约50wt%,更优选小于约25wt%,进一步优选小于约10wt%,尤其是小于约5wt%,例如小于约1wt%,或约0wt%的量包含未取代烃和/或未取代不饱和烃和/或未取代芳族化合物。

[0049] 含卤素化合物是较不优选的,这归因于环境方面并且归因于其对溶解甲醛来源的有限的能力。此外,卤代脂肪族化合物可以导致容器或工厂管道中的腐蚀,并且难以使形成的环状缩醛与卤代化合物分离。

[0050] 根据一个实施方案,疏质子化合物不含卤素。在进一步优选的实施方案中,反应混合物包含小于约50wt%,更优选小于约25wt%,进一步优选小于10wt%,更优选小于5wt%,尤其是小于1wt%或小于50ppm的卤代化合物。

[0051] 同样,使用(液体)二氧化硫导致难以隔离环状缩醛。因此,疏质子化合物优选不含二氧化硫。在进一步优选的实施方案中,反应混合物包含小于约50wt%,更优选小于约25wt%,进一步优选小于10wt%,更优选小于5wt%,尤其是小于1wt%或0wt%的二氧化硫。

[0052] 极性疏质子化合物是尤其优选的。根据本发明优选的实施方案,疏质子化合物具有大于约15,优选大于约16或大于约17,进一步优选大于约20,更优选大于约25,尤其是大于约30的相对静电介电常数,所述相对静电介电常数是在25°C下测定的,或在疏质子化合物具有高于25°C的熔点的情况下,相对介电常数是在疏质子化合物的熔点下测定的。

[0053] 相对静电介电常数, ϵ_r ,可以就如下静电场测定:首先在测试电容器 C_0 极板(plate)之间真空的情况下,测定测试电容器 C_0 的电容。然后,使用相同电容器和其极板之间的距离,测定了极板之间具有疏质子化合物的电容 C_x 。然后相对静电介电常数可以如下计算:

$$[0054] \quad \epsilon_r = \frac{C_x}{C_0}.$$

[0055] 在本发明的含意内,相对介电常数是在25°C下测定的,或在疏质子化合物具有高于25°C的熔点的情况下,相对介电常数是在疏质子化合物的熔点下测定的。

[0056] 根据本发明进一步方面,疏质子化合物为偶极疏质子化合物。

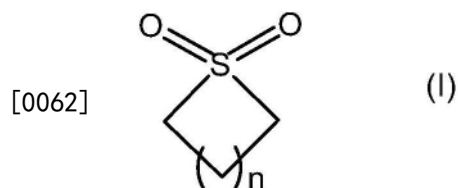
[0057] 本发明含意内的疏质子化合物一般为偶极的和非供质子的化合物,其具有大于15,优选大于25或大于30的如以上定义的相对介电常数,所述相对介电常数是在25°C下测定的,或在疏质子化合物具有高于25°C的熔点的情况下,相对介电常数是在疏质子化合物的熔点下测定的。

[0058] 本方法可以以其中甲醛来源完全溶解或吸收于液体介质或反应混合物或液体混合物(A)中的方式进行。

[0059] 因此,根据一个实施方案,甲醛来源和疏质子化合物在反应条件下形成均相。适合的疏质子化合物选自有机亚砷、有机砷、有机磺酸酯,及其混合物。

[0060] 根据优选实施方案,疏质子化合物选自含硫有机化合物。

[0061] 此外,疏质子化合物优选选自环状有机亚砷或脂环族有机亚砷、脂环族砷或环状砷,及其混合物。通过如下式(I)表示的疏质子化合物可以得到优异的结果:



[0063] 其中

[0064] n为1-6的整数,优选2或3,并且

[0065] 其中环碳原子可以任选地被一个或多个取代基取代,所述取代基优选选自 C_1-C_8 烷基,所述 C_1-C_8 烷基可以支化或未支化。优选的式(I)的化合物为环丁砜、甲基环丁砜、二甲基环丁砜、乙基环丁砜、二乙基环丁砜、丙基环丁砜、二丙基环丁砜、丁基环丁砜、二丁基环丁砜、戊基环丁砜、二戊基环丁砜,和己基环丁砜以及辛基环丁砜。

[0066] 根据最优选实施方案,疏质子化合物为环丁砜(四氢噻吩-1,1-二氧化物)。

[0067] 环丁砜为优异的用于甲醛来源的溶剂,其在酸性条件下是稳定的,其不使催化剂减活并且其不与三氧杂环己烷形成共沸物。此外,其是在反应条件下是惰性的溶剂。

[0068] 除非另有指出,用语“反应混合物”是指用于从甲醛来源至环状缩醛的反应的混合物。反应混合物的个体组分的浓度和量是指反应开始时的浓度和量。换句话说,反应混合物由其初始物料的量,即,初始组分的量定义。

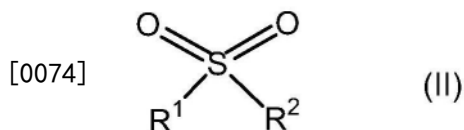
[0069] 同样,就“液体混合物”而言的量是指反应开始时,即,反应之前组分的量。

[0070] 甲醛来源反应成环状缩醛,并且因此,甲醛来源的浓度降低同时环状缩醛的浓度增加。

[0071] 反应开始时本发明典型的反应混合物包含甲醛来源,所述甲醛来源至少部分地,优选完全溶解或吸收于环丁砜和催化剂中。

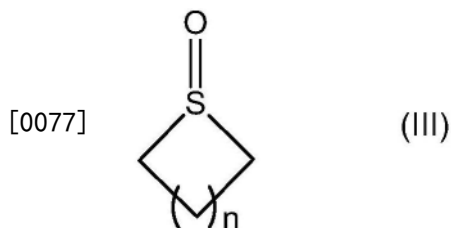
[0072] 此外,本发明尤其优选的实施方案为用于生产环状缩醛的方法,其包括在催化剂的存在下使甲醛来源反应,其中反应在环丁砜中进行,或为用于在催化剂和环丁砜的存在下由甲醛来源生产环状缩醛的方法。

[0073] 进一步优选的疏质子化合物由式(II)表示:



[0075] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自 C_1-C_8 烷基,所述 C_1-C_8 烷基可以支化或未支化,优选其中 R^1 和 R^2 独立地表示甲基或乙基。尤其优选的是二甲基砜。

[0076] 根据进一步优选的实施方案,疏质子化合物由式(III)表示:

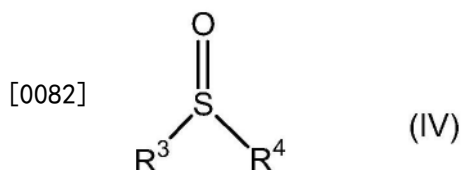


[0078] 其中

[0079] n为1-6的整数,优选2或3,并且

[0080] 其中环碳原子可以任选地被一个或多个取代基取代,所述取代基优选选自 C_1-C_8 烷基,所述 C_1-C_8 烷基可以支化或未支化。

[0081] 适合的疏质子化合物也由式(IV)表示:



[0083] 其中R³和R⁴独立地选自C₁-C₈烷基,所述C₁-C₈烷基可以支化或未支化,优选其中R¹和R²独立地表示甲基或乙基。

[0084] 尤其优选的是二甲基亚砷。

[0085] 适合的疏质子化合物可以选自脂肪族二元腈,优选己二腈。

[0086] 在本发明进一步的方面中,使用了两种或更多种疏质子化合物的混合物。疏质子化合物的混合物可以用于降低疏质子介质的熔点。在优选实施方案中,疏质子化合物包含环丁砷与二甲基亚砷的混合物或由环丁砷与二甲基亚砷的混合物构成。

[0087] 有利地,疏质子化合物基本上不使催化剂减活。优选地,在反应条件下疏质子化合物基本上不用于本发明方法的催化剂减活。疏质子溶剂(例如二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAC)或N-甲基吡咯烷酮(NMP))是过于碱性的,并且因此可以使催化剂减活,并且因此,所述溶剂较不适合。根据本发明优选的实施方案,液体反应混合物基本上不含酰胺,优选基本上不含无环(acylic)或环状酰胺。基本上不含意为酰胺可以以如下的量存在:小于约5wt%,优选小于约2wt%,更优选小于0.5wt%,尤其是小于约0.01wt%并且,特别地,小于0.001wt%,或约0wt%,其中重量基于液体反应混合物总重量计。

[0088] 含硝基基团的化合物可以导致不希望的副产物或甚至展示出对甲醛来源的不足的溶解度。

[0089] 因此,疏质子化合物优选不包含硝基基团和/或氮原子。此外,根据本发明优选的实施方案,疏质子化合物为非芳族疏质子化合物。尤其是,疏质子化合物不为硝基苯或芳族硝基化合物。此外,优选地,疏质子化合物不包含醚。

[0090] 在本发明的含意内如果在反应条件下小于约95%,优选小于约50%,更优选小于约10%的所用布朗斯台德酸催化剂使疏质子化合物质子化,则疏质子化合物不使催化剂减活。在使用路易斯酸催化剂的情况中,如果在反应条件下小于约90wt%,优选小于约50wt%,更优选小于约10wt%的路易斯酸催化剂与疏质子化合物形成配合物,则疏质子化合物不使催化剂减活。

[0091] 质子化程度和配合物的形成可以由NMR光谱例如¹H或¹³C-NMR测定。质子化程度和配合物的形成在250°C下,优选在d₆-DMSO中测定。

[0092] 催化剂的减活也可以以下方式测定:

[0093] 在足以溶解低聚甲醛的温度下,以使得没有气态甲醛可以逸出的方式,将10g的可商购的低聚甲醛(95wt%)溶解于100g的环丁砷中。将澄清溶液保持在90°C下并且添加0.1wt%的三氟甲磺酸。测定三氧杂环己烷的形成速率(通过测定作为时间的函数的三氧杂环己烷浓度)。

[0094] 除由10g的将要测试的疏质子化合物替代10g的环丁砷,重复相同实验。如果三氧杂环己烷形成速率依然大于初始实验的约1%,优选大于约5%,更优选大于约10%,那么结论是所谈及的疏质子化合物不使催化剂减活(尽管其可以降低所述催化剂的活性)。

[0095] 疏质子化合物不应该为了避免催化剂的减活而过于碱性。在另一方面,疏质子化合物优选在反应条件下不与甲醛来源发生化学反应,即,为惰性疏质子化合物。

[0096] 优选地,在反应条件下疏质子化合物不应该与甲醛来源或由本发明的方法获得的环状缩醛发生化学反应。例如水和醇的化合物是不适合的,因为它们与甲醛反应。在本发明的含意内,当其满足一下测试标准时,疏质子化合物不与甲醛来源发生化学反应:

[0097] 将5g的可商购的低聚甲醛(95wt%)添加至100g的包含0.1wt%的三氟甲磺酸的疏质子化合物并且在120°C下在搅拌下在闭合容器中加热1小时,以使得没有气态甲醛可以逸出。如果小于约1wt%,优选小于约0.5wt%,更优选小于约0.1wt%并且最优选小于约0.01wt%的疏质子化合物已经发生化学反应,那么认为疏质子化合物没有与甲醛来源发生化学反应。

[0098] 此外,在酸性反应条件下,疏质子化合物应该基本上稳定。因此,脂肪族醚或缩醛较不适宜作为疏质子化合物。如果疏质子化合物满足以下测试条件,则认为在本发明的含意内,在酸性条件下疏质子化合物是稳定的:

[0099] 100g的包含0.5重量%(wt%)的三氟甲磺酸的将要测试的疏质子化合物在120°C下加热1小时。如果小于约0.5wt%,优选小于约0.05wt%,更优选小于约0.01wt%并且最优选小于约0.001wt%的疏质子化合物已经发生化学反应,则认为在酸性条件下疏质子化合物是稳定的。

[0100] 本发明的方法也可以用于改变源自甲醛的环状缩醛的比例。因此,甲醛来源也可以包括选自三氧杂环己烷、四氧杂环辛烷和源自甲醛的环状低聚物的环状缩醛。

[0101] 优选地,反应混合物以约0.1-约60wt%或约1-小于约30wt%,更优选约5-约15wt%,进一步优选约7-约13wt%并且最优选约8-约12wt%,尤其是30-60wt%的量包含甲醛来源,所述量基于反应混合物总重量计。

[0102] 已经发现在甲醛来源的甲醛/水重量比大于4,优选大于10,最优选大于20时,可以实现就转化率而言尤其良好的结果。

[0103] 通常,反应在高于约0°C,优选约30°C-约170°C,更优选约40°C-约140°C,进一步优选约40°C-约120°C,并且最优选约50°C-约110°C的温度下进行。

[0104] 反应过程中的压力一般可以为约10毫巴-约20巴,例如约0.5巴-约10巴,例如约0.5巴-约2巴。

[0105] 本发明的方法的进一步的优点为环状缩醛可以容易地从反应混合物中分离。环状缩醛,尤其是三氧杂环己烷可以以高纯度级别通过蒸馏从反应混合物中分离。尤其是在使用具有比环状缩醛的沸点高约20°C的沸点的疏质子化合物(例如环丁砜)的情况中,可以容易地蒸馏出形成的环状缩醛。在将环丁砜用作疏质子化合物的情况中,可以蒸馏出形成的三氧杂环己烷,而没有形成环丁砜与三氧杂环己烷的共沸物。本发明的方法可以分批或作为连续工艺进行。

[0106] 在优选实施方案中,该方法作为连续工艺进行,其中甲醛来源连续进料至包含催化剂的液体介质,并且其中环状缩醛,例如三氧杂环己烷,通过分离方法(例如蒸馏)连续分离(隔离)。

[0107] 本发明的方法导致了极其高的甲醛来源转化成希望的环状缩醛的转化率。

[0108] 根据优选实施方案,甲醛来源转化成环状缩醛的最终转化率大于10%,所述转化率基于初始甲醛来源计。

[0109] 最终转化率是指液体系统中甲醛来源转化成环状缩醛的转化率。最终转化率对应于液体系统中的最大转化率。

[0110] 甲醛来源转化成环状缩醛的最终转化率可以通过如下计算:反应结束时反应混合物中环状缩醛的量(以wt%表示,所述量基于反应混合物总重量计)除以反应开始时(在t=

0时) 甲醛来源的量(以wt %表示,所述量基于反应混合物总重量计)。

[0111] 例如,甲醛来源转化成三氧杂环己烷的最终转化率可以计算如下:

[0112] 最终转化率 = (反应结束时以wt %表示的反应混合物中三氧杂环己烷的量) / (t = 0时以wt %表示的反应混合物中的甲醛来源的量[反应混合物中的甲醛来源的初始量])

[0113] 根据本发明的方法的进一步优选的实施方案,甲醛来源转化成环状缩醛,优选三氧杂环己烷和/或四氧杂环辛烷的最终转化率高于12%,优选高于14%,更优选高于16%,进一步优选高于20%,尤其是高于30%,特别是高于50%,例如高于80%或高于90%。

[0114] 依据本发明公开内容用于生产环状缩醛的方法可以连续进行或可以以分批(非连续)方式进行。参照图1,显示了依据本发明公开内容的用于生产环状缩醛的连续方法的一个实施方案。图1中展示的方法特别良好地适合于将无水甲醛气体转化成环状缩醛,例如三氧杂环己烷。然而,应该理解图1中的方法也可以用于处理任何以上描述的甲醛来源。

[0115] 参照图1,该方法包括入口物流10,用于将甲醛来源进料至第一固定床反应器12。在一个实施方案中,入口10用于将气态甲醛或气态/低聚甲醛流体物流进料至反应器12。除入口物流10之外,该方法还包括疏质子化合物物流14,用于将疏质子化合物进料至反应器12,与甲醛来源组合。进料至反应器的疏质子化合物,例如,可以包括液体环丁砜。在一个实施方案中,例如,将液体疏质子化合物进料至反应器,没有加热所述反应器并且所述反应器在小于约50°C,例如小于约40°C,例如约15°C-约25°C的温度下。

[0116] 在一个实施方案中,固定床反应器12可以包含固体催化剂。催化剂床可以放置在惰性材料以上、以下或之间,所述惰性材料例如固体氧化物,或固体氧化物的混合物。惰性材料可以改进气体/液体物流的径向分布并且避免损失催化剂。然而,惰性材料的使用是任选的。

[0117] 在一个实施方案中,固定床反应器12作为连续-液体滴流床反应器操作。例如,可以选择气体和液体速度,使得实现滴流流动型态(trickle flow regime)或脉冲型态(pulsating regime)。表观液体速度可以在约5m/hr-约20m/hr之间,例如约15m/hr-约100m/hr之间。反应器入口处的液体-气体质量比可以在约2kg/kg-约30kg/kg,例如约5kg/kg-约10kg/kg之间。

[0118] 反应器12内的温度可以为约30°C-约200°C,例如约80°C-约120°C。

[0119] 反应器12内的压力一般可以为约0.15巴-约5巴(绝对),例如约1巴-约2巴。

[0120] 固定床反应器12内,甲醛来源转化成环状缩醛。产生气体/液体物流15,其然后进料至气体/液体闪蒸罐18。闪蒸罐18内,发生气体-液体分离。除闪蒸罐之外,本方法也可以包括反应器内的集成气体-液体安定区域(calming zone)。

[0121] 从闪蒸罐18中生产热液体出口物流22,其然后进料至换热器20。换热器20可以除去溶解热和反应热。蒸气/未转化的甲醛物流26也由闪蒸罐18产生。

[0122] 如图1中显示的,在一个实施方案中,包含环状缩醛的热液体出口物流22可以分成第一液体物流28和第二液体蒸汽16。第二液体物流16构成进料回至第一固定床反应器12的循环液体产物物流。在另一个方面,液体物流28进料至第二固定床反应器24。此外,蒸气物流26也进料至第二固定床反应器24。第二固定床反应器24可以与第一固定床反应器12相似地操作。第二固定床反应器为“抛光(polishing)”反应器,设计其以进一步增加甲醛来源转化成环状缩醛的转化率。通过图1中显示的方法,例如,甲醛转化至环状缩醛的转化率可以

大于约50%，例如大于约70%，例如大于约90%。在一个实施方案中，例如，大于95%，例如大于98%，例如甚至大于99%的甲醛来源可以转化成环状缩醛。

[0123] 第二固定床反应器24产生气体/液体出口物流30，其然后进料至第二闪蒸罐32。闪蒸罐32产生废气物流36和产物物流34。产物物流34包含环状缩醛（例如三氧杂环己烷）、疏质子化合物、水和甲醛。产物物流34可以进料至用于分离和移出环状缩醛的蒸馏工艺。疏质子化合物也可以分离并且进料回至第一固定床反应器12。

[0124] 参照图2，显示了依据本发明公开内容的方法的替代的实施方案。在图2中展示的实施方案中，替代固定床反应器，该方法包括悬浮反应系统。特别地，如图2中显示，该方法包括搅拌釜式反应器50，其包含悬浮固体催化剂材料。反应器内的催化剂浓度可以为小于约75wt%，例如小于约50wt%，例如小于约50wt%，例如小于约3wt%。悬浮催化剂通过反应器内的过滤的方式保留，或通过反应器外的错流过滤的方式保留。甲醛来源通过输入（input）52进料至反应器50。可以包括甲醛气体的甲醛来源通过搅拌的方式分散在反应器内。输入至系统的搅拌功率可以为约 $0.01\text{kW}/\text{m}^3$ - $20\text{kW}/\text{m}^3$ ，例如约 $0.1\text{kW}/\text{m}^3$ - $3\text{kW}/\text{m}^3$ 。

[0125] 除甲醛来源之外，疏质子化合物也通过疏质子化合物进料管线54进料至反应器50。反应器50产生液体产物物流58和出气物流56。反应器50一般可以在与以上所描述的相同的压力和温度下操作。包含环状缩醛的液体产物物流58进料至换热器60，用于除去热。在一个实施方案中，液体产物物流58可以分成进料回至反应器50的循环物流64和产物物流62。产物物流62可以主要包含液体疏质子化合物和环状缩醛（例如三氧杂环己烷）。液体产物物流62可以进料至蒸馏工艺，用于移出和分离三氧杂环己烷。疏质子化合物然后可以进料回至反应器。

[0126] 参照以下实施例可以更好地理解本发明公开内容。

[0127] 根据本发明公开内容制备的环状缩醛可以用于多个不同的应用。在一个实施方案中，例如，由本发明公开内容生产的环状缩醛可以用于生产甲醛聚合物。

[0128] 甲醛聚合物生产方法可以包括任何适合的用于生产甲醛均聚物和/或甲醛共聚物的方法。聚合物生产方法，例如，可以包括阴离子聚合方法或阳离子聚合方法。用于生产甲醛聚合物的方法可以包括非均相方法（其中聚合物沉淀于液体中），可以包括均相方法，例如本体聚合方法，其形成熔融聚合物，或可以为包括非均相和均相两者的聚合物工艺。

[0129] 为了制备甲醛聚合物，形成 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 单元的单体或不同单体的混合物，在引发剂的存在下反应。形成 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 单元的单体的实例为甲醛或其环状低聚物，例如1,3,5-三氧杂环己烷（三氧杂环己烷）或1,3,5,7-四氧杂环辛烷。

[0130] 甲醛聚合物一般为未支化直链聚合物，其一般包含至少80mol%，优选至少90mol%，特别地至少95mol%的甲醛单元（ $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ）。伴随着这些，甲醛聚合物包含 $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-$ 单元，其中x可以假设为2-25的值。如果希望，可以使用少量的支化试剂。使用的支化试剂的实例为官能度为3或更高的醇，或其衍生物，优选三至六元醇或其衍生物。优选衍生物为其中两个OH基团已经分别与甲醛反应的式，其它支化试剂包括单官能和/或多官能缩水甘油基化合物，例如缩水甘油醚。支化试剂的量通常不大于1wt%，优选不大于0.3wt%，所述量基于用于制备甲醛聚合物单体的总量计。

[0131] 伴随着甲氧基末端基团，甲醛聚合物也可以包含羟基亚烷基末端基团 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ ，其中x可以假设为2-25的值。可以通过在通式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ 的二醇的存在下进行聚合而

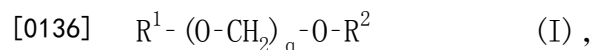
制备这些聚合物,其中x可以假设为2-25的值。在二醇的存在下经由链转移聚合,导致了具有羟基烷基末端基团的聚合物。反应混合物中二醇的浓度取决于意图以 $-O-(CH_2)_x-OH$ 的形式存在的末端基团的百分比,并且其为10ppm(重量计)-2wt%。

[0132] 经由体积熔体指数MVR表示的这些聚合物的分子量可以在宽范围内调节。聚合物通常具有式 $-(CH_2-O)_n-$ 的重复结构单元,其中n表明平均聚合度(数均)并且优选在100-10000,特别是500-4000的范围中变化。

[0133] 可以制备甲醛聚合物,所述甲醛聚合物中至少80%,优选至少90%,特别优选至少95%的全部末端基团为烷基醚基团,特别是甲氧基或乙氧基基团。

[0134] 可以用于生产甲醛共聚物的共聚单体包括环状醚或环状甲缩醛。实例包括,例如,1,3-二氧戊环、二乙二醇甲缩醛、1,4-丁二醇甲缩醛、环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,3-环氧丁烷、1,3-二氧杂环己烷、1,3,6-三氧杂环辛烷和类似物。一般,以上共聚单体的一者或多者可以以约0.1-约20mol%,例如约0.2-约10mol%的量存在,所述量基于三氧杂环己烷的量计。

[0135] 所得均聚物和共聚物的分子量可以经由使用甲醛的缩醛(链转移剂)调节。这些也导致产生聚合物的醚化末端基团,并且与封端试剂的单独反应因此可以省略。使用的链转移剂为甲醛的单体缩醛或低聚缩醛。优选链转移剂为式I的化合物:



[0137] 其中 R^1 和 R^2 彼此独立地为单价有机基,优选烷基,例如丁基、丙基、乙基,并且特别是甲基,并且q为1-50的整数。

[0138] 特别优选的链转移剂为式I的化合物,其中 $q=1$,非常特别优选甲缩醛。

[0139] 链转移剂的使用量通常高至5000ppm,优选100-3000ppm,所述量基于单体(混合物)。

[0140] 本发明还包括以下实施方式:

[0141] 1. 用于生产环状缩醛的方法,其包括:

[0142] 在非均相催化剂的存在下,使甲醛来源与包含液体疏质子化合物的液体介质接触,所述非均相催化剂包括固体催化剂;和

[0143] 至少部分地将甲醛来源转化成环状缩醛。

[0144] 2. 如项目1中定义的方法,其中非均相催化剂包括酸性离子交换材料。

[0145] 3. 如项目1中定义的方法,其中非均相催化剂包括固定在固体载体上的路易斯酸或布朗斯台德酸。

[0146] 4. 如项目3中定义的方法,其中固体载体为无机材料。

[0147] 5. 如项目3中定义的方法,其中固体载体为有机材料,包括聚合物。

[0148] 6. 如项目1中定义的方法,其中甲醛来源包括气态甲醛。

[0149] 7. 如项目1中定义的方法,其中甲醛来源包括低聚甲醛、聚甲醛均聚物或聚甲醛共聚物、甲醛水溶液,或其混合物。

[0150] 8. 如项目1中定义的方法,其中甲醛来源包括甲醛与三氧杂环己烷的混合物。

[0151] 9. 如项目1中定义的方法,其中非均相催化剂包括溶解于有机熔融盐中的路易斯酸或布朗斯台德酸,所述盐固定化在固体载体上。

[0152] 10. 如项目1中定义的方法,其中所述方法是连续的。

[0153] 11. 如项目1中定义的方法,其中在约30°C-约200°C,例如约80°C-约120°C的温度下,和约0.15巴-约5巴,例如约1巴-约2巴的压力下将甲醛来源转化成环状缩醛。

[0154] 12. 如项目1中定义的方法,其中非均相催化剂包含在固定床中,并且其中甲醛来源和液体介质以约5m/hr-约200m/hr,例如约15m/hr-约100m/hr的表观液体速度流动通过固定床。

[0155] 13. 如项目12中定义的方法,其中在这样的反应器中将甲醛来源转化成环状缩醛,所述反应器具有入口,甲醛来源和液体介质进料至所述入口中,并且其中反应器具有约2kg/kg-约30kg/kg,例如约5kg/kg-约10kg/kg的反应器入口处的液体-气体质量比。

[0156] 14. 如项目1中定义的方法,其中在搅拌釜式反应器中将甲醛来源转化成环状缩醛,非均相催化剂悬浮在釜式反应器中。

[0157] 15. 根据项目1的方法,其中疏质子化合物为极性疏质子化合物。

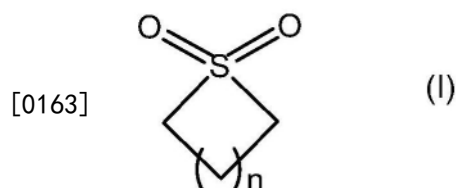
[0158] 16. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中疏质子化合物具有140°C或更高,更优选160°C或更高,尤其是180°C或更高的沸点,所述沸点是在1巴下测定的。

[0159] 17. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中疏质子化合物具有大于15,优选大于20,更优选大于25,并且尤其是大于30的相对静电介电常数,所述相对静电介电常数是在25°C下测定的。

[0160] 18. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中,在反应过程中,高于30%,优选高于50%,并且尤其是高于80%的甲醛来源转化成一种或多种环状缩醛。

[0161] 19. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中疏质子化合物包括含硫有机化合物。

[0162] 20. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中疏质子化合物由式(I)表示:



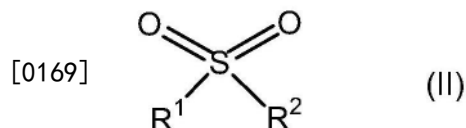
[0164] 其中

[0165] n为1-6的整数,优选2或3,并且

[0166] 其中环碳原子可以任选地被一个或多个取代基取代,所述取代基优选选自C₁-C₈烷基,所述C₁-C₈烷基可以支化或未支化。

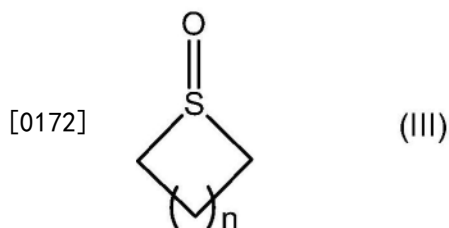
[0167] 21. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中疏质子化合物为环丁砜。

[0168] 22. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中疏质子化合物由式(II)表示:



[0170] 其中R¹和R²独立地选自C₁-C₈烷基,所述C₁-C₈烷基可以支化或未支化,优选其中R¹和R²独立地表示甲基或乙基,优选疏质子化合物是二甲基砜。

[0171] 23. 根据前述项目中一项或多项的方法,其中疏质子化合物由式(III)表示:

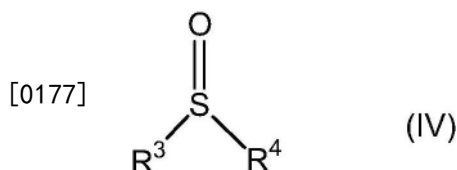


[0173] 其中

[0174] n为1-6的整数,优选2或3,并且

[0175] 其中环碳原子可以任选地被一个或多个取代基取代,所述取代基优选选自C₁-C₈烷基,所述C₁-C₈烷基可以支化或未支化;或

[0176] 疏质子化合物由式 (IV) 表示:



[0178] 其中R³和R⁴独立地选自C₁-C₈烷基,所述C₁-C₈烷基可以支化或未支化,优选其中R¹和R²独立地表示甲基或乙基,优选疏质子化合物是二甲基亚砷。

[0179] 24. 根据前述项目中一项或多项的方法,其进一步包括通过蒸馏使环状缩醛与液体介质分离的步骤。

[0180] 25. 根据前述项目中一项或多项的方法,其进一步包括由环状缩醛制造聚甲醛的步骤。

[0181] 参照以下实施例可以更好地理解本发明公开内容。

[0182] 实施例1

[0183] 在该实施例中,将强酸性离子交换树脂(Amberlyst **15**[®],湿润形式,来自DOW CHEMICAL)用作催化剂。

[0184] 在使用之前,将树脂调节至环丁砜(由环丁砜交换树脂孔隙中的水)。

[0185] 在145℃下在搅拌下将9g的具有大约4wt%的水含量的商业低聚甲醛添加至91g的环丁砜。随着低聚甲醛溶解,温度降低至122℃。允许澄清溶液冷却至100℃。在该温度下,添加10g的Amberlyst **15**[®]。在10min之后在100℃下允许反应混合物冷却至50℃,并且没有形成沉淀,表明低聚甲醛转化成三氧杂环己烷。反应混合物中的三氧杂环己烷浓度估计在6wt%以上。

[0186] 本领域技术人员可以实践本发明的这些和其它修改和变化,而不背离在所附权利要求书中更具体说明的本发明的精神和范围。此外,应该理解各个实施方案的方面可以整体或部分地互换。此外,本领域技术人员将要理解上述的说明仅是举例的方式,并且不旨在限制如在所附的权利要求书中进一步描述的本发明。

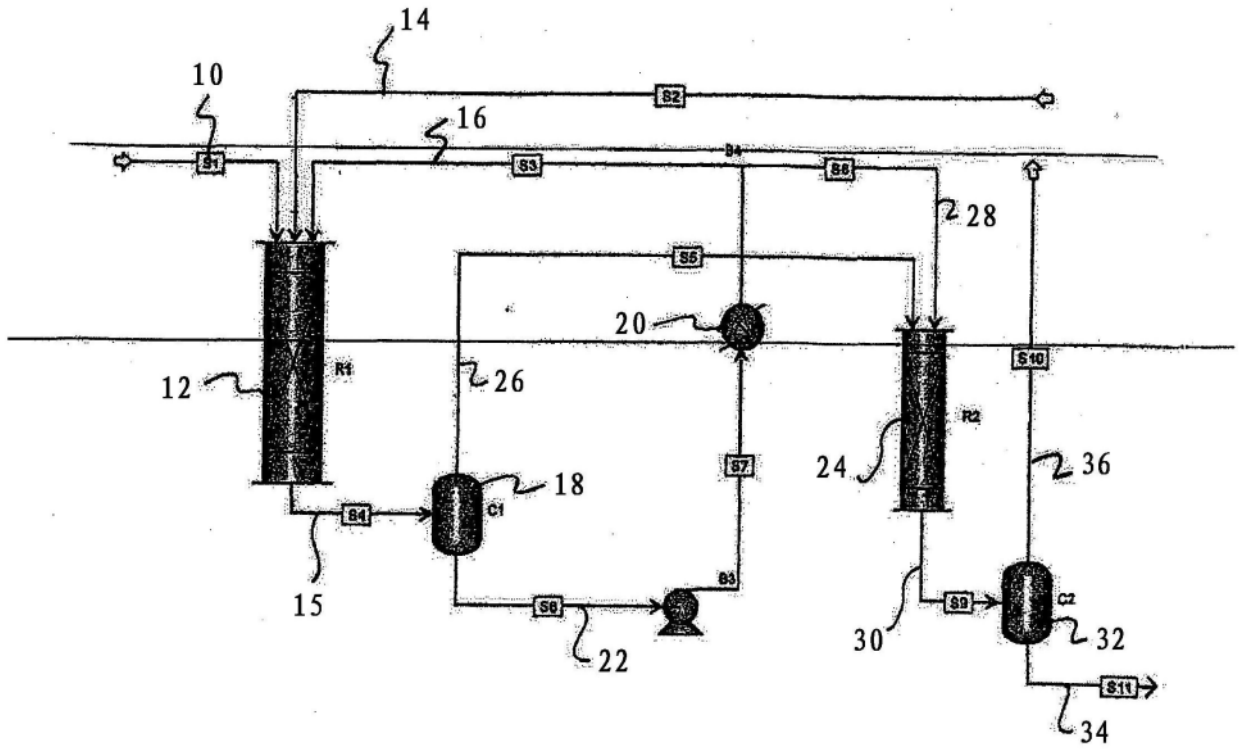


图1

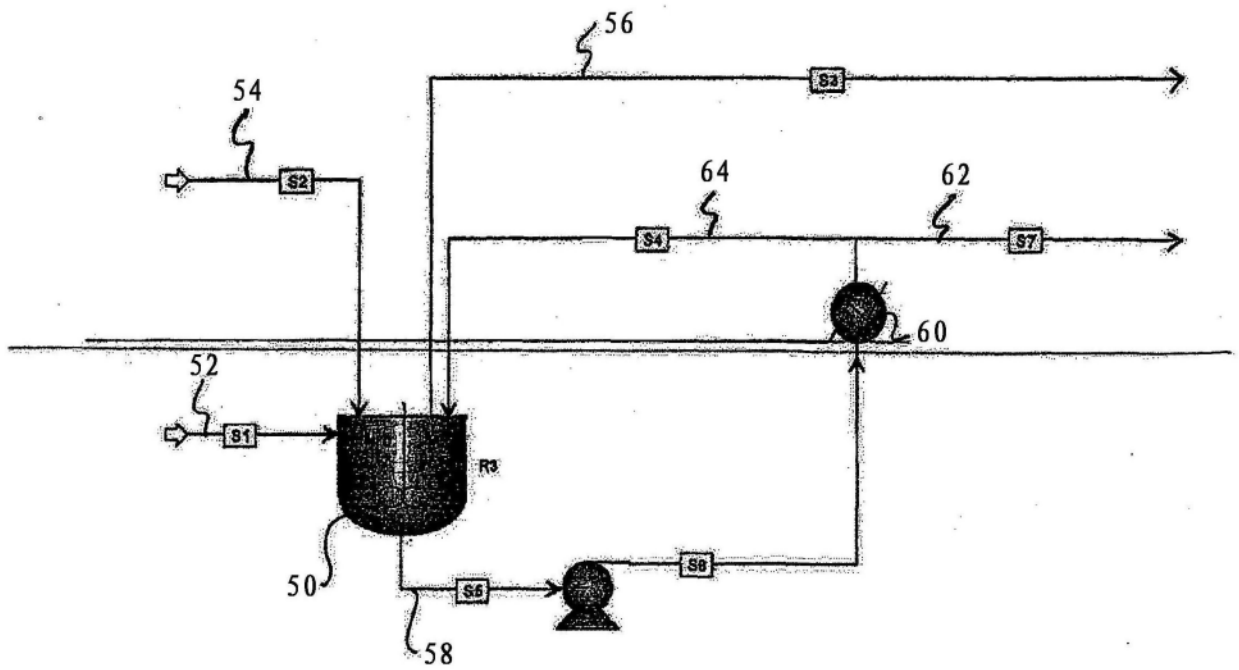


图2