



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I494294 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：098141959 (22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 08 日  
 (51) Int. Cl. : C07C29/141 (2006.01) C07C29/80 (2006.01)  
 C07C13/18 (2006.01)  
 (30) 優先權：2008/12/09 歐洲專利局 08171040.2  
 (71) 申請人：巴地斯顏料化工廠 (德國) BASF SE (DE)  
 德國  
 (72) 發明人：沙奇 帝曼 SIRCH, TILMAN (DE)；史丹尼格 麥克 STEINIGER, MICHAEL  
 (DE)；馬士 史堤芬 MASS, STEFFEN (DE)；瑞丁吉 史堤芬 RITTINGER,  
 STEFFAN (DE)；夏特爾 史蒂芬 SCHLITTER, STEPHAN (DE)  
 (74) 代理人：陳長文  
 (56) 參考文獻：  
 WO 01/47849A1  
 審查人員：李嘉修  
 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 36 頁

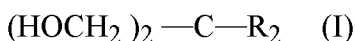
(54) 名稱

製備聚羥甲基化物之方法

PROCESS FOR PREPARING POLYMETHYLOLS

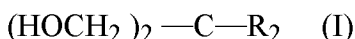
(57) 摘要

本發明係關於一種蒸餾包括下列之水性聚羥甲基化物混合物之方法：式(I)之聚羥甲基化物，



(其中各 R 獨立為另一羥甲基或具有 1 至 22 個碳原子之烷基或具有 6 至 22 個碳原子之芳基或芳烷基)，三級胺，水及三級胺與甲酸之加成物(甲酸胺)，該方法包括在底部連接至蒸發器之蒸餾塔中進行蒸餾，底部溫度高於在蒸餾期間形成之甲酸與聚羥甲基化物之單酯(聚羥甲基甲酸酯)的蒸發溫度。本發明進一步係關於一種包含聚羥甲基化物及 1 至 10 000ppm 重量比之聚羥甲基甲酸酯之組合物，及其用途。

The present invention relates to a process for distilling an aqueous polymethylol mixture which comprises a polymethylol of the formula (I)



in which each R is independently a further methylol group or an alkyl group having 1 to 22 carbon atoms or an aryl or aralkyl group having 6 to 22 carbon atoms, a tertiary amine, water and the adduct of tertiary amine and formic acid (amine formate), which comprises performing the distillation in a distillation column which is connected at the bottom to an evaporator, the bottom temperature being above the evaporation temperature of the monoester of formic acid and polymethylol (polymethylol formate) which forms during distillation. The present invention further relates to a composition comprising polymethylol and 1 to 10 000 ppm by weight of polymethylol formate, and to the use thereof.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

※ 申請日： 98.1.4.1959

※IPC 分類：E08J

一、發明名稱：(中文/英文)

製備聚羥甲基化物之方法

C07C 28/14 (2006.01)

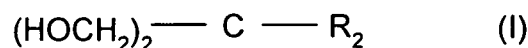
C07C 28/00 (2006.01)

C07C 13/08 (2006.01)

PROCESS FOR PREPARING POLYMETHYLOLS

## 二、中文發明摘要：

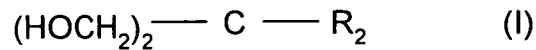
本發明係關於一種蒸餾包括下列之水性聚羥甲基化物混合物之方法：式(I)之聚羥甲基化物，



(其中各R獨立為另一羥甲基或具有1至22個碳原子之烷基或具有6至22個碳原子之芳基或芳烷基)，三級胺，水及三級胺與甲酸之加成物(甲酸胺)，該方法包括在底部連接至蒸發器之蒸餾塔中進行蒸餾，底部溫度高於在蒸餾期間形成之甲酸與聚羥甲基化物之單酯(聚羥甲基甲酸酯)的蒸發溫度。本發明進一步係關於一種包含聚羥甲基化物及1至10 000 ppm重量比之聚羥甲基甲酸酯之組合物，及其用途。

### 三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for distilling an aqueous polymethylol mixture which comprises a polymethylol of the formula (I)

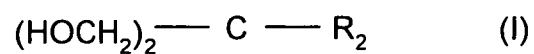


in which each R is independently a further methylol group or an alkyl group having 1 to 22 carbon atoms or an aryl or aralkyl group having 6 to 22 carbon atoms, a tertiary amine, water and the adduct of tertiary amine and formic acid (amine formate), which comprises performing the distillation in a distillation column which is connected at the bottom to an evaporator, the bottom temperature being above the evaporation temperature of the monoester of formic acid and polymethylol (polymethylol formate) which forms during distillation. The present invention further relates to a composition comprising polymethylol and 1 to 10 000 ppm by weight of polymethylol formate, and to the use thereof.

**四、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

**● 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種蒸餾由烷醛及甲醛製備聚羥甲基化物中獲得之水性聚羥甲基化物混合物的方法。本發明進一步係關於一種包含聚羥甲基化物及1至10 000 ppm重量比之聚羥甲基甲酸酯之組合物，及其用途。

### 【先前技術】

聚羥甲基化物，例如新戊二醇(「NPG」)及三羥甲基丙烷(「TMP」)，可用於塑膠業以製造塗料系統、塗層、聚胺基甲酸酯及聚酯。

工業規模上，聚羥甲基化物通常係由Cannizzaro法製備。為藉由該方法製備三羥甲基丙烷，由正丁醛在無機鹼存在下與過量甲醛反應。如此同樣形成一當量作為副產物之無機甲酸酯。三羥甲基丙烷之鹽的分離法複雜並需要其他操作。而且，如果要依有利方式加以利用，該無機鹽必須加以處理並純化。否則出現之副產物會構成化學計量用量之氫氧化鈉溶液及甲醛的損失。另外，與正丁醛有關，該無機Cannizzaro反應中之產率並不令人滿意，因為在反應過程中形成高沸點組分，無法進一步利用。

彼等概述三羥甲基丙烷之類似問題存在於製備其他聚羥甲基化物，諸如三羥甲基乙烷(由正丙醛及甲醛製得)或三羥甲基丁烷(由正戊醛及甲醛製得)或新戊二醇(由異丁醛及甲醛製得)中。

為避免此等缺點，WO 98/28253揭示一種製備聚羥甲基

化物之多階段法，其中具有2至24個碳原子之醛類首先在第一階段(醇醛反應)中利用作為觸媒之三級胺，與甲醛縮合，產生對應之羥甲基烷醛，然後在另一階段(氫化作用)中氫化，產生對應之聚羥甲基化物。該多階段法一般稱為氫化法。該方法產生較少副產物。

在氫化法之第一階段後，未轉化的醛類及一部分胺鹼一般藉由蒸餾法，從形成之羥甲基烷醛中移除並再循環。

在蒸餾底部中除了所形成之羥甲基烷醛外，仍殘留水、甲酸與所使用三級胺之加成物(甲酸胺)及甲酸本身。

一般而言，可藉由此等方法獲得呈20至70重量%水溶液之聚羥甲基烷醛。

包含聚羥甲基烷醛之水溶液在第二階段氫化，以將聚羥甲基烷醛轉換成對應之聚羥甲基化物(諸如TMP或NPG)。

在氫化過程中，一般觀察到副反應，諸如羥甲基烷醛再解離成游離烷醛及甲醛，並形成其他醚、酯及縮醛。

此等副反應導致較低氫化選擇性及低產率之聚羥甲基化物。

此等副產物亦可削弱所形成聚羥甲基化物的品質及其於特定應用中之用途。例如，存在於最終產物中之甲酸酯可降解形成甲酸。甲酸可例如催化胺基甲酸酯或酯鍵之水解，導致塗層及聚合物加速老化。

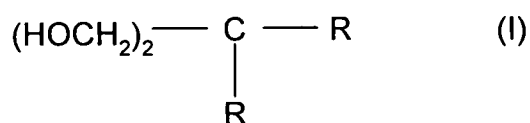
在本發明文中，現已發現尤其甲酸與所形成聚羥甲基化物之單酯(聚羥甲基甲酸酯)可增加最終產物中甲酸酯之含量。

因此，本發明之目標之一在於提供一種純化水性聚羥甲基化物混合物以獲得具有低含量聚羥甲基甲酸酯之聚羥甲基化物的方法。

### 【發明內容】

本發明之目標係藉由一種蒸餾包括下列之水性聚羥甲基化物混合物之方法實現：

式(I)之聚羥甲基化物，



(其中各R獨立為另一羥甲基或具有1至22個碳原子之烷基或具有6至22個碳原子之芳基或芳烷基)，三級胺，水及三級胺與甲酸之加成物(甲酸胺)，該方法包括在底部連接至蒸發器之蒸餾塔中蒸餾氫化之排料，底部溫度高於在蒸餾期間形成之甲酸與聚羥甲基化物之單酯(聚羥甲基甲酸酯)的蒸發溫度。

### 【實施方式】

用於該方法中之水性聚羥甲基化物混合物較佳地具有下列組成：

20至90重量%之聚羥甲基化物(I)，

0至5重量%之甲醇，

0至5重量%之三級胺，

0至5重量%之有機二級化合物，

0.01至5重量%之三級胺與甲酸之加成物(甲酸胺)，

其餘為水。

該水性聚羥甲基化物混合物更佳地具有下列組成：

50至80重量%之聚羥甲基化物(I)，

0.1至3重量%之甲醇，

0.01至5重量%之三級胺，

0至5重量%之有機二級化合物，

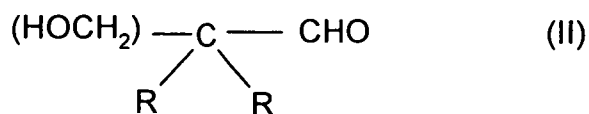
0.01至5重量%之三級胺與甲酸之加成物(甲酸胺)，

其餘為水。

該水性聚羥甲基化物混合物較佳係藉由烷醛與甲醛之多階段反應獲得。該水性聚羥甲基化物混合物較佳係藉由氫化法獲得。

然而，亦可能進行根據本發明之方法，用於蒸餾含有由有機Cannizzarro反應(強有機鹼及甲醛)所獲得含聚羥甲基化物混合物之水性聚羥甲基化物混合物。

如上所述，水性聚羥甲基化物混合物較佳係在包括下列之多階段氫化法中獲得：在階段a)中，由烷醛在作為觸媒之三級胺存在下，經醇醛反應，與甲醛縮合產生式(II)之羥甲基烷醛，其中各R獨立為如上之定義



然後，在階段b)中，蒸餾分離從階段a)獲得之反應混合物，形成主要包含式(II)之化合物之底部殘留物，及包含低沸物之塔頂流，及在階段c)中，氫化來自階段b)之底部排料。

[5]

在第一處理階段 a)(醇醛反應)中，烷醛一般在作為觸媒之三級胺存在下，與甲醛進行醇醛反應。

甲醛一般呈甲醛水溶液用於該方法中。工業上可利用的甲醛一般係以 30、37 及 49 重量%之濃度的水溶液出售。然而，該方法中亦可能使用至高達 60 重量%之甲醛溶液。

由於製備的結果，工業甲醛一般包含甲酸。甲酸之降解產物會降低下游氫化階段中氫化催化劑之使用壽命，其可導致聚羥甲基化物之產率降低。在一項具體實施例中，使用含有 150 ppm 或更少量甲酸的甲醛。如申請案 PCT/EP2008/052240 所述，該甲醛可藉由鹼性離子交換劑處理甲醛或甲醛水溶液獲得。有用的陰離子交換劑包括本身已知的強鹼性、弱鹼性或中度鹼性之凝膠形式或大孔隙離子交換劑。此等為例如與二乙烯基苯交聯的聚苯乙烯樹脂結構(其中以三級胺基作為官能基)之陰離子交換劑。亦有用之離子交換劑係基於與二乙烯基苯交聯的丙烯酸或甲基丙烯酸，或由甲醛及苯酚縮合產生之樹脂。特定實例包括來自 Rohm and Haas(Philadelphia, USA)之商品 Ambersep® 900、Amberlyst® 及 Amberlite®，及來自 Lanxess, Leverkusen 之商品 Lewatit®。

在根據本發明之方法中，有可能使用在羰基之 $\alpha$ 位置具有亞甲基之烷醛。

有可能優先使用具有 2 至 24 個碳原子之脂肪族烷醛作為起始物質，其可為直鏈或分支鏈或包含脂環基。

若在羰基之 $\alpha$ 位置包含亞甲基，同樣可能使用芳脂族烷

醛作為起始物質。一般使用具有8至24個碳原子及較佳係具有8至12個碳原子之芳烷基烷醛作為起始物質，例如苯乙醛。較佳係具有2至12個碳原子之脂肪族烷醛，例如3-乙基-、3-正丙基-、3-異丙基-、3-正丁基-、3-異丁基-、3-第二丁基-、3-第三丁基丁醛及對應之-正戊醛、-正-己醛、-正庚醛；4-乙基-、4-正丙基-、4-異丙基-、4-正丁基-、4-異丁基-、4-第二丁基-、4-第三丁基戊醛、-正己醛、-正庚醛；5-乙基-、5-正丙基-、5-異丙基-、5-正丁基-、5-異丁基-、5-第二丁基-、5-第三丁基-正己醛、-正庚醛；3-甲基己醛、3-甲基庚醛；4-甲基戊醛、4-甲基庚醛、5-甲基己醛、5-甲基庚醛；3,3,5-三甲基-正戊基-、3,3-二乙基戊基-、4,4-二乙基戊基-、3,3-二甲基-正丁基-、3,3-二甲基-正戊基-、5,5-二甲基庚基-、3,3-二甲基庚基-、3,3,4-三甲基戊基-、3,4-二甲基庚基-、3,5-二甲基庚基-、4,4-二甲基庚基-、3,3-二乙基己基-、4,4-二甲基己基-、4,5-二甲基己基-、3,4-二甲基己基-、3,5-二甲基己基-、3,3-二甲基己基-、3,4-二乙基己基-、3-甲基-4-乙基戊基、3-甲基-4-乙基己基-、3,3,4-三甲基戊基-、3,4,4-三甲基戊基-、3,3,4-三甲基己基-、3,4,4-三甲基己基-、3,3,4,4-四甲基戊醛；尤其C<sub>2</sub>-至C<sub>12</sub>-正烷醛。

除了較佳使用異丁醛製備新戊二醇之之外，亦較佳為可能使用正丁醛作為起始物質製備三羥甲基丙烷，使用乙醛製備季戊四醇，使用丙醛製備三羥甲基乙烷及使用正戊醛製備三羥甲基丁烷。

使用之三級胺可為如，例如在DE-A 28 13 201及DE A 27 02 582中敘述之胺。特別佳係三-正烷基胺，尤其三乙胺、三正丙胺、三正丁胺及三甲胺。

極特別佳係三甲胺(「TMA」)、三乙胺(「TEA」)及三正丙胺(「TPA」)，因為此等化合物一般具有比所形成聚羥甲基化物低的沸點而較佳，且因此有利於從反應混合物蒸餾移除。特別佳係在反應中使用三甲胺(「TMA」)作為三級胺。

可在有或者沒有添加有機溶劑或增溶劑下進行醇醛反應。特別在使用長鏈烷醛作為起始物質的情形下，已發現添加溶劑或增溶劑可能有利。在根據本發明方法單一蒸餾中使用可與低沸點化合物形成適當低沸點共沸混合物之溶劑時，可使此等蒸餾中之能量消耗降低及/或促進從高沸點化合物蒸餾移除低沸物。適當溶劑實例包括環醚及脂肪族醚，諸如THF、二噁烷、甲基第三丁基醚，或醇類，諸如甲醇、乙醇或2-乙基己醇。

在醇醛反應中，在各情形下新鮮添加之烷醛與甲醛添加量之莫耳比率適當在1:1至1:5之間，較佳係在1:2至1:3.5之間。

在醇醛反應中，相對於烷醛添加量之三級胺觸媒添加量一般為0.001至0.2及較佳係0.01至0.07當量，亦即一般使用催化量的胺。

醇醛反應一般在5至100°C及較佳係15至80°C之溫度下進行，及取決於溫度，停留時間一般設成0.25至12小時。

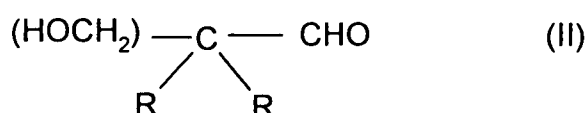
[ 5 ]

針對醇醛反應所述之反應過程一般可在1至30巴，較佳係1至15巴，更佳係1至5巴之壓力下及適當地在所述反應系統之自生壓力下進行。

醇醛反應可分批或連續進行。醇醛反應較佳係在連續攪拌槽式反應器或連續級聯攪拌槽中進行。為建立停留時間，可將來自一個攪拌槽之一部分反應排料再循環至特定攪拌槽式反應器。

醇醛反應之排料一般包含未轉化的起始化合物，諸如甲醛、烷醛及使用之三級胺觸媒，水或者無水。

醇醛反應之排料進一步包含式(II)之羥甲基烷醛



其中各R獨立為另一羥甲基或具有1至22個碳原子之烷基或具有6至22個碳原子之芳基或芳烷基。羥甲基烷醛之實例為在異丁醛用作反應物之情形下形成之羥基特戊醛，或在正丁醛用作反應物之情形下形成之二羥甲基丁醛。

一般而言，該排料亦包含來自醇醛反應之雜質及副產物，諸如由甲醛經Canizzaro或Tishchenko反應所形成之甲酸，及所使用胺觸媒之甲酸鹽，諸如三甲基銨甲酸鹽。

醇醛反應之排料隨後一般由蒸餾處理(階段b))。

在該情況下，將醇醛反應之排料送至蒸餾裝置(一般為蒸餾塔)中，在其中分離成揮發性及非揮發性組分。一般選擇蒸餾條件，以便自低沸物中形成一種餾分，其中存在之主要成分為未轉化的烷醛及甲醛、水或者無水及甲醇。[5]

此等所謂之低沸物餾分可再循環至氫化法之第一階段，即醇醛反應，或送至另一處理階段。

在移除低沸物餾分後，在概述之蒸餾處理中之殘留物為非揮發性塔底產物，其主要由羥甲基烷醛(II)(例如羥基特戊醛)、水、甲酸及甲酸胺組成。

在TMA用作三級胺之情況下，選擇蒸餾條件，以使TMA亦部分存在於低沸物餾分中，及以較小程度存在於塔底產物中。在使用比TMA沸點高之胺的情況下，選擇蒸餾條件，以使三級胺富集在塔底產物中。

該蒸餾移除法較佳應在中度壓力下實行，以免高溫分解羥甲基烷醛(II)。例如，羥基特戊醛可轉換成羥基特戊酸新戊二醇酯(HPN)。另一方面，壓力不應過低，以便仍能在頂端冷凝低沸點烷醛(諸如異丁醛)，及胺鹼，例如三烷基胺(諸如三甲胺)。

該蒸餾法亦不應在過低壓力下進行，因為取決於烷醛及甲醇含量，烷醛(II)(諸如羥基特戊醛(HPA))一般在低於約60°C下，在水溶液中之溶解度會急劇下降約1至3重量%。

另外，應分離醇醛反應之排料，以使低沸物流中盡可能保持低之甲醇含量，以免甲醇濃度在醇醛反應中累積。甲醇一般經由甲醛水溶液引入，其隨製備條件而異，包含約1至3重量%之甲醇。

甲醇之沸點一般比未轉化之烷醛的沸點低，使得甲醇富集在塔頂，因此導致甲醇濃度在製程中累積。

可採用不同措施保持低的甲醇濃度。

[ 5 ]

一項有利的措施為在醇醛反應中使用含低量甲醇之甲醛作為反應物。

亦可能與未轉化的烷醛一起從製程中排出甲醇，但會導致烷醛損失。

然而，在一項較佳實施例中，在特定條件下進行蒸餾，以使甲醇充分保留在塔底中。蒸餾分離來自醇醛反應之排料的較佳實施例敘述於申請案PCT/EP2008/052240。

在該實施例中，分離成低沸物餾分及塔底產物之蒸餾法係在蒸餾塔中，一般於50至200°C，較佳係90至160°C及一般係0.1毫巴至10巴，較佳係0.5至5巴之壓力下，尤其於常壓下進行。該蒸餾塔一般於0.5至1.5巴之範圍內之塔頂壓力下操作。

在塔頂區，較佳地提供兩階段冷凝法，其中首先將蒸氣導入在50至80°C之溫度範圍內操作之部分冷凝器中，其冷凝物至少部分再循環至蒸餾塔，及其中將部分冷凝器中未冷凝的蒸氣送至在-40至+30°C之溫度範圍內操作之下游冷凝器中，至少部分排出其冷凝物。

部分冷凝器之冷凝物較佳係以超過70重量%及更佳係100重量%之程度再循環至蒸餾塔。該冷凝物較佳係再循環至塔頂。下游冷凝器之冷凝物較佳係排放至少70重量%之程度，及尤其排放100重量%。

該部分冷凝器係在50至80°C及較佳係55至60°C之溫度範圍內操作。該下游冷凝器係在-40至+30°C及較佳係-10至+10°C之溫度範圍內操作。塔頂壓力更佳係1至1.2巴。 [S]

蒸餾塔底部較佳係連接至具有短停留時間之蒸發器，其係在90至130°C及較佳係100至105°C之溫度範圍內操作。該蒸發器更佳係降膜蒸發器；亦可能優先使用刮膜式蒸發器或短徑蒸發器。基本上應為短停留時間，並因此達到低的熱應力。可依適當方式(例如使用4巴蒸汽)加熱蒸發器。

該蒸餾塔較佳具有提高分離性能之內部零件。該醇醛反應之反應排料較佳係在蒸餾塔理論板之1/4及3/4之間之空間區域，更佳係蒸餾塔理論板之1/3及2/3之間之空間區域內進料。例如：該進料可在略高於理論板中段(比例3:4)處進入。

該蒸餾內部零件可例如呈結構化填充之形式(例如呈金屬片填充形式存在，諸如Mellapak 250 Y或Montz Pak, B1-250型)。亦可能使用相當低或增加之比表面積之結構填充物，或可使用具有另一種幾何形狀之織物填充物或結構填充物，諸如Mellapak 252 Y。使用此等蒸餾內部零件時的優點在於比例如浮閥塔盤具有較低之壓降及低的液體滯留量比率。

在部分冷凝器中獲得之冷凝物主要為水，其較佳係呈回流物完全進料至塔中。製備NPG時，例如當以異丁醛用作反應物時，獲得之冷凝物可為包含約10重量%之異丁醛、約5重量%之鹼(諸如三甲胺)、約1重量%之羥基特戊醛及約5重量%之甲醇及水之混合物。在此等情形下，殘留之蒸氣主要包含異丁醛及胺鹼(諸如三甲胺)。此等極大量地在下游冷凝器中沉澱。此處使用之冷卻介質較佳可為極冷[5]

之水(例如約 $5^{\circ}\text{C}$ )或冷卻劑混合物(例如在例如 $-20^{\circ}\text{C}$ 下之乙二醇-水)。較佳係從蒸發器底部排出富集羥甲基烷醛(II)(例如羥基特戊醛或二羥甲基丁醛)之混合物。亦可能從循環系統排出。

為減少熱應力，來自醇醛反應之蒸餾分離排料中相當非揮發性塔底產物可在進一步處理前，在具有 $50$ 至 $80^{\circ}\text{C}$ ，更佳係 $55$ 至 $60^{\circ}\text{C}$ 之範圍內之冷卻器溫度的冷卻器中冷卻。

因此從階段b)中獲得之底部排料可隨後在階段c)中氫化。

來自氫化製程之階段b)之底部排料包含通式(II)之羥甲基烷醛，並在氫化製程之階段c)中氫化成對應之聚羥甲基化物(「氫化作用」)。

在該氫化作用中，較佳係使用包含元素週期表過渡金屬族8至12中之至少一種金屬(諸如Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg，較佳係Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Pd、Pt，更佳係Cu)之觸媒，較佳係於載體材料上。

使用之載體材料較佳係由鈦氧化物、鋯氧化物、鉛氧化物、矽氧化物及/或鋁氧化物組成的載體材料。

可使用之觸媒可依先前技術中已知的方法製備，從而製備此等載體觸媒。較佳亦可使用於包含氧化鋁或氧化鈦之載體材料上含銅之載體觸媒，其中存在或不存在一種或多種元素鎂、鋇、鋅或鉻。此等觸媒及其製備係自WO 99/44974已知。

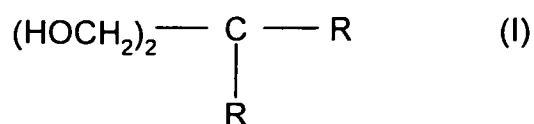
另外，如例如在 WO 95/32171 中敘述之載體銅觸媒及在 EP-A 44 444 及 DE 19 57 591 中揭示之觸媒適用於氫化作用中。

氫化作用可例如在用觸媒床填充之管式反應器中分批或連續進行，其中該反應溶液例如呈滴流或液相方式，在催化劑床上方通過，如 DE A 19 41 633 或 DE A 20 40 501 所說明。可能宜由反應排料之子物流進入再循環(若適當時加以冷卻)，並再次通過該固定催化劑床。同樣宜以複數個串聯反應器(例如 2 至 4 個反應器)進行氫化，在該情形下，在最後一個反應器上游之單一反應器中之氫化反應至多僅部分轉換(例如 50 至 98%)，且僅在最後一個反應器中完成氫化。來自上一個反應器之氫化排料可能適宜在進入下一個反應器前，例如藉由冷卻裝置或藉由注射冷氣體(諸如氫氣或氮氣)，或引入冷的反應溶液子物流加以冷卻。

氫化溫度一般在 50 及 180°C 之間，較佳在 90 及 140°C 之間。使用之氫化壓力一般在 10 至 250 巴之間，較佳在 20 至 120 巴之間。

氫化進料一般與氫化反應器進口上游之三級胺混合，直至氫化排料達 pH 7 至 9。亦可能分別饋入氫化進料及三級胺至反應器，並於其中混合。所使用之三級胺可為上述三級胺，尤其 TMA。

來自氫化作用(階段 c))之反應排料為水性聚羥甲基化物混合物，其包含式(I)之聚羥甲基化物



(其中各R獨立為另一羥甲基或具有1至22個碳原子之烷基或具有6至22個碳原子之芳基或芳烷基)，三級胺，水及三級胺與甲酸之加成物(甲酸胺)。

如上所述，該水性聚羥甲基化物混合物較佳地具有下列組成：

20至90重量%之聚羥甲基化物(I)，

0至5重量%之甲醇，

0至5重量%之三級胺，

0至5重量%之有機二級化合物，

0.01至5重量%之三級胺與甲酸之加成物(甲酸胺)，

其餘為水。

該水性聚羥甲基化物混合物更佳地具有下列組成：

50至80重量%之聚羥甲基化物(I)，

0.1至3重量%之甲醇，

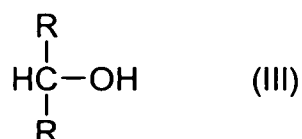
0.01至5重量%之三級胺，

0至5重量%之有機二級化合物，

0.01至5重量%之三級胺與甲酸之加成物(甲酸胺)，

其餘為水。

存在之有機二級化合物可例如為所使用烷醛的氫化形式，具體言之式(III)之醇



[ S ]

其中各R獨立如上之定義。

根據本發明，藉由從聚羥甲基化物化合物中移除低沸物，以純化水性聚羥甲基化物混合物。

根據本發明，此等低沸物係藉由蒸餾法，從水性聚羥甲基化物混合物中移除。

該蒸餾法之較佳進行方式為在減壓下，經由塔頂移除低沸物(諸如水、式(III)之醇、甲醇及三級胺)，尤其當所使用胺之沸點低於所形成聚羥甲基化物之沸點時，如：針對TMA、TEA及TPA之情形。

當使用沸點比所形成聚羥甲基化物高的三級胺時，該三級胺係與形成之聚羥甲基化物在底部一起排出，並在下游蒸餾階段之塔底富集，而聚羥甲基化物係以塔頂產物形式抽出。

在本發明文中，已發現一部分甲酸胺在蒸餾期間，在塔底或塔之汽提段中，與聚羥甲基化物化合物反應，形成游離胺及聚羥甲基化物化合物之甲酸酯。因此有利於形成甲酸與聚羥甲基化物化合物之單酯，其在本發明文中稱為聚羥甲基甲酸酯。

由轉酯反應釋放之胺一般在蒸餾中與其他低沸物於塔頂一起移除。因此，應調節蒸餾過程，使在底部排料中形成之聚羥甲基甲酸酯保持低濃度，及目標產物(聚羥甲基化物)具有最大純度。根據本發明，其作法係藉由在蒸餾中選擇高於聚羥甲基甲酸酯之蒸發溫度的底部溫度，以藉由蒸發，使該聚羥甲基甲酸酯完全或實質上極完全轉換成氣

相。

由本發明該方法達成之產率及產物品質的改良很可能歸因於以下事實：聚羥甲基甲酸酯一般具有比其他低沸物高的沸點，因此該聚羥甲基甲酸酯一般以適宜的回流比沉澱在塔之精餾段中。在精餾段中沉澱之聚羥甲基甲酸酯可被水水解，再次形成甲酸及聚羥甲基化物化合物。甲酸一般在塔頂移除，而聚羥甲基化物化合物一般可自塔底排出。

在一項較佳實施例中，該蒸餾法較佳係以如下方式進行：

在此較佳實施例中，冷凝器一般在可使主要部份低沸物於對應塔頂壓力下冷凝之溫度下操作。

一般而言，冷凝器之操作溫度在0至80°C，較佳係20至50°C之範圍內。

此處使用之冷卻介質較佳可為極冷之水(例如約5°C)或冷卻劑混合物(例如在例如-20°C下之乙二醇-水)。

塔頂壓力更佳係0.001至0.9巴，更佳係0.01至0.5巴。

工業規模上，一般藉由蒸汽噴射器達到真空。

在塔底中，較佳係建立高於聚羥甲基甲酸酯蒸發溫度的溫度，以使該聚羥甲基甲酸酯完全轉換或實質上極完全轉換成氣相。

特別佳係建立一種高出聚羥甲基甲酸酯之沸點溫度5%至50%及最佳係高出聚羥甲基甲酸酯之沸點溫度10%至20%的溫度。

例如，在使用TMA作為三級胺及塔頂壓力為175毫巴下[5]

製備NPG時，可建立較佳係150至170°C，更佳係160至165°C之塔底溫度。

一般調整塔頂之回流，以使主要量之聚羥甲基甲酸酯保留在塔中。

在冷凝器中獲得之冷凝物最好以大於30重量%，較佳係大於60重量%之程度，再循環進入蒸餾塔。該冷凝物較佳係再循環進入塔頂。

蒸發所需之能量一般係藉由塔底處之蒸發器引入。

該蒸發器一般為自然循環蒸發器或強制循環蒸發器。然而，亦可能使用具有短停留時間之蒸發器，降膜蒸發器、螺旋管蒸發器、刮膜式蒸發器或短徑蒸發器。可依適當方式(例如使用16巴蒸汽或熱的載體油)供熱給蒸發器。

蒸餾塔較佳地具有提高分離性能之內部零件。該蒸餾內部零件可例如呈結構填充物(例如呈金屬片填充物，諸如Mellapak 250 Y或Montz Pak, B1-250型)存在。該結構填充物可能具有相當低或增加之比表面積，或可使用具有另一種幾何形狀之織物填充物或結構填充物，諸如Mellapak 252 Y。使用此等蒸餾內部零件之有利處在於比例如浮閥塔盤具有較低之壓降及低的液體滯留量比率。內部零件可存在於一或多個區域中。

來自氫化作用之排料較佳係在蒸餾塔理論板之1/4及3/4之間之空間區域，更佳係在蒸餾塔理論板之1/3及2/3之間之空間區域內進料。例如：該進料可在略高於理論板中段(比例3:4)處進入。

[ 5 ]

該理論板之數目一般在5至30個之間，較佳係在10至20個之間。

在冷凝器中獲得之冷凝物為低沸物之混合物，其主要呈回流物進料至如上所述之塔中。例如，該低沸物混合物可包含胺、水及式(III)之醇，諸如來自異丁醛之異丁醇或來自正丁醛之正丁醇及來自甲醛之甲醇。

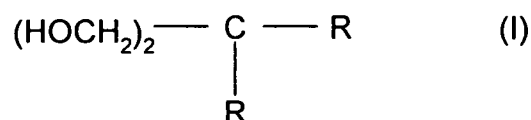
未冷凝之殘餘蒸氣可依能量上有利的方式呈氣態直接送至焚燒，或提供至在接近環境壓力下操作之蒸餾塔中。下游塔用於進一步蒸餾分離冷凝物。

較佳係從蒸發器底部排出主要包含聚羥甲基化物化合物之排料。亦可能從蒸發器之循環系統排出。

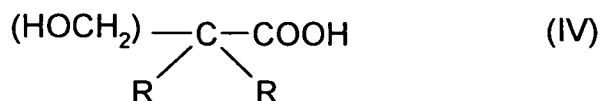
底部排料在本發明文中稱為「粗製聚羥甲基化物」。

根據本發明獲得之該「粗製聚羥甲基化物」比先前技術包含較小比例之聚羥甲基甲酸酯。聚羥甲基甲酸酯之比例按重量計算較佳係小於1500 ppm，較佳係小於1200 ppm，更佳係小於800 ppm及尤其佳係小於600 ppm。

該粗製聚羥甲基化物進一步包含式(I)之聚羥甲基化物



其中各R獨立為另一羥甲基或具有1至22個碳原子之烷基或具有6至22個碳原子之芳基或芳烷基，及亦包含式(IV)之羥基酸



[S]

其中各R獨立為如上之定義。

該粗製聚羥甲基化物較佳地具有下列組成：

90至99重量%之聚羥甲基化物(I)，

0.01至5重量%之式(IV)的羥基酸，

0至5重量%之有機二級化合物。

該粗製聚羥甲基化物更佳地具有下列組成：

95至99重量%之聚羥甲基化物(I)，

0.1至2重量%之式(IV)的羥基酸

0至3重量%之有機二級化合物。

如上所述，該粗製聚羥甲基化物較佳地藉由烷醛與甲醛之多階段反應獲得。

該粗製聚羥甲基化物較佳地由氫化法獲得。

為移除存在於底部之較高沸點之酸性組分，尤其式(IV)之羥基酸，並減少損失聚羥甲基化物化合物，在一項特別佳實施例中，在蒸餾中使用之底部蒸發器為至少一種具有短停留時間之蒸發器，例如可排出殘質之降膜蒸發器、薄膜蒸發器或螺旋管蒸發器。

在特定具體實施例中，塔底可呈錐形底部配置，以進一步縮短在塔底中之停留時間。

該粗製聚羥甲基化物之蒸餾較佳係在如下條件下進行：

有利地，將在冷凝器中獲得之冷凝物以大於30重量%之程度，更佳係大於50重量%之程度再循環至蒸餾塔(回流)。該冷凝物較佳係再循環至塔頂。

該冷凝器係在50至180°C，較佳係130至160°C之溫度範圍。

圍內操作。

此處使用之冷卻介質盡可能為水，其同時蒸發。

塔頂壓力更佳係0.001至0.9巴。

工業規模上，一般藉由蒸汽噴射器產生真空。

一般選擇之底部溫度應使聚羥甲基化物轉換成氣相，而使式(IV)之羥基酸保持在塔底中。

所建立之較佳塔底溫度為聚羥甲基化物沸點溫度的100至150%，較佳係105至140%，更佳係110至130%。

例如，使用TMA作為三級胺及150毫巴之塔頂壓力下製備NPG時，較佳係建立150至200°C，更佳係160至190°C之塔底溫度。

蒸餾塔之底部較佳地連接至至少一個具有短停留時間之蒸發器。

蒸餾塔之底部及具有短停留時間之蒸發器依其定義，一起構成蒸發階段。

根據揭示內容，蒸發階段之停留時間計算法係由塔之熱部份中液體滯留體積( $V_{\text{滯留}}$ )除以塔中回流物與進料體積流之總和計算( $V_{\text{滯留}} / (\text{進料流} + \text{回流物})$ )，該塔之熱部份中液體滯留體積( $V_{\text{滯留}}$ )係由塔底之滯留體積( $V_{\text{滯留, 底部}}$ )加上蒸發器之滯留體積( $V_{\text{滯留, 蒸發器}}$ )( $V_{\text{滯留}} = V_{\text{滯留, 底部}} + V_{\text{滯留, 蒸發器}}$ )計算。

蒸發階段中之停留時間宜小於45分鐘，較佳係小於30分鐘，更佳係小於15分鐘，尤其佳係小於10分鐘及最佳係小於5分鐘。

一般而言，較佳係選擇蒸發階段中停留時間，比便在較

高底部溫度下對應建立較短停留時間。

當底部溫度在聚羥甲基化物沸點溫度之130至150%之範圍內時，該蒸發階段中之停留時間較佳係5分鐘及更短，更佳係4分鐘及更短，及最佳係3分鐘及更短。

當底部溫度在聚羥甲基化物沸點溫度之120至130%之範圍內時，該蒸發階段中之停留時間較佳係30分鐘及更短，更佳係15分鐘及更短，及最佳係10分鐘及更短，尤其佳係5分鐘及更短。

當底部溫度在聚羥甲基化物沸點溫度之100至120%之範圍內時，該蒸發階段中之停留時間較佳係45分鐘及更短，更佳係30分鐘及更短，及最佳係15分鐘及更短，及尤其佳係10分鐘及更短。

在另一項具體實施例中，具有短停留時間之蒸發器係連接至至少一個其他具有短停留時間之蒸發器。

在該較佳實施例中，蒸餾塔之底部及具有短停留時間之蒸發器依其定義，一起構成第一蒸發階段。

具有短停留時間之另一蒸發器依其定義，形成第二或第 $(1+n)$ (其中 $n \geq 2$ )蒸發階段。

具有短停留時間之蒸發器較佳係連接至一個其他具有短停留時間之蒸發器(兩階段組態)。

在該實施例中，通常在第一蒸發階段引入蒸發所需能量之主要部份。在第二蒸發器階段中，可繼而在較短停留時間內達成蒸發所需之更高溫度，以使第二蒸發階段中之停留時間更短。

[ 5 ]

第一階段較佳地呈降膜蒸發器或螺旋管蒸發器配置。

該具體實施例之第二階段較佳係降膜蒸發器、螺旋管蒸發器或薄層蒸發器。

根據揭示內容，第一蒸發階段之停留時間計算法係由塔之熱部份中液體滯留體積( $V_{\text{滯留}}$ )除以塔中回流物與進料體積流之總和計算( $V_{\text{滯留}}/(\text{進料流}+\text{回流})$ )，該塔之熱部份中液體滯留體積( $V_{\text{滯留}}$ )係由塔底滯留體積( $V_{\text{滯留, 底部}}$ )加上蒸發器之滯留體積( $V_{\text{滯留, 蒸發器}}$ )( $V_{\text{滯留}}=V_{\text{滯留, 底部}}+V_{\text{滯留, 蒸發器}}$ )而計算。

根據該揭示內容，第二蒸發階段停留時間係由第二蒸發器之液體滯留體積除以第二蒸發器之進料流量計算。

根據該揭示內容，第(1+n)蒸發階段之停留時間對應地係由第(1+n)蒸發器之液體滯留體積除以第(1+n)蒸發器之進料流量計算。

在該較佳實施例中，第一蒸發階段之底部溫度宜高於聚羥甲基化物之蒸發溫度。

第一蒸發階段之底部溫度較佳係聚羥甲基化物沸點溫度之100至130%，更佳係110至125%。

一般所選擇第二蒸發階段之溫度應使聚羥甲基化物幾乎完全轉換成氣相。

第二蒸發階段之溫度較佳係聚羥甲基化物沸點溫度之105至150%，更佳係120至150%，尤其佳係130至140%。

第一蒸發階段中停留時間宜小於45分鐘，較佳係小於30分鐘，更佳係小於15分鐘，尤其佳係小於10分鐘及最佳係

小於5分鐘。

第二蒸發階段中停留時間宜小於30分鐘，較佳係小於15分鐘，更佳係小於5分鐘，尤其佳係小於2分鐘及最佳係小於1分鐘。

一般而言，較佳係選擇蒸發階段之停留時間，以便在較高底部溫度下對應建立較短停留時間。

如上所述，具有短停留時間之蒸發器可連接至一個以上具有短停留時間之另一蒸發器，例如連接至2或3個蒸發器，在該情況下，所連結之最後一個蒸發器構成所謂的最後蒸發階段。最後蒸發階段之停留時間及溫度相當於兩階段組態中第二蒸發階段之停留時間及溫度。

在使用TMA作為三級胺製備NPG時，在第一蒸發階段中，在小於45分鐘，較佳係小於30分鐘之停留時間下，可較佳地建立135至170°C，更佳係150至160°C之底部溫度。在第二蒸發階段中，在小於15分鐘，較佳係小於10分鐘及更佳係小於5分鐘之停留時間下，可較佳地建立160至220°C，較佳係180至200°C之溫度。

蒸餾塔較佳地具有提高分離性能之內部零件。該蒸餾內部零件可例如呈結構填充物(例如呈金屬片填充物，諸如Mellapak 250 Y或Montz Pak, B1-250型)存在。亦可能存在相當低或增加之比表面積之結構填充物，或可使用具有另一種幾何形狀之織物填充物或結構填充物，諸如Mellapak 252 Y。使用此等蒸餾內部零件之優點在於比例如浮閥塔盤具有較低之壓降及低的液體滯留量比率。內部零件可存

在於一或多個區域中。

該氫化排料較佳係在蒸餾塔理論板之1/4及3/4之間之空間區域，更佳係蒸餾塔理論板之1/3及2/3之間之空間區域內進料。例如：該進料可在略高於理論板中段(比例3:4)處進入。

該理論板之數目一般在5至30個之間，較佳係在10至20個之間。

在此等條件下，一般而言，針對較佳聚羥甲基化物(新戊二醇、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷及三羥甲基丁烷)，將從較高沸點之式(IV)之羥基酸中移除較低沸點之式(I)之聚羥甲基化物。當在製程中使用其他聚羥甲基化物時，可能需要選擇其他壓力及溫度條件，以便從羥基酸中移除聚羥甲基化物。

在冷凝器中，純化聚羥甲基化物較佳係呈冷凝物獲得。

聚羥甲基化物之純度較佳係至少99.0重量%、更佳係至少99.2重量%。

呈冷凝物獲得之組合物較佳係包含式(I)之聚羥甲基化物及1至10 000 ppm重量比之式(I)聚羥甲基化物之酯及式(IV)之羥基酸，較佳係5至5000 ppm重量比及更佳係10至1000 ppm重量比之式(I)聚羥甲基化物之酯及式(IV)之羥基酸。

呈冷凝物獲得之組合物一般另外包含少量聚羥甲基甲酸酯。

因此，本發明亦係關於一種包含式(I)之聚羥甲基化物及1至10 000 ppm重量比之聚羥甲基甲酸酯，較佳係5至5000 ppm

ppm重量比及更佳係10至1500 ppm重量比之聚羥甲基甲酸酯之組合物。

未冷凝之殘餘蒸氣一般包含漏出空氣及微量之水，主要成份為NPG，並宜呈氣態直接再循環進入蒸餾中。

較佳係從蒸發器底部排出包含主要成份之較高沸點化合物(諸如式(IV)之羥基酸，例如羥基特戊酸(HPS))之排料。

底部殘留物可在焚燒中加以熱利用，或進料至下游蒸餾塔，分餾成若干餾分。

例如，來自NPG製備之底部殘留物可分餾成低沸點餾分(特定言之包含HPA)、中度沸點餾分(特定言之包含HPN(>97% HPN))、及高沸點餾分(特定言之HPA及HPN之酯)。

本發明之優勢在於根據本發明方法可提供含低量聚羥甲基甲酸酯之聚羥甲基化物。因此，藉由根據本發明方法獲得之聚羥甲基化物特別適用於聚合物或網狀物，諸如清漆及塗層，其中例如在聚酯或聚胺基甲酸酯中，其鍵結可經酸催化作用裂解。藉由根據本發明之方法獲得之聚羥甲基化物在此等應用中具有高穩定性。

最佳地，可能使用聚羥甲基甲酸酯含量小於10 000 ppm重量比，較佳係小於5000 ppm重量比及更佳係小於1500 ppm含量重量比之聚羥甲基化物，以改良在聚合物或網狀物中之水解穩定性。更特定言之，較佳係亦可能使用含有式(I)之聚羥甲基化物及1至10 000 ppm重量比之聚羥甲基甲酸酯，較佳係5至5000 ppm重量比及更佳係10至1500 [5]

ppm重量比之聚羥甲基甲酸酯之組合物，以改良在聚合物或網狀物中之水解穩定性。

根據本發明之方法的另一優勢在於可依極高產率製備聚羥甲基化物。如此總體改良聚羥甲基化物製法之經濟可行性。

本發明對所得副產物及產物之分離法可進一步改良該方法之經濟可行性，因為大多數成分可呈原料形式利用，例如再循環進入製程中。必須棄置處理之化合物比例減少，因此可減少根據本發明方法之棄置處理成本。

本發明係以下列實例說明：

實例 1：

藉由氫化法製備水性聚羥甲基化物混合物

階段 a)：醇醛反應：

約 750 g/h 異丁醛 (約 >99.5 GC 面積 % 之 IBA) 在兩階段級聯攪拌槽中，與約 700 g/h 甲醛 (約 49% 之甲醛、1.5% 之甲醇，其餘為水) 及 80 g/h 之三甲胺溶液 (50% TMA 之水溶液) 反應。

階段 b) 來自階段 a) 之反應混合物之蒸餾分離法：

隨後，該溶液在塔中蒸餾移除低沸物。該塔在精餾段中配備 1.5 m 織物填充物 (比表面積  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) 及 4 m 金屬片填充物 ( $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ )。將醇醛反應排料在金屬片填充物上方進料。在塔頂，使用具有冷卻水 (約  $10^\circ\text{C}$ ) 之冷凝器及下游相分離器。在該塔頂，餾出物係呈氣態進料至冷凝器。獲得約 255 g/h 之液體冷凝物。在下游連接之相分離器中，95 %

g/h之水相被移除並完全進料至該塔。另外，將來自相分離器之135 g/h進料至第一攪拌槽。為保持塔之調節溫度為85°C，另外將25 g/h之有機相進料至該塔。在冷凝器下游連接之冷凝收集器中獲得約1 g/h液體(約80%之IBA、約20%之TMA)，其同樣進入再循環。

在約1巴絕對壓力之塔頂壓力下，移除IBA。使用之蒸發器為降膜蒸發器。建立塔底之底部溫度為104°C。利用織物填充物中段之溫度調整塔之回流速度(即部分冷凝器之冷卻水速度)；建立85°C之溫度。

藉由幫浦從塔底抽出約100 kg/h之液體。將其進料至降膜蒸發器(其由長度2.5 m、內徑約21 mm、壁厚度約2 mm之油熱不銹鋼管組成)。從降膜蒸發器底部抽出含有約0.3%濃度之異丁醛之約1.5 kg/h的產物。將蒸氣及過量液體進料至塔底。排出之塔底產物包含約70重量%之HPA、約1.5重量%之HPN、0.3重量%之IBA，其餘為水。

階段c)來自階段b)之底部排料之氫化法：

所得塔底產物隨後藉由固定床進行氫化作用。

觸媒之活化法如下：

取150 ml敘述於EP 44444及PF57216中之Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒在190°C之管式反應器中，在環境壓力下持續24小時通過5體積%之氫氣與95體積%之氮氣之混合物(總體積50 L (STP)/h)的上方而活化。

氫化法進行如下：

所使用之起始溶液為如上所述作為氫化進料之混合物。將

占氫化進料約10重量%之15%三甲胺水溶液添加至混合物。因此獲得之進料係呈滴流方式，在40巴H<sub>2</sub>壓力下通過加熱至120°C之反應器。空間速度為0.4 kg HPA/(l<sub>cat.</sub>\*h)。將一部分氫化排料再次添加至進料(循環方式)。循環對進料之比例為10:1。測量室溫下之反應器排料中樣本的pH為8.9。

來自階段c)之水性聚羥甲基化物混合物之組成為：

NPG：69重量%

甲醇：3.5重量%

TMA：2重量%

有機二級化合物(HPA、異丁醇)：<2重量%

TMA 甲酸酯：1重量%

水：23重量%

實例2：來自階段c)之水性聚羥甲基化物混合物之蒸餾法

將自羥基特戊醛氫化作用中獲得之排料進料至蒸餾分離裝置。使用具有三個連續結構填充物(各長度1 m及比表面積500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)之填充塔(DN 50 mm)。於最低序列之上方進料。建立約175毫巴絕對壓力之塔頂壓力。在底部建立164°C之溫度。164°C之溫度值相當於NPG甲酸酯在175毫巴下之沸點之110%。

藉由自然循環蒸發器提供能量給塔。在塔頂獲得之蒸氣進料至冷凝器；此舉使所得之蒸氣在30°C下幾乎完全沉澱。藉由簡單商業用噴水真空泵獲得真空。排出約350 g/h所得之餾出物；在最高填充區域，呈回流物依約250 g/h加

入塔中。用於獲得真空之水則送至生物廢水處理。

在底部獲得具有下列組成之粗製NPG：

含有約400 ppm重量比NPG甲酸酯之97重量%的NPG。

對照實例：

在與實例2中彼等相同條件下，藉由減少回流物，使底部殘留物之沸騰速度下降至75 g/h。建立底部溫度為145°C。在底部獲得具有下列組成之粗製NPG：

含有約5700 ppm重量比NPG甲酸酯之97重量%的NPG。

實例3：來自階段c)之水性聚羥甲基化物混合物之蒸餾

將從羥基特戊醛氫化作用中獲得之排料進料至蒸餾分離裝置。使用具有三個連續結構填充物(各長度1 m及比表面積 $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ )之填充塔(DN 50 mm)。於最低序列之上方進料。建立約70毫巴絕對壓力之塔頂壓力。在底部建立148°C之溫度。148°C之溫度值相當於NPG甲酸酯在70毫巴下之沸點之120%。

藉由自然循環蒸發器提供能量給塔。在塔頂獲得之蒸氣進料至冷凝器；此舉使所得之蒸汽在10°C下幾乎完全沉澱。藉由簡單商業用噴水真空泵獲得真空。排出約350 g/h之所得餾出物；在最高填充區域，以回流物形式於約250 g/h下計量進入塔中。用於獲得真空之水送至生物廢水處理。

在底部獲得具有下列組成之粗製NPG：

含有約400 ppm重量比NPG甲酸酯之97重量%的NPG。

實例4：來自階段c)之水性聚羥甲基化物混合物之蒸餾

[5]

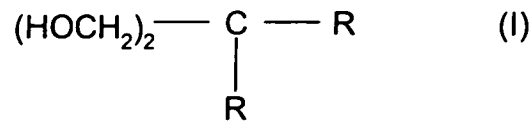
將從羥基特戊醛氫化作用中獲得之排料進料至蒸餾分離裝置。使用具有三個連續結構填充物(各長度1 m及比表面積 $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ )之填充塔(DN 50 mm)。於最低序列之上方進料。建立約500毫巴絕對壓力之塔頂壓力。在底部建立 $189^\circ\text{C}$ 之溫度。 $189^\circ\text{C}$ 之溫度值相當於NPG甲酸酯在500毫巴下之沸點之106%。

藉由自然循環蒸發器提供能量給塔。將在塔頂獲得之蒸氣進料至冷凝器；此舉使所得蒸汽在 $50^\circ\text{C}$ 下幾乎完全沉澱。藉由簡單商業噴水真空泵獲得真空。排出約350 g/h所得餾出物；在最高填充區域，以回流物形式於約250 g/h下計量進入塔中。用於獲得真空之水送至生物廢水處理。

在底部獲得具有下列組成之粗製NPG：  
含有約400 ppm重量比NPG甲酸酯之97重量%的NPG。

**七、申請專利範圍：**

1. 一種蒸餾水性聚羥甲基化物混合物之方法，該混合物包括式(I)之聚羥甲基化物



(其中各R獨立為另一羥甲基或具有1至22個碳原子之烷基或具有6至22個碳原子之芳基或芳烷基)，三級胺，水及三級胺與甲酸之加成物(甲酸胺)，該方法包括在底部連接至蒸發器之蒸餾塔中進行蒸餾，底部溫度高於蒸餾期間所形成甲酸與聚羥甲基化物之單酯(聚羥甲基甲酸酯)的蒸發溫度。

2. 如請求項1之方法，其中該水性聚羥甲基化物混合物之組成包含

20至90重量%之聚羥甲基化物(I)，

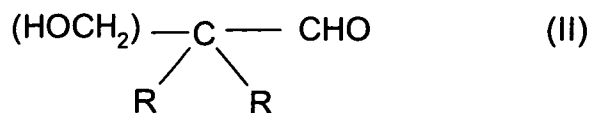
0至5重量%之甲醇，

0至5重量%之三級胺，

0至5重量%之有機二級化合物，

0.01至5重量%之三級胺與甲酸之加成物(甲酸胺)，其餘為水。

3. 如請求項1至2中任一項之方法，其中該水性聚羥甲基化物混合物在包括下列之多階段反應中獲得：在階段a)中，在作為觸媒之三級胺存在下，由烷醛依醇醛反應與甲醛縮合，產生式(II)之羥甲基烷醛，



其中各R獨立為如請求項1中之定義，

然後，在階段b)中，蒸餾分離從階段a)獲得之反應混合物，形成主要包含式(II)之化合物之底部殘留物，及包含低沸物之塔頂流，及在階段c)中，氫化來自階段b)之底部排料。

4. 如請求項1至2中任一項之方法，其中該聚羥甲基化物為新戊二醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇、三羥甲基乙烷或三羥甲基丁烷。
5. 如請求項4之方法，其中該聚羥甲基化物為新戊二醇。
6. 如請求項1至2中任一項之方法，其中該三級胺為三乙胺、三正丙胺、三正丁胺或三甲胺。
7. 如請求項6之方法，其中該三級胺為三甲胺。
8. 如請求項1至2中任一項之方法，其中該蒸餾塔包含一冷凝器，且其中該塔之頂部之壓力係在0.001至0.9巴之間及該冷凝器之操作溫度係在0至80°C之範圍內。
9. 如請求項1至2中任一項之方法，其中在塔底建立高於聚羥甲基甲酸酯沸點溫度之10%至50%的溫度。
10. 如請求項1至2中任一項之方法，其中該蒸餾塔包含一冷凝器，且其中在冷凝器中獲得之冷凝物係以大於30重量%之程度再循環進入蒸餾塔。
11. 如請求項1至2中任一項之方法，其中該蒸餾塔具有5至30個理論板。

12. 如請求項1至2中任一項之方法，其中該蒸餾塔具有提高分離性能之內部零件，且水性聚羥甲基化物混合物係在蒸餾塔理論板之 $1/4$ 及 $3/4$ 之間之空間區域內進料。
13. 如請求項3之方法，其中將三級胺添加至來自階段b)之底部排料。
14. 如請求項3之方法，其中來自蒸餾水性聚羥甲基化物混合物之底部排料被分離成包含聚羥甲基化物之塔頂流及包含較高沸點之有機成分之底部流。