[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C 69/01
C08F 18/04 C09J131/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00131741.5

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1183093C

[22] 申请日 2000.6.1 [21] 申请号 00131741.5

[30] 优先权

[32] 1999. 6. 2 [33] DE [31] 19925385.4

[71] 专利权人 奥克森诺奥勒芬化学股份有限公司

地址 联邦德国马尔

[72] 发明人 P·奥尔布里希 K·-D·韦塞

审查员 周 元

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 4 页

[54] 发明名称 催化进行多相反应、特别是羧酸乙烯化反应的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在管式反应器中催化进行多相反应的方法，其中催化剂包含在连续相中，和至少一种原料包括在分散相中，管式反应器的荷载系数 B 等于或大于 0.8。 该方法特别适合于通过羧酸与乙炔反应制备乙烯基酯。 该乙烯基酯用于制备均聚物和共聚物。

ISSN1008-4274

1、 在管式反应器中催化进行多相反应的方法，其特征在于，催化剂包含在连续相中，和至少一种原料包括在分散相中，管式反应器的荷载系数 B 等于或大于0.8。

2、 权利要求 1 的方法，其特征在于，通过多相反应，羧酸和乙炔反应生成相应的乙烯基酯。

3、 权利要求2的方法，其特征在于，羧酸包括2至16个碳原子。

4、 权利要求2或3的方法，其特征在于，催化剂是羧酸的金属盐。

5、 权利要求4的方法，其特征在于，催化剂是羧酸的锌盐。

6、 权利要求1的方法，其特征在于，荷载系数B大于或等于0.9。

7、 权利要求1的方法，其特征在于，荷载系数B大于或等于1.0。

8、 权利要求1的方法，其特征在于，连续相与分散相的重量比大于2。

9、 权利要求 1 的方法，其特征在于，在管式反应器之前连续相驱动一个喷嘴。

10、 权利要求 1 的方法，其特征在于，至少一种原料通过由连续相引入管式反应器中的能量进行分散。

11、 权利要求1制备的乙烯基酯的用途，其用于制备均聚物或共聚物。

12、 权利要求1制备的乙烯基酯的用途，其用于粘合剂中。

催化进行多相反应、特别是羧酸乙烯化反应的方法

本发明涉及在管式反应器中催化进行多相反应的方法，特别是通过羧酸与乙炔反应制备乙烯基酯的方法。此外本发明还涉及乙烯基酯的应用。

乙烯基酯是制备共聚物的组分。叔 C_{10}-酸，尤其是叔 C_9-酸的乙烯酯在工业上具有特别的意义。这类乙烯基酯可以与乙酸乙烯酯进行共聚反应，然后作为油漆的组分。同样2-乙基己酸、异壬酸以及月桂酸和硬脂酸的乙烯基酯例如在制备粘结剂时也是非常重要的。

长期以来，已知羧酸与乙炔反应生成乙烯基酯（例如 G.Huebner,《脂肪、皂类、油漆》(Fette,Seifen,Anstrichm),68,290(1966)），常用方法的概述例如参见《Ullman 工业化学百科全书》(Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry),第 5 次完全修订版，第 A27 卷，430 至 434 页)。乙炔和羧酸的反应如下式所述

$$R\text{-}COOH + C_2H_2 \rightarrow R\text{-}COO\text{-}CH=CH_2$$

所使用的催化剂通常由欲反应羧酸的锌盐组成，其能够溶解在过剩羧酸中（DE 1238010，DE 1210810）。在另一方法中，在沸点高于将采用的反应温度的石蜡溶剂（例如石蜡油）中进行，其中保持羧酸的浓度低于 5 重量%，锌含量是 0.5 至 5 重量%，以反应溶液计。采用的温度通常超过 200℃，一般是 220 至 295℃。与待乙烯化的羧酸相比，乙炔的摩尔量必须明显过量，一般是 5 至 20 摩尔乙炔/摩尔待反应的羧酸。其先决条件是具有高的乙炔循环，其中根据其蒸汽分压，乙烯基酯和未反应的羧酸与废气一起排除，然后冷凝出，并通过蒸馏使它们相互分开。

低沸点副产物例如乙醛的形成可以导致催化剂树脂化。此外，通过形成的乙烯基酯的聚合反应产生的高沸点物以及不再参与反应的羧酸酐的形成可以导致转化率降低。这只有通过排放部分反应溶液或锌盐熔融物来调整，但这又要求加入新的催化剂。由 DE 1 237 557 中的实施例已知在乙炔摩尔量过剩相当高，即乙炔:羧酸为 5:1 至 20:1 的情况下，选择性是 74.3 至最大 96.1%。这对应于形成的副产物量是 3.9 至 25.7%。

在工业上制备乙烯基酯时常见的是两相反应，其中乙炔构成气相，催化剂相、待反应的羧酸、乙烯基酯和任何惰性溶剂构成液相。因此，为了获得高的转化率，应该

采取措施以使这些相尽可能更好地相互接触。通常这类气-液反应在鼓泡塔或搅拌式反应器中进行。同样在公开文献中也提及水冷式（trickle）反应器。只是在与乙炔反应时不希望具有高的压力，因为乙炔易于自动分解，并且在纯的乙炔下，表压必须不超过300毫巴（绝对压力1.3巴）。显然在选择反应器时无回旋余地。因此，对于乙烯化反应，仅可以使用短的鼓泡塔或高度低的搅拌式反应器，因为否则的话单是液体的静态压已使乙炔的压力高于300毫巴。此外，可能必须高的乙炔循环要求经常再次压缩乙炔。

另一种是使用高度压缩的乙炔，其中必须通过加入大量的惰性气体如氮气来降低分解极限。这些措施在排出剩余气体时出现问题，并且在工业安全方面也不是毫无问题的。

因此需要研制出另一些方法，该方法避免或减少了这些缺陷。所以在EP 0 622 352中使用铂系金属配合物（特别是钌的）作为制备乙烯基酯的催化剂，借此可以明显降低反应温度。可是，这里同样优选乙炔/羧酸的摩尔比是1.5:1至10:1，乙炔的压力是15至20巴，以便获得足够的时空产率。贵金属化合物特别高的价格迫使完全循环使用催化剂，不能有由于意外的排出而造成的分解或损失。另一个钌催化的乙烯基酯的制备方法描述在US 5430179中。

一种完全不同的制备乙烯基酯的方法是乙烯基转移反应。这里，在贵金属催化剂例如Li_2PdCl_4的存在下使工业上易获得的乙烯基酯例如乙酸乙烯酯与待乙烯化的酸反应，其中由乙酸乙烯酯、乙酸、待反应的羧酸和其乙烯基酯形成平衡混合物。分离该平衡混合物上的难度和高的成本、乙酸乙烯酯的价格和不纯乙酸的产生均是应注意的问题。

经权衡所有的优缺点，在锌盐催化剂的存在下羧酸与乙炔的乙烯化反应，即多相反应是最经济和工业上最简单的方法。

在下面的反应中术语多相反应理解为该反应在二种或多种不能混合或仅部分混合的流体相的参与下进行。它涉及例如气相和液相之间的反应，例如在乙炔与羧酸反应时，也涉及二种不能混合或在各自的反应条件下具有混合方面的缺陷的液相之间的反应，以及二种不能或仅部分混合的液相以及一种气相参与的反应。

工业上很重要的气体-液体反应（gl）的实例除上述乙炔与羧酸的反应外例如是具有均匀溶解的催化剂的氢化反应、采用空气或氧气的氧化反应和烯烃的加氢甲酰化反应。

多相反应通常存在一系列问题，与简单的均相反应相比多相反应在工程设计上非

常困难。下面描述存在的几个典型问题。

在所有的情况下，物料应尽可能紧密接触，以便降低物料迁移问题：相之间必须产生尽可能大的物料迁移面 a_s。另一方面，在反应完成之后，这些相应该易于再次分离：这里过度混合可能会出现问题。存在二种液相时，可能形成乳化液，在气-液方法的情况下产生泡沫。在提及的3-相方法中甚至同时出现所有的问题。

除高的物料迁移面 a_s 之外，在所有的多相反应中应获得尽可能高的物料迁移系数 k_l。总之，所谓的KLA-值，也就是说由下列物料迁移等式中的 k_l 和 a_s 获得的产物应该最大。

$$j = k_l * a_s * (C^* - C)$$

j [mol/s]穿过相界面的反应性组分的摩尔流量（例如进入催化剂相的乙炔量），

k_l [m/s]物料迁移因子，

a_s [m^2]反应器中的相界面，

C^* [mol/m^3]原料在第二相中的最大溶解度（例如乙炔在催化剂相中）和

C [mol/m^3]原料的实际浓度，它们又与反应速度有关。

鉴于上述说明，需要一种实施多相反应的方法，该方法避免了上述缺陷，而且能以简单的方式实现。

因此，本发明的目的是研制出一种进行多相反应的方法，其特别适合于通过羧酸与乙炔的催化反应来制备乙烯基酯。

工业上该新的方法应该满足多相工艺的下列要求：

- 在参与的相之间产生高和稳定的物料迁移
- 实施简单，尽可能采用常规的工业设备
- 简单和安全的散热
- 高的操作安全性
- 简单和安全的放大（Massstabsuebertragung）

关于进行乙炔与羧酸的反应还特别地附加：

- 高的选择性，特别地避免高沸点副产物
- 无或仅有微不足道的催化剂排出
- 高的时空产率，小的反应器
- 在整个过程中（on a single scale）高的乙炔转化率，避免乙炔循环
- 乙炔的操作安全、简单
- 高的产物纯度

采用本发明的方法能以令人惊奇的简单工艺实施多相反应，该工艺在管式反应器—如果需要填充有填充物和内部结构—中进行，并适合于在高的时空产率和选择性下进行羧酸与乙炔的乙烯化反应。

因此，本发明提供了在管式反应器中催化进行多相反应的方法，其中催化剂包括在连续相中，至少一种原料在分散相中，反应器的荷载系数B等于或大于0.8。

在本发明方法一特别的实施方案中，通过羧酸与乙炔的多相反应来获得相应的乙烯基酯。

本发明的方法适合于具有2至16个，优选4至13个碳原子的羧酸的乙烯化。特别优选地使用新戊酸（C_5）、2-乙基己酸（C_8）、新壬酸（C_9）、癸酸（C_{10}）、十一烷酸（C_{11}）、月桂酸（C_{12}）或十三烷酸（C_{13}）。

如上所述，管式反应器可以包括填充物或内部结构。在本发明范围中填充物例如是：拉希环、马鞍形填料（saddles）、鲍尔环、泰勒填料、金属丝网环、金属丝网织物。内部结构的实例是过滤板、折流板、塔板、孔板或其它混合装置。在本发明的范围中，内部结构也可以是多个狭窄的、平行布置的管，同样形成多管式反应器。特别优选的是具有结构的混合填充物和防沫填充物。

在本发明的方法中，遵守或超过管式反应器的最低横截面荷载具有十分重要的意义。在反应器上升操作（流动方向从下向上）时应该超过高水位点(Flutpunkt)。反应器也在该点之上运转，其中采用常规的鼓泡塔。在向下操作（流动方向从上向下）时，这样调节横截面荷载，即反应器应该是完全灌满的。因此在该点之上进行，其中可提及的是喷洒相(喷淋床)。

为了精确规定反应器获得的最小荷载，将采用下式计算的管式反应器的荷载系数B作为无量纲的压力损失，

$$B=PD/PS$$

这里，PD[Pa/m]是在操作条件下在整个反应器中每单位长度的压力损失，PS[Pa/m]是采用每单位长度的压力数值的计算量，通过反应器中所有组分的重量流 M[kg/s]与在操作条件下的所有组分的体积流 V[m^3/s]的比例乘以 g=9.81m/s 来计算，即 PS＝(M/V)*g。

直观地，在立式反应器中，当所有相以相同的速度流动时，PS 是每米多相混合物的静态压力。PS 纯粹是计算量，由供给反应器的料流量来计算，并且与反应器的流动方向、所有相的流动速度或者反应器的高水位水平（Flutzustandes）无关。

可以使用压力损失 PD[Pa/m]作为确定工艺条件的计算值，并且可以根据常规方

法用于单相或多相流体的计算。计算反应管、内部结构或填充层等中的压力损失 PD 的常用方法例如描述在 VDI-Waermeatlas 7.Erweiterte Auflage,VDI-Verlag GmbH,Duesseldorf 1994,Abschnitte La1zhi Lgb7,以及 Heinz Brauer 的经典著作《单相流体和多相流体的基础》（Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenstroemungen）,Verlag Sauerlaender,Aarau und Frankfurt am Main,1971 中。

通过空管的单相流体的压力损失 PD 通过下式计算：

$PD=Cw*\rho/2*w^2/D$

其中，

ρ [kg/ m^3]是在操作条件下流动介质的密度

w [m/s]是流动速度（体积流/横截面面积）

D [m]管直径和

Cw [-]流过管的磨擦系数。

在经填充物、堆积物或内部结构流动时，速度 w 可由有效速度（w/Ψ）代替，管直径 D 由填充物或内部结构的液压通道直径 d_H 代替，这样

$PD=Cw*\rho/2*(w/\Psi)^2*1/d_H$

其中

d_H [m] 是液压通道直径

Ψ [-] 是空管分量

Cw [-] 是流过经填充的设备的磨擦系数。

填充物特有的数据 d_H 和 Ψ 是填充物供货说明书的常规项目。在上述 VDI-Waermeatlas 中给出一系列填充物的数据。

空管分量 Ψ 也可以根据实验确定，例如在使用填充物填充之前和之后计量反应器的体积。当液压通道直径是未知的时，可以根据下列简单关系式由填充物或内部结构的比表面积 F[m^2/m^3]（通常为已知的或能够实验测定的）计算：

$d_H=4\Psi/F$。

管、内部结构和填充物的摩擦系数值一般与表述在所选择的条件下整个流动状态情况的雷诺数有关。在填充物、内部结构等情况下，几乎一直采用下列关系式：

$Cw=K_1/Re^n+K_2/Re^m$

其中，通常 n=1,m=0（根据 S.Ergun,《化学工程进展》Chem.Engng.Progr.48,(1948),89 的公式）或者 n=1,m=0.1（根据 Brauer 等的公式）。K_1 和 K_2 是填充物特有的常数，其由供货提供的数据或由公开文献获知（例如在 VDI-Waermeatlas 或 Braner 等中）。

它们同样也可由实验确定，即以各种不同的速度使液体通过具有填充物的管式反应器，并且由已知的数据和测定的压力损失来确定作为 Re 的函数的 Cw。

最后，无量纲的雷诺数 Re 被规定为：

对于空管：$Re=W*(\rho/\eta)*D$

对于具有内部结构或填充物的管：$Re=(W/\psi)*(\rho/\eta)*d_H$。在每种情况下 ρ [Pa*s] 表示粘度和 ρ [kg/m^3]表示流动介质的密度。

在两相流体（对于乙炔/羧酸是气体/液体）的情况下压力损失不成比例地升高。大多数情况下根据 Lockhart-Martinelli 方法(在 Brauer 等中)两相流体的压力损失 P_{lg} 以二相之一的压力损失计，例如以纯流动的液体相 P_l 计，并且以二种被认为是单独流动的相 P_l 和 P_g 的压力损失计。

为了计算两相流体中的压力损失，通常使用无量纲的压力 $\Phi^2= P_{lg} / P_l$ 和 $X^2=P_l/P_g$。另一个多次被研究过的关系式是 Φ^2＝函数（X^2）。实例描述在下列文献中：

Y.Sato,T.Hirose,F.Takahashi,M.Toda:《在具有同向向下的气体-液体流的填充床反应器中的压力损失和液体滞留量》（"Pressure Loss and Liquid Hold Up in Packed Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Down Flow"）《日本化学化工杂志》（J.Chem.Chem.Eng.Of Japan）,第 6 期（第 2 号），1973，147 至 152；

D.Sweeney:《在填充床中二相同向流体的压降的相关性》(A Correlation for Pressure Drop in Two-Phase Concurrent Flow in Packed Bed);AIChE-Journal,第 13 期，7/1967，663 至 669；

V．W．Weekman,J.E.Myers:《在填充床中同向气体-液体流体的液体流体的特性》"Fluid-Flow Characteristics of Concurrent Gas-Liquid Flow in Packed Beds"; AIChE-Journal,第 10 期（第 6 号），11/1964，951 至 957；

R.P.Larkins,R.P.White,D.W.Jeffrey:《填充床中的二相同向流体》"Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds"; AIChE-Journal,第 7 期（第 2 号），6/1961，231 至 239

或

N.Midoux,M.Favier,J.C.Charpentier:《在具有泡沫或无泡沫的气体-液体向下流动的填充床中的流动图、压力损失和液体滞留量的数据》"Flow Pattern,Pressure Loss and Liquid Holdup Data in Gas-Liqiud Down-Flow Packed Beds with Foaming and Nonfoaming Liquids"; 《日本化工杂志》（J. Chem.Eng.Of Japan）,第 9 期（第 5 号），1976，350 至 356。

通常，对于该计算，使用 Midoux 提出的用于检查多个气体-液体体系的关系式。

在无泡沫的体系下例如是

$$\phi^2=1+1/X+1.14/X^{0.54}$$

Lockart-Martinelli 提出的关系式图表式地描述在许多著作中，对此详细描述的论文可在许多工艺教科书和出版物中找到，例如 Braner 等中也有描述。

多相流动的压力损失 P_{lg} 可由实验确定的或如上所述估算的纯流动的液相 P_l 的压力损失根据下式计算：

$$P_{lg}=\phi^2*P_l$$

并且表述为反应器长度 L[m]的函数

$$PD=P_{lg}/L。$$

因此多相流动的压力损失通过常规的化工工艺方法计算。类似地适用于前面规定的无量纲的压力损失 B，即多相反应器的荷载系数。

无量纲的荷载系数 B 的大小是本发明方法的一个必需的基本条件；B 应该大于或等于 0.8，优选大于或等于 0.9，或者特别优选大于或大于 1。在 B 大于或等于 0.8 的范围中，从上向下运转的反应器开始灌满。明确地指出，即使当反应器从下向上或以其它方向运转时，遵循该条件也可以获得本发明方法的优点。

在反应器上的压差升高时可以观察到的反应器较高的横截面荷载（B>>1）在任何时候是可能的并且是所希望的，只要时空产率升高的同时表明能量消耗也是类似地升高的。因此上限仅通过实际考虑如能量消耗或在反应之后分离相的难度而获得的。

因此，显然，除单个相的体积流和因此推导出的空管速度 $w=V/(\pi D^2/4)$外，反应器的设备规格（长度 L、直径 D）以及特别是所使用的填充物的数据（液压直径 d_H，空管分量 ψ）起重要作用。经正确地选择这些参数的值，本发明的方法可以毫无困难地满足各种不同的要求，重要的是要遵循要求 B≥0.8，优选 B≥0.9，特别优选是 B≥1。

在缓慢的反应下，例如选择填充物的液压直径小和其比表面大，因此在低的流动速度下已经获得 B 的规定条件。以这种方式可以在易感知尺寸的工业反应器的整个长度上获得足够的停留时间。在反应非常快时，推荐采用相反的工艺方式。

在实施本发明方法时，另一准则是含催化剂的液相重量流 M_l 和分散相（一或多相）的重量流 M_2 的比例。在羧酸乙烯化的情况下，催化剂相的重量流 M_l 明显大于分散相即乙炔相的重量流 M_2。在本发明的方法中，连续相（M_l）与分散相（M_2）的重量比 M_l/M_2 可以大于 2，M_l/M_2 优选>10。M_l/M_2>100 的流体比例完全是可能的，并且通常是有利的。在 M_l/M_2>2 的条件下，催化剂相是连续相，而分散相分散成微细的气泡或液滴。在本发明的方法中，至少一种原料可通过管式反应器中连续相带入的

能量分散。这导致至少一种原料分布在连续催化剂相的气泡或液滴中。

同样这也可以按照常规的工程技术方法估算。对此适合的是具有无量纲参数的公式，例如：

$ds/d_H = k*Re_{gl}^{m}*We_{gl}^{n}$

其中

d_s 是根据 Sauter 方法的液滴或气泡的直径（在 Brauer 等中）

d_H 是填充物液压直径，

Re_{gl} 是多相流体的雷诺数$=W_{gl}*(\rho_l/\eta_l)*(d_H/\psi)$，

We_{gl} 是多相流体的韦伯数$=W_{gl}*(\rho_l/\sigma_{gl})*(d_H/\psi^2)$，

k、m、n 是经验常数（是已知的或通过试验确定），

w 是空管速度[m/s]$=V/(\pi D^2/4)$，

V 是在操作条件下的体积流[m^3/s]，

ρ 是操作条件下的密度[kg/m^3]，

η 是操作条件下的粘度[Pa*s]和

γ 是在操作条件下的极限表面应力[N/m]

和角标l（液相）、g（气相）和gl（气体/液体两相流体）。

结构化的填充物例如 Sulzer-SMV 或狭窄的管作为内部结构时似乎可以确定计算的气泡或液滴的直径 d_s 大于通道直径是不适合的。但这不适用于通气的填充和填充物，例如金属丝网环或金属丝网织物（所谓的除沫填充物或液滴分离器）。在本发明的方法中，可以使用计算的液滴直径，其至少等于或小于液压通道直径：

$d_s/d_H \leq 1$,优选<0.9。

最后，由计算的液滴直径可以计算物料迁移表面：

$As=6\varphi_g d_s[m^2/m^3]$。

对于分散相的相分量φ_g（在乙烯化的情况下是气相或乙炔被分散），也可以使用该相的空管速度：

$\varphi_g \sim W_g/W_{gl}$。

流过反应器的相的停留时间τ近似地按照$\tau \sim L*\psi/W_{lg}$计算。在本发明的方法中，停留时间τ一般是远远地低于 1 小时，可能在分钟的范围内，或者更低。在这种完全与众不同的方式中－在反应器中高的催化剂流量，反应物料中较低的原料量，因此非常短的停留时间-在多个多相反应中令人惊奇获得高的时空产率。另外，在相同的时空产率下，可以在明显低于常规温度的温度下运转，因为反应速度的提高在经济上是许

可的，这还可以使次级反应最小化，并且因此改善选择性。

本发明的方法可以非常灵活地满足各种不同的要求。对于特定的要求，可提供如下的本发明方法的实施方式：

如果根据使用目的要求非常长的混合区域或者需要减少物料流的静止区域，那么具有内部结构或填充物的管式反应器串联布置。

当希望特别低的压力损失时，推荐串联的管式反应器或者填充和空的管截段交替排列。

此外，可以考虑管式反应器的平行布置或者使用多管式反应器，其中管承担内部结构的功能。此外，当气体消耗特别高，以致于在反应器之前二个相组合时产生不利的气相和液相比例时，反应器可以具有在整个反应器长度上多个供气的装置。

本发明方法的各具体条件允许有所述方法的其它实施方案。所以还可以通过必需的催化剂相或连续相的高度循环来使喷嘴运转，所述的喷嘴布置在实际的管式反应器之前作为液体喷射气体压缩器。在一种实施方案中，在管式反应器之前连续相驱动一个喷嘴。它用于二个相的彻底预混合以及压缩气相，这使得在反应器中具有较高的预压力的操作模式成为可能。最后，相反，通过含催化剂的连续相带入管式反应器中的能量可用于分散原料相或者至少一种原料相。

在与乙炔反应时，如在羧酸乙烯化时，在超过 1.3 巴（绝对）的高压下(未稀释)会出现乙炔分解的危险。但是对细分布在液体中的乙炔却是不可能的，因为在单个气泡中可能的分解立刻便被环绕的液体中止。因为液体喷射气体压缩器正好通过工作射流中的细混合来实现压缩，所以可以毫无危险地高度压缩乙炔。在循环泵停止运转，缺乏用于压缩的能量的情况下，反应器空转，并且释放出的乙炔再次是无压力的。最终，具填充物或内部结构的反应器的作用例如是阻止分解，这样获得加倍的可靠性。

本发明方法中，在强烈放热反应时，例如乙烯化时，散热不是关键的。高的催化剂循环流量可以作为热载体，这样绝热方式的反应器下仅产生微小的温差，并且在反应器中温度均匀分布，无温度峰。然后产生的热量容易通过在催化剂循环体系外的、任何常规的热交换器引出或者用于回收能量。为了改善散热，也许有利地是所进行的催化剂循环比试验结果更高（即在高的 B 值下），因为经催化剂循环可以调整反应器中的小的温度梯度。

本发明的方法与现有技术相比存在显著的优点，可提及的是：

- 在比较低的温度下，可以获得高的时空产率。
- 形成的副产物非常少，其含量是 1 至 2 重量%，可能更低。

- 不会损伤催化剂，其失活性非常低，不必连续排出。

在采用本发明的方法进行羧酸乙烯化时，可获得进一步的优点：

• 乙炔的转化率非常高，总计是98%或更高，这样可以省去再循环乙炔。在实际中，也有意调整对方法本身来说并不必要的小废气率，因为乙炔包括由于高转化率而富集的并且必须排出的惰性物质。

• 尽管乙炔的许可预压力仅是300毫巴，但是通过这种特别的方式可以采用好多米长的工业用反应器。

根据本发明的方法选择特定的停留时间和荷载系数。对此，反应可以在具有相应于上面描述内部结构的一个或多个反应器中进行。

在本发明的方法中，特别是在羧酸乙烯化时，在反应器入口处，催化剂相和气相之间的重量比是1000/1至2/1，优选是200/1至50/1。

反应物可以预热，即预热至反应温度，或者进行冷却后进料。由于高的对催化剂相的相比例所以可以通过工艺过程热进行预热。

反应热可以经不同的热交换器引出。这里，热交换器不必在反应空间的附近，而是随意地布置在反应器的外面。单个的热流与特有的反应热以及反应器和加工装置中所希望的温度有关。

排出的反应热可以非常简单地被利用，例如在该工艺本身中用于加热蒸馏设备或者用于产生蒸汽。

附图1表示的是本发明方法可能的实施方案，其中进行的是在液体催化剂相K的存在下气态原料A与液体原料B的反应。该催化剂相K以催化剂循环流3直接泵送到反应器R的顶部，其中反应器任选地连接有液体喷射气体压缩器G，即喷嘴。流体1中的原料气体经液体-气体喷射-压缩器（或喷嘴）G的抽吸侧加入。当其不存在时，简单地一起加入这二种流体，而无需其它措施。在反应器R中进行反应之后，剩余的气体经常规的工艺方法例如通过脱气器或者停留时间储存器P分离（流体5）。有机相在储存器D中进行真正的产物分离。当催化剂和必要时使用的溶剂的沸点高于产物的沸点时，粗产物VE可以例如通过反应器卸出的物料的蒸馏或闪蒸与催化剂相分离。同样针对各种问题也可以采用其它的工业用方法例如提取、全蒸发等，关键是回收催化剂并再循环（流体3）。除循环泵H外，采用热交换器W可以在吸热反应时加热反应混合物，在放热反应时冷却反应混合物或者另外可以通过产生蒸汽来利用反应热。

一般在储存器D之后必需进行产物纯化，通常通过蒸馏、提取或任何其它产物分离方法进行（未示出）。

此外，剩余气体通过流体5和流体1之间的连线4进入循环。

反应器可以从下向上或者以随意的其它方式运转。在从下向上的运转中，将气体和催化剂从反应器的底部加入，排气装置布置在反应器的顶部。在产物和催化剂相分离之后，催化剂返回反应器的底部。

本发明的方法特别适合于羧酸与乙炔的乙烯化反应。这由附图2概略地描述。任选地可以再次使用附图1的液体喷射压缩器（喷嘴）。适合地是，反应器从上向下运转，并且在反应器入口处无量纲的荷载系数B大于0.8。在荷载B=0.8至1的范围中，压力损失约等于静态压力，这样在气体侧显然无压降。因此乙炔可以在常压下或具有不超过300毫巴的轻微表压下进料。原料A（流体1）在这种情况下是乙炔，原料B（流体2）是待乙烯化的羧酸。催化剂循环（流体3）由待乙烯化酸的锌盐在过剩羧酸B中的溶液组成。

在本发明的方法中，催化剂是金属盐，优选是欲乙烯化羧酸的锌盐。

催化剂溶解在过量的羧酸中，所以在这种情况下，连续相由催化剂溶液构成，分散相由乙炔构成。

停留时间储存器B1作为实际的反应器R之后的脱气器，它同时还可设计为缓冲容器和加工储存器。

由于乙烯基酯的沸点低于所使用的羧酸，所以可以通过加热，例如通过蒸馏分离催化剂。为了保护产物，已经证明特别有利地是通过闪蒸容器F从产物中分离出催化剂，其中在闪蒸容器产生的蒸汽（即气态产物）直接进入蒸馏塔D中，在该蒸馏塔中乙烯基酯VE（流体6）与剩余的羧酸（流体7）分离，其中所述的羧酸是在闪蒸容器中一步分离时由于蒸汽分压而夹带的。

在塔底部产生的羧酸可以作为流体7与新鲜的用于补充消耗的羧酸一起返回反应中。闪蒸容器F和塔D在具有高分子量和因此具有高沸点的乙烯基酯的情况下在减压下运转，其中有利地这样调节真空，即使得沸腾温度仅在所需的反应温度之下。因此反应热可直接用于蒸馏。

在塔D的顶部产生低沸点物L，其通常是偶尔从回路中脱离出的。在侧流6中引出的乙烯基酯的纯度非常高，可以直接例如进行均聚反应或共聚反应。长期储存时，应该添加稳定剂以避免所不希望的自动聚合反应。

反应器R的顶部还可以配备蒸汽进料D。这里可以计量加入少量蒸汽，使催化剂总是包括少量水，例如0.1至0.5重量%的水。这虽然轻微地抑制反应，但是它防止羧酸酐的形成，羧酸酐不再能反应，并且必须作为惰性物质排出。

催化剂循环3优选以恒定的量循环（附图2中的FC），这样反应器可以非常平稳和稳定的状态运转。在脱气器B1中产生的粗产物进入闪蒸容器F中，这里分离的液体催化剂-羧酸混合物进入催化剂循环泵的储存器B2中。

在整个装置中，除预储存器B2外，体积是恒定的。B2水平的降低是以蒸汽形式进入蒸馏塔D中的产物比例的直接量度，所以在容器中对B2水平的测定直接替代羧酸的量的对照参数。

下面的实施例用于详细描述本发明，而不是对其范围的限制。

实施例1（对比实施例）

在试验设备（参见附图3）中进行乙烯化反应，其类似于公开文献中描述的（G.Huebner,《脂肪、皂类、油漆》（Fette.Seifen,Anstrichm.）68,290(1966),DE1210810,DE1238010）。反应器R的高度是20厘米，直径是10厘米，为了改善物料迁移，填充有拉希环。反应器经双层套管进行热稳定。乙炔A和欲反应的羧酸C经玻璃料从反应器R的底部加入。

催化剂由欲乙烯化酸的锌盐组成，其溶解在过量的酸中。在过剩酸中的锌盐含量是55至80重量%时进行该反应。反应器的填充量是1.35升。

在一个改进的DE 1238010所述方法步骤中，所使用的乙炔是在40℃下而不是在20℃下被水饱和的，否则催化剂快速树脂化。产物P夹带有未反应的羧酸和废气，并且在热交换器W中冷凝。废气G进入废气管道中。

使用的羧酸是纯度为99.73%的叔壬酸的混合物，以叔壬酸的含量计，其组成如下

（以重量%表示）：

2,2-二甲基-庚酸	7.31
2-甲基-2-乙基-己酸	54.30
2-甲基-2-丙基-戊酸	7.09
2,2-二乙基-戊酸	3.40
2,2,5-三甲基-己酸	0.83
2,2,4-三甲基-己酸	0.81
2,4-二甲基-2-乙基-戊酸	1.76
2,2,3-三甲基-己酸	2.54
2-甲基-2-异丙基-戊酸	5.44
2,3-二甲基-2-乙基-戊酸A	7.27
2,3-二甲基-2-乙基-戊酸B	7.59
2-乙基-2-异丙基-丁酸	1.19
其它的C_9-酸	0.20
不确定的杂质	0.27

在一系列试验中确定依赖于时空产率（RZA）的温度。

在190℃的反应温度下，几乎不发生反应，仅在高于230℃的温度范围，获得工业上感兴趣的 0.3t/m^3/h 的 RZA。在所有的试验中，虽然羧酸的循环率很高，但仅获得非常低的乙炔转化率。估计乙炔的循环量约是190℃下的100摩尔/摩尔形成的乙烯基酯（在最好的情况下）至在235℃下约6摩尔/摩尔。

由废气分析估算，在 235℃下已经有约 10%的未反应的乙炔反应生成乙醛。此外，在废气中发现苯、丁烯炔、巴豆醛和其它未确定的低沸点物。所需的乙炔的预压力是约0.09巴/米，所以可以使用最高3米、许可预压力是0.3巴的反应器，因为必须考虑用于管线中的压降和工业调节的一定的压力储备。

试验序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
温度[℃]	190	210	220	225	231	235	235	235	235
乙炔[Mol/h]	22.00	22.00	22.00	22.00	22.00	22.00	16.50	19.25	24.75
乙烯基酯[Mol/h]	0.22	1.10	1.69	2.27	2.71	3.30	3.01	3.28	3.45
以乙炔的使用量计乙烯基酯的产率%	1.0	5.0	7.7	10.3	12.3	15.0	18.2	17.0	13.9
RZA[$t/m^3/h$]	0.03	0.15	0.23	0.31	0.37	0.45	0.41	0.45	0.47

实施例2（对比实施例）

在该试验中，使用附图 4 的采用双层套管热稳定的反应器 R，为了改善物质迁移，该反应器配有苏采尔混合器。将组成同实施例 1 的催化剂和新鲜的羧酸 C 以 8 升/小时的恒定速度从反应器R 的底部加入。乙炔 A 以 4.5 摩尔/小时的恒定速度经玻璃料送入。在减压之后，经薄膜蒸发器 F 进行反应器卸料，蒸发器 F 在 80 毫巴下操作以便形成的乙烯基酯与约 15%的羧酸一起蒸馏。在乙烯基酯平衡中考虑这点。

在热交换器 W 中，排出废气 G，产物相 P 收集在容器 B 中。

该反应器在泡罩塔的一般条件下运转，而不是在本发明方法的条件下运转。（B =0.27-0.52）

另外，在往常恒定的条件下，研究催化剂相中含水量的影响。在加入的乙炔中供给少量的水蒸气来调节含水量，并且在催化剂溶液试样中通过卡尔-费希尔滴定测定。

对类似的试样分析测定锌含量，以及与温度有关的密度和粘度。由表内推出乙炔的相应数据。

设备参数:

反应器DN40	填充段的长度L	1米
	直径D	0.0431米
填充物	SMV 8 DN 40	Fa.(Sulzer)
	液压直径d_H	0.0072米
	空管分量	Ψ=83%
催化剂	循环	0.008米^3/小时
	锌盐/羧酸	55至60重量%的锌盐

结果

试验序号	10	11	12	13
温度[℃]	190	190	190	190
含水量[wt%]	0.12%	0.21%	0.38%	0.72%
催化剂循环量[m^3/h]	0.008	0.008	0.008	0.008
催化剂循环量[kg/h]	7.336	7.336	7.336	7.336
ρ催化剂[kg/m^3]	917	917	917	917
η催化剂[Pa*s]	1.92E-02	1.53E-02	9.27E-03	2.07E-03
ρ乙炔[kg/m^3]	0.68	0.68	0.68	0.68
η乙炔[Pa*s]	1.53E-05	1.53E-05	1.53E-05	1.53E-05
乙炔入口量[Mol/h]	4.50	4.50	4.50	4.50
乙炔排出量[Mol/h]	2.16	2.72	2.97	3.36
乙炔入口量[kg/h]	0.117	0.117	0.117	0.117
乙炔排出量[kg/h]	0.056	0.071	0.077	0.087
乙炔入口量[m^3/h]	0.171	0.171	0.171	0.171
乙炔排出量[m^3/h]	0.048	0.061	0.067	0.075
乙炔转化率	52.1%	39.6%	34.0%	25.3%
PD[巴]	2.14E-03	1.98E-03	1.68E-03	1.10E-03
PS[巴]	4.09E-03	4.09E-03	4.09E-03	4.09E-03
B	0.52	0.49	0.41	0.27
乙烯基酯[kg/h]	0.42	0.31	0.28	0.18
RZA[t/m^3/h]	0.27	0.20	0.18	0.12

虽然实施例1的缺陷，即产物必须夹带废气，可以通过闪蒸分离的操作来消除，但是一直总是获得低的乙炔转化率。然而，在工业规模的解决方案下，这仍要求乙炔

循环量以形成的乙烯基酯计是2至4摩尔/摩尔。此外，所需的预压力的范围与实施例1的类似，这样在工业上可以使用的反应器最高约3米。

实施例3（本发明的方法）

在附图2的工程设备中进行本发明的方法，使用与实施例1和2相同的叔壬酸。

反应器R是管式反应器DN 40，其填充有VFF公司(Vereingte FuellKoeper Fabriken,T-20-M型)的金属丝网，该金属丝网例如用于制备液滴分离器，所谓的防沫填充物（试验14、15、16）。金属丝网比通常卷得更密实，并且这样填充在反应器中，即获得更大的填充密度和因此获得更小的液压直径和更小的空管分量。填充长度总计是2000毫米。空管分量通过空的反应器和填充的反应器的体积来测定，填充密度通过称量装入的填充物来测定。所获得的填充物的特征值在每个试验中给出。在试验14、15和16中反应器配有液体喷射压缩器。在反应器的底部装有环形孔板，其可以提高反应器出口的压力。在填充长度上的压降由压差测量来确定。

试验17不使用金属丝网，而是由Sulzer混合器（SMV 8 DN 40型）代替。此外，也不使用液体喷射气体压缩器。

在反应器的顶部加入催化剂流，催化剂流由65重量%的欲乙烯化羧酸的锌盐组成，溶解在过剩的酸中。乙炔经液体喷射压缩器的吸入侧计量加入（试验14、15、16）。试验17中，乙炔直接经紧靠反应器顶部之前的管加入催化剂循环中，而无其它混合措施。在该试验中，不需要任何调节乙炔加入的手段。只需测量在现有的管线的乙炔压力（约200毫巴）下自动建立的消耗量。

在所有的试验中，在乙炔中加入少量蒸汽，以使在分析之后催化剂的含水量是0.25+/-0.05重量%。

反应器卸出的物料在停留时间储存器B1中脱气，并经料位调节进入气化器F（在减压下闪蒸）中。蒸汽混合物到达蒸馏塔D，分离成低沸点物L（其不时地从塔回流中脱出）、在底部得到的高沸点物（与羧酸一起，取决于蒸汽分压）和所使用的羧酸的乙烯基酯（以侧流6排出）。塔和闪蒸器借助于真空压缩器保持在80至100毫巴的真空度。

从气化器卸出的液体物料经中间储存器B2和循环泵LC返回反应器中。经料位调节B2控制供入的羧酸，该羧酸由蒸馏塔的泥浆组成并补充新鲜的羧酸。

形成的副产物非常少，因此不再用于平衡。由每次一周的持续试验估计，形成的所有副产物低于总转化率的1%。

同样未观察到催化剂效率的降低。定期提取的分析试样显然足以放出可能形成的

高沸点物和其它干扰物。

试验结果：

试验	序号	-	14	15	16	17
反应器	长度	m	2	2	2	2
	直径	m	4.30E-02	4.30E-02	4.30E-02	4.30E-02
填充物	型号	-	T-20-M	T-20-M	T-20-M	SMV8DN40
	液压直径	m	4.71E-03	4.71E-03	4.71E-03	7.20E-03
	空管分量	%	96.7%	96.7%	96.7%	83.0%
运转数据	温度	℃	190	190	190	191
	预压力	巴	1.46	1.9	1.73	1.04
	回压	巴	1.04	1.7	1.35	1.04
催化剂	循环 1)	m^3/h	1.1	1.1	1.1	1.3
	锌盐	w-%	65+/-5%	65+/-5%	65+/-5%	65+/-5%
乙炔	加入量	mol/h	17.43	21.62	21.62	10.86
乙烯基酯	产量	mol/h	16.50	20.82	20.11	9.33
乙炔	剩余	mol/mol	1.056	1.038	1.075	1.163
乙烯基酯	RZA	$t/m^3/h$	1.047	1.321	1.276	0.592
PS 入口	M/v*g 入口	mbar/m	63	64	62	69
PS 出口	M/v*g 出口	mbar/m	85	89	87	87
PD 入口	P_{lg}/L 入口	mbar/m	472	492	492	86
PD 出口	P_{lg}/L 出口	mbar/m	143	141	141	67
系数 B	反应器入口	-	7.45	7.66	7.87	1.24

在试验 14 中，在仅 190℃的非常低的典型的方法温度下获得非常高的超过 $1t/m^3/h$ 的时空产率。通过略微提高压力可以进一步改善时空产率（试验 15、16）。

乙炔的过剩量最低，这样不必采用乙炔循环。特别地在试验 15 中不再能测量到废气。

最后，在试验 17 中，这样设定催化剂循环，即反应器上面气体侧的压差是零，也就是说压力损失和静态压力被消除。但是反应器被灌满，并且稳地和无干扰地操作。自动建立的乙炔吸收量导致总是非常高的几乎 $0.6\ t/m^3/h$ 的时空产率，所以可以使用随意长的许可乙炔预压力最大是 300 毫巴的反应器（如果需要，多次加入乙炔）。

实施例4（本发明的方法）

在实施例3描述的试验设备中进行2-乙基-己酸（2EHA）的乙烯化反应的初步实验。虽然这些酸比叔羧酸更难以乙烯化，但是在无其它优选的情况下，这里同样获得工业上感兴趣的0.3 $t/m^3/h$ 的时空产率。

试验	序号	-	18	19	20
羧酸		-	2EHA	2EHA	2EHA
反应器	长度	m	2	2	2
	直径	m	4.30E-02	4.30E-02	4.30E-02
填充物	型号	-	SMV8DN40	SMV8DN40	SMV8DN40
	液压直径	m	7.20E-03	7.20E-03	7.20E-03
	空管分量	%	83.0%	83.0%	83.0%
运转数据	温度	℃	200	195	190
	预压力	巴	1.114	1.114	1.114
	回压	巴	1.04	1.04	1.04
催化剂	循环	m^3/h	1.33	1.33	1.32
	锌盐	w-%	65+/-5%	65+/-5%	65+/-5%
乙炔	加入量	mol/h	8.739	6.757	7.432
乙烯基酯	产量	mol/h	5.65	3.70	4.90
乙炔	剩余	mol/mol	1.548	1.825	1.518
乙烯基酯	RZA	$t/m^3/h$	0.331	0.217	0.287
PS 入口	M/v*g 入口	mbar/m	73	76	75
PS 出口	M/v*g 出口	mbar/m	83	86	85
PD 入口	P_g/L 入口	mbar/m	129	134	140
PD 出口	P_g/L 出口	mbar/m	106	110	116
系数B	反应器入口	-	1.78	1.76	1.86

实施例5（本发明的方法）

具有较短脂族链的羧酸例如丁酸一般不能按照锌盐法进行乙烯化反应，因为由于酸的高蒸汽压不能获得通常所需的大于200℃的反应温度。例如在1013毫巴的常压下丁酸的沸点是165.5℃。

同实施例3和4一样进行该试验，其中反应器配备有用于加入乙炔的液体喷射气体压缩器（喷嘴）。选择反应温度，以使该温度低于锌盐-丁酸混合物的沸点。

在试验21中，使用填充有金属丝网环6*6毫米的反应器。这种金属丝网环是蒸馏技术中常规使用的（VFF ＝Vereinigte Fuellkoerper Fabriken）。

试验结果：

试验	序号	-	21	22	23	24
反应器	长度	m	2	2	2	2
	直径	m	6.40E-02	4.30E-02	4.30E-02	4.30E-02
填充物	型号	-	MDR6*6	SMV8DN 40	SMV8DN 40	SMV8DN 40
	液压直径	m	2.55E-03	7.20E-03	7.20E-03	7.20E-03
	空管分量	%	91.5%	83.0%	83.0%	83.0%
运转数据	温度	℃	180	167	177	177
	预压力	巴	1.06	2	2	2.35
	回压	巴	1.04	2.00	2	2.3
催化剂	循环1)	m^3/h	1.04	1.59	1.26	1.26
	锌盐	w-%	50.0%	55.0%	84.2%	84.2%
乙炔	加入量	mol/h	5.14	6.31	10.405	11.937
乙烯基酯	产量	mol/h	1.52	1.91	4.20	5.34
乙炔	剩余	mol/mol	3.37	3.30	2.48	2.23
乙烯基酯	RZA	$t/m^3/h$	0.027	0.075	0.17	0.21
PS入口	M/v*g入口	mbar/m	88	97	90	90
PS出口	M/v*g出口	mbar/m	99	103	99	100
PD入口	P_{lg}/L入口	mbar/m	239	146	99	99
PD出口	P_{lg}/L出口	mbar/m	113	119	78	78
系数B	反应器入口	—	2.72	1.50	1.10	1.10

在试验21（大气压力）中观察到形成微不足道的乙烯基酯。然而通过提高压力、提高催化剂的锌盐含量和适量过剩的乙炔（循环气操作），可使时空产率明显提高。在试验24中，获得工业上合理的0.21 $t/m^3/h$ 的时空产率。因此，本发明的方法可以使甚至更低级的羧酸例如丁酸乙烯化。

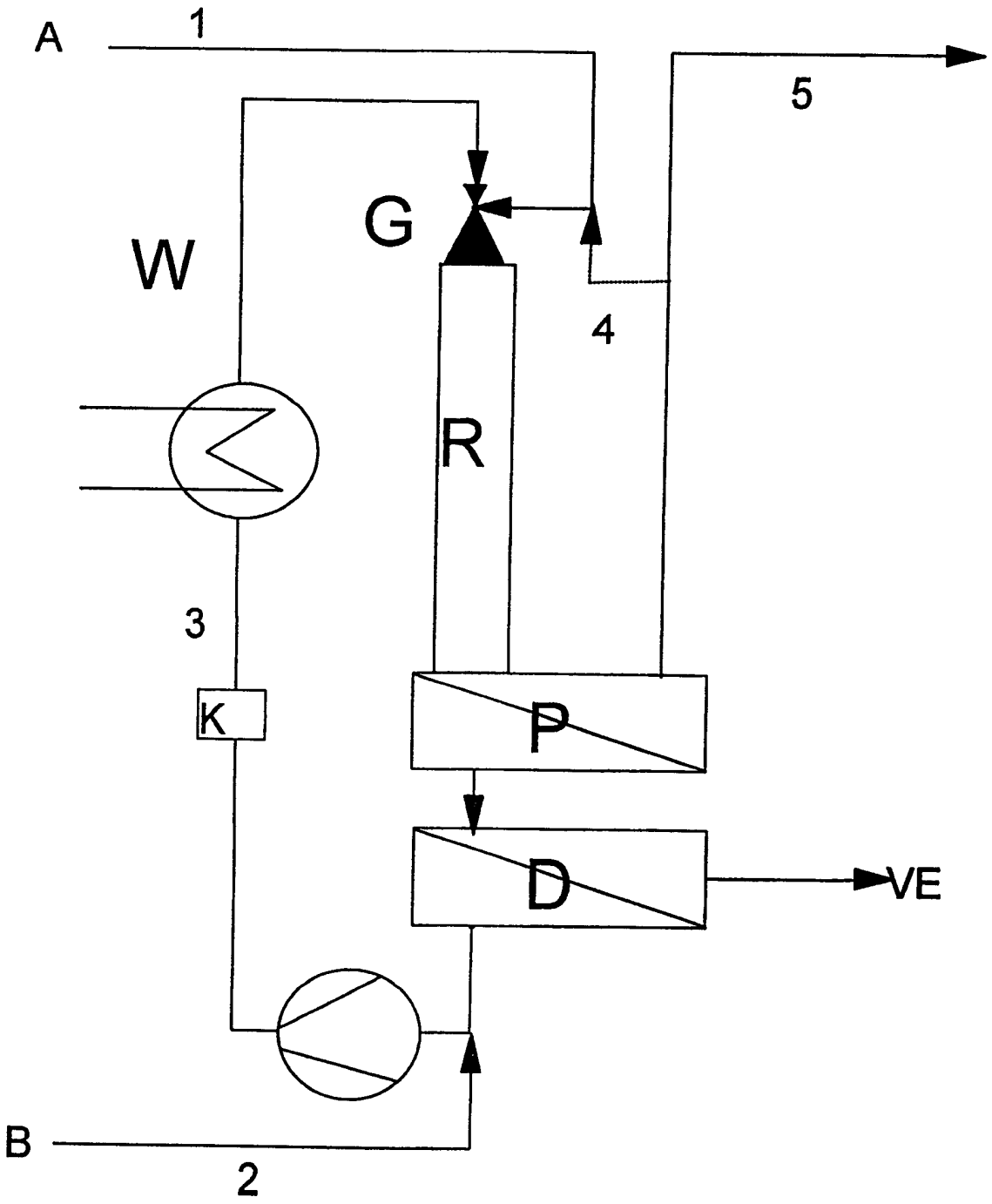


图 1

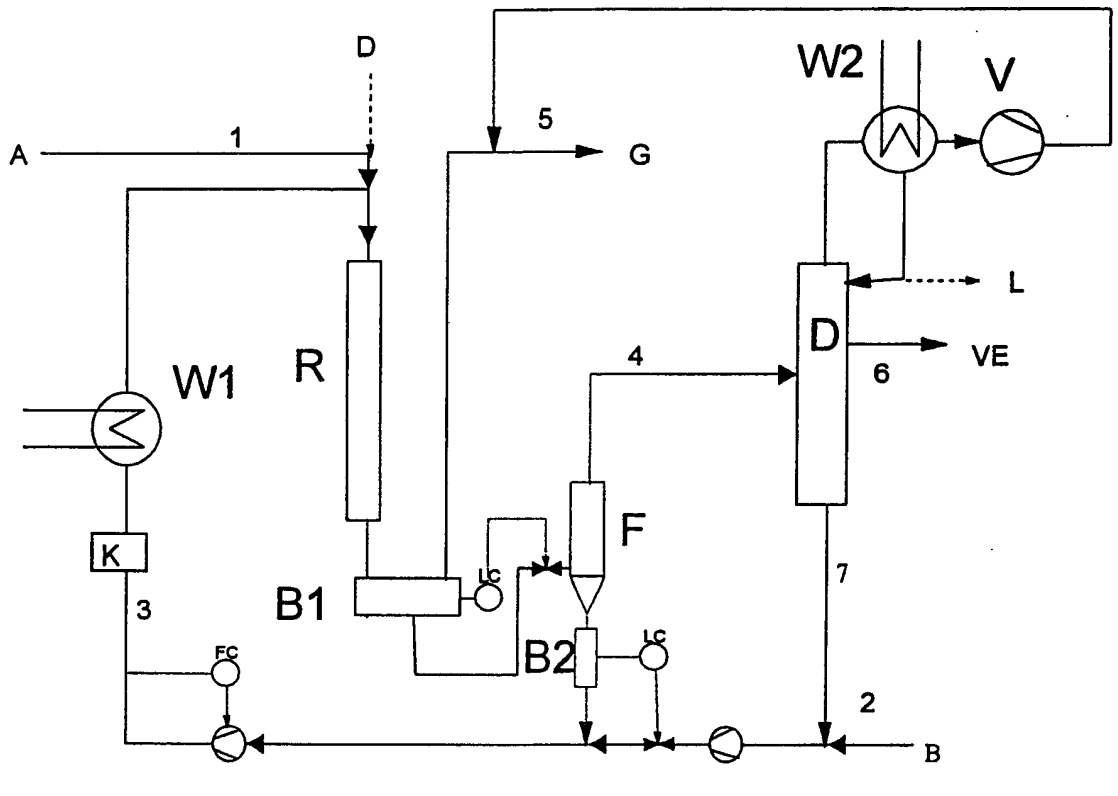


图 2

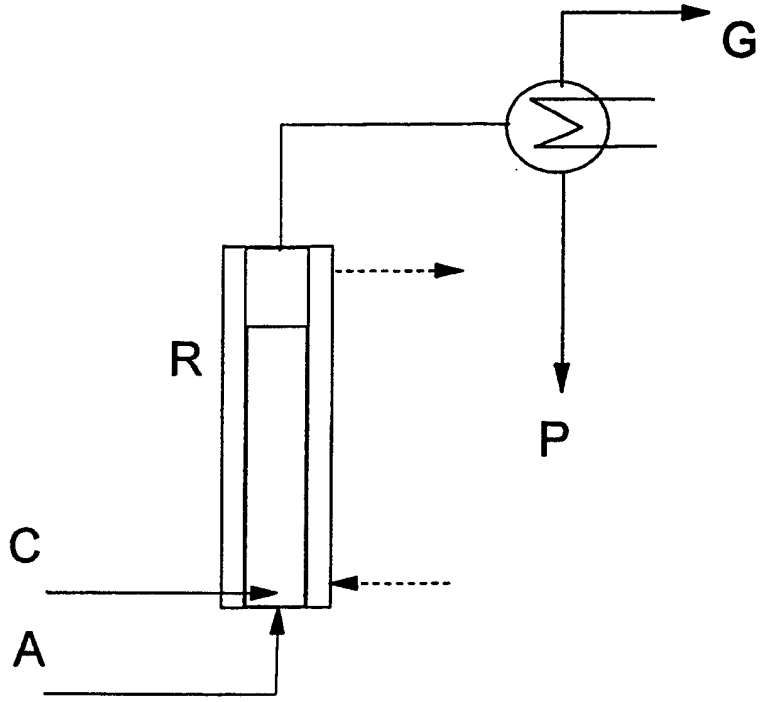


图 3

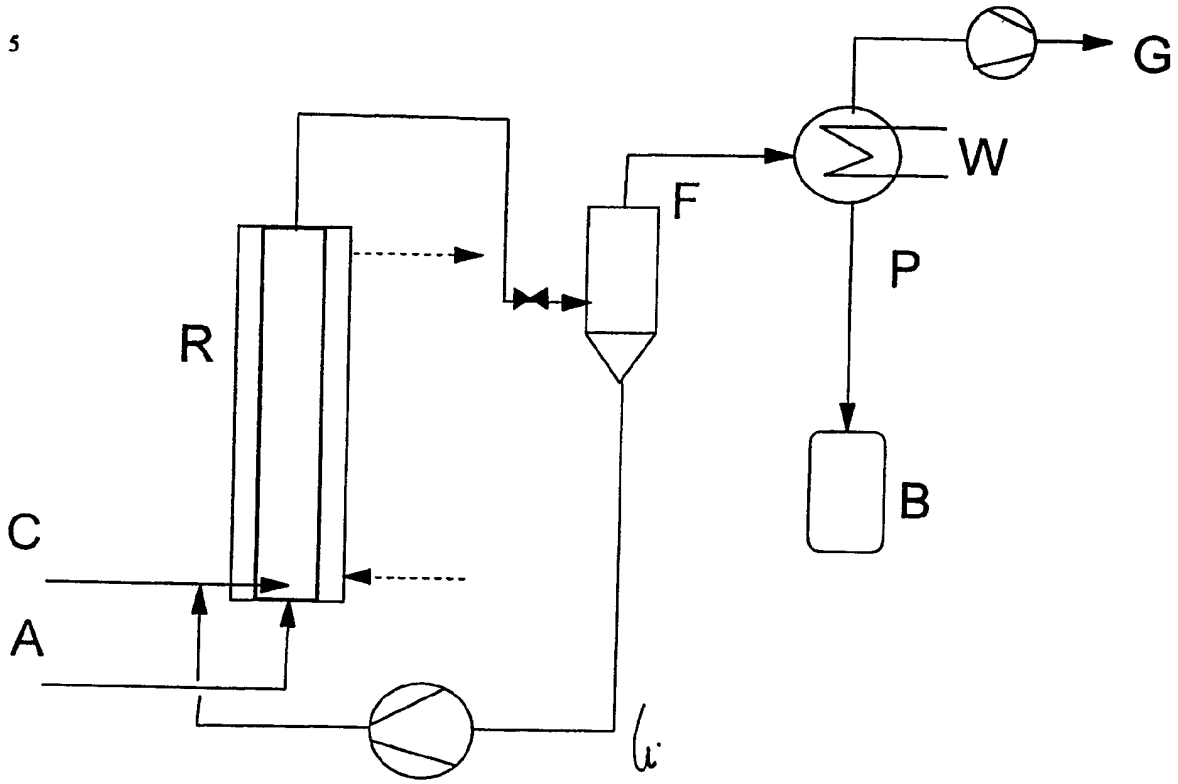


图 4