



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104761438 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201510087919. 3

(22) 申请日 2009. 08. 26

(30) 优先权数据

08163319. 0 2008. 08. 29 EP

(62) 分案原申请数据

200980133363. X 2009. 08. 26

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 J·H·特莱斯 W·吕佩尔

U·魏格尔 A·迈尔 T·根格尔

M·舍伯尔 P·雷施

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 肖威 刘金辉

(51) Int. Cl.

C07C 45/28(2006. 01)

C07C 49/385(2006. 01)

C07C 49/395(2006. 01)

权利要求书1页 说明书15页 附图3页

(54) 发明名称

制备环酮的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过使包含至少一种具有4-20个碳原子的单环烯烃的混合物G1与至少包含一氧化二氮的混合物G2反应而制备至少一种具有4-20个碳原子的单环酮的方法,其中所述反应绝热进行。

1. 一种通过使包含至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃的混合物 G1 在 170-340°C 的温度下与至少包含一氧化二氮的混合物 G2 反应而制备至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮的连续方法,其包括绝热地进行所述反应,并且将混合物 G1 和 / 或 G2 在反应得到至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮之前预热到 170-270°C 的温度,其中预热混合物 G1 和 / 或 G2 所需的热能至少部分从所述方法的产物料流中回收;其中所述至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃为环戊烯。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中预热混合物 G1 所需的热能至少部分从所述方法的产物料流中回收。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所用混合物 G1 包含基于混合物 G1 为 20-98 重量%的至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃和基于混合物 G1 为 2-80 重量%的至少一种其他烃类。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中在反应中一氧化二氮与所述至少一种单环烯烃的摩尔比为 0.02-0.3。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中反应器中的绝热温升为 10-140°C。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中反应器中的绝热温升为 25-100°C。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中反应器出口温度低于产物混合物的分解起始温度。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中反应器出口温度比产物混合物的绝热诱导时间为 24 小时时的温度至少低 10K。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其在 60-500 巴的反应压力下进行。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述混合物 G2 包含至少 75 体积%的一氧化二氮。

11. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中基于一氧化二氮的转化率为 80-100%。

12. 根据权利要求 1 的方法,其至少包括下列步骤:

(A) 使包含至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃的混合物 G1 与至少包含一氧化二氮的混合物 G2 在绝热条件下反应以获得反应混合物 G3,和

(B) 从在步骤 (A) 中获得的反应混合物 G3 中分离出所述至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮。

13. 根据权利要求 13 的方法,其中将未转化的具有 4-20 个碳原子的单环烯烃在分离步骤 (B) 中取出。

14. 根据权利要求 14 的方法,其中将在分离步骤 (B) 中分离的未转化的具有 4-20 个碳原子的单环烯烃再循环到所述方法的步骤 (A) 中。

15. 根据权利要求 1 的方法,其中使至少一部分所述产物料流与至少一部分混合物 G1 在热交换器中接触。

16. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所用混合物 G1 包含基于混合物 G1 为 30-80 重量%的至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃和基于混合物 G1 为 20-70 重量%的至少一种其他烃类。

17. 据权利要求 1 或 2 的方法,其中所用混合物 G1 包含基于混合物 G1 为 40-60 重量%的至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃和基于混合物 G1 为 40-60 重量%的至少一种其他烃类。

制备环酮的方法

[0001] 本申请是申请日为 2009 年 8 月 26 日,申请号为 200980133363. x,发明名称为“制备环酮的方法”的专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及一种通过使包含至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃的混合物 G1 与至少包含一氧化二氮 (N_2O) 的混合物 G2 反应而制备至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮的方法,其中所述反应以绝热方式进行。

[0003] 制备环戊酮的方法原则上由现有技术已知。同样已知环戊酮可通过使环戊烯与一氧化二氮反应而获得。通过用一氧化二氮氧化环戊烯而制备环戊酮是极具选择性的反应,该反应强放热。

[0004] 例如,GB 649,680 公开了烯烃如环己烯与一氧化二氮反应而获得相应的环酮如环己酮。该反应在 200-300°C 的温度和 100-500 巴的压力下在液相中进行。所引用的文献没有公开环烯烃在绝热条件下与一氧化二氮反应。

[0005] F. S. Bridson-Jones 等在 J. Chem. Soc. 第 2999-3008 页 (1951) 中描述了烯烃与一氧化二氮的反应,其例如将环己烯转化为环己酮。该文献的方法在例如 300°C 的温度和 500 巴的压力下在高压釜中进行。F. S. Bridson-Jones 等没有公开环烯烃可与一氧化二氮在绝热条件下反应。

[0006] 用一氧化二氮由烯烃合成羰基化合物也描述于各种国际专利申请中。例如,WO 03/078370 公开了一种用一氧化二氮由脂族烯烃制备羰基化合物的方法。该反应在 20-350°C 的温度和 0.01-100 巴的压力下进行。WO 03/078374 公开了一种相应的制备环己酮的方法。根据 WO 03/078372,制备了具有 4-5 个碳原子的环酮。根据 WO 03/078375,在这些工艺条件下由具有 7-20 个碳原子的环烯烃制备环酮。WO 03/078371 公开了一种由取代烯烃制备取代酮的方法。WO 04/000777 公开了一种使二烯烃和多烯烃与一氧化二氮反应以得到相应羰基化合物的方法。在所引用的国际申请中没有公开由相应环烯烃制备环酮的绝热方法。

[0007] US 4,806,692 公开了一种由烯烃制备含氧有机化合物的方法;更具体地,公开了在温和条件下氧化环烯烃以获得相应的环酮。根据 US 4,806,692,该氧化在钨催化剂存在下在 80°C 或更低的温度和大气压下进行。US 4,806,692 没有公开由相应环烯烃通过与一氧化二氮在绝热条件下反应而制备环酮的方法。

[0008] US 7,282,612B2 公开了一种通过使具有 4 或 5 个碳原子的相应的环烯烃与一氧化二氮,合适的话其在与惰性气体的混合物中在 20-300°C 的温度和 0.01-10 巴的一氧化二氮压力下反应而制备具有 4 或 5 个碳原子的单环酮的方法。US 7,282,612B2 中没有公开以绝热方式进行的方法。

[0009] RU 2002106986 公开了一种通过用一氧化二氮同样在 0.01-100 巴的一氧化二氮压力和 20-300°C 的温度下氧化环丁烯或环戊烯而制备具有 4 或 5 个碳原子的单环酮的方法。

[0010] 获得相应酮的单环烯烃与一氧化二氮的反应具有强放热性。此外,具有高一氧化二氮浓度的一氧化二氮与有机化合物的混合物存在爆炸风险。因此对相应现有技术方法而

言必须提供用于从放热反应中除去热量的复杂和昂贵的设备。此外,必须要设计用于高压和高温的反应器。

[0011] 因此本发明的目的是提供一种制备具有 4-20 碳原子的单环酮的方法,其特征在于无需提供复杂且因而昂贵的设备。

[0012] 本发明的另一目的是提供一种相应方法,通过该方法可以以高产率和最大纯度获得单环酮,尤其是环戊酮和 / 或环己酮。

[0013] 根据本发明,这些目的通过一种通过使包含至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃的混合物 G1 与至少包含一氧化二氮的混合物 G2 反应而制备至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮的方法实现,其中所述反应以绝热方式进行。

[0014] 在本发明上下文中,绝热反应应理解为指在反应期间在反应器内容物和环境之间基本上不发生热交换的反应。在本发明上下文中,绝热反应优选理解为指其中优选小于 10%,更优选小于 5%的产生的热量释放到环境中的反应。

[0015] 迄今为止已知的用于由相应烯烃和一氧化二氮制备环酮的方法具有以下缺点:由于烯烃和一氧化二氮的强放热反应,产生了大量热,其必须从反应混合物中除去,即从其中进行反应的反应器中除去。这导致反应器的高材料成本以及由此的高投资费用。迄今为止就用于由相应烯烃和一氧化二氮制备单环酮的反应器的结构而言,简单设计是不可能的。

[0016] 已发现上述问题可通过绝热进行强放热反应,即反应期间产生的热量基本保留在体系内而不移除到外部而解决。由于反应期间产生的反应热保留在体系内,非常显著地简化了反应器的结构和工艺方案,这是因为冷却和热分散元件无需通过结构方式设置到反应器中。

[0017] 在优选实施方案中,本发明方法通过使混合物 G1 和 G2 在反应器中与环境绝热地反应而进行,其中放热反应中产生的热能基本保留在反应器内而不移除到外部。

[0018] 根据本发明,产生的反应热可优选通过各反应物的转化而确定。各反应物的转化又可受到停留时间、反应物混合物的入口温度 (T_{in})、反应压力和反应物混合物中各反应物的浓度影响。因此根据本发明,例如可通过选择与合适反应器相适应的所述参数以绝热方式实施该方法,即基本上不向反应器内的反应混合物提供热能和 / 或从反应器内的反应混合物中除去热能。

[0019] 在绝热工艺方案中,产物温度 (T_{out}) 与反应物温度 (T_{in}) 之差定义为绝热温升 ($T_{绝热}$)。在本发明方法的优选实施方案中, $T_{绝热}$ 为 10-140°C,更优选 20-125°C,最优选 25-100°C。

[0020] 因此在优选实施方案中,本发明还涉及一种通过使包含至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃的混合物 G1 与至少包含一氧化二氮的混合物 G2 反应而制备至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮的如上所述的方法,其中反应器中的绝热温升为 10-140°C,更优选 20-125°C,最优选 25-100°C。

[0021] 在优选实施方案中,本发明方法可以以如下方式进行:以使得由反应产生的反应热为所需热量从而使产物混合物以仍显著低于其分解起始温度的温度 (T_{out}) 离开反应器的方式确定上述参数。在本发明上下文中,所述起始温度定义为在产物混合物的差示扫描量热法测试 (DSC 测试) 中以至少 0.1K/ 分钟的升温速率记录的由该温度开始进行显著放热反应时的温度。

[0022] 因此在优选实施方案中,本发明还涉及一种通过使包含至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃的混合物 G1 与至少包含一氧化二氮的混合物 G2 反应而制备至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮的如上所述的方法,其中反应器出口温度低于产物混合物的分解起始温度。

[0023] 在特别优选的实施方案中,本发明方法可以以如下方式进行:以使得由反应产生的反应热为所需热量从而使产物混合物以比绝热诱导时间正好为 24 小时时的温度至少低 10K 的温度 (T_{out}) 离开反应器的方式确定上述参数。绝热诱导时间作为温度的函数可用不同的加热速率由 DSC 实验数据以本身就已知的方式获得。

[0024] 因此在优选实施方案中,本发明还涉及一种通过使包含至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃的混合物 G1 与至少包含一氧化二氮的混合物 G2 反应而制备至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮的如上所述的方法,其中反应器出口温度比其中产物混合物的绝热诱导时间为 24 小时时的温度至少低 10K。

[0025] 根据本发明,两种反应物,即所述至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃和一氧化二氮可具有相同入口温度或不同入口温度。在本发明上下文中,相关的是反应物混合物的反应器入口温度,即当所有反应物料流一起混合时形成的温度。

[0026] 在本发明的优选实施方案中,反应物混合物的反应器入口温度 (T_{in}) 为 170-270°C,更优选 200-260°C,例如 220-250°C。

[0027] 因此在优选实施方案中,本发明还涉及一种通过使包含至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃的混合物 G1 与至少包含一氧化二氮的混合物 G2 反应而制备至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮的方法,其中所述反应绝热进行并且反应物混合物的反应器入口温度 (T_{in}) 为 170-270°C。

[0028] 反应物在反应器入口处所具有的温度优选还对应于最小温度,在此温度下在本发明方法中以工业上可实现反应器尺寸仍可达到所需转化率。因此该最小温度通常为至少 170°C,优选至少 200°C,在该最小温度下在本发明方法中以工业上可实现反应器尺寸仍可达到所需转化率。

[0029] 可进行本发明方法的产物混合物的最大反应器出口温度 (T_{out}) 通常为至多 340°C,优选至多 320°C,更优选至多 300°C。根据本发明,以优选使得形成的产物或未转化的反应物不发生热分解的方式选择最大反应器出口温度 (T_{out})。

[0030] 因此本发明方法通常在 170-340°C,优选 200-320°C 的温度下进行,其中前一温度为反应物混合物的反应器入口温度 (T_{in}),并且后一温度为产物混合物的反应器出口温度 (T_{out})。

[0031] 在优选实施方案中,本发明方法在 60-500 巴,更优选 80-325 巴,更优选 90-180 巴,例如 100-150 巴的反应压力下进行。

[0032] 因此在优选实施方案中,本发明还涉及一种通过使包含至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃的混合物 G1 与至少包含一氧化二氮的混合物 G2 反应而制备至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮的方法,其中所述反应以绝热方式进行并且反应压力为 60-500 巴。

[0033] 在其他实施方案中,本发明方法可以以如下方式进行:各底物,即所述至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃与一氧化二氮的摩尔比具有合适的值,以使得由反应产生的反应热正好为在给定的反应物混合物的合适反应器入口温度 (T_{in}) 和给定以缺乏量存

在的反应物（优选一氧化二氮）完全转化的条件下，产生低于上述最大温度（340℃，优选320℃，更优选300℃）的产物混合物的反应器出口温度（ T_{out} ）的热量。

[0034] 在优选实施方案中，一氧化二氮与所述至少一种单环烯烃的摩尔比为0.02-0.3，更优选0.05-0.25，最优选0.08-0.2。根据本发明，“各反应物的摩尔比”指各反应物量的商。由于各反应物量各自具有单位“摩尔”，所以这些量的商是没有单位的。

[0035] 因此在优选实施方案中，本发明还涉及一种通过使包含至少一种具有4-20个碳原子的单环烯烃的混合物G1与至少包含一氧化二氮的混合物G2反应而制备至少一种具有4-20个碳原子的单环酮的方法，其中所述反应以绝热方式进行并且一氧化二氮与所述至少一种单环烯烃的摩尔比为0.02-0.3，优选0.05-0.25。

[0036] 在其他实施方案中，基于一氧化二氮的本发明方法的转化率为80-100%，更优选90-99%，最优选90-96%。

[0037] 因此在优选实施方案中，本发明还涉及一种如上所述的制备至少一种具有4-20个碳原子的单环酮的方法，其中基于一氧化二氮的转化率为80-100%。

[0038] 因此在非常特别优选的实施方案中，本发明还涉及一种通过使包含至少一种具有4-20个碳原子的单环烯烃的混合物G1与至少包含一氧化二氮的混合物G2反应而制备至少一种具有4-20个碳原子的单环酮的方法，其中所述反应以绝热方式进行，该方法在170-340℃的温度下进行，反应压力为60-500巴，一氧化二氮与所述至少一种单环烯烃的摩尔比为0.05-0.25并且基于一氧化二氮的转化率为80-100%。

[0039] 本发明方法可在本领域技术人员已知并适用于绝热反应方案的所有反应器，例如管式反应器中进行。为了确保绝热反应方案，例如反应器必须与环境充分隔离以使得反应热基本上不释放到环境中，因而对实际反应不再可用。在特别优选的实施方案中，反应产生的热量通过产物流从反应器中排出。

[0040] 根据本发明，还可使用多个反应器，其可并联或串联连接。

[0041] 在优选实施方案中，本发明方法连续进行。然而，对本发明而言，本发明方法还可半连续地或还可不连续地，即分批进行。

[0042] 根据本发明可用的反应器的反应室可为空的或如果合适的话，可通过合适的内件分段。一般而言，反应器具有适于绝热反应的流动分布。在用于本发明方法的反应器中，优选基本上不发生反混。反应器优选具有对应于具有至少8个搅拌釜的搅拌釜串联装置的停留时间分布。反应器更优选具有对应于具有至少12个搅拌釜的搅拌釜串联装置的停留时间分布。本发明方法中优选的反应混合物流动分布取决于所用反应器，并且如果合适的话，可相应地通过本领域技术人员已知的合适内件，例如孔板，或通过用合适填充床填充反应器而调节。

[0043] 对本发明方法而言，优选使用长径比大于1的管式反应器。反应器更优选至少包括孔板以降低反混。

[0044] 根据本发明，反应器可以以卧式或立式，优选立式操作。反应混合物通过立式反应器的流动可由底部向上或由顶部向下。优选在立式反应器中进行本发明方法，其中反应混合物从底部向上通过该反应器。

[0045] 特别适用于连续工艺方案的反应器例如为管式反应器，其优选充分隔离。合适的管式反应器是本领域技术人员所已知的。

[0046] 根据本发明,反应物料流,优选混合物 G1 和混合物 G2 可单独供入反应器。根据本发明,也可能且优选反应物料流以已经预混的形式供入反应器。

[0047] 在特别优选的实施方案中,在本发明方法中将反应物料流(优选为混合物 G1 和混合物 G2)例如借助合适的混合设备如静态混合器在反应器入口的上游混合。

[0048] 以使得混合的反应物料流的温度具有所需温度 T_{in} 的方式选择混合物 G1 和 G2 的温度。特别优选仅预热混合物 G1 并在反应器上游在合适的混合设备中将其与未预热的混合物 G2 混合,其中选择混合物 G1 加热到的温度以使得混合的反应物料流的温度对应于所需温度 T_{in} 。

[0049] 反应物料流,优选混合物 G1 和 / 或 G2,更优选仅混合物 G1 可在反应得到至少一种具有 4-20 碳原子的单环酮之前通过本领域技术人员已知的所有方法预热到优选为 170-270°C,更优选为 200-260°C,例如 220-250°C 的温度,例如借助外部热源如蒸汽,在本领域技术人员已知的热交换器中预热,根据本发明该热交换器起预热器的作用。根据本发明,反应物料流在反应器外在合适的热交换器中预热。

[0050] 因此本发明还涉及一种如上所述的方法,其中混合物 G1 和 / 或 G2 在反应得到至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮之前预热到 170-270°C 的温度。

[0051] 在本发明方法特别优选的实施方案中,将至少一部分混合物 G1 在其与混合物 G2 接触之前,优选正好在反应器上游或反应器内预热到合适的温度。因此例如可在显著程度上防止本发明反应在实际反应器外发生。

[0052] 在本发明方法特别优选的实施方案中,预热反应物料流所需的热能至少部分,优选全部从反应器输出物,即本发明方法的热产物料流中回收。为此,在本发明方法的优选实施方案中将至少一部分产物料流与至少一部分,优选 70-95% 混合物 G1 在热交换器如逆流热交换器中接触。

[0053] 根据本发明,供入反应器的料流温度可通过借助这种热交换器预热的混合物 G1 的比例而调节。

[0054] 因此本发明还涉及一种如上所述的方法,其中预热混合物 G1 和 / 或 G2 所需的热能至少部分,优选全部从本发明方法的产物料流中回收。

[0055] 在本发明方法的优选实施方案中,在产物料流进一步后处理之前将至少一部分产物料流与至少一部分,优选 70-95% 混合物 G1 接触。

[0056] 根据本发明,由所述方法获得的产物料流通常具有至多 340°C,优选至多 320°C,更优选至多 300°C 的反应器出口温度 (T_{out})。在与反应物料流,优选与混合物 G1 接触之后,产物料流通常具有 150-220°C,优选 170-200°C,例如 180-190°C 的温度。根据本发明,将反应物料流,优选混合物 G1 预热到通常为 180-280°C,优选 240-275°C,例如 250-260°C 的温度。在本发明方法的特别优选实施方案中,使已预热到通常为 180-280°C,优选 240-275°C,例如 250-260°C 的温度的混合物 G1 与混合物 G2 混合以获得优选 170-270°C,更优选 200-260°C,例如 220-250°C 的优选包含混合物 G1 和 G2 的合并的反应物料流温度。

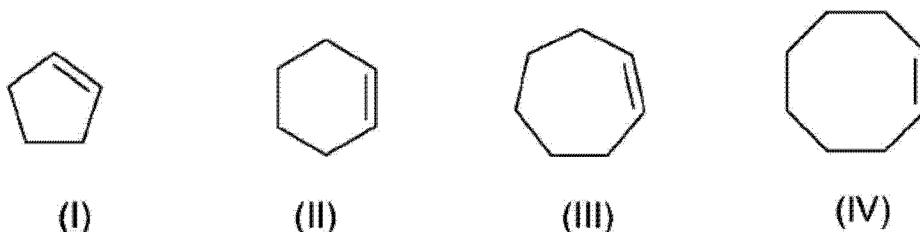
[0057] 原则上,根据本发明可使用包含至少一种具有 4-20 个碳原子,优选具有 4-8 个碳原子的单环烯烃的任意混合物 G1。

[0058] 根据本发明,所述具有 4-20 个碳原子且存在于混合物 G1 中的至少一种单环烯烃可具有一个或多个碳-碳双键。在优选实施方案中,所述具有 4-20 个碳原子且存在于混合

物 G1 中的至少一种单环烯烃具有一个碳-碳双键。根据本发明还可使用除了具有 4-20 个碳原子和一个碳-碳双键的至少一种单环烯烃之外,还包含具有 4-20 个碳原子和两个或更多个碳-碳双键的一种或多种单环烯烃的混合物 G1。

[0059] 在本发明方法中所用的混合物 G1 更优选包含至少一种选自环丁烯、环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯、环癸烯、环十四碳烯、环十五碳烯、环十六碳烯、环二十碳烯及其混合物的单环烯烃。最优选在本发明方法中所用的混合物 G1 包含选自环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯及其混合物的单环烯烃。以下描述的是环戊烯 (I)、环己烯 (II)、环庚烯 (III) 和环辛烯 (IV)。

[0060]



[0061] 原则上,除环戊烯以外,混合物 G1 还可包含任何其他化合物。合适的化合物还包括同样可与一氧化二氮 (N_2O) 反应的那些。本文优选原则上可与 N_2O 反应但在本发明所选择的反应条件下对 N_2O 呈惰性的那些化合物。本发明所用术语“惰性”是指在本发明所选择的反应条件下不与 N_2O 反应或与具有 4-20 个碳原子的单环烯烃与 N_2O 的反应相比,其与 N_2O 以使得其与 N_2O 的反应产物以在每种情况下基于获得的混合物总重量为至多 5 重量%,优选至多 3 重量%,更优选至多 2 重量%的量存在于获得的混合物中的有限程度进行反应的化合物。

[0062] 在本发明方法中,在优选的实施方案中,可使用除了至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃外,还包含至少一种其他烃类的混合物 G1。

[0063] 本发明所用术语“烃类”是指各自为未取代的烃且因此仅由 C 和 H 原子构成的化合物,例如烯烃或饱和烃类。

[0064] 在优选实施方案中,除了至少一种具有 4-20 个碳原子的烯烃外,混合物 G1 还包含至少一种具有 4-20 个碳原子的例如选自环戊烷、环己烷、环庚烷、2-丁烯、异戊烷、1-戊烯、2-甲基-1-丁烯、反式-2-戊烯、正戊烷、顺式-2-戊烯、2-甲基-2-丁烯、2,2-二甲基丁烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、正己烷和苯的其他烃类。在特别优选的实施方案中,本发明方法中所用的混合物 G1 除选自环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯及其混合物的烯烃之外还包含至少一种选自环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷及其混合物的饱和烃类。

[0065] 所述至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃,尤其是环戊烯通常在每种情况下基于混合物 G1 为 20-98 重量%,优选 30-80 重量%,更优选 40-60 重量%的量存在于混合物 G1 中。

[0066] 在优选实施方案中,所述至少一种其他烃类,例如环戊烷以在每种情况下基于混合物 G1 为 2-80 重量%,优选 20-70 重量%,更优选 40-60 重量%的量存在于混合物 G1 中。

[0067] 在非常特别优选的实施方案中,混合物 G1 包含在每种情况下基于混合物 G1 为 20-98 重量%,优选 30-80 重量%,更优选 40-60 重量%的至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃,尤其是环戊烯,和在每种情况下基于混合物 G1 为 2-80 重量%,优选 20-70 重量%,

更优选 40-60 重量%的至少一种其他烃类,尤其是环戊烷。

[0068] 因此本发明还涉及一种如上所述的方法,其中所用混合物 G1 包含在每种情况下基于混合物 G1 为 20-98 重量%,优选 30-80 重量%,更优选 40-60 重量%的至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃和在每种情况下基于混合物 G1 为 2-80 重量%,优选 20-70 重量%,更优选 40-60 重量%的至少一种其他烃类。

[0069] 在混合物 G1 中,其他组分的含量例如为小于 15 重量%,优选小于 12 重量%,优选小于 10 重量%,尤其是小于 8 重量%,更优选小于 5 重量%。

[0070] 在本发明方法其他特别优选的实施方案中,混合物 G1 由基于混合物 G1 总重量为至少 98 重量%的烃类构成。除了烃类,混合物 G1 还可包含至多 5 重量%,优选至多 2 重量%的至少一种其他化合物,例如选自醛、酮、环氧化物及其混合物的化合物,例如环戊酮、3-甲基-2-丁酮、环氧环戊烷、4-戊烯醛、丙酮或其混合物。这些化合物可存在于反应混合物中,前提是它们不破坏至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃与混合物 G2 的反应。

[0071] 在优选实施方案中,混合物 G1 在本发明所选择的反应条件下为气态、液态或超临界状态,优选超临界状态。

[0072] 在本发明方法同样优选的实施方案中,所用混合物 G1 由至少 90 重量%,优选至少 95 重量%,尤其是至少 98 重量%的 C₅烃类和具有超过 5 个碳原子的烃类构成。因此除了环戊烯外,G1 中可存在至少一种其他 C₅烃类,例如正戊烷和 / 或环戊烷,或至少一种具有超过 5 个碳原子的烃类,例如环己烷,或至少一种其他 C₅烃类与至少一种具有超过 5 个碳原子的烃类的混合物。

[0073] 因此本发明还描述了一种如上所述的方法,其中混合物 G1 包含至少 98 重量%的 C₅烃类和具有超过 5 个碳原子的烃类。

[0074] 特别优选的具有超过 5 个碳原子的烃类包括已在上文对其他烃类提及的相同烃类。

[0075] 根据本发明,所用混合物 G1 优选为在工业规模方法中获得的那些混合物。在本发明上下文中,本文优选由至少 95 重量%,更优选至少 96 重量%,尤其优选至少 97 重量%的 C₅和 C₆或者 C₅和 C₇或者 C₅和 C₆及 C₇的烃类构成的混合物。

[0076] 因此本发明还涉及一种如上所述的方法,其中混合物 G1 由至少 95 重量%的 C₅和 C₆或者 C₅和 C₇或者 C₅和 C₆及 C₇的烃类构成。

[0077] 在本发明上下文中,除环戊烯外,混合物 G1 还可包含至少一种其他 C₅烃类或至少一种 C₆烃类或至少一种 C₇烃类或至少一种其他 C₅烃类与至少一种 C₆烃类的混合物或至少一种其他 C₅烃类与至少一种 C₇烃类的混合物或至少一种其他 C₅烃类与至少一种 C₆烃类及至少一种 C₇烃类的混合物。

[0078] 根据本发明,所用混合物 G1 可源于任何所需来源。在本发明上下文中,混合物 G1 优选至少部分源于本方法未转化或再循环的反应物。

[0079] 根据本发明,混合物 G1 至少部分源于另一来源。在本发明方法的优选实施方案中,所用混合物 G1 至少部分为烃类混合物,其由蒸汽裂化器或精炼厂获得且包含环戊烯。在这种情况下优选例如来自蒸汽裂化器装置的基本上仅包含 C₅和 C₆烃类的 C₅馏分。具有超过 6 个碳原子的烃类通常不存在于以工业规模获得的 C₅馏分中。以工业规模获得的这些 C₅馏分除了环戊烯外,还例如包含 2-丁烯、异戊烷、1-戊烯、2-甲基-1-丁烯、反式-2-戊

烯、正戊烷、顺式-2-戊烯、2-甲基-2-丁烯、环戊烷、2,2-二甲基丁烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、正己烷和苯。来自蒸汽裂化器装置的C₅馏分通常包含5-60重量%，优选15-50重量%的环戊烯。这类混合物在将其用作本发明方法中的混合物G1之前进一步提纯是有利的。

[0080] 因此本发明还描述了一种如上所述的方法，其中混合物G1包含至少95重量%的C₅和C₆烃类的混合物。

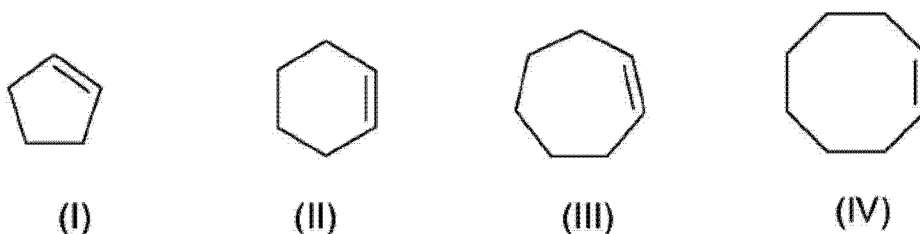
[0081] 根据本发明，可直接使用基本上为C₅和C₆烃类的该混合物，其优选以C₅馏分从蒸汽裂化器装置或从环戊二烯的部分氢化中获得。基本上为C₅和C₆烃类的混合物优选在本发明反应之前进行提纯，其中又优选除去与环戊烯相比沸点较低的化合物。尽管本文可使用所有可能的方法，仍优选混合物的蒸馏分离。

[0082] 因此更具体地，本发明还涉及一种如上所述的方法，其中将含环戊烯的烃类混合物用作反应物以制备环戊酮，其中含环戊烯的烃类混合物由蒸汽裂化器装置或由环戊二烯的部分氢化的C₅馏分获得。

[0083] 本发明方法通过具有4-20个碳原子的单环烯烃与一氧化二氮的反应而提供相应的具有4-20个碳原子的单环酮。当使用包含一个碳-碳双键的烯烃时，本发明方法提供单酮。当使用包含两个或更多个碳-碳双键的烯烃时，对本发明而言可能仅一个碳-碳双键反应。然而，同样可能碳-碳双键中的两个或更多个反应。此时，本发明方法提供相应的包含一个酮官能团或两个或更多个酮官能团的酮。

[0084] 对其中本发明方法中所用的混合物G1包含选自环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯及其混合物的单环烯烃的本发明尤其优选的情况而言，获得选自环戊酮、环己酮、环庚酮、环辛酮及其混合物的单环酮。以下描述的是环戊酮(V)、环己酮(VI)、环庚酮(VII)、环辛酮(VIII)。

[0085]



[0086] 在非常特别优选的实施方案中，本发明方法用于由环戊烯和一氧化二氮制备环戊酮。

[0087] 在本发明方法中，通常使用至少包含一氧化二氮的混合物G2。

[0088] 根据本发明，混合物G2包含至少70体积%，例如70-100体积%的一氧化二氮。混合物G2优选包含至少75体积%，尤其是至少80体积%，优选至少85体积%的一氧化二氮。混合物G2优选包含75-99体积%，更优选80-95体积%，尤其优选82-90体积%，例如83体积%、84体积%、85体积%、86体积%、87体积%、88体积%或89体积%的一氧化二氮。

[0089] 因此在其他实施方案中，本发明还涉及制备至少一种具有4-20个碳原子的单环酮的上述方法，包括使包含至少一种具有4-20个碳原子的单环烯烃的混合物G1与至少包含一氧化二氮的混合物G2反应，其中所述反应绝热进行且混合物G2包含至少70体积%的

一氧化二氮。

[0090] 在其他实施方案中,本发明还涉及制备至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮的上述方法,包括使包含至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃的混合物 G1 与至少包含一氧化二氮的混合物 G2 反应,其中所述反应绝热进行且混合物 G2 包含 75-99 体积%的一氧化二氮。

[0091] 原则上,包含一氧化二氮的混合物 G2 可源于任何所需来源。

[0092] 根据本发明,优选将该混合物 G2 液化,然后以液态形式使用。一氧化二氮或包含一氧化二氮的气体混合物可通过本领域技术人员已知的所有方法液化,尤其是通过适当选择压力和温度而液化。

[0093] 根据本发明,除了一氧化二氮外,混合物 G2 还可包含至少一种其他气体。在这种情况下基本上所有气体都是可能的,前提是确保至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃与一氧化二氮的本发明反应是可能的。因而尤其优选的混合物 G2,除了一氧化二氮外,还包含至少一种惰性气体。本发明上下文中所用术语“惰性气体”是指在所述反应条件下对一氧化二氮与具有 4-20 个碳原子的单环烯烃的反应以及对一氧化二氮呈惰性的气体。惰性气体例如包括氮气、二氧化碳、一氧化碳、氩气、甲烷、乙烷和丙烷。

[0094] 同样地,混合物 G2 还可包含在一氧化二氮与具有 4-20 个碳原子的单环烯烃的反应中不呈惰性气体的气体。这类气体例如包括 NO_x 或氧气。在本发明上下文中,术语“ NO_x ”应理解为是指除一氧化二氮 (N_2O) 外的所有化合物 N_aO_b , 其中 a 为 1 或 2 且 b 为 1-6 的数。在本发明上下文中,还用术语“氮氧化物”来代替术语“ NO_x ”。在这种情况下,优选使用这些气体含量基于混合物 G2 总重量为至多 0.5 体积%的那些混合物 G2。

[0095] 因此本发明还涉及制备至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮的上述方法,包括使包含至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃的混合物 G1 与至少包含一氧化二氮的混合物 G2 反应,其中所述混合物 G2 包含在每种情况下基于混合物 G2 总体积为至多 0.5 体积%的氧气或至多 0.5 体积%的氮氧化物或至多 0.5 体积%的氧气和 0.5 体积%氮氧化物。本文中例如 0.5 体积%的数值是指 0.5 体积%的除一氧化二氮外的所有可能的氮氧化物的总含量。

[0096] 原则上,对本发明而言,混合物的组成可以以本领域技术人员已知的任何方式测定。对本发明而言,混合物 G2 的组成优选由气相色谱法测定。然而,还可借助 UV 光谱法、IR 光谱法或由湿法化学方式测定。

[0097] 根据本发明,混合物 G2 尤其以液态或超临界形式使用。根据本发明,混合物 G2 可在液化之前进行处理以降低混合物 G2 中惰性和破坏性化合物的浓度。

[0098] 更具体地,对本发明而言,可使用由工业规模方法获得的混合物 G2。因此即使这些混合物 G2 包含超过 0.5 体积%的氧和 / 或氮氧化物,它们通常也可用于本发明方法。优选将这些混合物 G2 以及不是由工业规模方法获得的类似组成的混合物 G2 在用于本发明方法之前进行至少一个提纯步骤,其中将氧气和 / 或氮氧化物的含量调节到至多 0.5 体积%。

[0099] 对本发明方法而言合适的气体混合物 G2 优选包含 50-99.0 体积%一氧化二氮, 1-20 体积%二氧化碳和 0-25 体积%其他气体。所述体积%在每种情况下基于整个气体混合物 G2。气体混合物 G2 的各组分之和总计 100 体积%。

[0100] 气体混合物 G2 优选包含 60-95 体积%一氧化二氮,尤其是 70-90%体积%一氧化

二氮,更优选 75-89% 体积% 一氧化二氮。

[0101] 气体混合物 G2 可另外包含 1-20 体积% 二氧化碳。气体混合物 G2 优选包含 5-15 体积% 二氧化碳,尤其是 6-14 体积% 二氧化碳。

[0102] 气体混合物 G2 优选包含 0-25 体积% 其他气体。气体混合物 G2 可包含一种或多种其他气体,其中所述量基于存在的气体之和。

[0103] 制备这种气体混合物的合适方法本身对本领域技术人员是已知的。

[0104] 在本发明方法中,获得的产物料流优选为反应混合物 G3,所述混合物 G3 包含至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮(优选环戊酮)和氮气。除了这些所需的产物外,混合物 G3 中存在例如未转化的反应物和 / 或副产物。

[0105] 由本发明方法获得的至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮,优选环戊酮,或包含至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮,优选环戊酮且由本发明方法获得的反应混合物 G3 原则上可以以获得形式进一步加工。然而,根据本发明,获得的混合物 G3 也可通过所有合适方法后处理以获得至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮,优选环戊酮。根据本发明,特别优选蒸馏后处理方法。对本发明方法而言,优选在分离步骤 (B) 中进行进一步后处理。

[0106] 因此在优选实施方案中,本发明涉及一种如上所述的方法,其至少包括以下步骤:

[0107] (A) 使包含至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃的混合物 G1 与至少包含一氧化二氮的混合物 G2 在绝热条件下反应以获得反应混合物 G3,和

[0108] (B) 从在步骤 (A) 中获得的反应混合物 G3 中分离出所述至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮。

[0109] 上文已经详细描述了本发明优选方法的步骤 (A) 和优选实施方案。

[0110] 本发明优选用于制备至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮的方法中的步骤 (B) 包括从在步骤 (A) 中获得的反应混合物 G3 中分离出所述至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮。

[0111] 根据本发明,分离步骤 (B) 可包括一个或多个提纯步骤。

[0112] 分离步骤 (B) 优选包括至少一个蒸馏,但优选至少一个例如用于除去 N₂ 和未转化的一氧化二氮的一步蒸发和至少一个蒸馏,更优选至少一个一步蒸发和至少两个蒸馏步骤。

[0113] 在本发明方法的优选实施方案中,在分离步骤 (B) 中首先将混合物 G3 在至少一种合适的容器 B1 中减压到通常低于反应压力的压力如 1-20 巴,优选 14-18 巴的压力。在优选实施方案中,将混合物 G3 在该减压之前在合适热交换器中冷却。

[0114] 在本发明方法非常特别优选的实施方案中,直接使用由本发明反应获得的混合物 G3,首先将至少一种反应物料流如上所述预热,然后将混合物 G3 减压到所述压力。

[0115] 在本发明的优选实施方案中,分离步骤 (B) 包括在容器 B1 中的一步蒸发和在合适蒸馏塔,优选再循环塔 K1 中的至少一个蒸馏步骤。在该实施方案中,在混合物 G3 在容器 B1 中减压之后,获得液态混合物 (G3f) 和气态混合物 (G3g)。

[0116] 根据本发明,混合物 G3g 可优选用一个或多个,优选两个热交换器冷却到例如不超过 50°C 的温度,优选冷却到低于 5°C 的温度,更优选冷却到低于 -10°C 的温度。热交换器可用本领域技术人员已知的所有冷却介质,例如水、盐水等运行。在本方法的优选实施方案

中,将混合物 G3g 在第一热交换器中借助冷却水冷却到不超过 50°C 的温度,并在第二热交换器中借助盐水冷却到不超过 5°C 的温度,优选冷却到不超过 -10°C。在每种情况下,冷却冷凝了一部分气态混合物。优选将该冷凝部分再循环回容器 B1 并与混合物 G3f 合并以获得混合物 G3f'。该方法具有可使存在于混合物 G3g 中的有机组分进一步转化的优点。获得的气态混合物 G3g 或在通过热交换器之后获得的气态混合物可通过本领域技术人员已知的方法除去。

[0117] 在优选实施方案中,将获得的液态混合物 G3f 或混合物 G3f' 减压到 1-5 巴,例如 3 巴的压力并进行至少一个蒸馏从而使存在于混合物 G3f 或 G3f' 中的各组分彼此分离。

[0118] 在分离步骤 (B) 中优选进行的蒸馏可通过本领域技术人员已知的所有方法进行。蒸馏塔的温度、压力、构造等取决于待分离的物质。

[0119] 在本发明方法的分离步骤 (B) 中,优选将所需产物(至少一种具有 4-20 个碳原子的酮)与未转化的反应物、存在于反应混合物中的任何其他组分和形成的任何副产物分离。在分离步骤 (B) 的特别优选的实施方案中,将环戊酮产物与未转化的环戊烯和存在于反应混合物中的任何环戊烷分离。

[0120] 在本发明方法特别优选的实施方案中,将混合物 G3f 或 G3f' 在分离步骤 (B) 中通过使用再循环塔 K1 蒸馏,该塔通常具有 30-50,优选 35-45 块理论板。进料通常在塔的中间部分。在其他优选的实施方案中,例如在分离步骤 (B) 中所用的再循环塔 K1 的上部获得未转化的具有 4-20 个碳原子的单环烯烃。特别优选在塔 K1 的侧取中获得环戊烯。

[0121] 然后已蒸出的包含未转化的具有 4-20 个碳原子的单环烯烃,更优选环戊烯的合适料流可例如再循环并单独或在加入包含具有 4-20 个碳原子的单环烯烃,更优选环戊烯的合适混合物之后用作本发明方法中的混合物 G1。

[0122] 在特别优选的实施方案中,将已在分离步骤 (B) 中例如在塔 K1 的侧取中取出的未转化的具有 4-20 个碳原子的单环烯烃再循环到本发明方法的步骤 (A),即混合物 G1 中。

[0123] 因此在优选实施方案中,本发明涉及上述方法,其中未转化的具有 4-20 个碳原子的单环烯烃在分离步骤 (B) 中取出。

[0124] 因此在其他优选实施方案中,本发明涉及上述方法,其中将在分离步骤 (B) 中分离的未转化的具有 4-20 个碳原子的单环烯烃再循环到该方法的步骤 (A)。

[0125] 在分离步骤 (B) 中在再循环塔 K1 中的蒸馏例如在 1.0-7.0 巴,优选 2.0-6.0 巴,例如 3.5-5.0 巴的压力下进行。

[0126] 在分离步骤 (B) 中在再循环塔 K1 中的蒸馏例如在 80-200°C,优选 90-190°C 的温度下进行。塔底的温度例如为 150-200°C,优选 160-185°C;塔底以上的温度例如为 80-110°C,优选 90-105°C。

[0127] 根据本发明,所述至少一种未转化的具有 4-20 个碳原子的单环烯烃可以以不同的纯度获得。根据本发明,所述至少一种未转化的具有 4-20 个碳原子的单环烯烃例如可以以纯的形式获得,即大于 90 重量%,优选大于 95 重量%的含量。

[0128] 在分离步骤 (B) 的其他实施方案中,至少一种未转化的具有 4-20 个碳原子的单环烯烃以与其他烃类,例如饱和烃类如环戊烷的混合物获得,例如以包含在每种情况下基于混合物为 20-98 重量%,优选 30-80 重量%,更优选 40-60 重量%的至少一种具有 4-20 个碳原子的烯烃,尤其是环戊烯,和在每种情况下基于混合物为 2-80 重量%,优选 20-70 重

量%，更优选 40-60 重量%的至少一种其他烃类，例如饱和烃类，尤其是环戊烷的混合物获得。该混合物可包含其他组分，例如烃类、来自步骤 (A) 的产物或副产物和 / 或直链烯烃，直至总含量在每种情况下基于混合物为至多 1.5 重量%，优选至多 1.0 重量%。

[0129] 在分离步骤 (B) 的其他优选实施方案中，低沸点组分在再循环塔 K1 的顶部获得，例如 C₅ 烃类如正戊烷、2-甲基-2-丁烯、顺式-2-戊烯和反式-2-戊烯。

[0130] 在分离步骤 (B) 的其他优选实施方案中，所需产物，即所述至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮，尤其是环戊酮在再循环塔 K1 的底部，在优选实施方案中以在每种情况下基于底部馏分为至多 95 重量%，优选至多 92 重量%的纯度获得。

[0131] 根据本发明，也可以以使得所述至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮，尤其是环戊酮以更低纯度获得的方式设置分离步骤 (B)。

[0132] 根据本发明，除了一步蒸发和第一蒸馏（优选在再循环塔 K1 中蒸馏）之外，分离步骤 (B) 也可包括进一步的蒸馏。因此，根据本发明，产物可通过例如在一个或多个塔中，优选在两个塔中或更优选在分壁塔 K2 (Trennwandkolonne) 中蒸馏所述至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮，尤其是环戊酮而进一步提纯是可能的。

[0133] 根据本发明，在优选实施方案中分离步骤 (B) 包括在容器 B1 中的一步蒸发，在再循环塔 K1 中的蒸馏和在蒸馏塔 K2 如分壁塔中的进一步蒸馏。

[0134] 将由在再循环塔 K1 中蒸馏根据本发明获得的产物例如在 0.5-3 巴，优选 0.8-2 巴，例如 1.0-1.2 巴的压力下提纯。

[0135] 将根据本发明由在再循环塔 K1 中进行蒸馏而获得的产物例如在 100-200°C，优选 110-180°C，例如 120-170°C 的温度下提纯。

[0136] 例如，将根据本发明由在再循环塔 K1 中进行蒸馏而获得的产物例如在分壁塔 K2 中在 0.5-3 巴，优选 0.8-2 巴，例如 1.0-1.2 巴的压力和 100-200°C，优选 110-180°C，例如 120-170°C 的温度下提纯。

[0137] 本发明还涉及如上所述的至少包括步骤 (A) 和 (B) 的方法，其中将混合物 G1 和 / 或 G2 在步骤 (A) 中在反应得到至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮之前预热到 170-270°C 的温度。上文已描述了其他细节和优选实施方案。

[0138] 因此在优选实施方案中，本发明涉及一种如上所述的方法，其至少包括以下步骤：

[0139] A) 使包含至少一种具有 4-20 个碳原子的单环烯烃的混合物 G1 与至少包含一氧化二氮的混合物 G2 在绝热条件下反应以获得反应混合物 G3，

[0140] 和

[0141] (B) 从在步骤 (A) 中获得的反应混合物 G3 中分离出所述至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮，

[0142] 其中将混合物 G1 和 / 或 G2 在步骤 (A) 中在反应得到至少一种具有 4-20 个碳原子的单环酮之前预热到 170-270°C 的温度。

[0143] 在该方法的优选实施方案中，预热所需的热能至少部分，优选全部从本发明方法的产物流中回收。

[0144] 本发明方法特别有利地用于用一氧化二氮氧化环烯烃。然而，该方法原则上也同样适用于用一氧化二氮氧化其他化合物，尤其是氧化包含碳碳双键的化合物，例如非环状

烯烃或取代烯烃,例如烯醇醚。

[0145] 下文将通过附图和实施例详细地说明本发明。

[0146] 附图:

[0147] 图 1 显示的是其中可进行本发明方法的中试装置略图。附图标记具有下列含义:

[0148] 1 一氧化二氮进料

[0149] 2 环戊烯进料

[0150] 3 再循环的未转化环戊烯

[0151] 4 废气料流

[0152] 5 低沸化合物排气 (purge)

[0153] 6 低沸化合物

[0154] 7 高沸化合物

[0155] 8 环戊酮产物

[0156] 9 冷凝物

[0157] M 混合器

[0158] R 反应器

[0159] WT 热交换器 / 分凝器

[0160] B1 相分离容器

[0161] K1 再循环塔

[0162] K2 精制塔

[0163] 图 2 示出在根据实施例 5 的 DSC 测试中得到的放热 (单位为 mW, 在纵轴 = y 轴上绘出) 与温度 (单位为 °C, 在横轴 = x 轴上绘出) 的关系。纵轴的跨度范围为 20mW。横轴的每个刻度表示 10°C, 其中横轴起始于 30°C, 终止于 600°C。该测试的实施方式参见实施例 5 中的相应说明。附图标记具有下列含义:

[0164] 1 对于开始的分解反应, 反应器输出物的最低起始温度 (345°C)

[0165] 2 对于第二反应的起始温度 (515°C)

[0166] 图 3 示出根据实施例 6 估算的绝热诱导时间与温度的关系。在横轴 (= x 轴) 上绘出以 °C 表示的温度, 在纵轴 (= y 轴) 上绘出以小时表示的绝热诱导时间。对估算的诱导时间的确定参见实施例 6 中的说明。

实施例:

[0167] 实施例 1

[0168] 使用图 1 的中试装置。

[0169] 通过料流 2 将新鲜环戊烯进料以 116.4g/h 计量加入。这源于蒸汽裂化器的 C₅ 馏分的蒸馏并具有下列组成 (重量%): 环戊烯 (约 95.1%), 环戊烷 (约 3.4%), 2-甲基-2-丁烯 (约 1.2%)。

[0170] 将该料流 2 首先与料流 3 (返回的环戊烯) 混合以获得具有下列组成的料流: 环戊烯 (约 46.3%), 环戊烷 (约 51.9%), 2-甲基-2-丁烯 (约 0.9%), 2,2-二甲基丁烷 (约 0.81%)。

[0171] 然后将该料流用计量泵 (流率: 约 2076g/h) 计量加入反应器。通过料流 1 将液

态一氧化二氮（一氧化二氮含量大于 99.8 体积%，来自 Messer Griesheim）以约 74g/h 计量加入反应器。在反应器进料中环戊烯：一氧化二氮的摩尔比为 0.11mol/mol。该反应器由填充有薄壁不锈钢的腊希环（6×6×0.3mm）的管（外径 = 60.3mm，壁厚 = 2.4mm，长度 = 3500mm）构成。为测定纵向温度分布，将外径 16mm 的温度计套管沿着反应器轴向安装并具有 15 点热电偶。反应体积（减去无规则填充物和温度计套管）包括连接件在内总共为约 7L。将反应器中的压力用反应器出口处的合适的保压设备调节到 100 巴。

[0172] 该管具有由来自 Microtherm 的纳孔无机泡沫构成的绝缘套层（两层厚度在每种情况下为 50mm）。为更进一步降低热量损失，甚至还将 3 部分的伴随加热 (Begleitheizung) 系统安装到绝缘套层外侧上，并且调节到（自下而上）256, 275 和 317℃（初步测试不加入一氧化二氮以确保热量损失仅非常低。当反应器入口温度为约 260℃时，残余的热量损失导致直至反应器出口仅冷却 3℃）。该反应器的停留时间分布在初步测试中用放射性标记物测定。测得的 Bodenstein 数具有 117 的值，其对应于具有 58 个搅拌釜的等效搅拌釜串联装置。

[0173] 将进料料流从底部经由加热的入口喷嘴供入反应器，其中也将进料料流加热。在 239.5℃的反应器入口温度（在温度计套管中最低的热电偶处测量）下，在直通路中环戊烯转化率为 11%且一氧化二氮转化率为约 96%。基于环戊烯的环戊酮选择性为 96.8%。反应器输出物具有 295℃的温度。因此绝热温升为 55.5℃。将反应器输出物在两步减压中减压到 1 巴并冷却。除去气态组分并在后冷却器中（其在 +5℃下运行）将其中存在的烃类基本上凝出。

[0174] 将液态反应器输出物和冷凝物的液相在蒸馏塔（具有 20 块板和液态侧取的泡罩塔）中分离。获得的底部产物为 138.7g/h 具有下列组成（重量%）的料流：环戊酮（约 95.3%），环戊烷（约 0.8%），4-戊烯醛（约 1.3%），1,2-环氧环戊烷（约 0.37%），环戊烯二聚体（约 0.53%），环戊烯（约 0.08%）。将包含 45.6%环戊烯的侧取产物作为料流 3 再循环到反应器中。

[0175] 合并的气相（来自减压和再循环塔顶部，约 47.7L/h）具有下列组成：N₂（81.1 体积%），一氧化二氮（2.46 体积%），环戊烯（0.96 体积%），环戊烷（0.48 体积%）。

[0176] 实施例 2

[0177] 重复实施例 1，其中不同的是选择反应器入口温度为 255.4℃。此时，在直通路中环戊烯的转化率为约 12%，并且一氧化二氮转化率为 99%。反应器输出物具有 313℃的出口温度。因此绝热温升为 57.6℃。基于环戊烯的环戊酮选择性为 94.8%。

[0178] 实施例 3

[0179] 重复实施例 1，其中不同的是选择反应器入口温度为 225.9℃。此时，在直通路中环戊烯的转化率为 9.7%，并且一氧化二氮转化率为 83%。反应器输出物具有 277℃的出口温度。因此绝热温升为 51.1℃。基于环戊烯的环戊酮选择性为 95.2%。

[0180] 实施例 4

[0181] 为了验证环戊酮精制，收集从实施例 1、实施例 2 和其他类似实验的输出物并在实验室分壁塔中蒸馏。该塔具有 43mm 的内径和 2.5mm 的高度并且装有结构化填充物 (Montz A31000)。理论板数在初级测试中用测试混合物测定并在所用 F 因子下为 53 块理论板。将分离壁插入结构化填充物的较低边缘以上 820-2100mm 的区域并正好将塔从中间隔开。进

料和侧取同时置于结构化填充物的较低边缘以上 1300mm 处,但在分离壁的不同侧。

[0182] 塔进料(总共 17.5kg)具有下列组成(重量%):环戊酮(95.6),环戊烷(0.8),环戊烯(0.08),4-戊烯醛(1.3),1,2-环氧环戊烷(0.4),异丙基甲基酮(0.2),二乙基酮(0.03),2,2-二甲基丁烷(0.005),以及其他组分如环戊烯二聚体、环戊基环戊酮、环戊烯基环戊酮、环丁基甲醛,环丙基乙醛和其他未明的次级组分。

[0183] 在标准压力下以 0.33kg/h 的进料速率和 90 的回流比进行蒸馏。在侧取中,环戊酮以 99.89% 的纯度获得。蒸馏产率为 99.5% (基于环戊酮)。

[0184] 实施例 5

[0185] 将来自实施例 1 的已减压并脱气的反应器输出物的样品(18.3mg)在氮气气氛下在耐压 V4A 坩埚中密封并且在合适的设备(Mettler TA 8000)中以 1K/分钟的升温速率进行差示扫描量热法(DSC)测试。该结果显示在图 2 中。

[0186] 在该图中,将以 mW 表示的放热(y 轴)对以 °C 表示的温度(x 轴)作图。

[0187] 因而由此测定的反应器输出的最低起始温度为 345°C (在图 2 中为 1),其为第一分解反应的起始。测量在第一分解反应中释放的热量,得到 263.7J/g 的值。对第二反应,发现起始温度为 515°C (在图 2 中为 2)。对第二反应,测量分解反应中释放的热量,得到 208.7J/g 的值。

[0188] 实施例 6

[0189] 重复实施例 5,其中不同的是升温速率为 0.3K/分钟和 2.5K/分钟。获得的数据与由实施例 5 获得的数据一起用于推导常规分解动力学。为了进行评估,仅使用 360-520°C 之间的数据并用 NETZSCH THERMOKINETICS 程序分析。测得的数据的最佳拟合为用 ProutTompkins 速率方程拟合,其通过多变量非线性回归拟合 DSC 测试的数据。基于常规动力学模型,假设恒定热容为 $2\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,对 336-380°C 的区域计算分解反应的绝热诱导时间(为此,使用 NETZSCH THERMSIM 程序)。由此估算的绝热诱导时间,作为温度的函数,显示在图 3 中。将以 °C 表示的温度绘制在 x 轴上并且将以小时表示的绝热诱导时间绘制在 y 轴上。

[0190] 因此,在约 350°C 的测试混合物的起始温度下绝热诱导时间为 24 小时。

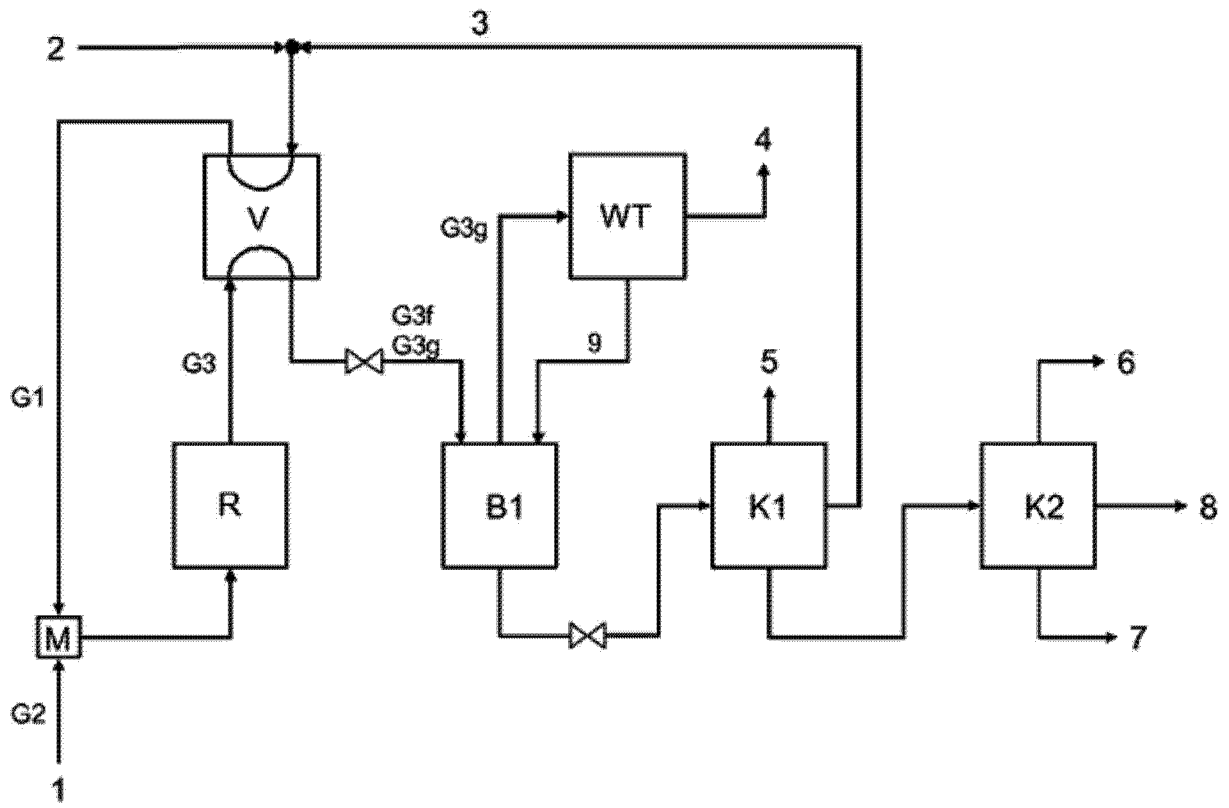


图 1

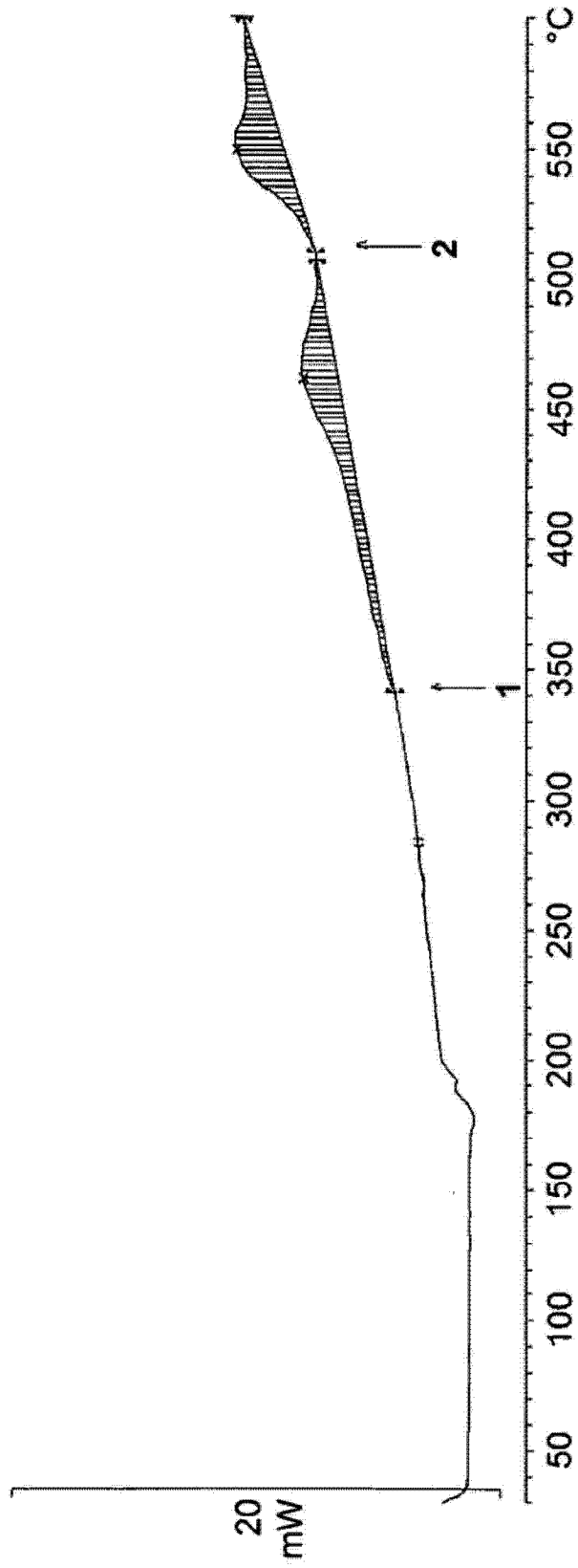


图 2

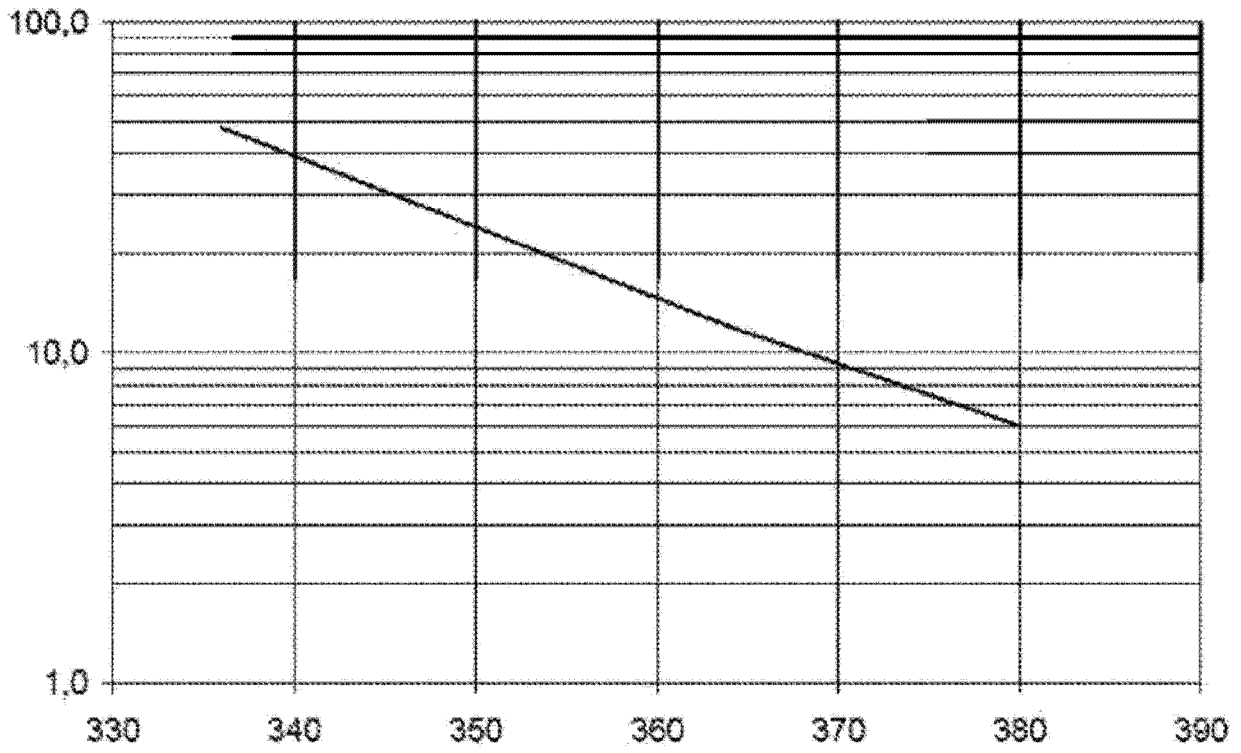


图 3