[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07C 17/10
C07C 21/067

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96194967.8

[45]授权公告日 2002 年 3 月 13 日

[11]授权公告号 CN 1080712C

[22]申请日 1996.2.27 [24]颁证日 2002.3.13
[21]申请号 96194967.8
[30]优先权
[32]1995.5.24 [33]US [31]08/449,635
[86]国际申请 PCT/US96/02793 1996.2.27
[87]国际公布 WO96/37450 英 1996.11.28
[85]进入国家阶段日期 1997.12.23
[73]专利权人 陶氏化学公司
地址 美国密歇根州
[72]发明人 M·M·特托维德约约 P·C·柏科特
J·F·贝克
[56]参考文献

GB761831	1956.11.21 _
GB761831	1956. 9.18 _
US2763699	1956. 9.18 _

审查员 陈 伟

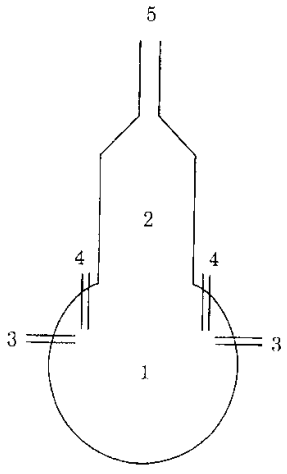
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 烯丙基氯的制备方法及用于该法的反应器

[57]摘要

以最小积碳制备高产率及高纯烯丙基氯的方法是：(1)先使丙烯与分 子卤以摩尔比至少为 2.5∶ 1,适选反应温度 400～525℃下在“连续搅拌釜 反应器”(CSTR)区段反应,以使丙烯和卤素部分转化为烯丙基氯;以 及(2)使步骤(1)的流出物通入活塞流反应器区段,于此,反应在 400～ 525℃下继续进行,直至所有的氯消耗殆尽。适用该法的优选反应器包括：(1)类似球形,蛋状或卵状的反应器区段;(2)接续在球形,蛋状或 卵状反应器区段后的管式反应器区段;(3)用以向球形,蛋状或卵状反 应器区段注入气相反应物的一个或多个入口;以及(4)用以自管式反应 器区段采出气相产物的一个或多个出口。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种制备烯丙基氯的方法，该法使丙烯与氯以摩尔比至少为2.5:1，反应温度介于400～525℃下反应，其特征在于:

（1）先使丙烯与氯于400～525℃下在“连续搅拌釜反应器”（CSTR）区段反应，以使丙烯和氯部分转化为烯丙基氯；以及

（2）使步骤（1）的流出物通入活塞流反应器区段，于此，反应在400～525℃下继续进行，直至所有的氯消耗殆尽。

2. 权利要求1的方法，其中，CSTR区段近似为球形，蛋状或卵状，活塞流反应器区段近似为管状。

3. 权利要求1的方法，其中，加入反应器的丙烯与卤素的摩尔比不超过5:1。

4. 权利要求1的方法，其中，CSTR区段温度为425～500℃。

5. 权利要求1的方法，其中，CSTR区段的体积与CSTR区段加活塞流反应器区段的总体积的比值为0.4:1～0.85:1。

6. 权利要求1的方法，其中，自CSTR区段的流出物中未反应氯的浓度介于初始反应物中氯浓度的10%～50%。

7. 权利要求1的方法，其中，反应物于反应器内的总停留时间平均为0.3～7秒。

8. 一种反应器系统，该反应器系统包括一个由壁面围成的容室，所述容室包括：连续搅拌釜反应器（CSTR）区段及与CSTR区段相组合的管式反应器区段，所述CSTR区段具有预定的体积，管式反应器区段也具有预定的体积，而且，CSTR区段的体积与CSTR区段加管式反应器区段的总体积的比值为0.1:1～0.9:1；用以向CSTR区段注入气相反应物的一个或多个入口；用以使CSTR区段气相出流通向管式反应器区段的设备；以及用以自管式反应器区段采出气相产物的一个或多个出口。

9. 权利要求8的反应器系统，其中，CSTR区段的体积与CSTR区段加管式反应器区段的总体积的比值为0.4:1～0.85:1。

01·07·03

10. 权利要求 8 的反应器系统，其中，CSTR 区段近似为球形，蛋状或卵状。

说 明 书

烯丙基氯的制备方法及用于该法的反应器

本发明涉及气相卤化反应及用于这类反应的反应器。

如所公知，丙烯和氯于蒸汽相内进行高温反应可制得主要含烯丙基氯的产物混合物，例如，这见述于 Samples 等人的美国专利 3054831（1962 年 9 月 18 日）。这类反应中，丙烯和氯的反应温度介于 400 ~ 500 ℃，反应器内丙烯对氯的摩尔比通常为 3:1 和 5:1 。氯的转化率一般为 100%，丙烯的转化率一般为 20% ~ 35%。

丙烯自反应混合物分出后，反应产物中烯丙基氯一般占 70% ~ 80%（重量），余者为多种不同氯化烷烃及烯烃的混合物。该反应也生成少量的碳。碳于反应器内长时积累，直至必须停车清除为止。

产物混合物成分与温度有关。温度低于 400 ℃有利过量二卤代副产物的形成，然温度高出约 500 ℃时，烯丙基氯倾向于分解为大量的碳和其它产物，举例而言，这见述于 Samples 等人的前引专利，第 1 列第 15 ~ 25 行；以及英国专利说明书 761831（1956 年 11 月 21 日公开），第 1 列第 28 ~ 40 行。故此，欲得所期的产物混合物，温度控制是重要因素。

然而，该反应为强放热反应，温度的控制并非易事。反应物注入反应器时的温度必须远低于预定的反应温度，抑或反应热将驱使反应器内的温度过高。即使如此，器内仍存在冷、热点，因而导致反应副产水平不期然地高。

目前，已提出数种改善器内混合、减小温差的方法。

（1）美国专利 2763699（Vandijk 等人，1956 年 9 月 18 日公开），英国专利说明书 761831（1956 年 11 月 21 日公开）以及英国专利说明书 765764（1957 年 1 月 9 日公开）介绍了许多种可用以制备烯丙基氯的蛋状，卵状及其它的类似反应器。这类球形反应器仍不能克服积碳。英国专利说明 761831 表明，三球形反应器串联可使烯丙基氯的产率提高。然而，由于需连续冷却并于随后对逐一通过反应器的反应混合物再加热，故三串

联球形反应器的功效低。更有甚者，这也不适用积碳的情形，原因在于，生成的碳必须通过接续两反应器间的狭窄注入通道或管路。

（2）Samples 等人的美国专利 3054831 介绍了一种复杂的注入系统，用以增强反应器内的湍动和混合。

（3）Yamamoto 等人的日本公开专利申请 48-26732（1973 年 8 月 15 日公开）介绍了一种圆筒管式反应器，该反应器靠反应物注入嘴的近处设促进混合的挡板。

（4）Spadlo 等人的波兰专利 136334（1987 年 1 月 20 日公开）中介绍，反应物在注入反应器前，先于低温下预混。

以上所有反应器均不能克服积碳问题。反应器均必须定期停车进行清除。设若积碳减少，当可使两次停车期间的反应器运行时间更长。此处的关键是，反应器和/或方法对烯丙基氯具高选择性并使碳生成量显著降低，而勿需反应产物的连续加热和冷却。

故此，本发明一方面提供一种烯丙基氯的制备方法，该法使丙烯与分子卤以摩尔比至少为 2.5:1，反应温度介于 400 ~ 525 ℃下反应，其特征在于：

（1）400 ~ 525 ℃下，丙烯与分子卤于“连续搅拌釜反应器”（CSTR）区段部分反应；以及

（2）步骤（1）的流出物通入活塞流反应器区段，于此，反应在 400 ~ 525 ℃下继续进行，直至所有的氯消耗殆尽。

需要说明，本申请书“连续搅拌釜反应器”（CSTR）一词并不一定包括或排除存在搅拌桨或其它搅拌机的情形。“CSTR”意指所述区段用以生成湍动，从而减小 CSTR 区段的温度及浓度梯度。

另一方面，本发明提供一种反应器系统，该反应器系统包括：

（1）类似球形，蛋状或卵状的反应器区段；

（2）接续在球形，蛋状或卵状反应器区段后的管式反应器区段；

（3）用以向球形，蛋状或卵状反应器区段注入气相反应物的一个或多个入口；以及

（4）用以自管式反应器区段采出气相产物的一个或多个出口。

CSTR 可使反应物以最小的热梯度实现超常的混合并迅即提升至所需

温度。但我们也已发现，诸如球形反应器的 CSTR 在反应时若单独使用，存在过度的返混。过度返混会加剧积碳，且促进烯丙基氯的氯化，生成二氯化副产，这是由于产物在反应器内停留时间过长。

在本发明中，反应在连续搅拌釜反应器区段开始，以使混合良好；反应终止前，反应混合物进入活塞流反应器，以使副产累积降低。本发明方法利于以低副产物累积制备高纯烯丙基氯。本发明反应器可供该法及其它涉及蒸汽相反应的方法采用。

图 1 示出一个反应器的侧视图，该反应器包括：球形连续搅拌釜反应器区段（1）；活塞流反应器区段（2）；第一反应物入口（3）；第二反应物入口（4）；以及自反应器采出产物的出口（5）。

图 2 示出图 1 中反应器的球形 CSTR 区段（1）的俯视图，其中包括：球形 CSTR 区段（1）；第一反应物入口（3）；第二反应物入口（4）；以及使已部分反应的混合物流向活塞流反应器区段的开口（6）。由此知，入口（3）并非恰好指向球心，而是以偏离球心的角度通入反应器。

本发明在多方面遵循丙烯蒸汽相卤化制烯丙基卤的常规条件。丙烯及卤素一同在加热条件下反应。卤素优选氯和溴，更优选为氯。丙烯对卤素的进料摩尔比至少为 2.5:1，优选至少 3:1。丙烯对卤素的进料摩尔比不超过 5:1，优选不超过 4:1。

反应器内温度至少为约 400 ℃，优选至少约 425 ℃，更优选至少约 450 ℃，进一步优选至少约 460 ℃。反应器内温度不超过约 525 ℃，优选不超过约 500 ℃，更优选不超过约 480 ℃。

在多数情形下，尤其是丙烯对氯比例高时，丙烯加入反应器前先行预热属必要。最佳预热条件与反应器及反应条件有关，对本领域一般技术人员，不难由实验确定。预热以恰好保持反应器内所需温度为宜。若反应物的预热过度，则反应器温升过高，引致副反应和积碳。作为优选，丙烯加入反应器前先行预热至 150 ~ 350 ℃，且该步骤的热量自反应器流出物回收。

卤化反应在两个不同区段进行。第一步先使反应物加入 CSTR 区段。CSTR 与本领域一般技术人员所公知者相似。CSTR 区段可为任何内中处于连续湍动或混合状态的反应器，俾使反应物迅即提升至反应温度并消除

CSTR 区段内的热梯度及浓度梯度。举例而言， CSTR 见述于如下文献：美国专利 2763699 （ Vandijk 等人， 1956 年 9 月 18 日公开），以及 G. Froment 和 K. Bischoff 所著《化学反应器分析与设计》（ Chemical Reactor Analysis and Design ）， John Wiley & Sons， 1979 年， 第 420 页之后。 CSTR 优选接近球形，蛋状或卵状，其中更优选接近球形。作为优选，反应器除反应物入口外，其余表面光滑，且器内无突出的器械，挡板或是搅拌桨。

丙烯和卤素可于CSTR区段内混合，或在进入CSTR区段前，流至CSTR区段入口处时恰好达于微观全混状态。达到微观混合的方法是，于 CSTR 区段内，或在引向 CSTR 区段的管路内，使相互间具有强剪切动量的丙烯物流和卤素物流相交混。例如，当丙烯和卤素分别注入 CSTR 区段时，两股物流在离开注入点后即刻便相交混。若反应器不能实现充分的微观混合，则会生成大量的碳。

作为优选， CSTR 区段的注入点并不将反应物物流直接导向引至活塞流反应器的出口，反应物进入 CSTR 区段的流向与反应混合物离开 CSTR 区段的流向间（或进出活塞流反应器区段物流流向间）的夹角不超过约 90^0。

同样作为优选，向 CSTR 区段加微量稀释剂以维持所需反应温度。优选稀释剂既可为氢的卤化物，也可是于反应条件下对反应物和反应器均为惰性的气体。举例而言，适选惰性稀释剂包括氮，氩，以及其它稀有气体。进料中稀释剂对反应物的摩尔比优选小于 3:1，更优选小于 2:1，进一步优选小于 1:1 。进料中稀释剂对反应物的摩尔比可为 0:1，但若采用稀释剂，则该比值优选至少为 0.01:1 ，更优选至少为 0.05:1 ，进一步优选至少为 0.1:1 。

CSTR 区段的平均停留时间优选使 CSTR 区段的卤化反应完成 90%以上（以氯消耗量为计，可由温升测量估算）。作为优选， CSTR 区段的卤化反应完成至少约 50%，更优选至少约 75%。作为优选， CSTR 区段流出物中未反应卤素的浓度至少为向 CSTR 区段所加反应物中氯浓度的 10%。未反应卤素的浓度优选不超过初始反应物中氯浓度的 50%，更优选不超过

氯浓度的50%，进一步优选不超过氯浓度的25%。

CSTR区段流出物流向活塞流反应器区段。活塞流反应器区段优选简单的管式反应器。活塞流反应器区段温度条件与CSTR区段的限定及优选实施方案相同。活塞流反应器区段的停留时间优选足以使反应混合物中余存的所有氯基本耗尽。

CSTR区段的体积对CSTR区段加活塞流反应器区段的总体积之比优选为0.1:1～0.9:1，更优选0.4:1～0.85:1。若CSTR区段近似为球形，活塞流反应器区段为管式反应器，则球形段的内径对管式段的内径优选为1.4:1～5:1。CSTR区段流出物直接流入活塞流反应器区段，勿须经任何其它管路或输送媒介，以避免对反应物进行冷却和随后的再加热。

作为优选，反应物于反应器内的总停留时间平均为0.3～7秒。最佳反应时间随反应条件而变，且对本领域一般技术人员不难确定。

参见附图，丙烯经管线（3）注入近似为球形的段（1）。注入方向可为反应器壁的切向，或为反应器壁的垂向，然优选介于该两极端间，如图2所示。氯经管线（4）注入近似为球形的段（1）。丙烯及氯一经离开入口，便于球形段（1）内相互交混。物流于球形段（1）内混合并部分反应。球形段流出物流向管式段（2）。出流中仍含大量分子氯，温度约450℃。氯于管式段（2）内反应，直至分子氯在管式反应器端口的浓度约为零。产物流由出口（5）引出。

显然，反应器应由与产物无干或于反应条件下不分解的材料制成。举例而言，优选材料包括玻璃及镍合金（如International Nichel Co.所产INCONEL镍-铬合金）。反应器优选由INCONEL制成。

除去未反应丙烯，氢的卤化物以及任何惰性稀释剂后，产物流中优选含至少约80%烯丙基氯，再优选含至少约84%烯丙基氯，更优选含至少约85%烯丙基氯，进一步优选含至少约86%烯丙基氯。产物流中优选含不足约2%二氯丙烷，再优选含不足约1%二氯丙烷。产物流中优选基本无分子氯。未反应分子氯的浓度优选不超过约1%（重量），再优选不超过约0.5%（重量），更优选不超过约0.1%（重量）。

本发明将由以下实施例加以具体说明。

以下实施例仅为例示，不应视作对本发明及权利要求范围的限定。除非特加说明，所有份数及百分比均以摩尔为基。

实施例 1 - 4

制得两个玻璃反应器，反应器包括一个近似球形的 CSTR 区段和一个管式反应器段，尺寸如图 1 所示。每一球形 CSTR 区段均含 0.5mm 直径的丙烯注入喷嘴和 0.5mm 直径的氯注入喷嘴，排布在能使两反应物物流一经进入反应器便相互撞击的位置上。加料喷嘴对的数目列于表 1 。

丙烯，氯及氦（作为稀释剂）向反应器的注入速率见表 1 。氯与氯同时由氯注入点注入。丙烯预热至图 1 示出的温度。反应器经加热并保持在所需的反应温度。停留时间及反应器温度如表 1 所示。产物回收并以气相色谱（ GC，型号 Hewlett Packard，含 J&W Scientific DB-1 色谱柱）。产物混合物如表 1 所示。

表 1

实施例	1	2	3	4
球体积（ cc ）	200.0	200.0	122.0	122.0
总体积	350.0	350.0	153.0	153.0
球内径/管内径	1.8	1.8	5.0	5.0
加料嘴（对）	4.0	4.0	1.0	1.0
压力（ atm 绝压）	1.0	1.0	1.0	1.0
丙烯（标准 cm^3/min ）	1383.0	1383.0	1867.0	1383.0
C12（标准 cm^3/min ）	346.0	461.0	467.0	461.0
He（标准 cm^3/min ）	487.0	485.0	779.0	50.0
反应物预热（℃）	311.0	163.1	306.3	205.6
Pr/C12（摩尔比）	4.0	3.0	4.0	3.0
停留时间（ s ）	3.7	3.8	0.8	1.8
反应温度（℃）	489.1	444.4	503.5	502.5
烯丙基氯选择性（%，以已	84.06	84.49	86.44	85.25

转化丙烯的摩尔数为基)

二氯丙烷	0.19	0.84	0.49	0.30
顺-1,3-二氯丙烷	2.61	3.49	2.16	2.82
反-1,3-二氯丙烷	2.16	2.65	1.64	2.14
2-氯丙烷	2.40	2.64	3.01	2.54
不明物	3.80	2.01	1.94	2.34
其它	4.78	3.88	4.33	4.61

说　明　书　附　图

图1

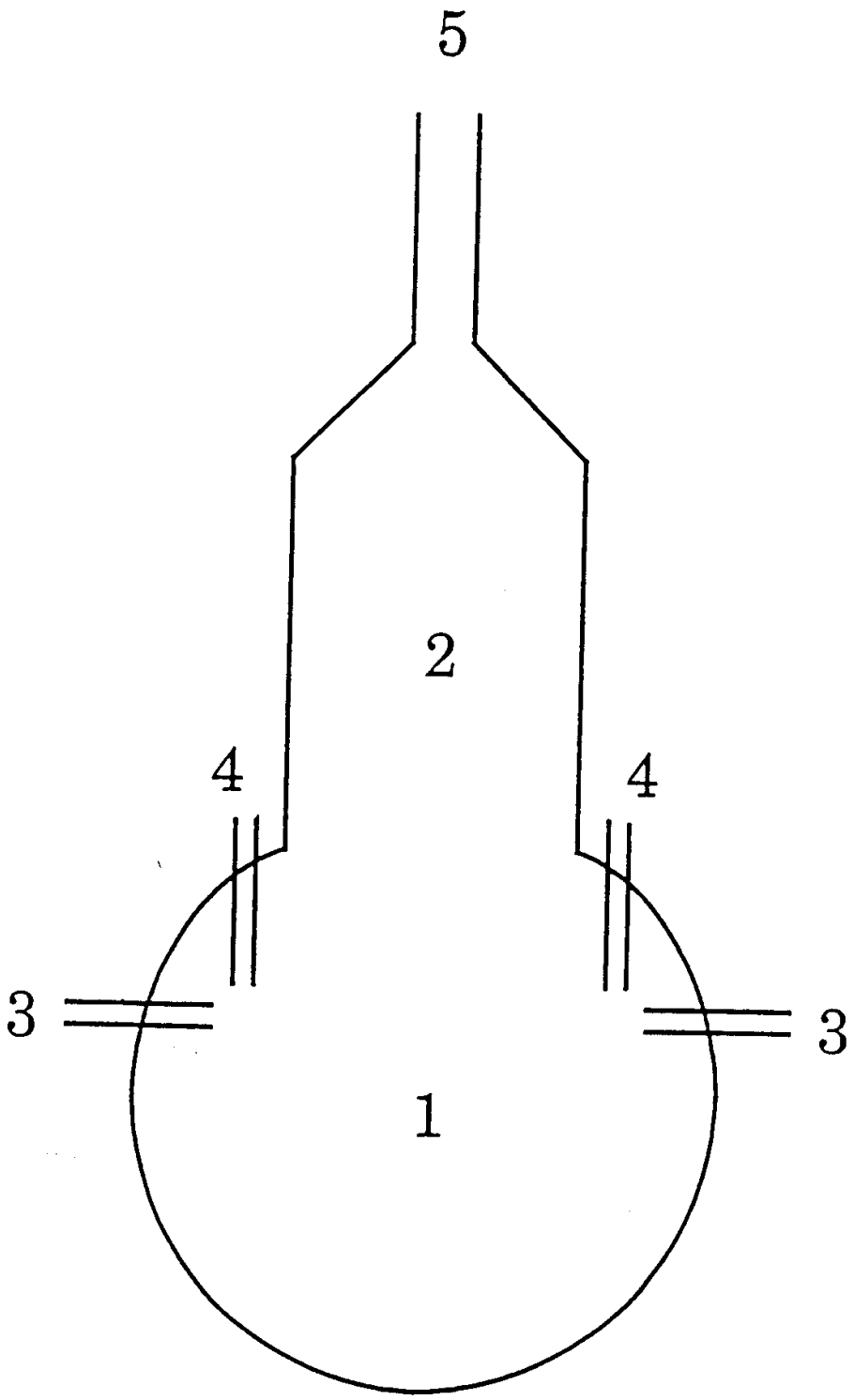


图2

