

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 13/42
C07C 2/50
C07C 4/22
B01J 19/26



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 98813427.6

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 20 日 [11] 授权公告号 CN 1211327C

[22] 申请日 1998.11.23 [21] 申请号 98813427.6
[30] 优先权
[32] 1997.12.2 [33] FR [31] 97/15160
[86] 国际申请 PCT/FR1998/002494 1998.11.23
[87] 国际公布 WO1999/028278 法 1999.6.10
[85] 进入国家阶段日期 2000.8.1
[71] 专利权人 埃勒夫阿托化学有限公司
地址 法国普托
[72] 发明人 R·科特维卡 A·马尔巴赫
审查员 任晓兰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称 降冰片烯的生产方法及反应器
[57] 摘要

由双环戊二烯(DCPD)与乙烯生产降冰片烯的方法,其特征在于,在 DCPD 与乙烯反应前,通过预热使 DCPD 部分地单体化而转化为 CPD,预热在:温度 140-240℃;绝对压力 20-300 巴;DCPD、CPD 及乙烯间的反应在乙烯/DCPD 摩尔比为 1-20;温度 200-320℃;绝对压力 20-300 巴;及停留时间 1-10 分钟,的稳定反应条件下进行。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、由双环戊二烯(DCPD)与乙烯生产降冰片烯的方法,其特征在于:
在DCPD与乙烯反应前通过预热使DCPD部分单体化为CPD,预热在:

- 温度 140-240°C;
- 5 - 绝对压力 20-300 巴; 和 DCPD、CPD 及乙烯间的反应在
- 乙烯/DCPD 摩尔比为 1-20;
- 温度 200-320°C;
- 绝对压力 20-300 巴; 及
- 停留时间 1-10 分钟,
- 10 的稳定反应条件下进行;
- 且乙烯以超临界态注入。

2、按照权利要求 1 的方法,其特征在于该反应在乙烯/DCPD 摩尔比为 2-10 条件下完成。

3、按照权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于:与乙烯的反应在停留时间 1.5-3 分钟的条件完成。

4、按照权利要求 1 至 3 任一项的方法,其特征在于:DCPD 的初步预热在换热器(6)中完成。

5、按照权利要求 1 至 4 任一项的方法,其特征在于:该反应在其中包括能使反应物均匀快速混合的设备的反应器(7)中完成。

6、按照权利要求 5 的方法,其特征在于:所述设备是一种在反应条件下利用注射超临界状态乙烯使液体 DCPD 分散的设备。

7、按照权利要求 1 至 6 任一项的方法,其特征在于:在将乙烯引至反应区之前,使乙烯处于反应区的温度及压力之下。

8、按照权利要求 1 至 7 任一项的方法,其特征在于:从反应区流出的粗降冰片烯经冷却并经受至少一次脱气(16; 21),使之可能在顶部(17; 22)脱出乙烯,在底部(20; 29)获得提纯后的降冰片烯。

9、按照权利要求 8 的方法,其特征在于:从该脱气所得乙烯(17; 22)在循环(在 19; 24)至引入的乙烯流(8)之前,用 DCPD 进料流(2)逆流洗涤(在 18; 23)该脱气所得的乙烯。

10、由双环戊二烯(DCPD)与乙烯生产降冰片烯的反应器,其特征在于:它包括一种注入反应物的设备,其排列要使处于超临界状态的乙烯在反应条件下能完全分散液体 DCPD 或液体 DCPD-CPD 混合物,所述

注射设备包括两个同轴管(34 及 35), 用于经反应器(7)的底部输送反应物, 所述二管沿超过所述反应器(7)高度的一部分的位置轴向延伸, 该 DCPD 或 DCPD-CPD 混合物来自中心管(34), 乙烯来自经此二管(34 及 35)间的环形空间, 该系统的顶部构成反应物的强混合区, 反应器底部构成所产粗降冰片烯的紊流区, 所产粗降冰片烯经反应器(7)的底部放出。

降冰片烯的生产方法及反应器

本发明涉及由双环戊二烯(DCPD)与乙烯生产降冰片烯(1,2,2-双环
5 [2.2.1]庚烯-2)的方法及反应器。

1941年, L. M. 乔谢尔(Joshel)及 L. W. 巴茨(Butz)首次描述了降冰片烯的合成(见 J. Am. Chem. Soc., 63, 3350)。美国专利 US -A-2, 340, 908 披露在压力 50 至约 100 巴和温度约 200°C 下进行 DCPD 与乙烯的反应。

10 美国专利 US-A-3, 007, 977 披露了由环戊二烯(CPD)与 DCPD 的混合物合成降冰片烯的方法, 采用了被认为有利于控制反应条件的混合物。

美国专利 US-A-3, 763, 253 披露了一种高选择性的生产降冰片烯的一种方法, 包括

(1)、将低级烯烃与 DCPD 的混合物, 在温度约 190°C 以上, 尤其在
15 约 200-325°C, 在例如烯烃对 DCPD 的摩尔比为 1 :0.5 至 40 :1 使烯烃大量过剩下引至一反应器中,

(2)、维持反应器内温度、压力及停留时间的条件, 使反应物及产物保持汽相, 尤其温度在 200-325°C, 压力在 6.8-136Pa(100-2000psi)及停留时间 0.5-20 分钟, 以有利于生成降冰片烯; 和

20 (3)、回收降冰片烯。

专利 DD-140, 874 及 DE-203, 313 披露一种连续生产降冰片烯的方法, 采用了在不仅反应物, 而且其目的产物降冰片烯都处于气相的条件下进行 DCPD 及/或 CPD 与乙烯的反应, 按照此方法, 使 1 摩尔的 DCPD 与 2-50 摩尔的乙烯混合, 反应在 250-340°C 及压力 2-20MPa 下进行,
25 在反应压力及低于 190°C 的温度下将过量乙烯在反应区以前引入, 穿过液体 DCPD, 接着在反应区进行反应, 得到降冰片烯, 并将降冰片烯以汽态从反应器顶部引出; 按照专利 DD-140, 874, 高沸点液体化合物从温度为 150-220°C 的反应区以下抽出, 其数量不足引入反应系统的 DCPD 的 3%重, 调整其组成, 使之包括不足 1 %重的降冰片烯; 按照 DE-
30 203, 313, 高沸点的液体化合物从 DCPD 与乙烯的混合区抽出, 液体 DCPC 在混合区平均停留时间不足 60 分钟。

德国专利 DD-244, 257 涉及一种由 DCPD 与乙烯合成降冰片烯的方法, 其反应空间用同心放置的两只管子分割为一个其中主要进行 DCPD 分裂反应的环形空间和另一个主要合成降冰片烯的内空间。

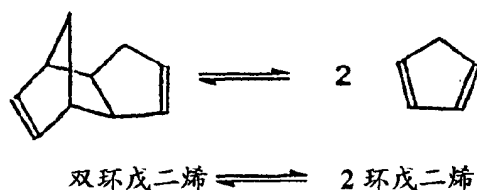
德国专利 DD-215, 078 涉及一种连续生产降冰片烯的方法, 按照这种方法, 其反应条件不仅可使反应物 CPD 与乙烯, 而且也可使降冰片烯都保持气相; 在 523-613°K 的温度及 2-20MPa 的压力下使 1 摩尔的 CPD 与 1-25 摩尔的乙烯进行反应; 将其中包括多至 20% 的 CPD 与甲基环戊二烯的共二聚体、戊间二烯、异戊烯及丁二烯的 DCPD 的浓缩液与乙烯在混合区进行混合, 混合温度 433-473°K, 停留时间 10-30 分钟; 混合区内形成的高沸点化合物从底部抽出; 在混合区之后的反应区内进行转化为降冰片烯的反应, 从反应区顶部抽出反应产物; 反应产物经其后的两段蒸馏区加以分离, 故从第一蒸馏段的底部抽出甲基降冰片烯、甲基四氢茚、DCPD 及其它高沸点的付产物, 从第二蒸馏段顶部抽出轻物质诸如 CPD、少量异戊烯、戊间二烯及丁二烯, 和从第二蒸馏段的底部抽出高纯降冰片烯。

文献中已提供有若干由 DCPD 或 CPD 合成降冰片烯的方法, 但实际上这种合成在工业上实现却非常困难, 因为乙烯的反应活性低, 它需要苛刻的操作条件。这些操作条件非常接近于 (D)CPD 的爆炸热分解的条件。这正是为什么好几套试图合成降冰片烯的工业装置由于爆炸而被迫停产的缘故。

因此, 本发明目的在于提供能够在保证安全满意的条件下实现工业合成降冰片烯的方法。

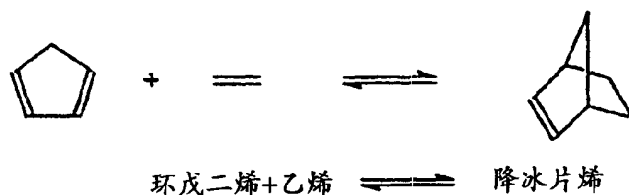
现将该合成的困难详尽描述于下。

纯 DCPD 在环境温度下是固体 (熔点 = 305.15°K)。DCPD 是一种经代尔斯-奥尔德 (Diels-Alder) 反应与其单体 CPD 平衡的二聚体。两对立产物的比例取决于温度及压力的条件。单体化反应 (monomerization) 是吸热的。



降冰片烯的合成反应属于 CPD(二烯)与乙烯(亲双烯体)间的代尔斯-奥尔德(Diels-Alder)反应。

5



这个反应是一个平衡反应，理论上可得到降冰片烯(Nor)、CPD 及 DCPD 的混合物。

影响代尔斯-奥尔德(Diels-Alder)反应的有利化学因素是：

- 10 - 具有高环变形的环二烯，显然 CPD 属于这种情况；
 - 通过移出电子基团而被活化的亲双烯体，乙烯不属于这种情况。

只得调节反应条件来补偿乙烯反应活性的不足。提高压力是热力学和动力学有利的因素。升高温度是动力学有利的因素，但却是热力学不利的因素。增加乙烯/CPD 的摩尔比是热力学及动力学有利的因素。

- 15 产物的不稳定性引入了附加约束：安全问题。这是由于都认为降冰片烯的合成属于危险反应。乙烯的低反应活性，使它必须操作在产物接近爆炸热分解的条件下。

乙烯与 CPD 的反应是强放热反应： $\Delta H_{298}^{\circ} = -22 \text{ kcal/mol}$ 理想气体。

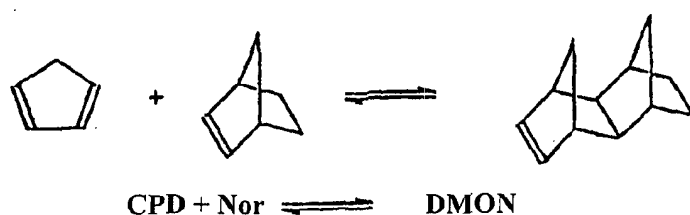
- 20 与乙烯相比较，CPD 是对这些爆炸反应更为敏感的产物。1991 年联合碳化物公司的一个队(M. 阿米德(Ahmed)及 M. 拉文(Lavin)，装置/操作进展 (Plant/Operation Progress), 1991, vol ., No. 3, p 143-154)通过 DSC(微分扫描量热仪)试验指出：CPD 在压力下经加热可在下述温度下连续发生放热反应：

- 250°C，形成 DCPD 低聚物($\Delta H = -66 \text{ kcal/mol}$)；

- 340°C, 低聚物转化为聚合物 ($\Delta H = -80 \text{ kcal/mol}$);
- 440°C, 聚合物分解, 生成大量气体 ($\Delta H = -90 \text{ kcal/mol}$).

这些作者指出, 按照 CPD 的不同来源, 这些温度可有 30°C 的变化, 而未可能找到对这些变化的解释。进行 ARC (加快速率量热计) 试验, 可能记录其压力及温度的变化。在这些试验中, 最终分解反应处在 350°C, 致使压力增加 5 巴 (300°C) 至 210 巴 (460°C)。

这些反应条件使其它缩合反应开始起作用。因此形成了二甲桥八氢萘 (DMON)。



10

同样, 观察到了三环戊二烯 (TCPD) 的生成。



这些反应可连续进行, 因而造成重质产物生成。

15 申请人公司现已发现, 只要将如下两个条件结合起来, 就可以找到使难于工业规模的合成过程实现成为可能的稳定反应条件:

- DCPD 的部分单体化;
- 产生 (D)CPD 与乙烯间的一种完全受控混合物。

因此, 按照本发明通过两个连续的吸热反应 (DCPD 单体化为 CPD) 及
20 此后的放热反应来实现降冰片烯的合成。令人惊奇地是, 为使反应的稳定进行, 必须使双环戊二烯部分地单体化为环戊二烯, 并只有凭经验才能得到这样的结果。理论上, 应当尽可能多地利用吸热反应来控制总的放热。在压力下使 DCPD 部分单体化为 CPD, 有可能获得直接起始反应的

反应物。

双环戊二烯部分地单体化为环戊二烯是在换热器中实现的。热力学表明，在压力(150巴)及温度(175°C)的条件下，平衡移向环戊二烯的生成。选择这个温度是为了限制换热器结垢及其它副反应。经验还表明，
5 与直觉相反，预热双环戊二烯对装置本体的安全是一个关键。使 DCPD 的温升过程脱离反应区(停留时间较长及温度较高)，可限制移向分解反应的危险。

本发明的一个主题是由双环戊二烯(DCPD)与乙烯生产降冰片烯的方法，其特征在于：在它与乙烯反应前经预热使 DCPD 部分单体化为 CPD，
10 预热在：

- 温度 140-240°C;
 - 绝对压力 20-300 巴；DCPD、CPD 及乙烯间的反应在
 - 乙烯/DCPD 摩尔比为 1-20，尤其 2-10；
 - 温度 200-320°C;
 - 15 - 绝对压力 20-300 巴；及
 - 停留时间 1-10 分钟，尤其 1.5-3 分钟，
- 的稳定反应条件下进行。

DCPD 的初步预热通常在换热器中进行，反应适宜于在包括一套能使反应物均匀快速混合的设备的反应器中进行，以避免其局部过热，从而
20 消除爆炸危险。为均匀快速混合反应物，该设备采用有利注射超临界乙烯的方法分散 DCPD，以防止液体 DCPD 在反应条件下失去流动性。为此目的，反应物从底部进入反应器，DCPD 或 DCPD-CPD 经轴向安置并沿超过反应器高度延伸的第一管而注入，乙烯经环绕第一管的共轴第二管注入两管间的环形区。

25 按照本发明方法的其它特征在于：

- 在将乙烯引入反应区之前，使乙烯处于反应区的温度及压力的条件下；
- 冷却从反应区流出的粗降冰片烯，使之进行至少一次脱气，而使在顶部放出乙烯并在底部获得精制降冰片烯成为可能；并
- 30 - 用引入 DCPD 物流洗涤脱气所得的乙烯，再将其循环至乙烯进料流中。

本发明的另一主题在于，由双环戊二烯(DCPD)与乙烯生产降冰片烯的反应器，其特征在于：它包括注入反应物的设备，其排列要使处于超临界状态的乙烯在反应条件下能基本完全地分散液体 DCPD 或液体 DCPD-CPD 混合物。

5 尤其，上述注入设备包括两只同轴管，经反应器的底部输送反应物，所述两管沿超过所述反应器高度轴向地延伸，DCPD 或 DCPD-CPD 经中心管引入，乙烯经两管间的环形空间引入，系统的顶部构成反应物的强混合区，而底部构成所产生的粗降冰片烯的紊流区，粗降冰片烯从反应器底部放出。

10 现参照附图对本发明的特征加以详细描述，其中：

- 图 1 是装置的总流程；
- 图 2 是合成反应器的纵轴向截面部分视图；和
- 图 3 是沿图 2 横断面 III-III 的视图。

若参照图 1，可以看出，DCPD 经管线 2 引入，储存于容器 1 中，并
15 通过泵 3、4 及 5 增压。正如此后所述，该 DCPD 用于洗涤在所得降冰片烯脱气过程中脱出的待循环乙烯。

在进入反应器 7 之前，使 DCPD 在换热器 6 中于可能将其部分单体化为 CPD 的条件下进行预热。

与此同时，经管线 8 而来的乙烯在压缩机 9 中经压缩，放入罐 10
20 和通过排放管 11，再经换热器 12 升温。乙烯进入达到反应压力的反应器 7。

在反应器 7 出口，降冰片烯/乙烯混合物 13 经 14 流出和在换热器
15 中进行冷却。该混合物在脱气容器 16 中经明显减压，并再进行脱气。经脱气所得的乙烯从管线 17 流出，在洗涤装置 18 中用 DCPD 洗涤，并
25 经管线 19 循环至合成中。

从罐 16 的底部 20 流出的混合物经减压送至脱气容器 21，再进行脱气。将从容器 21 的顶部 22 流出的乙烯送至洗涤装置 23，用 DCPD 洗涤。从装置 23 的顶部 24 流出的乙烯，经压缩机 25 压缩，送至罐 26，再从罐 27 放出，然后经管线 28 送至压缩机上游的管线 8 中。

30 粗降冰片烯在罐 21 的底部 29 经泵 30 压缩，经管线 31 输送至储罐 32 中，从该罐可将其经泵 33 送去蒸馏。

现参照图 2 及 3, 可以看出, 它表示出了反应器 7 的下部, 说明反应器的入口。

反应器 7 是一台直立轴式圆筒形反应器。反应物经底部而来, 进入双同心轴的管线 34 及 35 的系统, 此二管沿反应器 7 纵轴延伸至超过该反应器的半高度一点的高度。

内管 34 安置于固定在反应器 7 底上并包括与 DCPD 进口管线 2 连通的中心孔的支座 36 上。

外管 35 安置于固定在反应器 7 底上的支座环 37 中心部位上, 与乙烯进口管线 8 连通, 处于支座 37 中心孔中的侧面。

第三支座环 38, 包括其中有 34、35 管系统穿过的中心孔, 通过其周边与支座环 37 的周边加以固定, 同时通过环形空间 39 使之与支座环 37 分隔开。粗降冰片烯通过支座 38 内边与管 35 间留下的自由空间放出而进入环形空间 39 中, 并经支座 37 上打的开孔 40 流出, 孔 40 是在与乙烯进口相对的另一侧, 与出口管线 13 连通。

乙烯以超临界状态经管 34 及 35 间的空间进入反应器 7, DCPD 以液态进入管 34 并同时被部分地单体化。借助喷嘴形状来增加乙烯的速度。

通过乙烯在狭口加速, 使反应物达到良好混合, 从而分散 DCPD。通过残余 DCPD 的单体化来改善分散, 产生超临界的 CPD。实际上, DCPD 以射流的形式引入, 不致冲击反应器的顶部。

在反应器顶部发现有强混合区(在双管系统的自由端), 该区域跟在紊流区(反应区的下部)之后($Re=88,000$)。

参照以上附图所述的装置已用来实现在不同操作条件下合成降冰片烯(实施例 1 至 3)。这些条件及粗降冰片烯的生产综述于表 1 中。

表 1 (1)

操作条件	洗涤装置 23			脱气容器 21	洗涤装置 18		脱气容器 16		
	DCPD 进料流速 (kg/h)	温度 °C	压力 (巴, 有效)	温度 °C	温度 °C	压力 (巴, 有效)	温度 °C	压力 (巴, 有效)	粗合成产物流率 (kg/h)
1	270	57	0.58	34	48	10.14	40		458
2	554	54	0.62	38	54	10.76	43	7.6	764
3	602	50	0.6	37	56	11.1	49	7.8	821

表 1 (2)

操作条件	乙烯进料									
实施例	新鲜乙烯 流率 (kg/h)	压缩机 25 提升流率 (kg/h)	压缩机 9 抽吸流率 (kg/h)	压缩机 9 抽吸温度 (°C)	压缩机 9 提升温度 (°C)	压缩机 9 抽吸压力 (巴, 有效)	压缩机 9 提升压力 (巴, 有效)	压缩机 25 抽吸压力 (巴, 有效)	压缩机 25 提升压力 (巴, 有效)	预热器 12 出口温度 (°C)
1	188	27	962	30.9	60	8.1	140	0.58	8.5	240
2	210	32	1151	36	59	9.9	138	0.62	10	229
3	219	34	1173	28	54	9.6	139	0.6	10	230

表 1 (3)

操作条件 实施例	DCPD 进料			反应器 7		粗降冰片烯产量 (吨/日)
	预热器 6 出口 温度 (°C)	预热器 6 出口 流率 (kg/h)	CPD+DCPD 的含量 (%)	乙烯/DCPD 摩尔比 *	温度 (°C)	
1	172	490	88.808	5.2	309	11
2	176	650	88.234	4.7	312	18.3
3	175	720	87.165	4.4	311	19.7

*:按照纯乙烯并考虑到 CPD 及 DCPD 在进料中的含量计算而得。

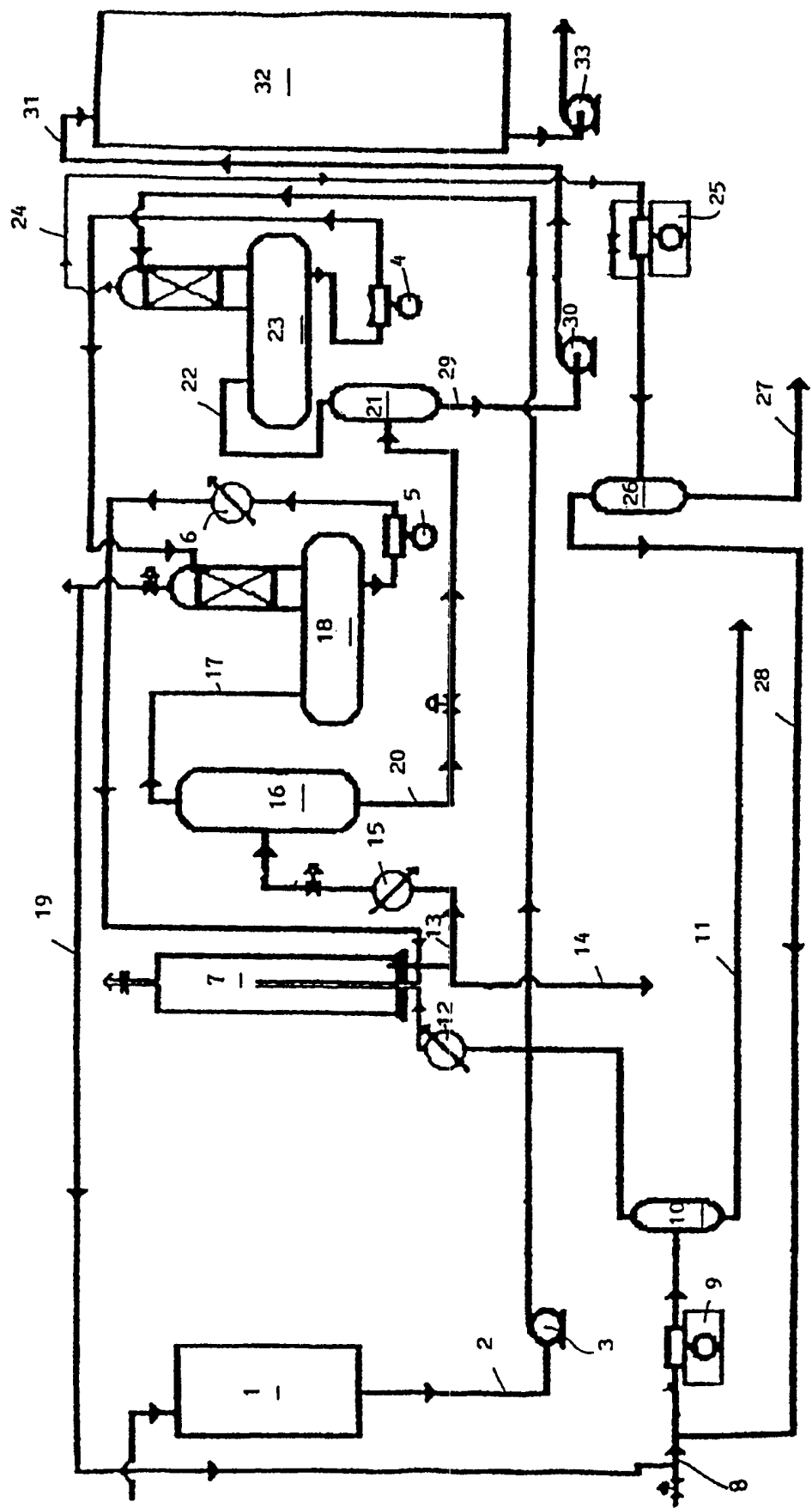


图 1

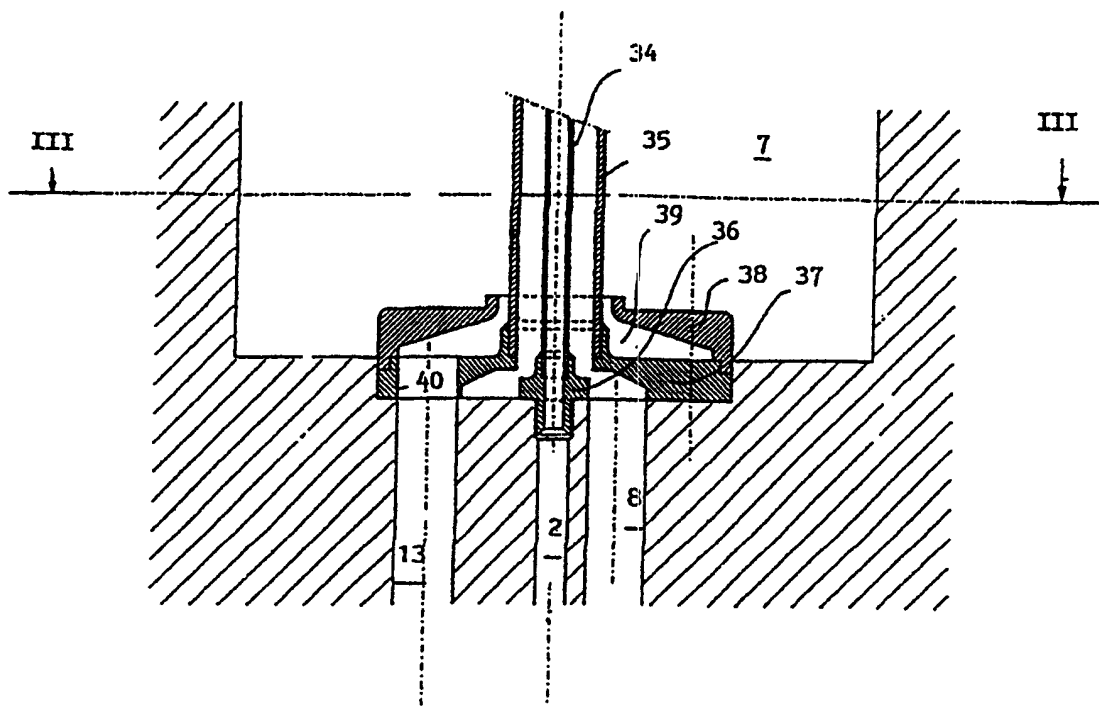


图 2

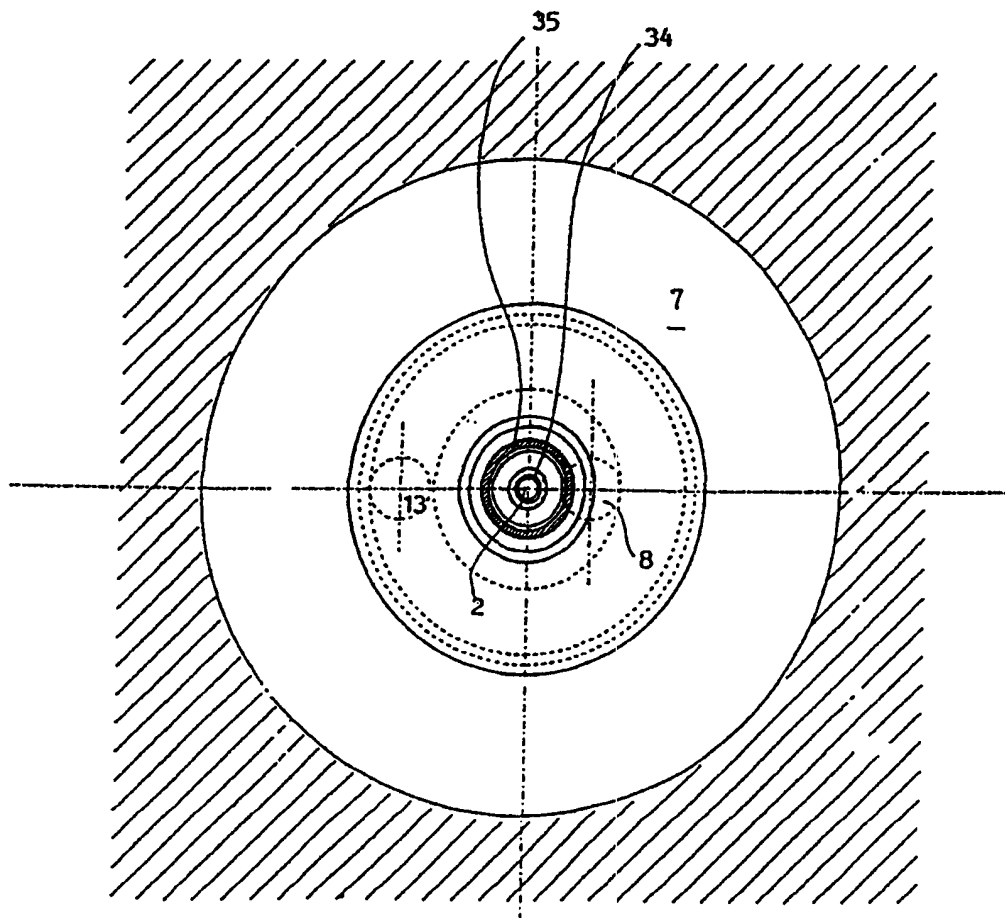


图 3