

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610003626.3

[51] Int. Cl.

B01J 10/00 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

B01J 19/26 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100518921C

[22] 申请日 2006.1.9

[21] 申请号 200610003626.3

[30] 优先权

[32] 2005.1.8 [33] DE [31] 102005001076.8

[73] 专利权人 戈尔德施米特有限公司

地址 德国埃森

共同专利权人 瑞士戴维过程技术股份公司

[72] 发明人 彼得·克拉默尔斯

格哈德·克滕巴赫

安德烈亚斯·泽尔曼

福尔克尔·策尔默

[56] 参考文献

CN2204197Y 1995.8.2

CN1380135A 2002.11.20

US5159092A 1992.10.27

审查员 万俊杰

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 3 页

[54] 发明名称

回路反应器中的平衡反应和气/液反应

[57] 摘要

本发明涉及一种在具有液体喷射器及密闭冷凝系统的回路反应器中同时实施两个连续化学反应的方法。具体而言,本发明涉及一种使高沸点聚醚醇醚化的方法。

1. 一种在回路反应器中实施两个连续化学反应的方法，具体而言

反应(I)：至少两种高沸点液态反应物任选地被催化的平衡反应，其中主要生成一种作为中间产物的高沸点化合物和作为副产物的至少一种低沸点化合物，以及

反应(II)：基本上扩散控制的反应，其中所述中间产物与至少一种气态反应物反应生成最终产物，其中任选地在起始阶段之后，使反应(I)和(II)在同一回路反应器中同时进行，且所述回路反应器具有由喷射器混合喷嘴连接的可连接气液循环系统，其中循环液相在该喷射器混合喷嘴中与新提供的反应(II)的气态反应物(6)和/或由该喷射器混合喷嘴经可连接冷凝器(5)从反应器吸入的反应(II)的气态反应物混合，并通过喷射器混合喷嘴(2)供应给所述反应器进行反应，反应进行过程中反应(I)的低沸点副产物以及所有低沸点溶剂在冷凝器中不断被冷凝并除去。

2. 权利要求1的方法，所述方法分批进行。

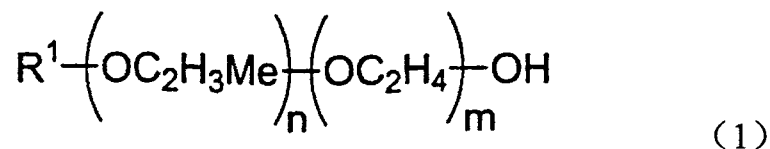
3. 权利要求1的方法，所述方法连续进行。

4. 权利要求1—3任一项的方法，其中，在起始阶段中，所述高沸点液态反应物与任选的一种或多种催化剂初始投料，所述高沸点液态反应物任选地存在于低沸点溶剂中，并且实施反应(I)，同时在密闭的冷凝气体回路中或通过由真空装置经冷凝器吸入惰性气体而冷凝并除去挥发性副产物及所有溶剂，直到达到根据工艺和设备技术预先确定的蒸馏参数。

5. 权利要求 1—3 任一项的方法, 其中所述高沸点液态反应物与任选的一种或多种催化剂初始时即投料, 且所述高沸点液态反应物存在于低沸点溶剂中, 反应 (I) 和 (II) 在基本上不存在起始阶段的情况下进行。

6. 权利要求 1 的方法, 其中还进行废气焚烧并且反应 (I) 的副产物用作载体燃料。

7. 权利要求 1 的方法, 其用于在回路反应器中醚化下列通式 (1) 的高沸点液态烷基或烯基起始的聚醚醇,



其中

R^1 是具有 1—5 个碳原子的烷基或烯基,

Me 是甲基,

n 和 m 分别为从 0 至 90 的整数且 $n+m$ 的和为 5 至 90,

所述方法包括,

反应 (I), 用高沸点液态碱金属甲醇盐、乙醇盐或丙醇盐, 任选地在低沸点溶剂存在下, 使聚醚醇去质子化, 主要生成高沸点碱金属聚醚醇盐中间产物和作为副产物的至少一种低沸点醇, 以及,

反应 (II), 醚偶联反应, 其中所述碱金属聚醚醇盐中间产物与气态卤代烷反应生成最终产物,

其中任选地在起始阶段之后使反应 (I) 和 (II) 同时进行, 并且所述回路反应器具具有由喷射器混合喷嘴连接的气液循环系统, 其中循环液相在所述喷射器混合喷嘴中与新提供的反应 (II) 的气态卤代烷 (6) 和/或由所述喷射器混合喷嘴经冷凝器 (5) 从反应器吸入的反

应(II)的气态卤代烷混合,并通过喷射器混合喷嘴(2)供应给所述反应器进行反应,反应进行过程中反应(I)的低沸点醇类以及所有低沸点溶剂在所述冷凝器中不断被冷凝并除去。

8. 权利要求7的方法,其中提供起始阶段,其间所述高沸点液态聚醚醇初始投料,加入任选地溶解在低沸点溶剂中的碱金属甲醇盐、乙醇盐或丙醇盐,并实施反应(I),同时在密闭的冷凝气体回路中或者通过由真空装置经冷凝器吸入惰性气体而冷凝并除去挥发性醇和所有溶剂,直到达到根据工艺和设备技术预先确定的蒸馏参数。

9. 权利要求8的方法,其中所述低沸点溶剂为甲醇、乙醇或丙醇。

10. 权利要求7的方法,其中不超过温度上限120℃。

11. 权利要求7的方法,其中所述反应进行到残余碱值低于0.1 mg KOH/g。

回路反应器中的平衡反应和气/液反应

技术领域

本发明涉及一种在具有液体喷射器（liquid jet ejector）及密闭冷凝系统的回路反应器中同时实施两个连续化学反应的方法。具体而言，本发明涉及一种使高沸点聚醚醇醚化的方法。

背景技术

有些生产化学品的方法包括两个或更多个的连续化学反应，即相互依存反应，其中一个反应是平衡反应，例如高沸点液态反应物之间的平衡反应；而依赖于其的另一个反应基本上是扩散控制反应，其中第一个反应的液态中间产物与至少一种气态反应物反应生成最终产物，目前，这样的生产化学品的方法在工业规模上以将两个反应在空间上、时间上和/或工艺技术上分开的方式进行。

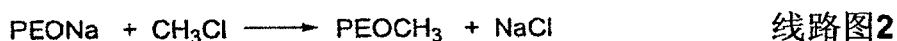
例如，在工业规模的威廉逊（Williamson）法聚醚醇烷基化过程中，第一步（线路图 1），聚醚醇钠和甲醇首先由聚醚醇和甲醇钠制得。



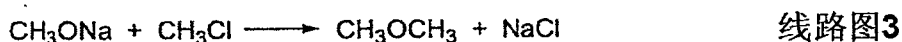
该平衡反应的反应平衡强烈地偏向反应物一方，因此必须通过有效地蒸除生成的甲醇使反应平衡移向产物一方。但是，由于热诱导的重排反应，以及在所须采用的真空条件下工艺技术的原因，最高温度限制在 130℃ 以下，因此上述作法并不能完全奏效。低于 20 mbar 的真空在工业上只能以不相称的高成本实现。另外，所述平衡反应还需要高度过量的甲醇钠。原则上，甲醇钠可以甲醇溶液形式或者粉末形式使用。当使用甲醇溶液时，甲醇溶剂必须和反应中生成的甲醇一样

以最大效率除去，以使反应平衡移向产物一方。在这里存在的甲醇量条件下，排除了使用高效和昂贵的蒸馏方法的可能，例如使用薄膜蒸发器。因此在许多情况下甲醇钠以粉末形式加入，然而这需要对极易吸湿的自燃的腐蚀性粉末进行危险性处理。

第二步，在现有技术中，仍然包括有反应物、尤其是过量甲醇钠的聚醚醇钠在气液反应器中与气态氯代甲烷反应（线路图2）。



过量的甲醇钠发生非所希望的副反应，生成必须作为废气除去的二甲醚。氯代甲烷（MeCl）以与所使用甲醇钠等摩尔的量进行反应，也就是说高度过量的甲醇钠意味着需要很多的氯代甲烷（线路图3）。

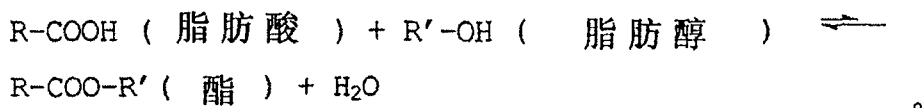


所举例说明的现有技术方法的一种具体情况是如线路图1生成醇盐，其中使用氢氧化钠溶液 NaOH 代替甲醇钠。

已知所述和类似反应的产量可通过在多个反应器中实施一连串的甲基化进程而提高，每个甲基化进程都继之以蒸馏步骤，在该步骤中甲醇在 120°C、压力低至 20 mbar 的条件下被除去。但是，设备及工艺技术昂贵、复杂。

现有技术还公开了回路反应器，对于所述反应器而言，例如 EP—A—0419419 中所述，可将气体循环系统和液体循环系统置于反应器周围并可将各系统用按照文丘里（Venturi）原理工作的喷射器混合喷嘴（ejector mixing nozzle）（液体喷射器）连接。喷射器混合喷嘴在反应气体和液体之间产生巨大的相交换表面，在这种情况下，以气态形式提供的反应气体不可避免地可能与存在的惰性气体发生持续、强烈地混合，并与之一起循环。这种反应器特别用于实施具有极高反应速率特点、因此仅取决于从气相至液相的质量传递的气液反应，即其动力学为扩散控制型；参见，例如 WO—A—98/17381。

还已知，在反应过程中生成低沸点化合物的高沸点物质的平衡反应，例如脂类化学领域中的酯化反应，可在具有密闭气体循环系统的上述回路反应器中进行。这类反应为例如：



脂肪酸和脂肪醇反应物以及生成的酯是高沸点液体。水在反应条件下生成水蒸气形式，借助于喷射器通过冷凝器从反应器的气体空间中吸出，并不断被冷凝以使反应平衡移向所希望的一方。

发明内容

在所述背景下，本发明的目的在于开发一种在回路反应器中实施两个连续化学反应的方法，具体而言

(反应 I) 至少两种高沸点液态反应物的任选地被催化的平衡反应，其中主要生成一种作为中间产物的高沸点化合物和作为副产物的至少一种低沸点化合物，以及

(反应 II) 基本上扩散控制的反应，其中来自于反应 I 的液态中间产物与至少一种气态反应物反应生成最终产物，该方法克服了所述缺点和问题。具体而言，需要提供一种使高沸点聚醚醇醚化的相应的方法。

在分批操作中，所述方法试图通过缩短批次循环 (batch cycle) 时间提高每台设备的生产能力，并且减少对特定原料的需求。另外，本发明的其它目的还包括简化设备、提高反应物处理的安全性以及实现气态副产物废气处理过程的经济可行性和生态最佳化的统一。

按照本发明通过在回路反应器中实施两个连续化学反应的方法达到所述目的，具体而言

(反应 I) 至少两种高沸点液态反应物的任选地被催化的平衡反应，其中主要生成一种作为中间产物的高沸点化合物和作为副产物的

至少一种低沸点化合物, 以及

(反应 II) 基本上扩散控制的反应, 其中来自于反应 I 的液态中间产物与至少一种气态反应物反应生成最终产物, 其中反应 I 和 II, 任选地在起始阶段 (star phase) 之后, 在同一设备、具体而言是在回路反应器中同时进行, 所述回路反应器具有由喷射器混合喷嘴连接的可连接气液循环系统, 其中循环液相在喷射器混合喷嘴中与新提供的反应 II 的气态反应物 6 和/或由喷射器从反应器经可连接冷凝器 5 吸入的反应 II 的气态反应物混合, 并通过液体喷射器 2 供应给反应器进行反应, 反应进行过程中反应 I 的低沸点副产物以及所有低沸点溶剂在冷凝器 5 中不断被冷凝并除去。

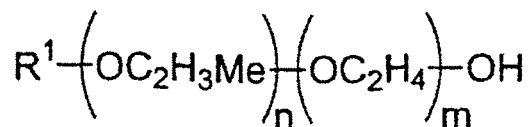
附图说明

图 1 所示为本发明回路反应器的示意图。

图 2 和 3 所示为在带有喷射器的回路反应器中液态聚醚醇盐与气态氯代甲烷的反应效率。

具体实施方式

尽管特别优选的实施方案的结构 (configuration) 会在以下详细叙述, 此处仍应特别强调, 本发明的方法也尤其适用于主权利要求中所概括定义的方法, 所述方法并不局限于通式 (1) 的高沸点液态烷基或烯基起始的聚醚醇的醚化,



其中

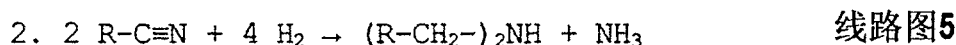
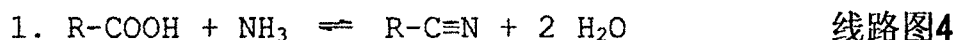
R^1 是具有 1—5 个碳原子的烷基或烯基,

Me 是甲基,

n 和 m 分别为从 0 至 90 的整数且 n+m 的和为 5 至 90。

在第一个反应中，高沸点反应物的平衡反应相应地生成作为中间产物的高沸点化合物和作为副产物的至少一种低沸点化合物。该低沸点化合物在密闭的气体循环系统中不断被冷凝下来，从而使反应平衡移动。在第二个反应中，利用特别适用于气液反应的回路反应器的上述优点，生成的高沸点中间产物随后与气态反应物反应生成所需的最终产物，冷凝气体回路保持连接。由于第二个反应中的转化改变了混合物组成，因此，第一个平衡反应也会进一步进行，并且在第二个反应进行的过程中，也生成第一个反应中的低沸点副产物。由于第一个反应中的低沸点化合物在第二个反应进行的过程中不断被蒸除，平衡进一步向希望的方向移动并且达到非常高的转化率。

本发明方法的一个实例是脂肪酸的腈化，以及随后的氢化为胺的过程：



在本发明的方法中，两个反应均能够在同一回路反应器中连续地进行。这样，反应 I 中生成的水仍然能够在反应 II 的 NH_3 冷凝过程中从混合物中除去，从而提高总的转化率。

具有由喷射器混合喷嘴连接的可连接气液循环系统的合适的回路反应器本身在现有技术中已知，并用于例如氯代甲烷对胺的季铵化。但是，在连续蒸除低沸点副产物的同时实施快速气液反应与叠加（superimpose）的平衡反应，迄今为止在现有技术中仍然未知。

图 1 显示了这种回路反应器。所述反应器具有反应器以及由循环泵 1 经换热器而运转的循环系统。循环液体在所示的回路反应器中与喷射器混合喷嘴 2 中吸入的气态反应物 6 混合，并送回反应器中。另外，对于带有喷射器混合喷嘴 2 吸入口（aspiration orifice）的反应器气体空间而言，有一个可由阀门 3 关闭的连接（connection），通过所

述连接，气相能够被吸入，与气态反应物 6 和循环液相混合并送回反应器中。具有各自均用于馏出物和废气的冷却器/换热器 5 和一个回收点（withdrawal point）的密闭气体循环系统，可以通过阀门 4 与该连接相连。在这种情况下，换热器 5 可以通过将吸入的气体冷却至沸点以下用作冷凝器 5。控制冷凝的温度可以决定组成，其中气体组分被冷凝下来。

对于气体与液体的反应而言，这种回路反应器在操作的安全性和产品的质量方面具有优势，因为能够有效避免浓度和温度的局部不均一性。

高沸点化合物和低沸点化合物在本发明上下文中是指沸点相距甚远以至于可采用热方法将其分离的两种液体。高沸点化合物的一个实例是在标准状态下沸点至少为 200℃ 的液体。相应地，低沸点化合物优选是在标准条件下沸点最高达 150℃ 的液体。

本发明方法中，两个反应的结合可使总转化率提高约 5—10%，从而，在制备烷基化聚醚醇的过程中，过量的甲醇钠和因此而过量的氯代甲烷，以及过量的甲醇钠和氯代甲烷反应生成的作为副产物的二甲醚可以以相同的数量级减少。

根据本发明，所述喷射器混合喷嘴（2）是按文丘里原理工作的混合喷嘴。

本发明的方法可有利地连续进行并优选分批进行。在分批的模式下，所述方法与连续的热分离方法相比还具有如下优势：在连续的热分离方法中，所需的最终含量必须在一个反应进程（例如薄膜蒸发器装置）中获得；而所述方法不需要附加的闪蒸箱（flashbox）（带有循环换热器或蒸发器的分批式容器），所述闪蒸箱对于降低因投料中的大量溶剂而造成的设备成本原本是不可避免的。另外，这样就不需要向分批处理链中加入任何连续的步骤。在本发明的方法中，如果产物发生改变，仅有少量的产物残余物残留在反应器中。因此，有助于发

挥分批操作的优点，即能够在一台设备中制备不同的产物。

本发明的方法可有利地通过下述方式实施：提供起始阶段，其间高沸点液态反应物和任选的一种或多种催化剂初始投料，所述高沸点液态反应物任选地存在于低沸点溶剂中；实施反应 I，同时在密闭的冷凝气体回路中或者通过由真空装置经冷凝器吸入惰性气体而冷凝并除去挥发性副产物和所有溶剂，直到达到根据工艺和设备技术预先确定的蒸馏参数。

在这种情况下，通过所谓的用氮汽提（stripping with nitrogen）来蒸馏挥发性副产物的工艺参数能够在本发明的方法中极大改善。为此，在达到由真空装置 9（参见图 1）所限定的目标真空（end vacuum）和由产物质量原因而限定的温度后，通过喷射器添加氮气（加料点 6）。首先，挥发性副产物的分压下降使其进一步蒸出。用氮汽提的原理也可以解释如下：通过文丘里喷嘴达到气体氮在液相中的良好分布，从而极大程度上增大了相界面或者气/液交换表面。蒸馏因较大的质量传递表面而加速。

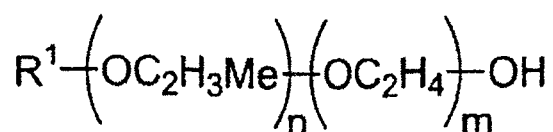
在制备烷基化聚醚醇的过程中，可能有利的是，实施初始仅有平衡反应（反应 I）进行直至达到高转化率的起始阶段，因为直接添加氯代甲烷，在反应 II 的副反应中，会由于甲醇钠与氯代甲烷反应生成二甲醚而减少平衡反应 I 所需的过量的甲醇钠。

但是，本发明还设想在开始时将高沸点液态反应物和任选的一种或多种催化剂投料，所述高沸点液态反应物任选地存在于低沸点溶剂中，反应（I）和（II）在基本上不存在起始阶段的情况下进行。换言之，在这种情况下，两个反应，具体而言即反应（I）和反应（II），能够从起点同时连续地向前进行。这样，反应更加简化，还能够达到更高的自动化程度。

最优方法设计的另一个方面是废气的处理。在本发明的方法中，还另外有利地进行了废气焚烧（incineration），在这种情况下来自于

反应(I)的副产物可以起载体燃料的作用。这优于通过低温冷凝进行的废气纯化,因为避免了冷凝物的不连续出现以及昂贵和烦琐的冷凝物,例如加压液化气体如二甲醚或氯代甲烷的处理的相关缺点。与常规的涤气器系统(scrubber systems)相比,本发明方法的优点在于避免了不同废气组分的吸收性能不同、不同废气载带情况/loading)不同以及出现废水的缺点。

在一个特别有利的实施方案中,本发明的方法用于在回路反应器中醚化下列通式(1)的高沸点液态烷基或烯基起始的聚醚醇,



其中

R^1 为具有 1 至 5 个碳原子的烷基或烯基,

Me 为甲基,

n 和 m 分别为从 0 至 90 的整数且 n+m 的和为 5 至 90,

该方法包括:反应(I),用高沸点液态碱金属甲醇盐、乙醇盐或丙醇盐,任选地在低沸点溶剂的存在下,使聚醚醇去质子化,主要生成高沸点碱金属聚醚醇盐中间产物以及作为副产物的至少一种低沸点醇;以及,反应(II),醚偶联反应,其中液态碱金属聚醚醇盐中间产物与气态卤代烷反应生成最终产物,因此设想任选地在起始阶段之后,使反应(I)和(II)同时进行,且所述回路反应器具具有由喷射器混合喷嘴连接的气液循环系统,其中循环液相在喷射器混合喷嘴中与新提供的反应(II)的气态卤代烷(6)和/或由喷射器经冷凝器(5)从反应器吸入的反应(II)的卤代烷混合,并通过液体喷射器(2)供应给反应器进行反应,反应进行过程中反应(I)的低沸点醇以及所有低沸点溶剂在冷凝器中不断被冷凝并除去。

具体而言,本发明的方法可以设计为提供起始阶段,其间高沸点液态聚醚醇初始时投料,加入任选地溶解在低沸点溶剂、特别是甲醇、

乙醇或丙醇中的碱金属甲醇盐、乙醇盐或丙醇盐，并实施反应 (I)、同时在密闭的冷凝气体回路中或者通过由真空装置经冷凝器吸入惰性气体而冷凝并除去挥发性醇和所有溶剂，直到达到根据工艺和设备技术预先确定的蒸馏参数，例如基于聚醚醇，直至 90—95 mol% 的转化率。为了提高蒸馏的效率，可以在蒸馏结束时实施上述用氮汽提。

例如通过使用 30% 的甲醇钠甲醇溶液避免了对甲醇钠粉末的危险性处理。而且，所使用的甲醇溶液也可以在废气焚烧设备中用作载体燃料。

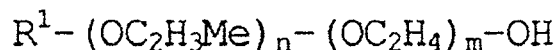
将过量甲醇钠与现有技术相比减少最高达 60%，能够降低本发明的方法中必需原料的使用以及因此生成的二甲醚。

当反应进行至残余碱值 (alkali number) 低于 0.1mg KOH/g 时，已经达到了理想的转化率。残余碱值是聚醚醇盐或碱金属醇盐的钠离子与氯代甲烷的反应的度量，即仅用于衡量反应 II 的转化率。所述残余碱值以酚酞作为指示剂、用 0.1 N HCl 滴定确定，且一般转换成 mg KOH/g (碱值)。在烷氧基全部转化的情况下，碱值为 0 mg KOH/g。对于两个反应的总转化率而言，关键是聚醚醇残余量。由于判定残余 OH 量在分析上较为复杂，因此下述始终基于残余碱值。

实施例

实施例 1:

具有容量 50 l 的回路反应器的图 1 所示的设备，初始时在反应器中装入 40 kg 的高沸点聚醚醇。所使用的聚醚醇是以下形式的烯基起始的聚醚，



其中

R^1 为具有 3 个碳原子的烯基，

n 为 13 并且

m 为 4。

随后量取 15 kg 30% 的甲醇钠甲醇溶液加入反应器内的聚醚醇中。在阀门 3 关闭和阀门 4 打开的密闭冷凝回路中，反应物根据平衡反应 I 在 110℃ 下反应，在该反应过程中甲醇在冷凝器 5 中被冷凝下来直至达到 -15℃ 冷凝温度（起始阶段）。根据冷凝温度确定气相中的甲醇分压，并通过相平衡确定了液相中的残余甲醇含量，其对应于平衡反应 I 中转化率达到 90—95 mol% 的程度。一旦通过这种方法冷凝器 5 中不再出现馏出物就关闭阀门 8、打开阀门 7，并且通过真空装置 9 达到低于 20 mbar 的目标真空。为了进一步改善甲醇的蒸馏条件，在真空蒸馏过程中经喷射器 2 通入 15 分钟的氮，从而进一步降低了气相中的甲醇分压。

然后，通过喷射器混合喷嘴 2 使含有氯代甲烷的醇盐与循环液相充分混合，并运送回反应器中。反应器中的温度为 110 至 130℃。在该过程中，根据反应线路图 2 进行威廉逊醚合成法生成所需的最终产物 PEOCH_3 和氯化钠。通过达到碱值的稳定水平确定反应的终点。

氯化钠最初在产物中保持极细碎形式，被转移到搅拌容器内，均质化以与磷酸中和，并通过框式压滤机（frame filter press）过滤。所述方法在 15 分钟后碱值达到约 10 mg KOH/g（图 3）。

比较例：

本方法的实施与实施例 1 类似，区别在于在甲基化反应中，即在起始阶段之后，通过关闭阀门 4 和打开阀门 3 绕开密闭气体循环系统中的冷凝器。通过达到碱值的稳定水平确定反应的终点。20 分钟之后碱值达到约 16 mg KOH/g（图 3）。

在实施例 1 中所采用的创造性方法使聚醚醇（PEOH）至甲基化聚醚（PE-OCH₃）的总转化率达到 90 至几乎为 100%。现有技术中甲基化程度通常为约 80 至 90%。

图2和3显示了在带有喷射器的回路反应器中液态聚醚醇盐与气态氯代甲烷的反应效率。在该系统中氯代甲烷可快速反应完全，以至于气相中氯代甲烷的滞留量和分压极低（图2），并且在氯代甲烷配料（dosage）中断时，与搅拌反应器（图3）相比，滞留的氯代甲烷非常快速地反应完全（不超过5分钟）。

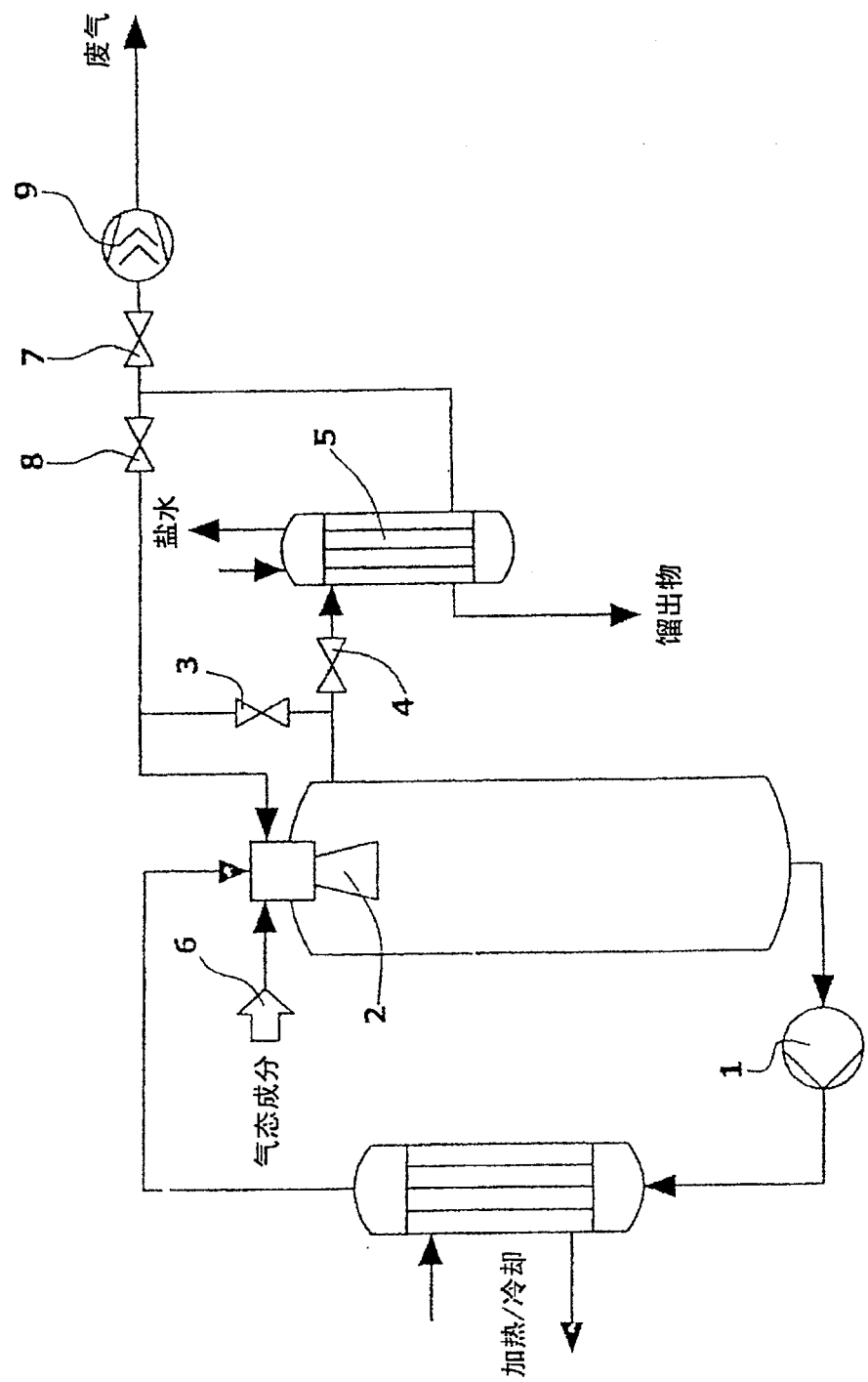


图1

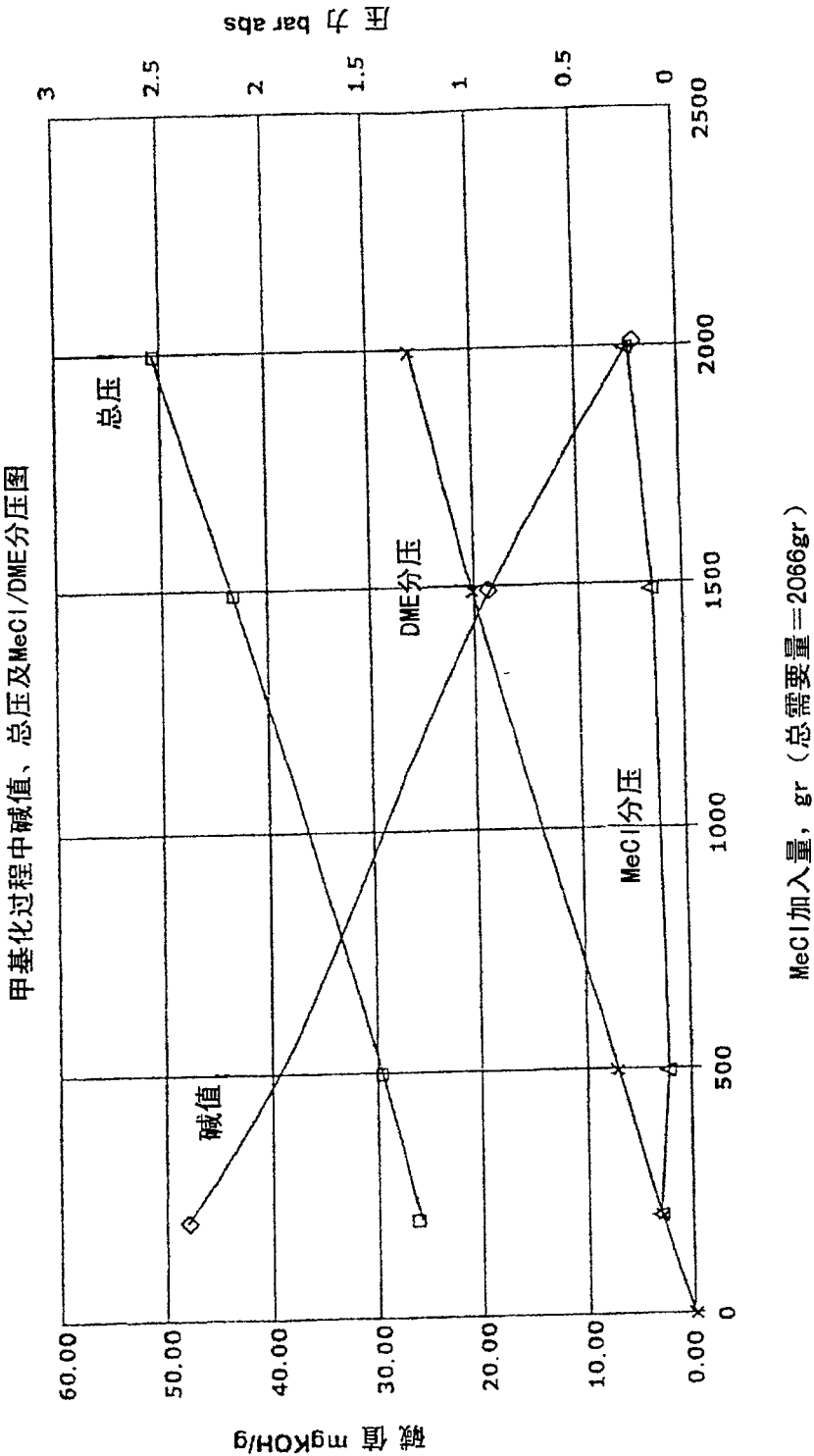


图2

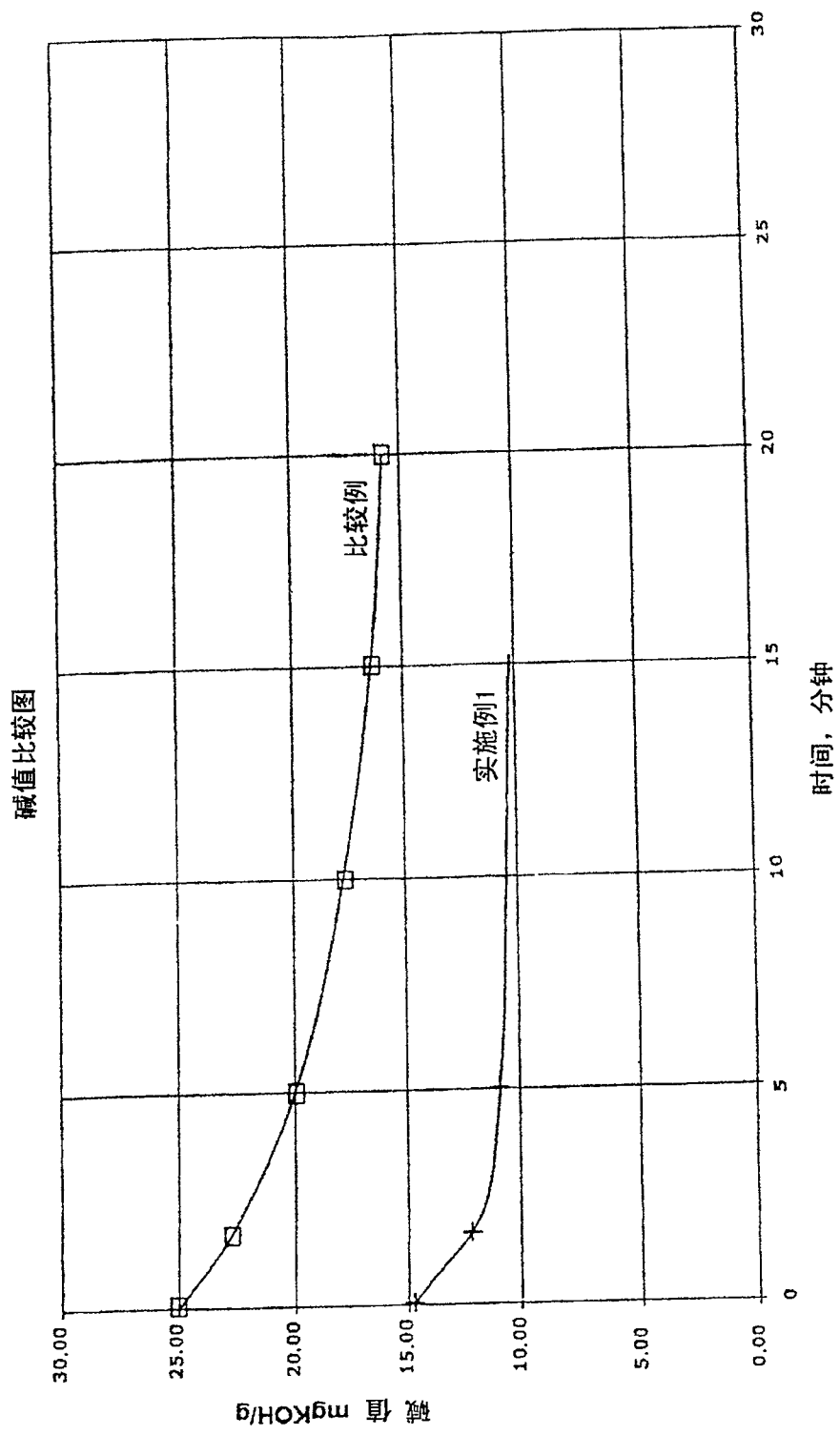


图3