



申請日期	91-8-27
案 號	291119416
類 別	Bolt 8/w, Coff 9/165.

A4
C4

592829

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	固體/液體反應
	英 文	SOLID/LIQUID REACTION
二、發明 人	姓 名	1. 英葛 卡普 INGO KLOPP 2. 湯瑪斯 柏剛史堤爾 THOMAS BOGENSTATTER
	國 籍	1. 2. 均德國 GERMANY
	住、居所	1. 德國衛辛漢市琳登衛路18號 LINDENWEG 18, 67256 WEISENHEIM, GERMANY 2. 德國道克漢市諾查喜路8b號 NOLZERUHE 8b, 67098 BAD DÜRKHEIM, GERMANY
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠 BASF AKTIENGESELLSCHAFT
	國 籍	德國 GERMANY
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市 67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY
	代 表 人 姓 名	1. 喬千 卡哥 JOCHEN KARG 2. 湯馬士 卓珀 THOMAS DORPER

申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人	姓 名	3.狄克 法蘭基 DIRK FRANKE 4.曼菲 穆辛格 MANFRED MUNZINGER
	國 籍	3.4.均德國 GERMANY
	住、居所	3.德國來恩河勞域沙芬市亞貝屈-道爾街21a號 ALBRECHT-DÜRER-STRASSE 21a, 67067 LUDWIGSHAFEN, GERMANY 4.德國德恩史堤市亞恩赫葛特克街5號 AM HERRGOTTSACKER 5, 67246 DIRMSTEIN, GERMANY
	姓 名 (名 稱)	
三、申請人	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

德國 2001年08月29日 10142284.9 ☒有 ☐無 主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種進行固體/液體反應之方法，即，在液體介質中進行反應，其中第一反應劑係以顆粒狀固體形式存在，第二反應劑係以溶解形式存在，且一種反應產物不溶於反應介質。適宜選擇反應介質能夠使很多反應以這樣一種方式進行，例如，由威廉森(Williamson)合成法製備醚或酯，或者由第一酸之鹽與第二酸之醯鹵反應製備混合酸酐。在此等合成中作為聯產物生成的無機鹽在很多有機溶劑中不溶。

一個重要工業實例為苯甲酸鈉或苯甲酸銨與氯化磷(III)反應生成亞磷酸三苯甲醯和氯化鈉或氯化銨。亞磷酸三苯甲醯可與叁氯甲基六氫三嗪反應，可使反應產物水解成N-膦醯基甲基甘胺酸，此物質在已知在甘磷賽特(glyphosate)名義下為人所知，且為一種廣泛使用的完全除草劑。在前述的亞磷酸三苯甲醯進一步反應進行之前，有必要分離所生成的所有氯化鈉或氯化銨。

在Chemiker-Zeitung 107(1938)，第4號，第121-126頁，波爾邁徹(Bollmacher)H.和賽特瑞(Satori)P.描述製備亞磷酸三苯甲醯。在此，使苯甲酸鈉懸浮於無水醚中，並與氯化磷(III)混合。隨後在高真空蒸出溶劑，並由用己烷處理將所生成的副產物除去。

在所述其中一種反應劑為固體而另一種反應劑係作為溶液在液相存在類型的反應中，反應在表面或立即鄰近固體反應劑表面發生。在固體反應劑表面上生成不溶性反應產物。然而，在初始所加固體反應劑和所生成固體反應產物

五、發明說明(2)

間之接觸點極易破碎。另外，在反應過程期間固體反應劑的體積持續降低，以致在反應結束只存在固體反應產物的鬆散附聚物。在固體反應劑表面上生長的固體反應產物常生成同樣很易碎的多孔性結構。即使小機械應力就足以自固體反應劑表面分離固體反應產物，或毀壞固體反應產物的鬆散附聚物。在反應期間強烈攪拌導致生成極細且因此難以過濾的固體。此等缺點隨批量大小的增加而變得愈加顯著，因為在大批量中，磨耗由在攪拌器的較高剪切而增加。但在不進行機械混合時，固體將沈降在反應器底部或在液體表面飄浮，這將由長擴散路徑導致反應時間不可接受延長。

本發明一個目的為提供一種進行固體/液體反應之方法，其中不溶性反應產物係以易過濾的形式獲得。

吾等發現，此目的可由一種方法取得，該方法包括：

a) 製備一種反應懸浮液，其中第一反應劑係以懸浮形式存在，第二反應劑係於懸浮介質中以溶解形式存在，在此，一種反應產物不溶於懸浮介質，

b) 使反應懸浮液通過伸長反應區域，如此使物流之雷諾數小於20,000及

c) 將所生成的不溶性反應產物分離。

應選擇懸浮介質，以使其對所用反應劑和反應產物為惰性。第一反應劑在懸浮介質中不可溶，而第二反應劑可溶於其中。不溶性反應產物可為目標產物或反應的聯產物。

按照本發明之意圖，"不溶性"指小於1克/100毫升之溶解

五、發明說明(3)

性，而"可溶性"指大於5克/100毫升之溶解性或溶混性(分別在各反應溫度)。反應懸浮液以小於20,000之雷諾數流動通過反應區域，較佳小於10,000，特佳小於5,000，即，流動為實質分層或輕微湍流。因此反應懸浮液在低剪切條件下通過反應區域。"伸長的反應區域"指反應區域的長度對(最長)直徑之比大於10，較佳大於25。反應區域的橫截面不關鍵，圓形橫截面一般較佳。

本發明之方法首先避免反應懸浮液中的易碎材料經歷過分機械力而導致磨耗和不合需要的細顆粒之情況。第二，分層或最輕微的湍流防止反應懸浮液中的不均勻性出現，例如，固體沉降。

反應懸浮液以平行於反應區域縱軸之方向通過伸長的反應區域。通常，反應區域縱軸較佳垂直，即，反應懸浮液以重力方向或與重力方向相反之方向通過反應區域。在所生成的不溶性反應產物具有高於懸浮介質之密度時，較佳以與重力相反之方向流動，而在所生成的不溶性反應產物具有低於懸浮介質之密度及/或反應顯著放熱導致反應期間懸浮介質密度減小時，較佳以重力方向流動。應較佳選擇流動速度，使速度至少與所生成的不溶性反應產物顆粒下沉或飄浮所處的速度一樣大，這反過來依賴各種因素，例如，反應介質的黏度。

本發明方法之第一步驟為製備一種"反應懸浮液"，即，使適合經選擇的懸浮介質、第一反應劑和第二反應劑接觸，並使反應劑均勻分散於懸浮介質。反應懸浮液一般具有10

五、發明說明(4)

至50重量%之固體含量。固體含量上限只由懸浮液保持易於以泵輸送的需要強加。另一方面，用高度稀釋的懸浮液工作不經濟。

在製備反應懸浮液時，反應劑加入懸浮介質的次序本身並不關鍵。但一般較佳藉由混合第一反應劑在懸浮介質中的懸浮液與液體或所溶解的第二反應劑混合製備反應懸浮液。因此，較佳方法為使顆粒狀第一反應劑在懸浮介質中漿化，並將所得懸浮液與第二反應劑(如果為液體)或第二反應劑溶於懸浮介質之溶液或可與其溶混的溶劑混合。

為加入液體或所溶解的第二反應劑，最好在反應區域的上流混合區域將第二反應劑計量送入第一反應劑之懸浮液流。在混合區域的混合時間應比在反應區域的逗留時間短。在反應區域的逗留時間較佳為在混合區域逗留時間的至少5倍，特別為至少10倍，特佳至少20倍。在反應區域的逗留時間一般為2分鐘至6小時。

有效混入第二反應劑可藉助於靜態混合元件取得，元件剛好位於第二反應劑計量送入點的下流。然而，一種較佳混合方法為，使懸浮液以高流動速度通過混合區域，然而使流速降低。這最好由位於加入點下流的混合區域部分取得，加入點下流具有比加入點區域更大的截面。由於在高流動速度區域中低靜壓占優勢，已計量進入的第二反應劑與流動懸浮液緊密混合。隨後使流動速度降低，以獲得本發明方法所用的低剪切條件。

亦可在多個點將第二反應劑加入第一反應劑之懸浮液。

五、發明說明 (5)

因此，(例如)可在反應區域的混合區域上流加入部分第二反應劑，而餘者在反應區域於一或多個點計量送入。

本發明之製程可絕熱進行，即，不與環境發生實質熱交換。另一方面，可提供加熱和/或冷卻所用的適宜熱交換元件，例如，加熱或冷卻介質流動通過且位於充當反應區域的流動管壁中或以在壁和管圈之間傳熱之方式位於壁上的管圈。加熱或冷卻介質流動通過且位於反應區域的內件同樣可能，但由於有產物湍流風險，所以不佳。反應溫度極大隨所用反應劑類型變化。一般指導範圍係自 -80°C 至 250°C 。

在很多情況下，最好將反應懸浮液分成複數條亞物流，並使亞物流通過平行管。平行管可由熱交換介質包圍，以使本發明之製程以簡單方式在通常的殼-和-管熱交換器中進行。

反應懸浮液移動通過反應區域的流動分布基本為活塞流或為拋物線性分布。可由反應區域中的適合內件改良反應劑懸浮液的徑向混合。然而，在決定內件的形狀和布置時，應加小心，以保證流動物流的低剪切特性不受影響。

所生成的不溶性反應產物有利由沈降或較佳由過濾分離。為此目的，較佳不通過輸送裝置，而直接將懸浮液引入過濾裝置。適合過濾裝置為(例如)帶式濾器、旋轉式濾器、壓濾器或離心機。較佳連續操作過濾裝置，特別是帶式濾器。

在本發明方法中，可能的第一反應劑為(例如)有機酸或含氧無機酸之鹽或醇酚鹽；可能的第二反應劑為無機或有機

五、發明說明(6)

醯鹵及烷基鹵。

適合有機或含氧無機酸之鹽為脂系、芳系或雜芳系羧酸或磺酸的鹼金屬、鹼土金屬或銨鹽。此等包括， C_1 - C_{18} -烷羧酸，例如，甲酸、乙酸或丙酸；及單環系或雙環系羧酸，羧酸的環可包含一或二個選自氮、氧和硫之雜原子且該羧酸可自一至四個獨立選自 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基、硝基和鹵素之取代基攜帶，例如，苯甲酸、萘甲酸或吡啶羧酸。

適合醇酚鹽為醇或酚的鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽。此等醇或酚包括直鏈或分支 C_1 - C_{18} -鏈烷醇(例如，甲醇或乙醇)以及可如上述取代的單環或雙環芳系羥基化合物。

在鹼金屬鹽中，一般優先選擇鈉和鉀鹽。使用可自氮和胺衍生的銨鹽特佳。此等包括(例如)其中烷基可相同或不同的四- C_1 - C_{18} -烷基銨鹽。

適用的無機醯氣為(例如)氯化磷(III)、氯化磷(V)、亞硫醯氣或磺醯氣。適合有機醯鹵為脂系、芳系或雜環芳系醯鹵，特別為醯氣。它們包括， C_1 - C_{18} -烷羧酸和磺酸的醯鹵，例如，乙醯氣、丙醯氣或甲磺醯氣；及可如上述取代的單環或雙環芳系羧酸或磺酸之醯鹵，例如，苯甲醯氣、苯磺醯氣或對甲苯磺醯氣。

適合烷基鹵為一級、二級或三級烷基氯、溴或碘。此等包括直鏈或分支的 C_1 - C_{18} -烷基鹵，如甲基氯、乙基氯或第三丁基氯。

適合懸浮介質為，脂系和芳系烴，如己烷、庚烷、辛烷

五、發明說明(7)

、異辛烷、環己烷、甲基環己烷、苯、在芳環上具有至多3個C₁-C₄-烷基的烷基苯(例如，甲苯、鄰-、間-和對-二甲苯)及其混合物；經鹵化烴，特別為經氯化烴，例如，二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、氯苯、全氯乙烯、1,2-二氯丙烷；氟化烴，如氟苯或經氟代烷基取代的苯；醚，如乙醚、異丙醚、二氧雜環己烷、四氫呋喃、二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚；酮，如丙酮、環己酮、甲基異丁基酮；或酯，如乙酸乙酯；有機硝基化合物，如硝基甲烷或硝基苯。

較佳以基本無水形式使用懸浮介質，即，懸浮介質之含水量較佳小於0.5重量%，特別為小於0.1重量%。

本發明由以下附圖及實例說明。

圖1示意顯示適用於進行本發明製程之裝置。其細節不為理解所必須，本身已顯而易見，在此已將其忽略。

固體反應劑在懸浮介質中的懸浮液藉由泵2和管線3送入反應區域1。液體或經溶解的反應劑由泵5和管線6引送並由混合噴嘴4計量送入。離開反應區域的懸浮液由管線7排出，並通到過濾裝置。

實例：

實例1：

將苯甲酸銨在二氯乙烷中的懸浮液(20重量%)以2000克·小時⁻¹之速率送入具有150釐米長度和3釐米直徑的垂直流管底部。同時，由流管入口的上流T-件計量將131.5克·小時⁻¹的氯化磷(III)送入懸浮液。將苯甲酸銨懸浮液預冷卻到6-7°C

四、中文發明摘要(發明之名稱：固體/液體反應)

一種進行液體/固體反應之方法，其包括

- a) 製備一種反應懸浮液，其中第一反應劑係以懸浮形式存在，第二反應劑係於懸浮介質中以溶解形式存在，在此，一種反應產物不溶於懸浮介質，
- b) 使反應懸浮液通過伸長反應區域，如此使物流之雷諾(Reynolds)數小於20,000，及
- c) 將所生成的不溶性反應產物分離。

該方法具有以易過濾形式獲得不溶性反應產物之優點。

英文發明摘要(發明之名稱：SOLID/LIQUID REACTION)

A process for carrying out a liquid/solid reaction comprises

- a) preparing a reaction suspension in which a first reactant is present in suspended form and a second reactant is present in dissolved form in a suspension medium, where one of the reaction products is insoluble in the suspension medium,
- b) passing the reaction suspension through an elongated reaction zone so that the Reynolds number of the stream is less than 20,000 and
- c) separating off the insoluble reaction product formed.

The process has the advantage that the insoluble reaction product is obtained in a readily filterable form.

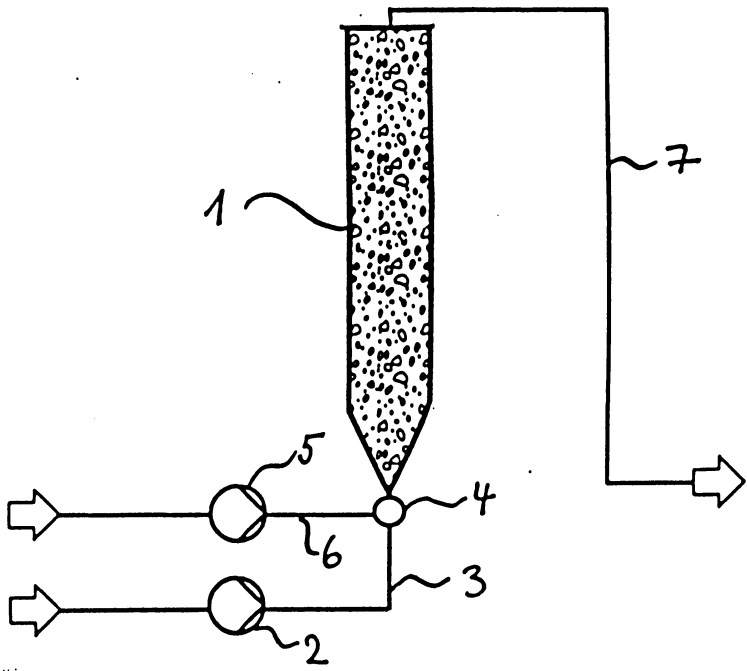


圖 1

五、發明說明(8)

，而氯化磷(III)處於室溫。使反應混合物在小於2000之雷諾數以活塞流通過該管。溫度在底部為31°C(加入氯化磷(III)後約5釐米)，而在上部流動的混合物中為36°C。使在上部流動的混合物通過一種壓濾器過濾。經發現，在用乙腈/水水解後濾液的苯甲酸含量為17.0重量%，氯化物含量小於0.32重量%。氯化銨的濾器阻力為 3.8×10^{12} 毫帕·秒·米⁻²。

實例2：

將苯甲酸銨於二氯乙烷(24.2克於100毫升)中的懸浮液以25.6毫升/分鐘之速率送入實例1中所述的流管底部。同時，由流管入口的上流T-件計量將7.72毫升/分鐘20重量%濃度氯化磷(III)於二氯乙烷中的溶液計量送入該懸浮液。使反應混合物以活塞流通過該管。溫度在加入氯化磷(III)後約5釐米為38°C。將在上部流動的混合物通過一種壓濾器過濾。得到約33.3克/分鐘之濾液。經發現，在用乙腈/水水解後濾液的苯甲酸含量為14.2重量%。氯化銨的濾器阻力為 4.9×10^{12} 毫帕·秒·米⁻²。

比較性實例3：

將3127克20%濃度苯甲酸銨懸浮液放入一個處於15°C配有雙葉輪攪拌器的經攪拌容器中，並經45分鐘時間滴加226.8克氯化磷(III)。攪拌器以80轉/分鐘運轉。在15-18°C將混合物攪拌額外40分鐘。隨後使混合物通過一個壓濾器。氯化銨的濾器阻力為 $2-2.5 \times 10^{13}$ 毫帕·秒·米⁻²。經發現，在用水/乙腈水解後，濾液包含17.4重量%之苯甲酸。

六、申請專利範圍

1. 一種進行固體/液體反應之方法，其包括
 - a)製備一種反應懸浮液，其中第一反應劑係以懸浮形式存在，第二反應劑係於懸浮介質中以溶解形式存在，在此，一種反應產物不溶於懸浮介質，其中該第一反應劑係選自有機和含氧無機酸之鹽及醇酚鹽，而第二反應劑係選自無機和有機鹼鹵及烷基鹵，
 - b)使反應懸浮液通過伸長的反應區域，以便使物流之雷諾數小於20,000，及
 - c)將所生成的不溶性反應產物分離。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該物流之雷諾數係小於10,000。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該反應區域之縱軸為垂直。
4. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該反應懸浮液係藉由將第一反應劑於懸浮介質中的懸浮液與液體或經溶解第二反應劑混合製備。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中該反應懸浮液於反應區域之逗留時間至少為混合時間的10倍。
6. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中該第二反應劑係計量進入第一反應劑之懸浮液物流。
7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中該懸浮液之流動速度係於第二反應劑已計量進入其中後降低。
8. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該反應懸浮液係分成複數條亞物流，且該亞物流係輸送通過平行管。

六、申請專利範圍

9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中該所用的平行管係由傳熱介質包圍。
10. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該不溶性反應產物係由過濾分離。
11. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該懸浮介質係選自烴、鹵化烴、醚、酮及酯。
12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該懸浮介質係選自1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷及其混合物。
13. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該所用的第一反應劑為苯甲酸的鹼金屬鹽或銨鹽，且所用的第二反應劑為氯化磷(III)。