

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019年6月27日 (27.06.2019)



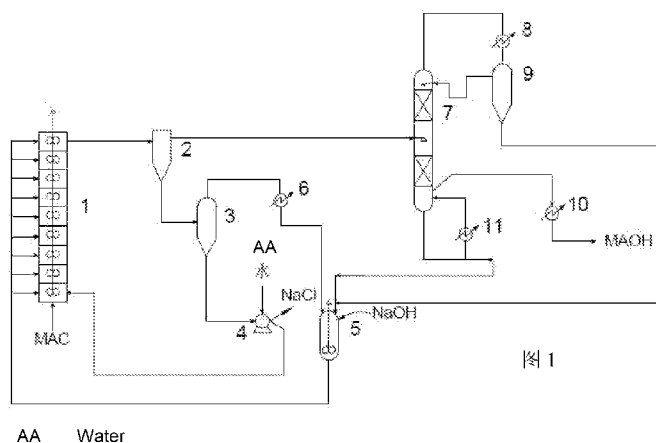
(10) 国际公布号
WO 2019/119934 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 29/124 (2006.01) C07C 29/74 (2006.01)
C07C 33/03 (2006.01) C07C 29/80 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/109595
- (22) 国际申请日: 2018年10月10日 (10.10.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201711400139.5 2017年12月22日 (22.12.2017) CN
- (71) 申请人: 浙江大学 (ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。 浙江皇马科技股份有限公司 (ZHEJIANG HUANGMA TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省绍兴市上虞章镇工业新区, Zhejiang 312363 (CN)。

- (72) 发明人: 尹红 (YIN, Hong); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310027 (CN)。 陈志荣 (CHEN, Zhirong); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310027 (CN)。 王伟松 (WANG, Weisong); 中国浙江省绍兴市上虞章镇工业新区, Zhejiang 312363 (CN)。 王新荣 (WANG, Xinrong); 中国浙江省绍兴市上虞章镇工业新区, Zhejiang 312363 (CN)。 王胜利 (WANG, Shengli); 中国浙江省绍兴市上虞章镇工业新区, Zhejiang 312363 (CN)。 金一丰 (JIN, Yifeng); 中国浙江省绍兴市上虞章镇工业新区, Zhejiang 312363 (CN)。 董楠 (DONG, Nan); 中国浙江省绍兴市上虞章镇工业新区, Zhejiang 312363 (CN)。 高洪军 (GAO, Hongjun); 中国浙江省绍兴市上虞章镇工业新区, Zhejiang 312363 (CN)。 马定连 (MA, Dinglian); 中国浙江省绍兴市上虞章镇工业新区, Zhejiang 312363 (CN)。

(54) Title: METHOD FOR CONTINUOUS PREPARATION OF 2-METHYL ALLYL ALCOHOL

(54) 发明名称: 一种连续制备2-甲基烯丙醇的方法



(57) Abstract: The present invention relates to a method for the continuous preparation of 2-methyl allyl alcohol, wherein by means of a multi-stage serial continuous stirring reactor, a sodium acetate solution, 2-methyl allyl chloride and sodium hydroxide are reacted to directly obtain 2-methyl allyl alcohol, and the product is withdrawn from the upper part of the reactor and then separated. In addition to the product, the remaining water and sodium acetate solution in the material withdrawn from the upper part of the reactor may be recycled to the reactor; furthermore, in the present invention, by controlling the high content of sodium acetate and the pH value of the reaction, sodium chloride produced in the reaction process can spontaneously precipitate out and a sodium acetate mother liquor may be recycled to the reactor. In the present invention, after MAC and sodium hydroxide as raw materials are continuously reacted in the solution of sodium acetate with a high molar proportion and separated, there are only two products, i.e., 2-methyl allyl alcohol and a sodium chloride crystal, wherein the reaction heat is used for the process of gradually raising the temperature of the material without additional energy, so the energy consumption of the process is low, and the water in the reaction process may be recycled for preparing a sodium hydroxide solution to be added to the reaction.

WO 2019/119934 A1

(74) 代理人: 北京兆君联合知识产权代理事务所(普通合伙)(BEIJING ZHAOJUN UNION INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国北京市昌平区西环南路钰阳商业楼A单元2层, Beijing 102200 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明涉及一种连续制备2-甲基烯丙醇的方法, 采用多级串联连续搅拌反应器, 使醋酸钠溶液、2-甲基烯丙基氯与氢氧化钠发生反应, 直接得到2-甲基烯丙醇, 产物从反应器上部采出后分离。反应器上部采出物中除产物外, 其余水分和醋酸钠溶液可以回用到反应器中; 同时本发明通过控制高含量的醋酸钠以及反应的pH值, 使得反应过程中产生的氯化钠能自动析出, 醋酸钠母液可回用到反应器中。本发明以MAC和氢氧化钠为原料, 在高摩尔比醋酸钠溶液中经过连续反应、分离后, 只有二种产物: 2-甲基烯丙醇和氯化钠结晶, 反应热用于物料的逐步升温过程, 无需外加能源, 因此, 过程的能耗低, 反应过程中的水可用于循环配制氢氧化钠溶液加入到反应中。

一种连续制备 2-甲基烯丙醇的方法

技术领域

本发明涉及一种 2-甲基烯丙醇的连续制备方法，属于有机化工技术领域。

背景技术

2-甲基烯丙醇（简称 MAOH）是一种重要的有机中间体，可用作聚合物单体、树脂和香料，其最重要的用途是合成甲基烯丙基聚氧乙烯醚。甲基烯丙基聚氧乙烯醚是合成第四代聚羧酸系混凝土减水剂的重要单体，它对聚羧酸减水剂低掺量、高减水、低塌落等高效性能具有决定作用。甲基烯丙基聚氧乙烯醚的应用能够提高混凝土拌合物的流动性和流动保持性，降低塌落度和收缩率，从而使聚羧酸减水剂的用途更为广泛、适应性更强，可应用于水利、核电工程等重要领域。

合成 2-甲基烯丙醇主要有二条工艺路线：其一是 2-甲基丙烯醛还原路线，其二是 2-甲基烯丙基氯碱性水解路线。下面分别予以介绍。

以 2-甲基烯丙醛为起始原料，采用还原反应合成 2-甲基烯丙醇的方法有以下二类。

US2779801、US4731488、CN107365245、CN105061139、CN106278814 公开了在醇铝等催化剂存在下，通过二级醇选择性还原醛基来制备相应的不饱和醇的方法，该方法会副产等摩尔其它羰基化合物。

CN107032952 采用 2-甲基丙烯醛与无 α -H 的醛进行交叉 Cannizzaro 反应生成酯，再经过加碱皂化反应得到 2-甲基烯丙醇和羧酸盐。

CN106984356 以载体锡化合物为催化剂，将 2-甲基丙烯醛与乙醇反应得到 2-甲基烯丙醇和乙缩醛。

US2767221、CN102167657、CN103755523、CN106824221 等选用不同催化剂来选择性加氢还原不饱和醛制备不饱和醇。该法需在 $C=O$ 上选择性加氢而不破坏 $C=C$ 键较难，加氢过程往往会生成饱和醛或饱和醇，对不饱和醇的选择性一般都比较差。

上述合成 2-甲基烯丙醇的方法需要先得到稳定性差的原料 2-甲基丙烯醛，而由异丁烯催化氧化制备 2-甲基丙烯醛的收率不高，因此，用该法单独生产 2-甲基丙烯醛并没有优势。

以 2-甲基烯丙基氯为起始原料，采用碱性水解法合成 2-甲基烯丙醇是最早开发的工业化方法。

US2072015 提出在强力搅拌下，于 100~150℃，碱金属氢氧化钠或碳酸钠、碱土金属氢氧化物或碳酸盐存在下进行水解反应得到 2-甲基烯丙醇，收率 94~96%。

US2313767 提出在表面活性剂拉开粉存在下，以立式反应器中加入碱溶液，2-甲基烯丙基氯以蒸汽形式通入反应器底部，并通过顶部冷凝后进行循环水解得到 2-甲基烯丙醇。当以氢氧化钠溶液反应 3 小时，转化率为 84%；如果以碳酸钠溶液反应 5.5 小时，转化率为 83%，醚含量为 0.2%。

US2323781 采用电解铜催化 2-甲基烯丙基氯与氢氧化钾或碳酸钾反应制备 2-甲基烯丙醇。当以氢氧化钾溶液与 2-甲基烯丙基氯反应时，收率为 88%；当以碳酸钾与 2-甲基烯丙基氯反应时，收率接近理论值。但反应过程会产生难以处理的含铜废水。

Schale 等 (Chemische Berichte., Vol.70(1937); p.116, 121) 提出用氢氧化钾与 2-甲基烯丙基氯反应合成 2-甲基烯丙醇，该方法醚化副反应严重，导致目标产物收率较低、产物分离难度变大。

CN101759528 采用将水、固体碱、2-甲基烯丙基氯和聚乙二醇依次加入反应容器中，然后在回流条件下，滴加 1~50%碱液进行间歇水解，反应毕静置分层，油层脱水、脱色得到 2-甲基烯丙醇，含量低于 98.5%，副产物 2-甲基烯丙醇醚的含量为 1.3~1.6%；水层过滤除去盐后套用。

CN104447206 采用低浓度氢氧化钠溶液 (3~8%) 在 80~120℃ 条件下反应 0.3~5 小时，分出油层，水层通过共沸蒸馏蒸出 2-甲基烯丙醇与水的共沸物，再经环己烷萃取、蒸馏脱除溶剂，得到高含量的 2-甲基烯丙醇，收率为 97.2~98.5%。由于采用低浓度的碱，因此含盐废水量大。

CN104341255 采用非极性溶剂为稀释剂，将卤代烯烃、催化剂、水投入反应釜，在 20~150℃ 条件下滴加碱溶液，控制 pH 值在 5~7，收率为 92%，2-甲基烯丙醇含量为 97.2%。

CN103588622 采用连续水解法合成 2-甲基烯丙醇。其过程是将催化剂、碱配成水溶液，然后连续通入塔式反应器底部，同时将 2-甲基烯丙基氯通入塔底，汽化的 2-甲基烯丙基氯与循环的碱液在填料上进行反应，反应温度为 90~100℃，停留时间约 18 小时，2-甲基烯丙醇转化率为 88.0~97.6%，选择性为 92.1~97.5%。

上述一步直接水解法的主要缺点是容易发生醚化副反应，因而收率不高，粗产品分离纯化难度大。

为解决一步法易发生醚化副反应的问题，有文献提出了以 2-甲基烯丙基氯为起始原料，采用酯化水解两步法生产 2-甲基烯丙醇的工艺。

JP2009107949 提出了以 DMF 为溶剂，2-甲基烯丙基氯先与醋酸钠反应形成 2-甲基烯丙醇乙酸酯，过滤除去氯化钠，再加入碱进行皂化反应，过滤除去醋酸钠，精馏得到 2-甲基烯

丙醇，收率最高为 97.5%，含量为 99%。该反应过程需要 DMF 做溶剂，2-甲基烯丙醇沸点与 DMF 比较接近，分离难度较大；此外，过滤得到的氯化钠需要脱除溶剂过程，工艺比较复杂。

CN103242139A 公开了酯化、水解两步法的工艺，即先合成 2-甲基烯丙醇羧酸酯，然后再加入低浓度的强碱进行水解得到 2-甲基烯丙醇。该方法反应收率可达到 98% 以上，含量可达到 99%，但是该方法需要相转移催化剂，导致反应体系分层困难，反应产生大量含醋酸钠的废盐、废水。

CN105037097A 中提出在过量相转移催化剂和 2-甲基烯丙基氯存在下，通过固体醋酸钠与 2-甲基烯丙基氯反应，使醋酸钠充分反应，反应物简单蒸馏得到 2-甲基烯丙醇乙酸酯与未反应原料的混合物，混合物精馏得到未反应原料和 2-甲基烯丙醇乙酸酯，未反应原料套用，2-甲基烯丙醇乙酸酯经碱液皂化反应得到 2-甲基烯丙醇，水相脱除水分得到醋酸钠，可直接套用于反应。但该工艺的酯化反应中涉及到相转移催化剂，而且酯化反应为间歇式的，其产物的经处理后再进行皂化反应，两步反应完全分离，操作上比较麻烦。

发明内容

针对已有技术所存在的问题，本发明提出了一种连续制备 2-甲基烯丙醇的方法，采用二步法方式，在连续生产的过程中无废液排放。本发明的优点是收率高，产品质量好，但工艺比较复杂，操作成本高，设备投资费用高。

一种连续制备 2-甲基烯丙醇的方法，包括如下步骤：

(1) 在多级串联连续搅拌反应器中加入醋酸钠溶液、2-甲基烯丙基氯与氢氧化钠发生反应，直接得到 2-甲基烯丙醇，所述所述多级串联搅拌反应器的级数是 6~15 级，所述醋酸钠的量以 1mol 2-甲基烯丙基氯为基准是 6~10mol，所述氢氧化钠的通入量为使反应液 pH 值为 9~11，多级串联连续搅拌反应器中反应温度优选为 100~120℃；

(2) 连续反应一段时间后，反应器上部出口流出的反应混合物分离得到产物 2-甲基烯丙醇、氯化钠结晶、回收水分和醋酸钠溶液；

(3) 所述回收水分与醋酸钠溶液回用。

所述醋酸钠溶液和 2-甲基烯丙基氯通入多级串联连续搅拌反应器的第一级中，氢氧化钠配成溶液分别通入到各搅拌级中。

所述各搅拌级安装有在线 pH 计以控制氢氧化钠溶液的加入量。

所述连续反应的停留时间为 1~4 小时。

所述步骤 (3) 中的回收水分用于配制氢氧化钠溶液回用到步骤 (1)，醋酸钠溶液可以直接回用到步骤 (1) 或用于配制氢氧化钠溶液再回用到步骤 (1)。

所述步骤(2)中的分离包括如下步骤:(A)反应混合物进入分层器,分层器上部油层进入连续精馏塔,分层器下层进入闪蒸器;(B)精馏塔顶部冷凝液通过分水器分出下层水层,上层回流到精馏塔塔顶,精馏塔下部通过气相出料方式采出产物 2-甲基烯丙醇,分水器分出的水层为回收水分,精馏塔釜液为醋酸钠溶液;(C)闪蒸器上部气相经过冷凝得到 2-甲基烯丙醇与水的混合液为回收水分;下部盐水相经过滤分离、水洗得到氯化钠结晶和母液,母液为醋酸钠溶液。

本发明的发明人经过大量的研究发现,通过多级搅拌将原料 2-甲基烯丙基氯(简称 MAC)分散在高摩尔比的醋酸钠水溶液中,可以大幅度提高 MAC 与氢氧化钠的反应速度,无需添加相转移催化剂即可以令人满意的速度进行反应,反应形成的副产物氯化钠在高浓度醋酸钠中溶解度小,仅为 7~8%,因此,只要将醋酸钠溶液循环套用 2 次以上就会以结晶的形式析出副产物氯化钠,通过过滤就可分离;而产物 2-甲基烯丙醇在高浓度醋酸钠溶液中溶解度较低,仅为 1~2%。在多级搅拌反应器中,同时发生着酯化反应和皂化反应,由于沸点不同,反应器的上部为 2-甲基烯丙醇与水的混合物,底部为反应原料 2-甲基烯丙基氯和醋酸钠。因此,大部分产物将会以油层的形式存在,通过分层即可得到 2-甲基烯丙醇粗产物,粗产物通过共沸精馏除去所含水分并脱除溶解的少量醋酸钠后即可得到产品 2-甲基烯丙醇。醋酸钠参与酯化反应,而在皂化反应发生后又得到副产物醋酸钠,因此在连续反应过程中,投入的醋酸钠量循环使用不会发生太大变化,只需要不断补充氢氧化钠(溶液)以维持反应所需 pH 值。

此外,本发明的发明人通过反应热测量发现,2-甲基烯丙基氯与氢氧化钠的反应为强放热反应,以 1Kg 2-甲基烯丙醇计,反应热达到 370Kcal,如果采用多釜串联反应器进行连续反应,则可利用反应热将物料逐步升温,而逐步升温的反应过程对该反应提高选择性非常有利。离开反应器的物料经过自动分层装置分出水层和油层,油层精馏得到 2-甲基烯丙醇;水层经减压闪蒸得到降温后的盐水层,盐水层过滤得到氯化钠结晶和醋酸钠溶液,醋酸钠溶液可直接循环套用到反应过程;闪蒸得到的蒸汽冷凝后可用于配制氢氧化钠溶液。

本发明以 MAC 和氢氧化钠为原料,在高摩尔比醋酸钠溶液中经过连续反应、分离后,只有二种产物:2-甲基烯丙醇和氯化钠结晶,反应热用于物料的逐步升温过程,无需外加能源,因此,过程的能耗低,反应过程中的水可用于循环配制氢氧化钠溶液加入到反应中。

本发明的优点是:

- 1) 反应过程可连续进行,能耗低,收率高。
- 2) 多级搅拌反应器内自然形成的逐步升温过程符合反应动力学要求,反应选择性高,副产物少。

3) 过程只得到 2-甲基烯丙醇产品和氯化钠结晶副产品, 无其它三废排放。

4) 反应过程无需相转移催化剂, 反应液易分层, 副产物氯化钠含量高, 有机物残留少。

附图说明

图 1 本发明的工艺流程图。

其中:

具体实施方式

以下结合实施例对本发明予以详细说明, 但本发明不限于这些实施例。

实施例 1

在图 1 所示总容积为 500L 的 6 级搅拌串联反应器 1 底部以 136Kg/小时通入经连续套用达到平衡的醋酸钠溶液 (含醋酸钠 36.0%、氯化钠 7.5%, 温度约 75℃), 同时以 9.05Kg/小时通入 MAC; 在 6 个搅拌段内分别通入总量为 9.8Kg/小时的氢氧化钠溶液 (含氢氧化钠 41%), 每段的通入量以 pH 计进行控制 (pH 值控制在 11), 此时, 停留时间约为 4 小时。在反应器 1 上部出口, 反应产物的温度约为 100℃, 通过连续分层器 2 分层, 油层进入连续共沸精馏塔 7 的中部, 水层进入闪蒸器 3。

在再沸器 11 提供热源条件下, 在精馏塔 7 塔顶, 共沸物经冷凝器 8 冷凝后进入分水器 9, 分水器 9 上部油层作为精馏塔 7 塔顶回流, 下部水层以约 0.4Kg/小时去配碱釜 5; 在精馏塔 7 塔下部侧线采出 2-甲基烯丙醇蒸汽, 经冷凝器 10 冷凝后以约 7.2Kg/小时 (GC 检测含量为 99.76%) 得到 2-甲基烯丙醇产品; 在精馏塔 7 为含有少量醋酸钠的釜液以约 0.2Kg/小时也去配碱釜。

分层器 2 的水层经闪蒸器 3 蒸馏出来的蒸汽经冷凝器 6 冷凝后以约 5.1Kg/小时的流量去配碱釜 5; 闪蒸后的水层温度降到 77℃左右, 经过滤器 4 连续离心过滤, 滤饼以 0.3Kg/小时水洗, 得到约 6.1Kg/小时氯化钠结晶 (含水约 5%); 滤液及洗液为醋酸钠溶液, 含有少量氯化钠, 合并后直接套用到反应过程。

实施例 2

在图 1 所示总容积为 500L 的 10 级搅拌串联反应器 1 底部以 315Kg/小时通入经连续套用达到平衡的醋酸钠溶液 (含醋酸钠 38.5%、氯化钠 7.3%, 温度约 89℃), 同时以 18.1Kg/小时通入 MAC; 在 10 个搅拌段在分别通入总量为 20.0Kg/小时的氢氧化钠溶液 (含氢氧化钠 40%), 每段的通入量以 pH 计进行控制 (pH 值控制在 10), 此时, 停留时间约为 2 小时。在反应器 1 出口, 反应产物的温度约为 110℃, 通过连续分层器 2 分层, 油层进入连续共沸精馏塔 7 的中部, 水层进入闪蒸器 3。

在再沸器 11 提供热源的条件下，在精馏塔 7 塔顶，共沸物经冷凝器 8 冷凝后进入分水器 9，分水器 9 上部油层作为精馏塔 7 塔顶回流，下部水层以约 0.8Kg/小时去配碱釜 5；在精馏塔 7 塔下部侧线采出 2-甲基烯丙醇蒸汽，经冷凝器 10 冷凝后以约 14.4Kg/小时（GC 检测含量为 99.83%）得到 2-甲基烯丙醇产品；在精馏塔 7 为含有少量醋酸钠的釜液，以约 0.4Kg/小时也去配碱釜。

分层器 2 水层经闪蒸器 3 蒸馏出来的蒸汽，经冷凝器 6 冷凝后以约 10.6Kg/小时的流量去配碱釜 5；闪蒸后的水层温度降到 91℃左右，经过滤器 4 连续离心过滤，滤饼以 0.6Kg/小时水洗，得到约 12.2Kg/小时氯化钠结晶（含水约 5%）；滤液及洗液为醋酸钠溶液，含有少量氯化钠，合并后直接套用到反应过程。

实施例 3

在图 1 所示总容积为 500L 的 15 级搅拌串联反应器 1 底部以 597Kg/小时通入经连续套用达到平衡的醋酸钠溶液（含醋酸钠 41.2%、氯化钠 7.0%，温度约 101℃），同时以 27.15Kg/小时通入 MAC；在 15 个搅拌段在分别通入总量为 30.9Kg/小时的氢氧化钠溶液（含氢氧化钠 39%），每段的通入量以 pH 计进行控制（pH 值控制在 9），此时，停留时间约为 1 小时。在反应器出口，反应产物的温度约为 120℃，通过连续分层器 2 分层，油层进入连续共沸精馏塔 7 的中部，水层进入闪蒸器 3。

在再沸器 11 提供热源的条件下，在精馏塔 7 塔顶，共沸物经冷凝器 8 冷凝后进入分水器 9，分水器 9 上部油层作为精馏塔 7 塔顶回流，下部水层以约 1.2Kg/小时去配碱釜 5；在精馏塔 7 塔下部侧线采出 2-甲基烯丙醇蒸汽，经冷凝器 10 冷凝后以约 21.6Kg/小时（GC 检测含量为 99.91%）得到 2-甲基烯丙醇产品；在精馏塔 7 为含有少量醋酸钠的釜液以约 0.6Kg/小时也去配碱釜。

分层器 2 的水层经闪蒸器 3 蒸馏出来的蒸汽，经冷凝器 6 冷凝后以约 17.1Kg/小时的流量去配碱釜 5；闪蒸后的水层温度降到 101℃左右，经过滤器 4 连续离心过滤，滤饼以 0.9Kg/小时热水洗，得到约 18.3Kg/小时氯化钠结晶（含水约 5%）；滤液及洗液为醋酸钠溶液，含有少量氯化钠，合并后直接套用到反应过程。

权 利 要 求 书

1、一种连续制备 2-甲基烯丙醇的方法，包括如下步骤：

(1) 在多级串联连续搅拌反应器中加入醋酸钠溶液、2-甲基烯丙基氯与氢氧化钠发生反应，直接得到 2-甲基烯丙醇，所述所述多级串联搅拌反应器的级数是 6~15 级，所述醋酸钠的量以 1mol 2-甲基烯丙基氯为基准是 6~10mol，所述氢氧化钠的通入量为使反应液 pH 值为 9~11，多级串联连续搅拌反应器中反应温度优选为 100~120℃；

(2) 连续反应一段时间后，反应器上部出口流出的反应混合物分离得到产物 2-甲基烯丙醇、氯化钠结晶、回收水分和醋酸钠溶液；

(3) 所述回收水分与醋酸钠溶液回用。

2、根据权利要求 1 所述的方法，所述醋酸钠溶液和 2-甲基烯丙基氯通入多级串联连续搅拌反应器的第一级连续搅拌反应器中，氢氧化钠配成溶液分别通入到各级搅拌反应器中。

3、根据权利要求 2 所述的方法，所述各级搅拌反应器安装有在线 pH 计以控制氢氧化钠溶液的加入量。

4、根据权利要求 1 所述的方法，所述连续反应的停留时间为 1~4 小时。

5、根据权利要求 1 所述的方法，所述步骤 (3) 中的回收水分用于配制氢氧化钠溶液回用到步骤 (1)，醋酸钠溶液可以直接回用到步骤 (1) 或用于配制氢氧化钠溶液再回用到步骤 (1)。

6、根据权利要求 1 所述的方法，所述步骤 (2) 中的分离包括如下步骤：(A) 反应混合物进入分层器，分层器上部油层进入连续精馏塔，分层器下层进入闪蒸器；(B) 精馏塔顶部冷凝液通过分水器分出下层水层，上层回流到精馏塔塔顶，精馏塔下部通过气相出料方式采出产物 2-甲基烯丙醇，分水器分出的水层为回收水分，精馏塔釜液为醋酸钠溶液；(C) 闪蒸器上部气相经过冷凝得到 2-甲基烯丙醇与水的混合液为回收水分；下部盐水相经过滤分离、水洗得到氯化钠结晶和母液，母液为醋酸钠溶液。

7、根据权利要求 1 所述的方法，所述步骤 (2) 还包括反应器下部反应液的处理，所述反应液冷却过滤，析出氯化钠结晶和醋酸钠溶液，所述醋酸钠溶液回用步骤 (1) 中。

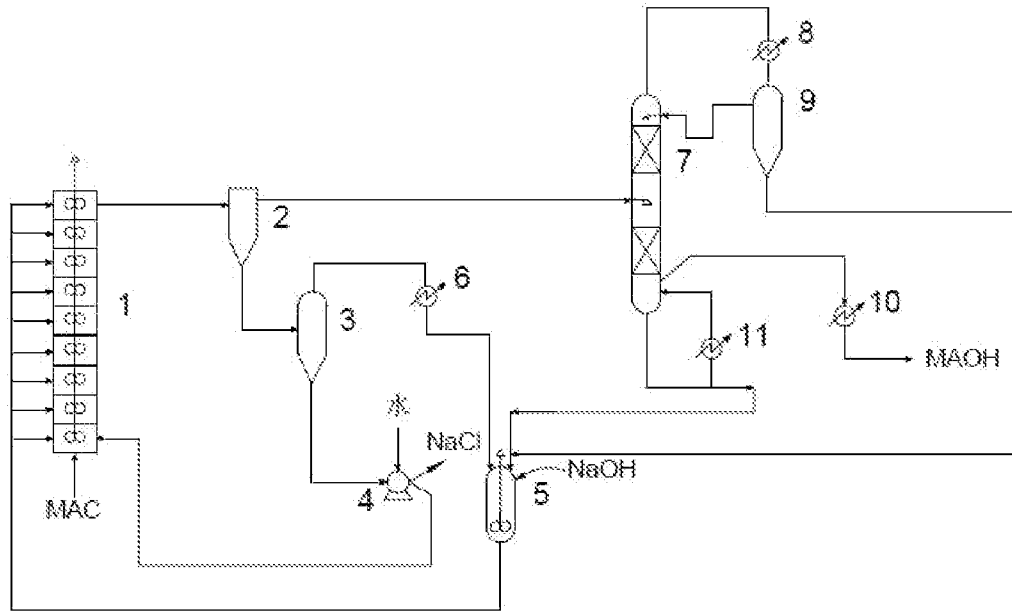


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/109595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 29/124(2006.01)i; C07C 33/03(2006.01)n; C07C 29/74(2006.01)n; C07C 29/80(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C29, C07C33

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, VEN, CNKI, STN(cap,reg) 烯丙基, 醇, 氯, allyl, alcohol, chloro, 513-42-8, 563-47-3

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 108191604 A (ZHEJIANG UNIVERSITY ET AL.) 22 June 2018 (2018-06-22) claims	1-7
A	JP 2009107949 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 21 May 2009 (2009-05-21) claims	1-7
A	CN 105037097 A (ZHEJIANG LYUKEAN CHEMICAL CO., LTD.) 11 November 2015 (2015-11-11) entire document	1-7
A	CN 103242139 A (NANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 14 August 2013 (2013-08-14) entire document	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

00191.2.

Date of mailing of the international search report

18 January 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

**National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China**

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/109595

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108191604	A	22 June 2018	None			
JP	2009107949	A	21 May 2009	None			
CN	105037097	A	11 November 2015	None			
CN	103242139	A	14 August 2013	CN	103242139	B	01 July 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/109595

<p>A. 主题的分类 C07C 29/124(2006.01)i; C07C 33/03(2006.01)n; C07C 29/74(2006.01)n; C07C 29/80(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																	
<p>B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07C29, C07C33 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p>																	
<p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, VEN, CNKI, STN(cap, reg) 烯丙基, 醇, 氯, allyl, alcohol, chloro, 513-42-8, 563-47-3</p>																	
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 108191604 A (浙江大学等) 2018年 6月 22日 (2018 - 06 - 22) 权利要求</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009107949 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 2009年 5月 21日 (2009 - 05 - 21) 权利要求</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105037097 A (浙江绿科安化学有限公司) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103242139 A (南京工业大学) 2013年 8月 14日 (2013 - 08 - 14) 全文</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 108191604 A (浙江大学等) 2018年 6月 22日 (2018 - 06 - 22) 权利要求	1-7	A	JP 2009107949 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 2009年 5月 21日 (2009 - 05 - 21) 权利要求	1-7	A	CN 105037097 A (浙江绿科安化学有限公司) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 全文	1-7	A	CN 103242139 A (南京工业大学) 2013年 8月 14日 (2013 - 08 - 14) 全文	1-7
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
PX	CN 108191604 A (浙江大学等) 2018年 6月 22日 (2018 - 06 - 22) 权利要求	1-7															
A	JP 2009107949 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 2009年 5月 21日 (2009 - 05 - 21) 权利要求	1-7															
A	CN 105037097 A (浙江绿科安化学有限公司) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 全文	1-7															
A	CN 103242139 A (南京工业大学) 2013年 8月 14日 (2013 - 08 - 14) 全文	1-7															
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																	
<p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>																	
国际检索实际完成的日期	00191. 2.	国际检索报告邮寄日期 2019年 1月 18日															
ISA/CN的名称和邮寄地址	中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 周元 电话号码 62084583															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/109595

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	108191604	A	2018年 6月 22日	无			
JP	2009107949	A	2009年 5月 21日	无			
CN	105037097	A	2015年 11月 11日	无			
CN	103242139	A	2013年 8月 14日	CN	103242139	B	2015年 7月 1日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)