



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101631772 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 16

(21) 申请号 200780028987. 6

(22) 申请日 2007. 06. 18

(30) 优先权数据

102006032166. 9 2006. 07. 12 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 02. 03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/056013 2007. 06. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02008/006668 DE 2008. 01. 17

(73) 专利权人 联合引发剂有限责任两合公司

地址 德国普拉赫

(72) 发明人 A·阿佩尔 W·梅切尔布克

J·H·魏恩马尔 H·策尔纳

(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 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C07C 407/00(2006. 01)

C07C 409/38(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6224845 B1, 2001. 05. 01, 说明书第 1 栏第 58-61 行, 第 2 栏第 6-8 行.

US 5012010 A, 1991. 04. 30, 第 10-11 栏实施例 2-3.

US 2567615, 1951. 09. 11, 实施例 2.

EP 0478214 A2, 1992. 04. 01, 说明书第 4-6 页实施例 1-7.

US 3849468 A, 1974. 11. 19, 实施例 9.

审查员 杨杰

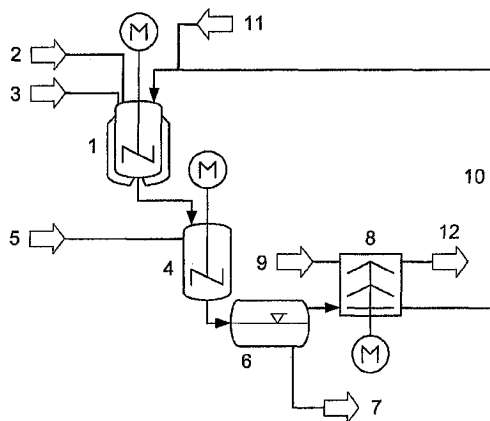
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于制备酰基过氧化物的方法

(57) 摘要

本发明涉及制备酰基过氧化物的方法, 其包括使酰基化合物与有机氢过氧化物和碱反应, 调节由此获得的两相混合物中的 pH 值到 6 ~ 13, 采用碱的水溶液萃取获得的有机相并将含水萃取物回导到反应中。本发明的方法将未反应的氢过氧化物回导到反应中。



CN 101631772 B

1. 用于通过使选自酰氯和氯甲酸酯的酰基化合物与有机氢过氧化物反应制备酰基过氧化物的方法,包括如下步骤:

- a) 使酰基化合物、有机氢过氧化物和碱的水溶液反应,获得两相反应混合物,
- b) 调节步骤 a) 中获得的反应混合物的含水相的 pH 值到范围 6 ~ 13 内的数值,
- c) 将步骤 b) 中获得的两相混合物分离为含水相和有机相,
- d) 采用碱的水溶液萃取步骤 c) 中获得的有机相,和
- e) 将步骤 d) 中获得的含水萃取物回导到步骤 a);

所述酰氯选自乙酰氯、丙酰氯、丁酰氯、异丁酰氯、戊酰氯、2-甲基丁酰氯、新戊酰氯、2-甲基戊酰氯、2-乙基丁酰氯、2-乙基己酰氯、壬酰氯、2,4,4-三甲基戊酰氯、3,5,5-三甲基己酰氯、癸酰氯、新癸酰氯、月桂酰氯、苯甲酰氯、2-甲基苯甲酰氯、4-甲基苯甲酰氯、4-氯苯甲酰氯、2,4-二氯苯甲酰氯和萘甲酰氯,

所述氯甲酸酯选自氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯、氯甲酸正丙酯、氯甲酸异丙酯、氯甲酸正丁酯、氯甲酸仲丁酯、氯甲酸 2-乙基己酯、氯甲酸异十三烷基酯、氯甲酸肉豆蔻酯、氯甲酸鲸蜡酯、氯甲酸硬脂酯、氯甲酸环己酯、氯甲酸 4-叔丁基环己酯、氯甲酸苄酯和氯甲酸 2-苯氧基乙酯;

该有机氢过氧化物选自叔丁基氢过氧化物、叔戊基氢过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二氢过氧化物、对~~盖~~烷氢过氧化物、蒎烷氢过氧化物、四氢萘氢过氧化物、枯烯氢过氧化物、4-叔丁基枯烯氢过氧化物、1,3-二异丙基苯二氢过氧化物和 1,4-二异丙基苯二氢过氧化物。

2. 权利要求 1 的方法,其特征在于,步骤 a) 中有机氢过氧化物与酰基化合物的摩尔比在 1.01 ~ 2 的范围内。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,步骤 d) 中碱的水溶液具有高于 0.5mol/l 的碱含量。

4. 权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,步骤 d) 中的萃取以逆流萃取方式进行。

5. 权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,步骤 d) 中,有机相与水溶液之间的接触时间小于 20 分钟。

6. 权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,在离心萃取器中进行萃取。

用于制备酰基过氧化物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于由有机氢过氧化物制备酰基过氧化物的方法，其中将未反应的氢过氧化物回收并回导到反应中。

背景技术

[0002] 酰基过氧化物通常通过使选自酰氯、羧酸酐和氯甲酸酯的酰基化合物与有机氢过氧化物反应来制备。在加入碱的水溶液的情况下进行该反应，用以结合在酰基化合物与氢过氧化物的反应中释放的酸。在两相反应混合物中进行该反应且反应放热。

[0003] 对于随后的使用，酰基过氧化物必须尽可能不含所用的酰基化合物。由此，通常地使用相对于酰基化合物化学计量过量的有机氢过氧化物，以实现酰基化合物尽可能完全反应。于是反应中残留未反应的有机氢过氧化物。

[0004] US 2 567 615 公开了通过使酰氯或羧酸酐与叔烷基氢过氧化物在碱金属氢氧化物的存在下反应制备过氧化酯。如实施例 8、9 和 10（其中过量地使用烷基氢过氧化物）中所示的那样，采用 10 重量%碳酸钠并采用水洗涤反应中获得的有机相时，获得除了过氧化酯之外还包含仍未反应的烷基氢过氧化物的产物。

[0005] US 3 138 627 公开了使用溶剂由低级脂肪族羧酸类似地制备叔丁基过氧化酯。该文献给本领域技术人员的教导是，从碱性混合物中尽可能快速地除去过氧化酯以防止通过碱性溶液而水解。

[0006] US 4 075 236 公开了制备过氧化酯的连续方法，其中使酰氯与氢过氧化物和碱金属氢氧化物反应，其中获得两相的反应混合物。该反应中，使用 0 ~ 50% 过量的氢过氧化物。含水相的 pH 值范围为 10 ~ 14。反应之后，除去含水相并将有机相在多个混合器 - 沉降器阶段中洗涤。将含水相全部抛弃。并未公开未反应的氢过氧化物的回收。

[0007] US 3 849 468 公开了制备酰基过氧化物的连续方法，其中，在两相反应混合物中，使酰氯与过氧化氢或叔氢过氧化物在溶剂的存在下反应，并加入氢氧化钠以形成 3 ~ 10 范围的 pH 值。其中使用 10 ~ 20% 摩尔过量的叔氢过氧化物。该方法中，在环管反应器 (Schlaufenreaktor) 中进行该反应，在反应混合物的每个循环中，从该反应器中除去有机相和一部分含水相并进料到其中采用水逆流洗涤有机相的洗涤塔中。将洗涤塔中产生的含水相抛弃。并未公开未反应的氢过氧化物的回收。

[0008] 由此，存在对于由有机氢过氧化物制备酰基过氧化物的方法的需求，其中可以将未反应的氢过氧化物回收并回导到反应中，且采用该方法获得具有低含量的未反应氢过氧化物的酰基过氧化物。

[0009] 本发明主题在于用于通过使选自酰氯、羧酸酐和氯甲酸酯的酰基化合物与有机氢过氧化物反应制备酰基过氧化物的方法，包括如下步骤：

[0010] a) 使酰基化合物、有机氢过氧化物和碱的水溶液反应，获得两相反应混合物，

[0011] b) 调节步骤 a) 中获得的反应混合物的含水相的 pH 值到范围 6 ~ 13、优选 11 ~ 12.5 内的数值，

[0012] c) 将步骤 b) 中获得的两相混合物分离为含水相和有机相,

[0013] d) 采用碱的水溶液萃取步骤 c) 中获得的有机相, 和

[0014] e) 将步骤 d) 中获得的含水萃取物回导到步骤 a)。

[0015] 依据本发明的方法包括, 在步骤 a) 中, 在加入碱的水溶液的情况下, 选自酰氯、羧酸酐和氯甲酸酯的酰基化合物与有机氢过氧化物的反应。作为碱可以使用水溶性金属氢氧化物、水溶性季铵氢氧化物或水溶性叔胺。作为碱优选使用碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物, 特别优选氢氧化钠或氢氧化钾。该反应中得到了包含有机相和含水相的两相反应混合物。所述有机相包含该反应中形成的酰基过氧化物。所述含水相包含在酰基化合物与氢过氧化物的反应中形成的卤化物盐或羧酸盐。另外, 在含水相中也可以含有由酰基化合物与碱的反应形成的羧酸盐。未反应的有机氢过氧化物可以既存在于有机相中又以作为氢过氧化物盐的去质子化形式存在于含水相中, 其中氢过氧化物在有机相与含水相之间的分布取决于含水相的 pH 值和有机氢过氧化物在含水相与有机相之间的分配系数。

[0016] 随后步骤 b) 中, 在步骤 a) 中获得的两相反应混合物中, 调节含水相的 pH 值到数值范围 6 ~ 13、优选 11 ~ 12.5。优选地选择使 pH 值很低, 使得大于 50%、特别优选大于 80% 未反应的有机氢过氧化物存在于有机相中且仅有很少部分以作为氢过氧化物盐的去质子化形式存在于含水相中。通过选择足够低的 pH 值容许保持步骤 c) 中与含水相一起除去的有机过氧化物的比例较低, 且由此确保可以将绝大部分未反应的氢过氧化物在步骤 e) 中回导到反应中。另一方面, 优选地选择使 pH 值足够高, 使得反应混合物中存在的羧酸有高于 80%、特别优选高于 90% 以羧酸盐的形式存在于含水相中, 且仅有小部分以游离羧酸的形式存在于有机相中。通过选择足够高的 pH 值防止碱在步骤 d) 中通过羧酸的去质子化而不必要地消耗, 和羧酸在步骤 e) 中以羧酸盐的形式回导到反应中并在其中聚积。

[0017] 如果步骤 a) 中获得的反应混合物已具有 pH 值在本发明范围之内的含水相且有有机氢过氧化物, 如所期望地, 主要存在于有机相中, 则步骤 b) 中无需添加碱或酸。通常, 步骤 b) 中需要加入酸以达到期望的 pH 值和氢过氧化物在含水相与有机相之间的期望分布。随后, 为了调节 pH 值, 特别优选在步骤 b) 中加入无机酸、特别优选硫酸或盐酸。但是, 在使用酸酐作为酰基化合物时, 为了达到期望的 pH 值还需要加入碱。

[0018] 随后, 步骤 c) 中, 将步骤 b) 中获得的两相混合物分离为含水相和有机相。由于在步骤 b) 中采取的 pH 值调节, 步骤 c) 中除去的含水相仅包含少量的有机氢过氧化物且由此通常可以无需进一步预处理就导入到生物废水处理中。相反地, 含水相包含绝大部分在该反应中形成的羧酸盐, 其在步骤 c) 中从酰基过氧化物中除去。

[0019] 由此, 步骤 d) 中, 将步骤 c) 中获得的有机相采用碱的含水相进行萃取。优选地选择碱的浓度使得, 在萃取中, 将有机相中含有的绝大部分、特别优选高于 95% 的有机氢过氧化物以氢过氧化物盐的形式萃取到含水相中, 并由此从保留在有机相中的酰基过氧化物中除去。优选地选择用于萃取的碱水溶液的用量, 使得其中含有的碱的含量不高于步骤 a) 中反应所需的碱量。

[0020] 随后, 在步骤 e) 中, 将步骤 d) 中获得的且有机氢过氧化物以氢过氧化物盐的形式含于其中的含水萃取物回导到步骤 a) 中。通过回导未反应的有机氢过氧化物可以实现氢过氧化物到酰基过氧化物的几乎完全的反应, 即使在过量地使用有机氢过氧化物时。

[0021] 依据本发明的方法可以在各个步骤中连续地或是间歇地进行, 其中也能够将连续

步骤与间歇步骤组合。

[0022] 步骤 a) 中, 优选地在一个或多个完全混合的 (durchmischten) 反应器中进行酰基化合物与有机氢过氧化物的反应, 其中确保两相反应混合物的良好分散, 同时形成高的相界面。适宜的完全混合的反应器为, 例如, 具有湍流的搅拌釜反应器、环管反应器或管式反应器, 其中所述湍流如果合适的话通过内部构件产生。优选使用经冷却的反应器以导走在大约恒定温度下释放的反应热。特别优选在串联的多个完全混合的反应器构成的阵列 (Anordnung) 中连续地进行步骤 a) 中的反应。

[0023] 对于制备所用反应条件下为液体的酰基过氧化物的情形, 优选地不使用溶剂进行步骤 a) 中的反应。

[0024] 优选地在步骤 a) 中以在溶剂中的溶液形式使用在所用反应条件下为固体的酰基化合物和 / 或有机氢过氧化物。适宜作为溶剂的为本领域技术人员已知的全部溶剂, 其在反应条件下既不与酰基化合物也不与有机氢过氧化物或碱发生反应。优选采用在所用反应温度下在水中溶解性低于 1g/1 的溶剂。适宜溶剂是, 例如, 甲苯和异十二烷。

[0025] 对于制备反应条件下为固体的酰基过氧化物的情形, 优选地加入其量确保在步骤 a) 中作为有机相获得的酰基过氧化物在溶剂中的液体溶液的酰基过氧化物的溶剂。优选使用在所用反应温度下在水中溶解性低于 1g/1 的溶剂。适宜溶剂是, 例如, 甲苯和异十二烷。

[0026] 步骤 a) 中反应中有机氢过氧化物与酰基化合物的摩尔比优选范围为 1.01 : 1 ~ 2 : 1, 特别优选为 1.05 : 1 ~ 1.5 : 1。该摩尔比包括通过步骤 e) 中含水萃取物的循环而被循环到反应中的有机氢过氧化物的量。该过程中优选地选择有机氢过氧化物相对于酰基化合物过量, 使得在步骤 a) 中达到高于 90%、特别优选高于 93% 的酰基化合物反应率。

[0027] 步骤 a) 中, 结构 $R^1C(O)Cl$ 的酰氯或者结构 $R^1C(O)OC(O)R^1$ 的羧酸酐与结构 R^2OOH 的氢过氧化物的反应中获得了结构 $R^1C(O)OOR^2$ 的过羧酸酯。优选地, 酰基化合物和氢过氧化物以摩尔比 1 : 1.01 ~ 1 : 2、特别优选为 1 : 1.01 ~ 1 : 1.5 使用。酰基化合物与碱 (优选碱金属氢氧化物) 的摩尔比范围优选为 1 : 0.8 ~ 1 : 5, 特别优选为 1 : 1 ~ 1 : 3.5。如果在步骤 a) 中除了采用步骤 e) 回导的含水萃取物之外, 还加入了碱的水溶液, 优选地进行该添加, 由此使得在反应混合物的含水相中产生的 pH 值范围为 8 ~ 14、优选为 11 ~ 14。优选地在 -10 ~ 50°C、特别优选 10 ~ 40°C 的温度范围下进行该反应。

[0028] 步骤 a) 中, 结构 $R^1OC(O)Cl$ 的氯甲酸酯与结构 R^2OOH 的氢过氧化物的反应中获得结构 $R^1OC(O)OOR^2$ 的过氧代单碳酸酯 (Peroxomonocarbonat)。优选地氯甲酸酯和氢过氧化物以摩尔比 1 : 1.01 ~ 1 : 2、特别优选为 1 : 1.01 ~ 1 : 1.5 使用。氯甲酸酯与碱 (优选碱金属氢氧化物) 的摩尔比范围优选为 1 : 1 ~ 1 : 2, 特别优选为 1 : 1.2 ~ 1 : 1.5。如果在步骤 a) 中除了采用步骤 e) 回导的含水萃取物之外, 还加入了碱的水溶液, 优选地进行该添加, 由此使得在反应混合物的含水相中产生的 pH 值范围为 8 ~ 14、优选为 10 ~ 14。优选地在 -10 ~ 50°C、特别优选 0 ~ 40°C 的温度范围下进行该反应。

[0029] 所用的酰氯优选是选自乙酰氯、丙酰氯、丁酰氯、异丁酰氯、戊酰氯、2- 甲基丁酰氯、新戊酰氯、2- 甲基戊酰氯、2- 乙基丁酰氯、2- 乙基己酰氯、壬酰氯、2,4,4- 三甲基戊酰氯、3,5,5- 三甲基己酰氯、癸酰氯、新癸酰氯、月桂酰氯、苯甲酰氯、2- 甲基苯甲酰氯、4- 甲基苯甲酰氯、4- 氯苯甲酰氯、2,4- 二氯苯甲酰氯或萘甲酰氯的化合物。作为酰氯特别优选地使用新戊酰氯、2- 乙基己酰氯或苯甲酰氯。

[0030] 作为羧酸酐优选使用选自乙酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐和苯二甲酸酐的化合物。

[0031] 作为氯甲酸酯优选使用选自氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯、氯甲酸正丙酯、氯甲酸异丙酯、氯甲酸正丁酯、氯甲酸仲丁酯、氯甲酸 2-乙基己酯、氯甲酸异十三烷基酯、氯甲酸肉豆蔻酯、氯甲酸鲸蜡酯、氯甲酸硬脂酯、氯甲酸环己酯、氯甲酸 4-叔丁基环己酯、氯甲酸苄酯和氯甲酸 2-苯氧基-乙酯的化合物。作为氯甲酸酯特别优选使用氯甲酸 2-乙基己酯。

[0032] 作为有机氢过氧化物优选使用选自叔丁基氢过氧化物、叔戊基氢过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二氢过氧化物、对~~苯~~烷氢过氧化物、蒎烷氢过氧化物、四氢萘氢过氧化物、枯烯氢过氧化物、4-叔丁基枯烯氢过氧化物、1,3-二异丙基苯二氢过氧化物和 1,4-二异丙基苯二氢过氧化物的化合物。作为有机氢过氧化物特别优选使用叔丁基氢过氧化物。

[0033] 步骤 b) 中, 优选地在连续操作的搅拌釜中调节 pH 值, 其中通过酸或碱液的 pH 值-调节添加保持含水相的 pH 值在期望数值上。

[0034] 以已知方式进行步骤 c) 中的相分离。优选在本领域技术人员公知为混合器-沉降器的装置中连续地进行步骤 b) 和 c)。

[0035] 优选地采用含有大于 0.5mol/l 且特别优选大于 2mol/l 碱的水溶液进行步骤 d) 中的萃取。作为碱优选使用碱金属氢氧化物且特别优选氢氧化钠或氢氧化钾。通过使用高浓度碱能够保持在步骤 e) 中回导到步骤 a) 的反应中的水量很低。这样具有的优点是, 步骤 a) ~ d) 中使用的装置可以具有较小的体积。

[0036] 对于步骤 d) 中的萃取, 能够使用本领域技术人员公知的用于液-液萃取的所有装置。优选连续地进行萃取, 特别优选采用逆流萃取的形式, 其中使有机相和碱的水溶液逆流地通过萃取装置。优选地设计逆流萃取, 使得对于有机氢过氧化物到含水相中去的萃取实现 2 ~ 10 个理论塔板 (Stufen) 的分离效果。

[0037] 优选地进行步骤 d) 中的萃取, 使得有机相与水溶液的接触时间低于 20 分钟, 特别优选地低于 2 分钟。通过限制接触时间容许很大程度地防止由于碱的水溶液导致的酰基过氧化物皂化成羧酸盐和氢过氧化物。也可以通过优选地在 10 ~ 50°C、特别优选 15 ~ 30°C 的温度范围下进行萃取, 保持由于皂化导致的产物损失很低。

[0038] 特别优选的实施方式中, 在离心萃取器中进行步骤 d) 中的萃取, 所述离心萃取器被特殊设计, 使得以有机相与水溶液之间小于 2 分钟的接触时间来进行多级逆流萃取。适宜离心萃取器是现有技术中本领域技术人员公知的, 例如 Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology, 卷 B3, 第 6-21 ~ 6-22 页。

[0039] 由步骤 d) 中萃取获得的有机相包含酰基过氧化物和任选地在步骤 a) 中加入的溶剂。优选地使该有机相再进行至少一个洗涤以除去分散于有机相的碱反应性含水相的残留物和任选可能的氢过氧化物的残留物。优选地采用含水酸进行洗涤, 且为了除去氢过氧化物, 可以在其中加入优选地很少地溶于有机相中的适宜还原剂。在使用离心萃取器的情形下, 可以有利地在位于步骤 d) 萃取下游的装置的一段中进行洗涤, 从该段中与步骤 d) 中含水萃取物分开地获得所消耗的洗涤溶液。

[0040] 从步骤 d) 中获得的有机相中, 任选地在先行的洗涤之后, 还优选地通过干燥除去溶解和 / 或分散于有机相中的水。可以通过吸收水的吸收剂、通过在真空下干燥或者通过用气流进行汽提, 实现该干燥。优选通过在 20 ~ 100mbar 范围的压力和 10 ~ 50°C 范围的

温度下用气流汽提来进行干燥。

[0041] 依据本发明的方法容许在使用过量的氢过氧化物的情况下由酰基化合物和有机氢过氧化物制备酰基过氧化物,同时对于反应而言不会消耗相对于化学计量量增高量的氢过氧化物。过量氢过氧化物的使用能够使该反应更快速地导致酰基化合物的高反应率,从而在步骤 a) 中需要更小反应体积,这点除了装置方面的节约之外,还由于反应器中更小量的酰基过氧化物而导致更高安全性。由于在依据本发明的方法中将较小量的溶解的氢过氧化物与排放的含水相一起排出,所以依据本发明的方法还导致更低的废水污染。采用本发明的方法,通过分离掉未反应的氢过氧化物还获得了具有更高纯度的产物。

[0042] 图 1 显示了依据本发明的方法的优选实施方式,其中采用了离心萃取器。

[0043] 图 1 中所示的优选实施方式中,在具有冷却套的搅拌釜 (1) 中进行步骤 a),往其中导入酰基化合物 (2) 和有机氢过氧化物 (3)。在搅拌容器 (4) 中进行步骤 b),往其中导入来自步骤 a) 的两相反应混合物。搅拌容器 (4) 中,通过加入酸 (5) 在含水相中调节期望的 pH 值。将步骤 b) 中获得的两相混合物导入到其中进行步骤 c) 的容器 (6) 中,分离为含水相和有机相。将步骤 c) 中获得的含水相 (7) 排出。将步骤 c) 中获得的有机相导入到离心萃取器 (8) 中,其中在步骤 d) 中采用碱金属氢氧化物 (9) 的水溶液进行萃取。步骤 e) 中,将步骤 d) 中获得的含水萃取物通过管线 (10) 回导到步骤 a) 的搅拌釜 (1) 中。将步骤 a) 中除了溶液 (9) 中含有的碱金属氢氧化物的量之外所需量的碱金属氢氧化物以碱金属氢氧化物的水溶液 (11) 导入到步骤 a) 中。可以使步骤 e) 中获得的、包含酰基过氧化物且从中已除去未反应的氢过氧化物的有机相,经历用于洗涤和干燥的其他步骤 (未显示)。

[0044] 如下实施例阐述了依据本发明的方法,但是并非限定本发明。

[0045] 实施例

[0046] 实验过程

[0047] 在体积 2.21 的环管反应器组成的反应器阵列内进行反应,其中采用泵以 $1\text{m}^3/\text{h}$ 的流速使反应混合物通过热交换器,和具有各自体积为 1.71 且彼此叠置排列的 6 个室与共同的冷却夹套 (相邻室各自通过通道彼此相连) 的后接的搅拌室反应器。每个室中安装搅拌器,所有搅拌器通过共轴的方式驱动。搅拌室反应器由此对应于 6 个串联的连续搅拌釜反应器。将投入料喂入环管反应器中的紧挨回导泵上游的连接管线中。将从环管反应器中取出的反应混合物导入到搅拌室反应器的最下端室中,通过溢流从搅拌室反应器的最上端室中取出经反应的反应混合物。随后将反应混合物导入到连续的、经冷却的搅拌釜中,其中通过加入盐酸水溶液实现部分中和到 pH 值范围 10 ~ 12,且任选地加入溶剂。随后将部分中和的反应混合物在沉降容器中分离为含水相和有机相。随后使有机相在离心萃取器中采用氢氧化钾水溶液逆流地进行萃取,并将获得的含水萃取物回导到环管反应器中。使有机相在萃取之后进行洗涤并通过在真空下在填充塔 (**Füllkörperkolonne**) 中汽提进行干燥。

[0048] 实施例 1

[0049] 过氧新戊酸叔丁酯的制备

[0050] 反应开始之前,在环管反应器中填装在水中的 26.0 重量%叔丁基氢过氧化物和 16.2 重量%氢氧化钾的溶液。随后首先将 26.0kg/h 在水中的 70 重量%叔丁基过氧化物的溶液、25.0kg/h 在水中的 45 重量%氢氧化钾的溶液、26.4kg/h 水和 18.0kg/h 新戊酰氯

导入到环管反应器中。通过采用冷却水进行冷却,保持环管反应器中内部温度在 15℃和搅拌室反应器中内部温度在 10℃。采用 6.0kg/h 的 31 重量%盐酸进行部分中和,同时在 8℃下添加 8.2kg/h 异十二烷。采用 33.2kg/h 的 20 重量%氢氧化钾水溶液对有机相进行萃取。这样获得包含 11.6 重量%叔丁基氢过氧化物和 17.6 重量%氢氧化钾(回导到环管反应器中的)的 37.4kg/h 含水萃取物。在将含水萃取物回导到环管反应器的时刻开始,改变投入料的计量添加量为 19.8kg/h 在水中的 70 重量%叔丁基氢过氧化物的溶液、10.2kg/h 在水中的 45 重量%氢氧化钾的溶液和 9.8kg/h 水。萃取之后,采用 36.0kg/h 的 1 重量%亚硫酸钠和 0.2 重量%硫酸的溶液洗涤有机相,并通过在 20℃和 45mbar 下汽提进行干燥。获得 32.4kg/h 在异十二烷中的过氧新戊酸叔丁酯的 75.3 重量%溶液(基于新戊酰氯 93.7%的产率)。

[0051] 在采用回导经萃取的叔丁基氢过氧化物的操作时,投入料叔丁基氢过氧化物与新戊酰氯的摩尔比为 1.03 : 1。

[0052] 实施例 2

[0053] 过氧-2-乙基己酸叔丁酯的制备

[0054] 反应开始之前,在环管反应器中填装在水中的 25.8 重量%叔丁基氢过氧化物和 16.4 重量%氢氧化钾的溶液。随后首先将 24.6kg/h 在水中的 70 重量%叔丁基氢过氧化物的溶液、24.0kg/h 在水中的 45 重量%氢氧化钾的溶液、17.4kg/h 水和 24.0kg/h 2-乙基己酰氯导入到环管反应器中。通过采用冷却水进行冷却,保持环管反应器中内部温度在 35℃和搅拌室反应器中内部温度在 27℃。采用 5.4kg/h 的 31 重量%盐酸进行部分中和,同时在 18℃下添加 6.0kg/h 水。采用 26.0kg/h 的 15 重量%氢氧化钾水溶液对有机相进行萃取。这样获得包含 10.8 重量%叔丁基氢过氧化物和 13.4 重量%氢氧化钾(回导到环管反应器中的)的 29.2kg/h 含水萃取物。在将含水萃取物回导到环管反应器中的时刻开始,改变投入料的计量添加量为 20.0kg/h 在水中的 70 重量%叔丁基氢过氧化物的溶液、15.4kg/h 在水中的 45 重量%氢氧化钾的溶液和 1.4kg/h 水。萃取之后,采用 36.0kg/h 的 1 重量%亚硫酸钠和 0.2 重量%硫酸的溶液洗涤有机相,并通过在 33℃和 40mbar 下汽提进行干燥。获得 31.6kg/h 纯度为 99.3%的过氧-2-乙基己酸叔丁酯(基于 2-乙基己酰氯 98.5%的产率)。

[0055] 在采用回导经萃取的叔丁基氢过氧化物的操作下,投入料叔丁基氢过氧化物与 2-乙基己酰氯的摩尔比为 1.05 : 1。

[0056] 实施例 3

[0057] 过氧新戊酸叔戊酯的制备

[0058] 反应开始之前,在环管反应器中填装在水中的 23.1 重量%叔戊基氢过氧化物、9.9 重量%氢氧化钾和 8.3 重量%氢氧化钠的溶液。随后首先将 20.0kg/h 在水中的 88 重量%叔戊基氢过氧化物的溶液、15.8kg/h 在水中的 45 重量%氢氧化钾的溶液、11.8kg/h 在水中的 50 重量%氢氧化钠的溶液、24.2kg/h 水和 18.0kg/h 新戊酰氯导入到环管反应器中。通过采用冷却水进行冷却,保持环管反应器中内部温度在 18℃和搅拌室反应器中内部温度在 10℃。采用 11.4kg/h 的 31 重量%盐酸进行部分中和,同时在 10℃下添加 7.4kg/h 异十二烷。采用 27.8kg/h 的 16 重量%氢氧化钾水溶液对有机相进行萃取。这样获得包含 5.8 重量%叔戊基氢过氧化物和 15.1 重量%氢氧化钾(回导到环管反应器中的)的 29.4kg/h

含水萃取物。在将含水萃取物回导到环管反应器的时刻开始,改变投入料的计量添加量为 18.2kg/h 在水中的 88 重量%叔戊基氢过氧化物的溶液、5.8kg/h 在水中的 45 重量%氢氧化钾的溶液和 6.6kg/h 水。萃取之后,采用 36kg/h 的 5 重量%亚硫酸钠和 0.2 重量%硫酸的溶液洗涤有机相,并通过在 20°C 和 45mbar 下汽提进行干燥。获得 34.4kg/h 在异十二烷中的过氧新戊酸叔戊酯的 76.6 重量%溶液(基于新戊酰氯 93.9%的产率)。

[0059] 在采用回导经萃取的叔戊基氢过氧化物的操作下,投入料叔戊基氢过氧化物与新戊酰氯的摩尔比为 1.03 : 1。

[0060] 实施例 4

[0061] 过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯的制备

[0062] 反应开始之前,在环管反应器中填装在水中的 25.7 重量%叔丁基氢过氧化物和 15.0 重量%氢氧化钾的溶液。随后首先将 20.2kg/h 在水中的 70 重量%叔丁基氢过氧化物的溶液、18.2kg/h 在水中的 45 重量%氢氧化钾的溶液、16.2kg/h 水和 19.2kg/h 3,5,5-三甲基己酰氯导入到环管反应器中。通过采用冷却水进行冷却,保持环管反应器和搅拌室反应器中内部温度在 25°C。采用 27.6kg/h 的 4 重量%盐酸在 15°C 下进行部分中和。采用 23.6kg/h 的 20 重量%氢氧化钾水溶液对有机相进行萃取。这样获得包含 9.6 重量%叔丁基氢过氧化物和 18.0 重量%氢氧化钾(回导到环管反应器中的)的 26.2kg/h 含水萃取物。在将含水萃取物回导到环管反应器中的时刻开始,改变投入料的计量添加量为 16.6kg/h 在水中的 70 重量%叔丁基氢过氧化物的溶液、7.8kg/h 在水中的 45 重量%氢氧化钾的溶液和 4.8kg/h 水。萃取之后,采用 33.8kg/h 的 3 重量%亚硫酸钠和 1 重量%硫酸的溶液洗涤有机相,并通过在 34°C 和 47mbar 下汽提进行干燥。获得 24.6kg/h 纯度为 99.9%的过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯(基于 3,5,5-三甲基己酰氯 98.2%的产率)。

[0063] 在采用回导经萃取的叔丁基氢过氧化物的操作下,投入料叔丁基氢过氧化物与 3,5,5-三甲基己酰氯的摩尔比为 1.19 : 1。

[0064] 实施例 5

[0065] 过氧异丁酸叔丁酯的制备

[0066] 反应开始之前,在环管反应器中填装在水中的 24.4 重量%叔丁基氢过氧化物和 12.7 重量%氢氧化钾的溶液。随后首先将 33.6kg/h 在水中的 70 重量%叔丁基氢过氧化物的溶液、27.0kg/h 在水中的 45 重量%氢氧化钾的溶液、35.0kg/h 水和 18.4kg/h 异丁酰氯导入到环管反应器中。通过采用冷却水进行冷却,保持环管反应器中内部温度在 11°C 和搅拌室反应器中内部温度在 12°C。采用 3.6kg/h 的 31 重量%盐酸进行部分中和,同时在 8°C 下添加 8.0kg/h 异十二烷。采用 33.0kg/h 的 15 重量%氢氧化钾水溶液对有机相进行萃取。这样获得包含 17.1 重量%叔丁基氢过氧化物和 12.2 重量%氢氧化钾(回导到环管反应器中的)的 39.8kg/h 含水萃取物。在将含水萃取物回导到环管反应器中的时刻开始,改变投入料的计量添加量为 23.8kg/h 在水中的 70 重量%叔丁基氢过氧化物的溶液、16.0kg/h 在水中的 45 重量%氢氧化钾的溶液和 15.8kg/h 水。萃取之后,采用 36kg/h 的 3 重量%亚硫酸钠和 1 重量%硫酸的溶液洗涤有机相,并通过在 18°C 和 58mbar 下汽提进行干燥。获得 33.4kg/h 在异十二烷中的过氧异丁酸叔丁酯的 76.5 重量%溶液(基于异丁酰氯 92.8%的产率)。

[0067] 在采用回导经萃取的叔丁基氢过氧化物的操作下,投入料叔丁基氢过氧化物与异

丁酰氯的摩尔比为 1.07 : 1。

[0068] 实施例 6

[0069] 过氧苯甲酸叔丁酯的制备

[0070] 反应开始之前,在环管反应器中填装在水中的 19.6 重量%叔丁基氢过氧化物和 9.0 重量%氢氧化钠的溶液。随后首先将 18.4kg/h 在水中的 70 重量%叔丁基过氧化物的溶液、11.8kg/h 在水中的 50 重量%氢氧化钠的溶液、35.2kg/h 水和 18.0kg/h 苯甲酰氯导入到环管反应器中。通过采用冷却水进行冷却,保持环管反应器中内部温度在 12℃和搅拌室反应器中内部温度在 11℃。采用 2.2kg/h 的 31 重量%盐酸进行部分中和,同时在 16℃下添加 6.0kg/h 水。采用 17.2kg/h 的 15 重量%氢氧化钠水溶液对有机相进行萃取。这样获得包含 6.3 重量%叔丁基氢过氧化物和 14.1 重量%氢氧化钠(回导到环管反应器中的)的 8.4kg/h 含水萃取物。在将含水萃取物回导到环管反应器中的时刻开始,改变投入料的计量添加量为 16.8kg/h 在水中的 70 重量%叔丁基过氧化物的溶液、6.6kg/h 在水中的 50 重量%氢氧化钠的溶液和 23.0kg/h 水。萃取之后,采用 36kg/h 的 1 重量%亚硫酸钠和 0.4 重量%硫酸的溶液洗涤有机相,并通过在 35℃和 43mbar 下汽提进行干燥。获得 23.8kg/h 纯度为 99.7%的过氧苯甲酸叔丁酯(基于苯甲酰氯 95.3%的产率)。

[0071] 在采用回导经萃取的叔丁基氢过氧化物的操作下,投入料叔丁基氢过氧化物与苯甲酰氯的摩尔比为 1.02 : 1。

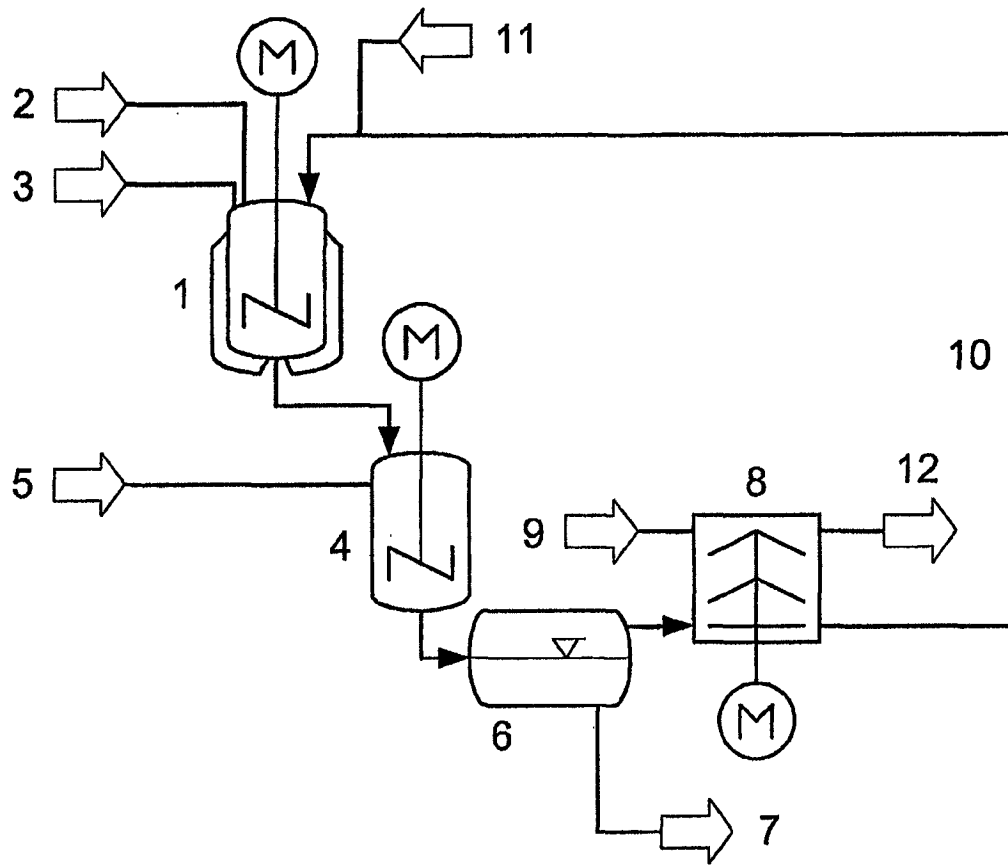


图 1