

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00134293.2

C07C 47/20

C07C 45/45

C07C 45/71

C07C 29/141

C07C 51/235

C08K 5/05

C11D 3/20

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1227207C

[22] 申请日 2000.11.29 [21] 申请号 00134293.2

[30] 优先权

[32] 1999.11.30 [33] DE [31] 19957522.3

[71] 专利权人 奥克森诺奥勒芬化学股份有限公司

地址 联邦德国马尔

[72] 发明人 W·比施肯 K·-D·维瑟

G·普罗茨曼 J·科克

审查员 宗 绮

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 杨九昌

权利要求书 1 页 说明书 25 页 附图 1 页

[54] 发明名称 采用多相反应的催化羟醛缩合方法

[57] 摘要

本发明涉及通过在管式反应器中利用多相反应进行醛类的催化羟醛缩合反应的方法，其中催化剂存在于连续相中，而至少一种醛存在于分散相中，且管式反应器的载荷系数 B 等于或大于 0.8。以这种方式获得的羟醛缩合产物可用于制备醇类或羧酸类。

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

1. 在管式反应器中利用多相反应进行醛类的催化羟醛缩合反应的方法，其特征在于，催化剂存在于连续相中，而至少一种醛存在于分散相中，且管式反应器的载荷系数B等于或大于0.8.
- 5 2. 权利要求1的方法，其特征在于，醛类含1~15个碳原子.
3. 权利要求1或2的方法，其特征在于，只使用一种醛.
4. 权利要求1或2的方法，其特征在于，使用含相同碳原子数的两种或多种醛类的混合物.
5. 权利要求1或2的方法，其特征在于，使用含不同碳原子数的两种或多种醛类的混合物.
- 10 6. 权利要求1至5任一的方法，其特征在于，连续相主要由水组成.
7. 权利要求1至6任一的方法，其特征在于，连续相主要由水和水溶性有机溶剂组成.
- 15 8. 权利要求1至7任一的方法，其特征在于，所用催化剂为水溶性碱性化合物.
9. 权利要求8的方法，其特征在于，所用催化剂为以碱金属或碱土金属化合物形式的氢氧化物、碳酸氢盐、碳酸盐、羧酸盐或其混合物.
- 20 10. 权利要求1至9任一的方法，其特征在于，催化剂以0.1~15质量%存在于连续相中.
11. 权利要求1至10任一的方法，其特征在于，载荷系数B大于或等于0.9.
12. 权利要求1至11任一的方法，其特征在于，载荷系数B大于或等于1.0.
- 25 13. 权利要求1至12任一的方法，其特征在于，连续相与分散相的质量比大于2.
14. 权利要求1至13任一的方法，其特征在于，至少一个含醛的相通过以连续相引入到管式反应器的能量来分散.

采用多相反应的催化羟醛缩合方法

5 本发明涉及在管式反应器中进行多相反应的方法，特别是通过醛类的羟醛缩合反应制备 α, β -不饱和醛类的方法。

由于它们的反应性，不饱和醛类是用于制备许多有机化合物的原料。它们的选择性加氢反应得到了同样为许多合成基础的相应的饱和醛类。醛类的氧化反应产生了工业上可利用的羧酸类。醛类的加氢反应产生用于制备增塑剂和洗涤剂的饱和醇类。

10 正丁醛的羟醛反应以及同时消去水生成 2-乙基己烯醛在世界范围内大规模进行，因为加氢产物 2-乙基己醇广泛地用作增塑剂醇。溶于水的碱通常用作催化剂。一般地，使用氢氧化钠水溶液，其 NaOH 含量在百分范围内。该反应经常在温度 80~150℃，压力低于 5bar，有机相与催化剂相的相比为 1:20 时进行(烃加工 (Hydrocarbon
15 Processing), 1980 年 10 月, 第二部分, 93~102 页)。该反应可在例如搅拌容器中 (DE 19 06 850, DE 927 626)、以逆流方式操作的填料塔中 (G. Dümbgen, D. Neubauer, Chemie-Ing.-Techn., 41, 974(1969))或在流动管中 (GB 761 203)进行。所有这些方法以最高达
20 98% 的选择性, 98.5% 的转化率生成 2-乙基己烯醛。缺点是在相对高温下部分所用的正丁醛由于坎尼扎罗反应而不可挽回地损失了。坎尼扎罗反应中所生成的丁酸中和了碱性催化剂。因此, 部分含高含量有机物质的催化剂溶液必须连续排放并由新鲜的催化剂补充。

戊醛可类似地反应生成 2-丙基庚烯醛。C₆ 醛类的羟醛缩合反应可在安装了散热的内部热交换器的搅拌反应器中进行。反应过程例如 W0
25 93/20034 所述并由于活动部件易遭受机械问题, 且由于安装在反应器中的热交换器, 所以就结构和维护而言是复杂的。

当醛类含超过 6 个碳原子时, 由于醛类在催化剂水溶液相中的低溶解性, 所以反应速率仍然较低, 因此常常是不经济的。同样很难进行诸如 3-甲基丁醛的支链醛类的羟醛缩合反应。

30 醛类的缩合反应也可在均相下进行, 例如采用胺类作为催化剂。这些方法的缺点在于生成更多的副产物且催化剂必须从产物混合物中分离。由于此原因, 工业化的羟醛缩合反应优选以多相反应进行,

特别是两相反应。

为了下列目的，两相反应是在两种不混溶或仅仅部分混溶的流体相参与时发生。在醛类的羟醛缩合反应中，存在两种不混溶或具有混溶性区的液相。在反应开始，这两相由原料和催化剂溶液组成，而在反应完成之后，它们由产物和催化剂相组成。

在每个两相反应中必须克服传质问题。原料必须传送到催化剂相中且产物必须可以传送回来。由于传送过程经常比实际反应要慢，所以这类反应由传质速率决定，因此该反应称为传质控制反应。

为了在多相反应中获得工业上可接受的时空收率，特别是在各相基本上不相互溶解的多相反应中，物料必须进行互相非常紧密的相互接触。有必要在各相间产生尽可能大的传质面积 a_s 。另一方面，各相在反应完成之后必须又能容易地分离。过度的混合可在此引起困难，因为可生成乳状液。

除了高传质面积 a_s 之外，在所有多相反应中应实现非常高的传质系数 k_1 。总的来说，KLA 值即传质方程中 k_1 和 a_s 的乘积应为最大

$$j = k_1 a_s (C^* - C)$$

其中

j [mol/s]: 反应组分通过相界面 (例如醛进入催化剂相) 的摩尔流量,

k_1 [m/s]: 传质系数,

a_s [m²]: 反应器的相界面 (例如醛在催化剂相中),

C^* [mol/m³]: 原料在第二相中的最大溶解度以及

C [mol/m³]: 原料的实际浓度, 其又与反应速率相关。

多相反应的另一个问题为放热反应时的散热。如果通过提高传质增加反应速率, 自然还必须散去更多的热量, 其可能导致不想要的温度升高甚至引起失控反应。

由于这个原因, 两相羟醛缩合反应经常在搅拌反应器中进行。此处, 必须接受减少反应物的有效浓度的连续的回混。这导致时空收率的降低, 由此必须通过增加反应体积来弥补。

或者, 两相反应也可在流动管中进行。但是, 此处存在各相分层和反应速率过分降低的危险。此外, 必须考虑上面所讨论的散热问题。

因此，本方明的目的在于提供一种进行多相反应的方法，该方法特别适于进行羟醛缩合反应。

从技术上看，该新方法应满足构成多相方法的下列要求：

- 在参与的各相间产生高且稳定的传质
- 5 • 装置的简单性，如果可能采用常规的工业装置
- 简单而又可靠的散热
- 高操作安全性
- 简单而又可靠的放大

10 关于所期望的通过羟醛缩合反应制备 α, β -不饱和醛类，加入下列具体要求：

- 高选择性，特别是避免高沸点副产物
- 压制坎尼扎罗反应，因此没有或仅有少量催化剂排放
- 高时空收率，小反应器
- 高产品纯度

15 因此，本方明提供一种通过管式反应器内的多相反应进行醛类催化羟醛缩合反应的方法，其中催化剂存在于连续相中且至少一种醛存在于分散相中且反应器的载荷系数B等于或大于0.8。

20 在本发明的方法中，我们发现了一种令人惊讶地简单的进行两相反应的方法，其可在如果需要含填料或内部装置的管式反应器内进行，并且适于醛类的羟醛缩合反应以高时空收率和高选择性生成不饱和醛类。

在本发明的方法中，可以发生醛与其自身的羟醛缩合反应，即仅使用一种醛。也可以使用两种或多种醛类的混合物，其可存在于多相反应的不同相中。

25 如果使用两种或多种醛类的混合物，这些醛类可具有相同数目或不同数目的碳原子。

在每种情况下，至少一种所要反应的醛必须存在于分散相中。本发明用于羟醛缩合反应的方法使含1~15，优选4~15，特别优选4~6个碳原子的醛类转化为相应的不饱和醛类。

30 本发明的方法中所用的管式反应器可含有填料或内部装置。为了本发明的目的，填料的例子为：腊希环、马鞍形填料、鲍尔环、泰勒氏填料、丝网环或金属筛网。内部装置的例子为：滤板、挡板、塔板、

孔板或其它混合装置。但是，为了本发明的目的，内部装置还可包括多个狭窄、平行的管道以形成多管反应器。特别优选的是结构性混合填料或除沫填料。

在本发明的方法中，遵循或超过管式反应器最小横截面物料通过量或载荷系数 B 也是非常重要的。在反应器的上流操作中(流向从底部到顶部)应超过泛液点。反应器因此在泡罩塔通常操作的点之上操作。在下流操作中(流向从顶部到低部)，横截面物料通过量必须设定使反应器完全浸没。因此，该方法在仍可称作喷淋床的点之上操作。

为更精确地装填反应器的最少必需的填料，管式反应器的载荷指数 B 以无量纲压降来计算

$$B = PD/PS$$

其中 PD [Pa/m]为在操作条件下每单位长度的反应器上的压降且 PS [Pa/m]为具有压力/单位长度的量纲的数学参数，定义为反应器中所有组分的物料流量 M [kg/s]与操作条件下所有组分的体积流量 V[m³/s]的比率乘以 $g=9.81\text{m/s}^2$ ，即 $PS = (M/V) * g$ 。为使之成为具体的术语，PS 应为立式管道中每米多相混合物的静压，如果所有相以相同速率流动的话。PS 纯粹为数学参数，其来自于加到反应器中的物流而与反应器中的流向、所有相的流速或反应器的泛液状态无关。

压降 PD[Pa/m]用作确定过程条件的数学参数并可通过已知的用于单相或多相流体的方法来计算。合适的计算管道、内部装置或填充床等内的压降 PD 的方法可在例如 VDI-Wärmeatlas, 第七修正版, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1994, Lal ~ Lgb7 部分中找到,还可在 Heinz Brauer, Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen, Verlag Sauerländer, Aarau 和 Frankfurt am Main, 1971 中找到。

单相流经空管时的压降 PD 为

$$PD = C_w * \rho / 2 * w^2 / D$$

其中

C_w [-]: 发生流动的管道的阻力系数

D [m]: 管径和

ρ [kg/m³]: 操作条件下流动介质的密度,

w [m/s]: 流速 = 流体体积/横截面积

当流体经过填料、床或内部装置时，流速 w 将被有效速率 (w/ψ)

代替且管径 D 将被填料或内部装置的水力管径 d_H 代替, 所以:

$$PD = C_w \cdot \rho / 2 \cdot (w/\psi)^2 \cdot 1/d_H$$

其中

d_H [m]: 水力管径

5 ψ [-]: 空管分数

C_w [-]: 发生流动的带填料的装置的阻力系数

与填料相关的数据 d_H 和 ψ 经常为部分关于填料的输送说明。对于各种填料, 数据由上述 VDI-Wärmeatlas 给出。

10 空管系数 ψ 也可实验测定, 例如通过测定装填填料之前和之后反应器的体积。水力管径如果尚未知道, 则可接着由下述简单的关系式从填料或内部装置的具体表面积 F [m^2/m^3] (一般为已知的或可实验测定) 计算

$$d_H = 4\psi/F$$

15 管道、内部装置和填料的阻力系数一般描述为雷诺数 Re 的函数, 其给出选定条件下关于流体状态的信息。当为填料、内部装置等时, 几乎总可采用下列关系式:

$$C_w = K_1/Re^n + K_2/Re^m$$

20 其中经常使用的指数为 $n=1, m=0$ (S. Ergun, Chem. Engng. Progr. 48, (1948), 89 的方法) 或 $n=1, m=0.1$ (Brauer 等的方法)。 K_1, K_2 为从提供的数据或从文献中可知的与填料相关的常数 (例子可在 VDI-Wärmeatlas 和 Brauer 等中发现)。但是, 它们也可实验测定, 即通过将流体以各种速率通过含填料的管式反应器并从已知数据和测得的压降来测定作为 Re 函数的 C_w 。

25 无量纲的雷诺数 Re 对于空管定义为 $Re = w \cdot (\rho/\eta) \cdot D$ 或对于含内部装置或填料的管道定义为 $Re = (w/\psi) \cdot (\rho/\eta) \cdot d_H$ 。在每种情况下, η [$Pa \cdot s$] 是粘度且 ρ [kg/m^3] 是流动介质的密度。

30 在两相流体 (此处对于醛-催化剂溶液为液体-液体) 的情况下, 压降超比例地增加。通常地, 采用 Lockhart-Martinelli 方法 (Brauer 等), 两相流体的压降 $P_{|1|2}$ 表示为与两相中一相的压降相关, 例如与纯流动液体催化剂相的压降 $P_{|1}$ 相关, 并表示为与另一相被认为单独流动时的压降 $P_{|2}$ 的比率相关。

为计算两相流体中的压降, 经常使用无量纲压力 $\phi^2 = P_{|1|2}/P_{|1}$ 和

$X^2 = P_{|1}/P_{|2}$. 还经常研究另外的关系式 $\phi^2 = \text{函数}(X^2)$. 例子可在下列文献中找到:

Y. Sato, T. Hirose, F. Takahashi, M. Toda: “同向气-液下流的填充床反应器的压力损失和液体滞留” (Pressure Loss and
5 Liquid Hold Up in Packed Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Down Flow), 日本化学工程会志 (J. Chem. Eng. Of Japan), 第6卷 (No. 2), 1973, 147-152;

D. Sweeney: “用于填充床中两相并流压降的校正” (A
10 Correlation for Pressure Drop in Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds), AIChE Journal, 第13卷, 7/1967, 663-669;

V. W. Weekman, J. E. Myers: “填充床中同向气液流动的流体-流动特性” (Fluid-Flow Characteristics of Cocurrent Gas-Liquid Flow in Packed Beds), AIChE Journal, 第10卷 (No. 6),
11/1964, 951-957;

15 R. P. Larkins, R. P. White, D. W. Jeffrey: “填充床中的两相同向流动” (Two-Phase Cocurrent Flow in Packed Beds), AIChE Journal, 第7卷 (No. 2), 6/1961, 231-239 或

N. Midoux, M. Favier, J.-C. Charpentier: “带发泡和不发泡液体的气-液下流填充床中的流动方式、压力损失和液体滞留数据” (Flow Pattern, Pressure Loss and Liquid Holdup Data in
20 Gas-Liquid Down-flow Packed Beds with Foaming and Non-foaming Liquids); 日本化学工程会志 (J. Chem. Eng. Of Japan, 第9卷 (No. 5), 1976, 350-356.

Midoux 提出的关系式经常用于计算。例如:

25
$$\Phi^2 = 1 + 1/X + 1.14X^{0.54}$$

这所谓的 Lockart-Martinelli 关系式在许多工作中以图形形式描述; 其详细的讨论可在许多关于加工过程的教科书和出版物中找到, 例如 Brauer 等所著。

然后两相流体的压降 $P_{|1|2}$ 来自于实验测定的压降, 或如上所述采用 $P_{|1|2} = \phi^2 * P_{|1}$ 估计的纯流动液相的压降 $P_{|1}$ 。通常, 表示为反应器
30 长度 $L[m]$ 的函数

$$PD = P_{|1|2}/L$$

因此，多相流体的压降可通过化学工程的常规方法来计算。同样应用于先前定义的无量纲压降 B ，即多相反应器的载荷系数。

无量纲载荷系数 B 的大小是本发明方法的一个必要基本条件； B 应大于或等于 0.8，优选大于或等于 0.9 或特别优选大于或等于 1。

5 在其中 B 大于或等于 0.8 的区域，从上向下操作的反应器开始泛流。可以清楚地指出当遵循这些条件时可实现本发明方法的优点，甚至当反应器以从下至上或以其它方向操作时。

较高的反应器横截面载荷 ($B \gg 1$)，通过反应器增加的分压确认，在任何时候是可能的甚至是所想要的，只要增加的时空收率证明同样增加的能耗。因此，仅仅通过实际考虑如能耗或反应完成后分离各相的困难性来提出上限。

因此可以看出，除了单相的体积流量或由其衍生的空管速率 $w = V(\pi D^2/4)$ ，反应器的物理尺寸(长度 L ，直径 D)以及特别是所用填料的数据(水力直径 d_H ，空管分数 ψ)起着重要的作用。借助这些参数，
15 本方法可毫无困难地适于各种要求；仅是重要地遵循 $B \geq 0.8$ ，优选 $B \geq 0.9$ 且特别优选 $B \geq 1$ 的条件。

在慢速反应中，例如将选择小的填料水力直径或选择大的填料比表面积，使得甚至在小流速下达到所需的 B 条件。按这种方法，在合理尺寸的工业反应器的长度上可获得充足的停留时间。在非常快速的
20 反应中，建议相反的步骤。

进行本发明方法的另一个判据是液态、含催化剂的相 M_1 的物流与分散相 M_2 物流的比率。在本发明用于进行羟醛缩合反应的方法中，催化剂相 M_1 的物流大于分散相(一相或多相)的物流 M_2 。在本发明的方法中，连续相(M_1)和分散相(s)(M_2)的物质比 M_1/M_2 可大于 2；优选
25 $M_1/M_2 > 10$ 。 $M_1/M_2 > 100$ 的流量比是非常可能的且经常甚至是有利的。在 $M_1/M_2 > 2$ 的条件下，催化剂相为连续相，而分散相(一相或多相)分为细小的液滴。

本发明的方法经常在这样一种方式进行，即至少一个含醛的相通过经连续相引入到管式反应器的能量来分散。

30 以这种方式获得的液滴大小可通过常用的工程方法来估计。合适的方法采用涉及无量纲参数的关系式，例如

$$d_s/d_H = k \cdot Re_{1|2}^m \cdot We_{1|2}^n$$

其中

d_s : 通过 Sauter 方法(在 Brauer 等中描述)获得的液滴直径,

d_H : 填料的水力直径,

$Re_{|1|2}$: 多相流体的雷诺数 = $w_{|1|2} * (\rho_{|1|} / \eta_{|1|}) * (d_H / \psi)$,

5 $We_{|1|2}$: 多相流体的韦伯数 = $w_{|1|2}^2 * (\rho_{|1|} / \sigma_{|1|2}) * (d_H / \psi)^2$,

K, m, n : 经验常数(已知或通过实验测定),

w : 空管速率 [m/s] = $V / (\pi D^2 / 4)$,

V : 操作条件下的体积流量 [m^3/s],

ρ : 操作条件下的密度 [kg/m^3],

10 η : 操作条件下的粘度 [$Pa*s$] 和

γ : 操作条件下的界面张力 [N/m]

以及下标 |1(第一液相)和|2(第二液相)。

当结构填料如 Sulzer SMV 或窄管作为内部装置时, 可有道理地看出大于管道直径的计算液滴直径 d_s 不是合理的。但是, 这不适用于可渗透的填料和填料元件诸如丝网环或金属筛网(已知为除沫填料或液滴沉淀器)。在本发明的方法中, 可采用至少等于或小于水力管道直径的计算液滴直径:

$$d_s / d_H \leq 1, \text{ 优选 } < 0.9$$

计算的液滴直径最终使传质面积根据下式计算

20
$$A_s = 6 \phi_{|2} d_s [m^2/m^3]$$

对于分散相(在羟醛缩合反应时, 分散含至少一种醛的有机相)的相分数 $\phi_{|2}$, 各相的空管速率的比率可采用:

$$\phi_{|2} \sim w_{|2} / w_{|1|2}$$

流经反应器的各相的停留时间 τ 可大约以 $\tau \sim L * \psi / w_{|1|2}$ 来计算。本发明方法中的停留时间 τ 一般比 1 小时短得多且可在分钟范围内或更小。然而, 这种完全不寻常的操作方法(反应器的高催化剂通过量, 在反应组分中相对低比例的原料, 以及结果是非常短的停留时间)令人惊讶地实现了高时空收率。或者, 在相同的时空收率下, 可在比常规低很多的温度下工作, 因为反应速率的增加可例如导致二级反应的最小化并因此提高选择性, 使其经济上合理。

30 本发明的方法可非常灵活地适于许多要求。对于具体要求, 本发明方法的下列实施方案是可能的:

如果应用需要非常长的混合区或需要平静区例如用于降低物流，可采用含内部装置或填料的管式反应器的级联排列。

如果想要特别低的压降，建议采用管式反应器的级联排列或填充和空管区的可替换的排列方式。

5 此外，可采用管式反应器的平行排列或使用多管反应器，其中管道可起内部装置的功能。

剧烈放热的反应例如羟醛缩合反应的散热在本发明的方法中也不是关键的。催化剂回路的高物料通过量起着散热介质的作用，以致于甚至在反应器的绝热操作下仅引起小的温度差别且得到反应器中
10 没有温度峰值的均匀温度分布。产生的热量随后可方便地散去或通过任何位于外催化剂回路的常规热交换器来开发用于能量回收。为提高散热，有时可有用地将催化剂回路在比技术上必需的循环速率高的循环速率下运行(即在较高的B值下)，因为催化剂回路使反应器中较小的温度梯度成为可能。

15 与现有技术相比，本发明的方法提供了相当大的优点，例如：

- 可在相对低的温度下实现高时空收率。
- 副产物的生成非常少。
- 本方法对催化剂很温和且其承受着非常小的失活；连续的排放被最小化。

20 在根据本发明通过醛类的羟醛缩合反应制备 α, β -不饱和醛类的方法中，另一个优点在于由于高反应速率，甚至在催化剂相中具有非常低溶解度的醛类也可经济地转化为相应的羟醛缩合产物。

合适的用于制备催化剂溶液或相的溶剂为所有满足下列条件的溶剂：

- 25
- 溶剂至多仅轻微地溶解于产物相中。
 - 产物仅轻微地溶解于含催化剂和溶剂的催化剂相中。
 - 溶剂对所用的催化剂有足够高的溶解能力。

本发明方法中的连续相(即催化剂相)可主要由水组成。

如果需要，催化剂相可含有相转移试剂、表面活性或两亲试剂或
30 表面活性剂。

在特别情况下，连续相可完全由水组成。此外，连续相可主要由水和水溶性溶剂组成。可用的有机溶剂为，例如丙二醇、甘油、二甘

醇(DEG)或二甲基甲酰胺。水和有机溶剂的比例优选合计超过该相的60%重量,特别优选超过80%重量。

作为本发明方法的催化剂,可以使用水溶性、碱性化合物如以其碱金属或碱土金属化合物形式的氢氧化物、碳酸氢盐、碳酸盐、羧酸盐或其混合物。优选使用碱金属氢氧化物如氢氧化钠。

催化剂在连续相中的浓度为0.1~15%重量,特别为0.1~5%重量。

本发明的方法适于能经历缩合反应的醛类或醛混合物的反应。如果仅使用一种醛,则在与CO基团相邻的同一个碳原子上必须有两个 α -氢原子。如果使用两种或多种醛类,至少一种醛在所述同一个碳原子上必须有两个 α -氢原子。

根据上述定义含两个 α -氢原子的醛类为例如乙醛、丙醛、正丁醛、正戊醛、3-甲基丁醛、正己醛、3-甲基戊醛、4-甲基戊醛、正庚醛、正辛醛、正壬醛、正癸醛。这些也适于均缩合反应。

根据上述定义含一个 α -氢原子的醛类为例如:异丁醛、2-甲基丁醛、2-甲基戊醛、2-乙基己醛、环己醛。不含 α -氢原子的醛类的例子为:苯甲醛、2,2-二甲基丙醛和甲醛。后两组醛类只能与含两个 α -氢原子的醛经历羟醛缩合反应。

优选用于本发明方法的原料为:正丁醛、正戊醛、正丁醛和异丁醛的混合物、正戊醛和2-甲基丁醛或3-甲基丁醛的混合物或相应的三组分混合物。也可以使用 C_4 -和 C_5 -醛类的混合物或异构壬醛(C_9 -醛类)的混合物。这些醛类可通过例如烯烃的加氢甲酰基化制备。

当使用超过一种醛或醛混合物时,各个组分可分别地加到催化剂溶液流中。同样可以在加料前混合所有原料并一起加料。此外,醛类可以以溶液使用。可用的溶剂为至多仅轻微地溶解于催化剂溶液的惰性液体,例如烃类(戊烷、环己烷、甲苯)。

本发明还提供通过本发明方法制备的羟醛缩合产物的用途。这些可用于加氢制备饱和醇类。以这种方法获得的饱和醇类又可用于制备增塑剂、洗涤剂或溶剂。作为增塑剂的前体,特别提到的醇类可由不饱和 C_8 -和 C_{10} -醛类制备。

此外,羟醛缩合产物可通过选择性加氢反应转化为饱和醛类且这些可通过随后的氧化反应转化为羧酸类,即它们可用于制备羧酸类。

此外，不饱和醛类因为其反应性可用在许多合成中。饱和和不饱和醛类的另一个应用领域是用作香料。

本发明用于醛类羟醛缩合反应的方法可在温度为 $30^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 下，优选 $60^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 下进行。

5 各相可以从顶部至底部的并流方式流经反应管道，反之亦然。由于安全原因，优选各相从顶部加入。

反应热可通过各种热交换器除去。热交换器不是必须在反应空间的附近，而是如果需要的话也可位于反应器外部。单独的热流量取决于反应的具体热量以及取决于反应器和后处理装置中所需要的温度。

10 因此，除去的反应热可非常简单地利用，例如在方法本身中用于加热蒸馏装置或用于产生蒸汽。

离开反应器的液体混合物在液-液分离器中机械地分离为催化剂相和产物相。这可在各种结构类型的沉降器或离心机中进行。由于费用原因，优选沉降器。

15 尽管在分离装置中的停留时间本身并不关键，但优选保持短的停留时间。这样具有下列优点：分离装置小且其资金成本相应地低。当停留时间短时，在分离器中基本上不发生二级反应。为使各相分离快速进行，两相间的密度差必须足够地大且其粘度必须低。所有三个参数为温度的函数且可容易地由初步实验决定。

20 此外，催化剂溶液的密度和粘度可通过选择溶剂和催化剂浓度来改变。另一种可能性是通过加入溶剂改变产物相的密度和粘度。相分离可在宽的温度范围内进行。此处，分离温度也可高于反应器出口处反应产物的温度。但是，由于能量原因，采用高于反应器出口的液体温度的温度是不利的。最低的可能温度可认为是两个液相之一的倾点。但是，为实现短的分离时间，如上所述，不能选择过低的温度。

25 反应生成的水稀释了催化剂溶液，因此必须连续从方法中除去。这可通过蒸馏反应器的输出来进行，得到含水共沸物，其可接着分离为水相和有机相。部分水相可被排出以保持水平衡。过量的水也可通过蒸馏从分离的催化剂相中除去。此外，反应的水除去时可带走部分

30 产物流可在分离后通过已知方法提纯，例如通过蒸馏。

已分离出的催化剂溶液，如果需要在排出小部分并相应补充新鲜的催化剂溶液之后，返回至反应器中。

下列实施例具体说明本发明，但不限制其在权利要求中所定义的范围。

5 通过本发明方法的醛类羟醛缩合反应在图 1 所概示的实验装置中进行。在该装置中，连续催化剂相 2 通过泵 1 循环。醛或醛混合物通过管线 3 混合到催化剂中，或在分别引入不同醛类时通过管线 3 和 4 加入。在下述实施例中，原料通过管线 3 单独混入。在实施例 3~14 中以这种方式得到的多相混合物通过管线 5 泵经管式反应器 6，该反
10 应器长 3m，直径为 17.3mm 且装填了水力直径为 2mm 的静态混合元件。在实施例 1 和 2 中，采用大小如那些实施例中给出的其它反应器。所得的包括反应产物、未反应原料和催化剂的混合物经管线 7 送至任选的气体分离器 8 中，在那儿除去经管线 9 排放的挥发成分。在下述除了实施例 2 的实施例中，该管线是关闭的。

15 脱气步骤 8 之后获得的液体流 10 传送到相分离器 11 中。此处，水相通过管线 2 分离并返回至循环中。含反应产物并超过堰的有机相通过管线 12 带走。

反应热通过位于反应器之外的热交换器 13、14 和 15 排走。

20 作为催化剂的溶剂，采用水或水和二甘醇(DEG)的混合物。实施例对 3 和 4、5 和 6、7 和 8、9 和 10、11 和 12 以及 13 和 14 清楚地证明使用溶剂混合物时转化率的增加。

实施例 3~14 中的表显示以质量百分比表示的催化剂组成、加入的醛的量以及其来自于气相色谱分析的以面积百分比表示的组成。

25 每个实施例的第二个表的下部列出了同样来自于气相色谱分析的以面积百分比表示的产品组成。在实施例 3~14 的说明中，为了简单，没有区分各个 C₅-酸或 C₅-醇的异构体。这些值总结为“醇”或“酸”。同样，C₅-醛的饱和 3-羟基链烷醛总结为“羟醛加成化合物”。“三聚体”代表通过三个 C₅-醛羟醛反应(加成和缩合)生成的高沸点物的比例。

30 每个实施例的第二个表的上部列出时空收率(STY)、醛类的转化率(C)、所需的羟醛缩合产物的选择性(S)以及管式反应器的载荷系数(B)。在给定的催化剂组成中，应当注意这些是实施例 3~14 的初值。

NaOH 和如果存在的话 DEG 的比例轻微被来自羟醛缩合反应的反应水所稀释。此外，与羟醛缩合反应平行的坎尼扎罗反应导致碱催化剂中和。但是，二者的影响在为此观察反应的时间段内是非常轻微的，对描述实施例和实验结果是不重要的。

5 实施例 1(对比实施例):

从正戊醛制备丙基庚烯醛

丙基庚烯醛通过正戊醛在流动管内的缩合反应制备。反应器设计、有机相与含水催化剂相的相比比例以及停留时间在工业规模制备 2-乙基己-2-烯醛的方法的基础上选择。上述实验装置(图 1)的反应器由 60m 长的 DN20 管代替。反应器体积为 19 升。(在未在此处描述的初步 10 实验中，确保制备 2-乙基己-2-烯醛的工业规模的方法可用此反应器很好地模拟)。

催化剂循环量为 500 l/h(2.7% 浓度 NaOH 水溶液)。正戊醛以 50 l/h 的体积流量加入。

15 在连续操作中，得到下列结果:

	实施例 1a	实施例 1b
温度	95℃	130℃
压力	1.0bar	2.7bar
正戊醛	24.0mol %	3.0mol %
2-丙基庚烯醛	69.5mol %	94.4mol %
残余物(主要为高沸点物)	6.5mol %	2.6mol %
时空收率	1.3 te/(m ³ *h)	1.8 te/(m ³ *h)

载荷系数 B 为 0.02.

实施例 2:

2-丙基庚烯醛的制备

所用反应器为 995mm 长的 DN15 管(内径: 17.9mm)。反应器装填 20 丝网环(Vereinigte Füllkörperfabriken, VFF, 4×4mm 的网, 表面积: 约 2100m²/m³)用于蒸馏。填料元件占反应器体积 8.5% 的比例由实验决定。因此, 空管分数为 91.5%, 这相应于 229cm³ 的自由反应器体积。有效水力直径计算为 $d_H=1.913\text{mm}$ 。

25 连续实验期间, 催化剂溶液中 NaOH 的含量通过加入 1 摩尔氢氧化钠溶液保持在 2.85% 重量。

催化剂循环量为 400 l/h 且正戊醛以 1.0 l/h 的体积流量加料。为使系统惰性，附加地计量加入少量氮气(0.5mol/h)。

粗产物中存在的氮气通过管线 9 与含水、正戊醛和产物的共沸物一起离开气体分离器 8。该物流被冷却(冷却器和分离器没有显示于图 1 中)。这样得到有机相和水相。有机相送至产物分离器 11。排放水相。

该实验在 1bar 和 95℃ 下进行。载荷系数 B 为 9.92。

反应平衡时，获得具有下列平均组成的产物：

	原料	产物
正戊醛	97.7mol %	7.7mol %
丙基庚烯醛		89.8mol %
残余物(主要为高沸点物)	2.3mol %	2.5mol %

时空收率计算为 2.6 te/(m³*h)。

实验显示甚至在 95℃ 下，仅 1m 长的管道中也可实现高转化率，同时仅生成很少的高沸点物。本发明的方法获得比常规方法(对比实施例 1)高的时空收率。

实施例 3:

本实施例描述了本发明方法用于正戊醛羟醛缩合为 2-丙基庚烯醛(1+1 产物)。400 kg/h 催化剂在温度 110℃、反应物的自生压力下通过反应器。所用反应器为 3m 长的 ND15 管(内径: 17.3mm)。该反应器装填了 Sulzer 提供的水力直径为 2mm 的填料元件(SMV 2)。

催化剂	
c NaOH	2.34% 重量
水	97.66% 重量
原料流量[l/h]	4.11
原料组成	
正戊醛	96.1% 重量
羟醛类	0.9% 重量
三聚体	1.4% 重量
残余物	1.6% 重量

获得下列结果:

STY [te/m ³ /h]	3.9
转化率	97.6%
选择性	96.2%
B	15.34
正戊醛(未反应的正戊醛)	2.3% 重量
2-丙基庚烯醛	94.0% 重量
羟醛加成产物	0.7% 重量
三聚体	1.0% 重量
残余物	2.0% 重量

实施例 4:

本实施例描述了本发明方法采用助溶剂二甘醇(DEG)用于正戊醛羟醛缩合为 2-丙基庚烯醛(1+1 产物). 400 kg/h 催化剂在温度 110 °C、反应物的自生压力下通过反应器(如实施例 3 所述).

催化剂	
c NaOH	3.76% 重量
二甘醇	50.00% 重量
水	46.24% 重量
原料流量[l/h]	4.02
原料组成	
正戊醛	96.1% 重量
羟醛类	1.3% 重量
三聚体	0.8% 重量
残余物	1.7% 重量

5 获得下列结果:

STY [te/m ³ /h]	3.9
转化率	99.5%
选择性	95.9%
B	13.91
正戊醛(未反应的正戊醛)	0.5% 重量
2-丙基庚烯醛	95.4% 重量
羟醛加成产物	0.1% 重量

三聚体	3.0% 重量
残余物	0.9% 重量

实施例 5:

本实施例描述了本发明方法用于 3-甲基丁醛 (3-MBA) 羟醛缩合为 2-异丙基-5-甲基己烯醛 (3+3)。400 kg/h 催化剂在温度 110℃、反应物的自生压力下通过反应器 (如实施例 3 所述)。

催化剂	
c NaOH	2.44% 重量
水	97.56% 重量
原料流量 [l/h]	4.27
原料组成	
3-甲基丁醛	98.7% 重量
羟醛类	0.2% 重量
三聚体	0.1% 重量
残余物	0.1% 重量

5 获得下列结果:

STY [te/m ³ /h]	3.2
转化率	78.2%
选择性	93.3%
B	15.48
3-甲基丁醛	21.6% 重量
醇	1.2% 重量
2-异丙基-5-甲基己烯醛	72.0% 重量
羟醛加成产物	1.1% 重量
三聚体	1.5% 重量
残余物	2.6% 重量

实施例 6:

本实施例描述了本发明方法采用助溶剂二甘醇 (DEG) 用于 3-甲基丁醛 (3-MBA) 羟醛缩合为 2-异丙基-5-甲基己烯醛 (3+3)。400 kg/h 催化剂在温度 110℃、反应物的自生压力下通过反应器 (如实施例 3 所述)。

10

催化剂	
c NaOH	3.46% 重量
二甘醇	50.00% 重量
水	46.54%
原料流量 [l/h]	4.00
原料组成	
3-甲基丁醛	98.9% 重量
羟醛加成产物	0.2% 重量
三聚体	0.1% 重量
残余物	0.8% 重量

获得下列结果:

STY [te/m ³ /h]	3.7
转化率	95.7%
选择性	95.2%
B	13.91
3-甲基丁醛	4.2% 重量
醇	0.5% 重量
2-异丙基-5-甲基己烯醛	90.1% 重量
三聚体	2.6% 重量
残余物	2.6% 重量

实施例 7:

本实施例描述了本发明方法用于正戊醛和 2-甲基丁醛 (2-MBA) 共羟醛缩合为由异构体 2-丙基-4-甲基己烯醛 (1+2) 和 2-丙基庚烯醛 (1+1) 组成的异癸烯醛。400 kg/h 催化剂在温度 110℃、反应物的自生压力下通过反应器 (如实施例 3 所述)。

催化剂	
c NaOH	2.27% 重量
水	97.73%
原料流量 [l/h]	4.17
原料组成	
2-甲基丁醛	51.3% 重量

正戊醛	46.0% 重量
酸	0.3% 重量
羟醛类	0.9% 重量
三聚体	0.1% 重量
残余物	1.3% 重量

获得下列结果:

STY [te/m ³ /h]	2.3
转化率	57.7%
选择性	94.8%
B	15.40
2-甲基丁醛	33.0% 重量
正戊醛	3.1% 重量
醇	0.3% 重量
酸	1.2% 重量
2-丙基-4-甲基己烯醛	24.4% 重量
2-丙基庚烯醛	34.3% 重量
羟醛加成产物	1.4
三聚体	1.1
残余物	1.4

实施例 8:

本实施例描述了本发明方法采用助溶剂二甘醇 (DEG) 用于正戊醛和 2-甲基丁醛 (2-MBA) 共羟醛缩合为由异构体 2-丙基-4-甲基己烯醛 (1+2) 和 2-丙基庚烯醛 (1+1) 组成的异癸烯醛。400 kg/h 催化剂在温度 110℃、反应物的自生压力下通过反应器 (如实施例 3 所述)。

催化剂	
c NaOH	3.25% 重量
二甘醇	45.00% 重量
水	51.75% 重量
原料流量 [l/h]	3.66
原料组成	
2-甲基丁醛	45.4% 重量

正戊醛	51.2% 重量
酸	0.4% 重量
羟醛类	1.0% 重量
三聚体	0.1% 重量
残余物	1.8% 重量

获得下列结果:

STY [te/m ³ /h]	2.7
转化率	77.0%
选择性	94.9%
B	13.75
2-甲基丁醛	18.4% 重量
正戊醛	0.3% 重量
醇	0.8% 重量
酸	0.9% 重量
2-丙基-4-甲基己烯醛	45.2% 重量
2-丙基庚烯醛	28.5% 重量
羟醛加成产物	0.9% 重量
三聚体	4.1% 重量
残余物	1.2% 重量

实施例 9:

本实施例描述了本发明方法用于正戊醛和 3-甲基丁醛(3-MBA)共羟醛缩合为由异构体 2-丙基-5-甲基己烯醛和 2-异丙基庚烯醛(1+3)以及 2-丙基庚烯醛(1+1)组成的异癸烯醛。400 kg/h 催化剂在温度 110℃、反应物的自生压力下通过反应器(如实施例 3 所述)。

催化剂	
c NaOH	2.13% 重量
水	97.87% 重量
原料流量[l/h]	4.14
原料组成	
3-甲基丁醛	45.8% 重量
正戊醛	52.4% 重量

酸	0.3% 重量
羟醛类	0.9% 重量
三聚体	0.1% 重量
残余物	0.5% 重量

获得下列结果:

STY [te/m ³ /h]	3.7
转化率	88.6%
选择性	98.3%
B	15.38
3-甲基丁醛	7.7% 重量
正戊醛	1.4% 重量
酸	0.3% 重量
2-丙基-5-甲基己烯醛	12.6% 重量
2-异丙基庚烯醛	51.8% 重量
2-丙基庚烯醛	22.4% 重量
羟醛加成产物	1.4% 重量
三聚体	1.8% 重量
残余物	0.7% 重量

实施例 10:

本实施例描述了本发明方法采用助溶剂二甘醇(DEG)用于正戊醛和 3-甲基丁醛(3-MBA)共羟醛缩合为由异构体 2-丙基-5-甲基己烯醛和 2-异丙基庚烯醛(1+3)以及 2-丙基庚烯醛(1+1)组成的异癸烯醛。
5 400 kg/h 催化剂在温度 110℃、反应物的自生压力下通过反应器(如实施例 3 所述)。

催化剂	
c NaOH	3.52% 重量
二甘醇	50.00% 重量
水	46.48% 重量
原料流量[1/h]	4.21
原料组成	
3-甲基丁醛	51.7% 重量

正戊醛	45.7% 重量
酸	0.7% 重量
羟醛类	1.0% 重量
三聚体	0.1% 重量
残余物	0.9% 重量

获得下列结果:

STY [te/m ³ /h]	4.1
转化率	97.5%
选择性	97.6%
B	14.09
3-甲基丁醛	1.8% 重量
正戊醛	0.1% 重量
醇	0.1% 重量
酸	0.1% 重量
2-丙基-5-甲基己烯醛	20.5% 重量
2-异丙基庚烯醛	55.1% 重量
2-丙基庚烯醛	18.1% 重量
羟醛加成产物	1.2% 重量
三聚体	2.1% 重量
残余物	0.9% 重量

实施例 11:

本实施例描述了本发明方法用于 2-MBA 和 3-MBA 共羟醛缩合为由异构体 2-异丙基-4-甲基己烯醛 (2+3) 和 2-异丙基-5-甲基己烯醛 (3+3) 组成的异癸烯醛。400 kg/h 催化剂在温度 110℃、反应物的自生压力下通过反应器(如实施例 3 所述)。

催化剂	
c NaOH	2.51% 重量
水	97.49% 重量
原料流量 [l/h]	4.39
原料组成	
3-甲基丁醛	48.0% 重量

2-甲基丁醛	47.5% 重量
酸	3.6% 重量
羟醛类	0.1% 重量
残余物	0.8% 重量

获得下列结果:

STY [te/m ³ /h]	1.4
转化率	35.7%
选择性	86.7%
B	15.59
3-甲基丁醛	18.4% 重量
2-甲基丁醛	39.4% 重量
醇	0.4% 重量
酸	2.8% 重量
2-异丙基-4-甲基己烯醛	6.2% 重量
2-异丙基-5-甲基己烯醛	28.0% 重量
羟醛加成产物	2.1% 重量
三聚体	1.5% 重量
残余物	1.2% 重量

实施例 12:

本实施例描述了本发明方法采用助溶剂二甘醇 (DEG) 用于 2-MBA 和 3-MBA 共羟醛缩合为由异构体 2-异丙基-4-甲基己烯醛 (2+3) 和 2-异丙基-5-甲基己烯醛 (3+3) 组成的异癸烯醛。400 kg/h 催化剂在温度 110℃、反应物的自生压力下通过反应器 (如实施例 3 所述)。

催化剂	
c NaOH	3.45% 重量
二甘醇	50.00% 重量
水	46.55% 重量
原料流量 [l/h]	4.14
原料组成	
3-甲基丁醛	47.6% 重量
2-甲基丁醛	51.6% 重量

酸	0.6% 重量
残余物	0.3% 重量

获得下列结果:

STY [te/m ³ /h]	2.4
转化率	63.1%
选择性	91.0%
B	14.04
3-甲基丁醛	3.1% 重量
2-甲基丁醛	28.7% 重量
醇	1.5% 重量
酸	1.2% 重量
2-异丙基-4-甲基己烯醛	27.0% 重量
2-异丙基-5-甲基己烯醛	34.0% 重量
羟醛加成产物	0.6% 重量
三聚体	2.5% 重量
残余物	1.4% 重量

实施例 13:

本实施例描述了本发明方法用于正戊醛、2-MBA 和 3-MBA 共羟醛缩合为由异构体 2-丙基庚烯醛(1+1)、2-丙基-4-甲基己烯醛(1+2)、
5 2-异丙基庚烯醛(1+3)、2-异丙基-4-甲基己烯醛(2+3)和 2-异丙基-5-甲基己烯醛(3+3)组成的异癸烯醛。400 kg/h 催化剂在温度 110℃、反应物的自生压力下通过反应器(如实施例 3 所述)。

催化剂	
c NaOH	2.62% 重量
水	97.38% 重量
原料流量 [l/h]	3.97
原料组成	
3-甲基丁醛	27.7% 重量
2-甲基丁醛	35.3% 重量
正戊醛	34.8% 重量
酸	0.4% 重量

羟醛类	0.7% 重量
残余物	1.1% 重量

获得下列结果:

STY [te/m ³ /h]	2.5
转化率	62.8%
选择性	97.3%
B	15.19
3-甲基丁醛	7.4% 重量
2-甲基丁醛	22.5% 重量
正戊醛(未反应的正戊醛)	1.6% 重量
醇	0.2% 重量
酸	0.4% 重量
2-异丙基-4-甲基己烯醛	2.2% 重量
2-异丙基-5-甲基己烯醛	7.3% 重量
2-丙基-4-甲基己烯醛	10.4% 重量
2-异丙基庚烯醛	31.1% 重量
2-丙基庚烯醛	13.9% 重量
羟醛加成产物	1.7% 重量
三聚体	0.6% 重量
残余物	0.7% 重量

实施例 14:

本实施例描述了本发明方法采用助溶剂二甘醇 (DEG) 用于正戊醛、2-MBA 和 3-MBA 共羟醛缩合为由异构体 2-丙基庚烯醛 (1+1)、2-丙基-4-甲基己烯醛 (1+2)、2-异丙基庚烯醛 (1+3)、2-异丙基-4-甲基己烯醛 (2+3) 和 2-异丙基-5-甲基己烯醛 (3+3) 组成的异癸烯醛。400 kg/h 催化剂在温度 110℃、反应物的自生压力下通过反应器(如实施例 3 所述)。

催化剂	
c NaOH	3.50% 重量
二甘醇	50.00% 重量
水	46.50% 重量

原料流量 [l/h]	4.11
3-甲基丁醛	33.0% 重量
2-甲基丁醛	32.0% 重量
正戊醛	31.8% 重量
酸	0.9% 重量
羟醛类	1.0% 重量
三聚体	0.4% 重量
残余物	0.9% 重量

获得下列结果:

STY [te/m ³ /h]	3.3
转化率	80.0%
选择性	98.1%
B	14.01
3-甲基丁醛	1.9% 重量
2-甲基丁醛	13.9% 重量
正戊醛 (未反应的正戊醛)	0.1% 重量
醇	1.1% 重量
2-异丙基-4-甲基己烯醛	8.9% 重量
2-异丙基-5-甲基己烯醛	12.9% 重量
2-丙基-4-甲基己烯醛	18.6% 重量
2-异丙基庚烯醛	29.4% 重量
2-丙基庚烯醛	9.8% 重量
羟醛加成产物	0.8% 重量
三聚体	0.8% 重量
残余物	2.0% 重量

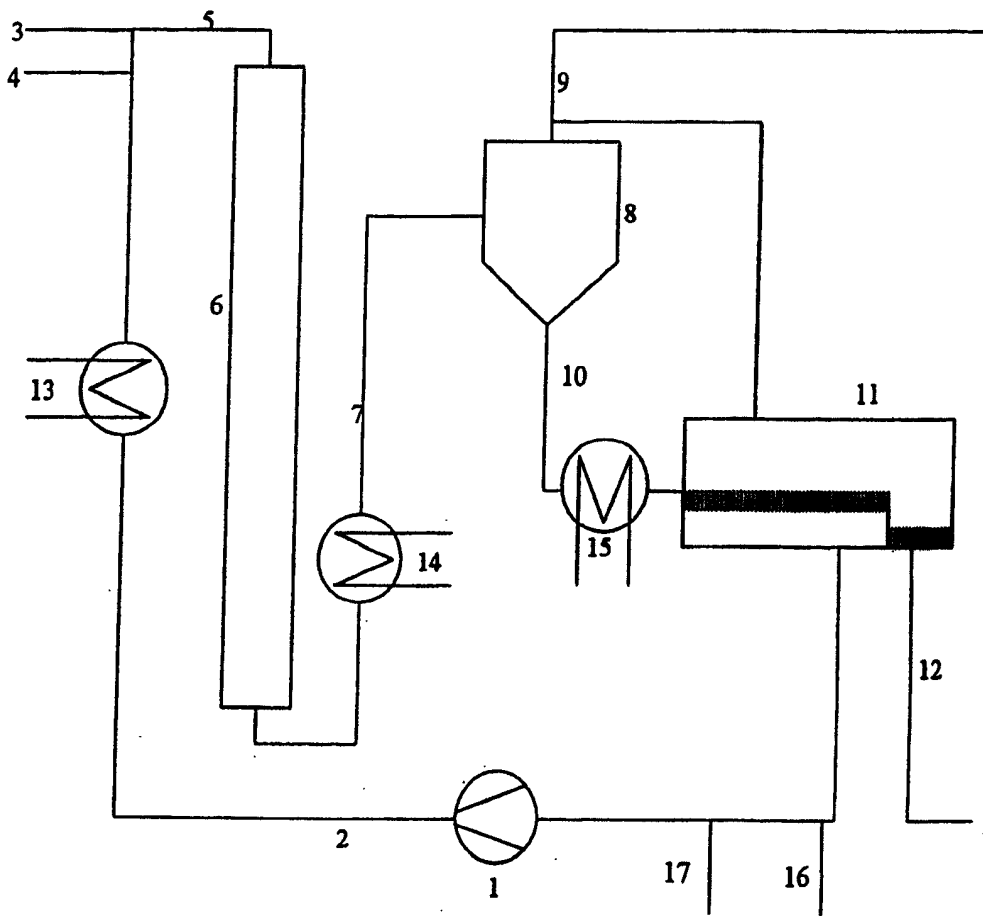


图 1