

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97114195.9

[45]授权公告日 2002年1月23日

[11]授权公告号 CN 1078196C

[22]申请日 1997.12.5 [24]颁证日 2002.1.23

[21]申请号 97114195.9

[30]优先权

[32]1996.12.6 [33]JP [31]342618/1996

[32]1996.12.6 [33]JP [31]342617/1996

[73]专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72]发明人 恩田义幸 桐敷贤

常木英昭 角野幸男

[56]参考文献

US4299997 1981.11.10 C07C41/06

审查员 朱宝华

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的制备方法

[57]摘要

本发明提供了以高选择性和高收率生产(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的方法。该方法中,通过在一种催化剂存在下,烯烃与(聚)(亚烷基)二醇的反应制备(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚,其特征是:1)使用晶体金属硅酸盐作为催化剂,并再生至少一部分使用过的催化剂,将再生的催化剂再循环至反应中用作催化剂;或2)在(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/醇存在下进行烯烃与(聚)(亚烷基)二醇的反应。

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

权 利 要 求 书

1.一种制备(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的方法,该方法包括下面步骤:在一种催化剂存在下,使(聚)(亚烷基)二醇和烯烃反应,获得(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚,其特征
5 其特征在于该方法使用晶体金属硅酸盐作为催化剂,该方法还包括步骤:再生至少一部分使用过的催化剂并再循环该使用过的催化剂的再生部分,在(聚)(亚烷基)二醇和烯烃反应中用作催化剂。

2.如权利要求1所述的方法,其特征还在于通过在含氧气氛下,在450℃或更高温度下热处理所述的催化剂,再生该催化剂。

10 3.如权利要求1所述的方法,其特征还在于所述晶体金属硅酸盐是BEA型金属硅酸盐。

4.如权利要求1所述的方法,其特征还在于所述的方法还包括下面步骤:提取至少一部分含催化剂和未反应(聚)(亚烷基)二醇残留物的浆液,并从该浆液回收催化剂进行再生。

15 5.如权利要求4所述的方法,其特征还在于所述的方法还包括通过在180℃或更低温度下的蒸馏从所述的浆液回收(聚)(亚烷基)二醇,同时还从该浆液中回收催化剂的回收步骤。

20 6.如权利要求4所述的方法,其特征还在于所述的方法还包括通过在30分钟内的蒸馏从所述的浆液回收(聚)(亚烷基)二醇,同时还从该浆液中回收催化剂的回收步骤。

7.如权利要求1所述的方法,其特征还在于所述的(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚是(聚)(亚烷基)二醇单高级烷基醚;所述的烯烃是长链烯烃。

8.如权利要求1所述的方法,其特征还在于所述的催化剂用于反应0.02-100小时后,再生至少一部分使用过的催化剂。

25 9.一种制备(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的方法,该方法包括下面步骤:在一种催化剂存在下,使烯烃与(聚)(亚烷基)二醇反应,获得(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚,其特征还在于在(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇的存在下进行烯烃和(聚)(亚烷基)二醇的反应。

30 10.如权利要求9所述的方法,其特征还在于所述的方法还包括下面步骤:回收皆为烯烃与(聚)(亚烷基)二醇反应副产物的(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇;并将回收的(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇再循环到烯烃与(聚)(亚烷基)二醇的反应体系。

35 11.如权利要求9所述的方法,其特征还在于所述的方法还包括下面步骤:反应后回收产生的烯烃相和(聚)(亚烷基)二醇相;和从烯烃相分离(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚。

12.如权利要求 11 所述的方法,其特征在于所述的方法还包括反应后从烯烃相回收皆为副产物的(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇的回收步骤。

13.如权利要求 9 所述的方法,其特征在于所述的方法还包括下面步骤:

反应后回收未反应的烯烃残留物; 和

5 将未反应的烯烃残留物再循环至与(聚)(亚烷基)二醇的反应中。

14.如权利要求 9 所述的方法,其特征还在于所述方法还包括下面步骤:

将从反应中生成并含催化剂的(聚)(亚烷基)二醇相再循环至与烯烃的反应中。

15.如权利要求 9 所述的方法,其特征还在于晶体金属硅酸盐用作催化剂。

16. 如权利要求 9 所述的方法,其特征还在于所述的(聚)(亚烷基)二醇单烷基
10 醚是(聚)(亚烷基)二醇单高级烷基醚;所述的烯烃是长链烯烃;所述的(聚)(亚烷基)
二醇二烷基醚是(聚)(亚烷基)二醇二高级烷基醚;所述的醇是高级醇。

说明书

(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的制备方法

5 本发明涉及 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的制备方法。

通过烯烃与 (聚)(亚烷基)二醇反应制备 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的方法有,例如下面所披露的方法:以强酸性阳离子交换树脂作为催化剂的方法(如日本专利公开(公告)57-35687 和日本专利申请公开(公开)2-295941 所披露的);以杂多酸作为催化剂的方法(日本专利申请公开(公开)3-148233 所披露);和以苯磺酸或
10 甲苯磺酸作为催化剂的方法(日本专利公开(公告)61-51570 所披露)。

但是,当以强酸性阳离子交换树脂、杂多酸、苯磺酸或甲苯磺酸作为催化剂时,存在的问题是由于原料之一的 (聚)(亚烷基)二醇是二元醇,反应涉及 (聚)(亚烷基)二醇本身的脱水缩聚反应或脱水环化反应的副反应,形成水,并且形成的水会与烯烃反应形成副产物醇,因此产生 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的选择性极
15 低。例如,在日本专利公开申请(公开)2-295941 中的一些较好的实施方案的例子披露,当使用 Nafion H(含氟的强酸性阳离子交换树脂,由 E.I.DuPont DE NEMOURS & Co., Lid.生产)作为催化剂使乙二醇与十二碳烯反应制备乙二醇单十二烷基醚时,形成十二烷醇的副产物,其量达到乙二醇单十二烷基醚的 7-10 摩尔%。

20 本发明的目的是提供以高选择性生产 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的方法。

本发明的工作者致力于研究以达到上述目的,因此发现如果使用一种晶体的金属硅酸盐作为催化剂,或如果在一种醇的存在下进行烯烃与 (聚)(亚烷基)二醇的反应,产生 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的选择性高,换句话说,如果使用高催化活性的催化剂如晶体金属硅酸盐,不仅能提高选择性,而且反应速率加快,提高了转化率,或在反应体系加入将成为副产物的醇,则由于反应平衡的原理而抑制副反应。
25

同时,本发明工作者进一步获得下面两个发现。

第一,烯烃与 (聚)(亚烷基)二醇的加成反应不仅包括从 (聚)(亚烷基)二醇形成 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的反应,而且还包括形成 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚的反应。以前的催化剂活性较低,而且以前的技术从未披露形成 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚。但是,现在人们清楚地知道当使用高活性的催化剂如晶体金属硅酸盐时,还会形成 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚,使产生 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的选择性降低。因此,发现当烯烃与 (聚)(亚烷基)二醇反应生产 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚时,加入 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚能有效地抑制 (聚)(亚烷基)二醇二
30 烷基醚的形成。
35

第二，晶体金属硅酸盐催化剂存在的问题是当其用于反应时，其催化活性随时间下降。因此，为解决这一问题，本发明的工作者如果至少再生一部分使用过的催化剂，然后再循环到反应作为催化剂，可以获得稳定的催化活性。由此本发明工作者完成了本发明。

5 即根据本发明的第一个实施方案，制备(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的方法包括下面的步骤：在催化剂存在下，使(聚)(亚烷基)二醇与烯烃反应，获得(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚，该方法的一个特征是使用晶体的金属硅酸盐作为催化剂，还有一个特点是该方法还包括下面的步骤：反应后至少再生一部分使用过的催化剂；使用过催化剂的再生部分再循环作为(聚)(亚烷基)二醇和烯烃反应的催化剂(下
10 面，这种制备方法称作“第一制备方法”)。

在本发明的第一制备方法中，最好在450℃或更高的温度下，在含氧气氛中通过热处理进行催化剂的再生。另外，晶体的金属硅酸盐最好是BEA型金属硅酸盐。另外，最好至少提取一部分含催化剂和未反应的(聚)(亚烷基)二醇残留物的浆液，然后从浆液中回收催化剂的以再生催化剂。而且，从浆液回收催化剂时，
15 最好在180℃或更低的温度下通过蒸馏，还可以从该浆液回收(聚)(亚烷基)二醇，或通过30分钟内蒸馏也可以从浆液回收(聚)(亚烷基)二醇。另外，当获得(聚)(亚烷基)二醇单高级烷基醚作为(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚时，最好所使用的烯烃是长链烯烃。而且，最好在催化剂用于反应0.02-100小时后，进行至少一部分使用过的催化剂的再生。

20 根据本发明的第二实施方案，制备(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的方法包括下面步骤：在催化剂存在下，使烯烃与(聚)(亚烷基)二醇反应，获得(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚，该方法的特征是在(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇存在下进行烯烃和(聚)(亚烷基)二醇之间的反应(以下，这种方法被称作“第二制备方法”)。

另外，本发明的第二制备方法还具有的特征是，该方法进一步包括下面的步
25 骤：

回收烯烃与(聚)(亚烷基)二醇反应副产物的(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇；和

将回收的(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇再循环至烯烃与(聚)(亚烷基)二醇的反应体系。

30 并且，本发明的第二制备方法的特征在于还包括下面的步骤：

反应后回收形成的烯烃相和形成的(聚)(亚烷基)二醇相；和

从烯烃相分离(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚。

另外，本发明的第二制备方法的特征还在于进一步包括反应后从烯烃相回收反应副产物的(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇的步骤。

35 另外，本发明第二制备方法的另一个特征是它还包括下面步骤：

反应后回收未反应的烯烃残留物；和
再循环未反应的烯烃残留物至与 (聚)(亚烷基)二醇的反应。

另外，本发明的第二制备方法的特征还在于它还包括再循环从反应中产生的和包括催化剂的 (聚)(亚烷基)二醇相至与烯烃的反应。

5 另外，本发明的第二制备方法的另一个特征是以晶体的金属硅酸盐作为催化剂。

本发明的第二制备的方法还有一个特征是： (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚是 (聚)(亚烷基)二醇单高级烷基醚；烯烃是长链烯烃； (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚是 (聚)(亚烷基)二醇二高级烷基醚；醇是高级醇。

10 从下面的详细描述中能更充分地理解本发明的这些和其它的目的，以及本发明的优点。

图 1 是使用间歇式反应器的反应装置的流程图。

图 2 是使用连续式反应器的反应装置的流程图。

用于本发明的较好的烯烃的例子包括有一个烯不饱和键的 2-40 个碳原子的
15 烃，更好的是有一个烯不饱和键的 8-30 个碳原子的烃，最好是有一个烯不饱和键的 10-20 个碳原子的烃。这些烯烃中，特别优选长链烯烃。当使用长链烯烃为烯烃时，产生的 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚是 (聚)(亚烷基)二醇单高级烷基醚， (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚是 (聚)(亚烷基)二醇二高级烷基醚，醇是高级醇。较好的长链烯烃的例子包括有一个烯不饱和键的 8-30 个碳原子的烃，更好的是有一个
20 烯不饱和键的 10-20 个碳原子的烃。

对所使用的烯烃没有特别的限制，即使烯烃是支链烯烃、直链烯烃、无环烯
25 烃、环烯烃或其混合物。但是，考虑到用于表面活性剂，烯烃以无环烯烃为主要组分为宜，以直链烯烃为主要组分更好。具体的例子包括辛烯、癸烯、十二碳烯、十四碳烯、十六碳烯、十八碳烯、二十碳烯、二十二碳烯。这些烯烃中，可使用
30 不饱和键位于 α 位、内位(inner position)或两种的烯烃，没有特别的限制。当然，可组合使用不饱和键位置不同的两种或多种烯烃。本发明的反应过程中涉及关于不饱和键位置的烯烃异构化的反应。内烯烃(inner olefin)一般在热力学上比 α -烯烃更稳定，因此当以 α -烯烃为原料时，它在反应期间会逐步异构化为内烯烃。异构化的速度取决于反应温度和催化剂的类型及其用量。

30 本发明使用的 (聚)(亚烷基)二醇的例子包括单乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、多乙二醇、单丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、多丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷甲烷二醇(1,4-cyclohexanemethanediol)。可以单独使用或两种或多种组合使用这些 (聚)(亚烷基)二醇。

35 适用于本发明的催化剂是酸性催化剂。这类催化剂包括：均相催化剂如硫酸、

苯磺酸、十二烷基苯磺酸和杂多酸(如磷钨酸、磷钼酸、硅钨酸、硅钼酸); 酸性离子交换树脂; 复合金属氧化物, 如氧化硅-氧化铝、氧化钛-氧化硅; 沸石。这些催化剂既可以单独使用也可以两种或多种组合使用。

5 这些催化剂中, 优选晶体的金属硅酸盐。晶体的金属硅酸盐是有一定晶体结构的规则多孔物质, 换句话说, 是其结构中有许多规则的间隙和孔, 并具有大的比表面积的物质。

本发明使用的晶体的金属硅酸盐包括晶体硅铝酸盐(通常称作沸石), 和在晶体的硅铝酸盐的铝原子晶格上引入另一种金属元素的化合物。另一种金属元素的具体例子包括 B、Ga、In、Ge、Sn、P、As、Sb、Sc、Y、La、Ti、Zr、
10 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn。这些金属元素可以单独使用也可以两种或多种组合使用。考虑到催化剂的活性以及容易合成或得到, 较好的是晶体的硅铝酸盐、晶体的硅铁酸盐、晶体的硼硅酸盐、晶体的硅镓酸盐。最好的是晶体硅铝酸盐。

在本发明中使用的晶体的金属硅酸盐的具体例子包括有下面这些结构的晶体
15 金属硅酸盐, 如 MFI(如 ZSM-5), MEL(如 ZSM-11), BEA(如 β 型沸石), FAU(如 Y 型沸石), MOR(如丝光沸石), MTW(如 ZSM-12)和 LTL(如 Linde L), 上述是根据国际沸石协会结构委员会(Structure Commission of the International Zeolite Association)的命名法, 采用 IUPAC 代码描述的, 晶体金属硅酸盐还可以是在“沸石, Vol.12, No. 5, 1992”或“分子筛手册, R. Szostak 著, Van NOSTRAND
20 REINHOLD 出版。”中所述的那些。这些催化剂可以单独使用也可以两种或多种组合使用。考虑到最高的催化剂活性, 其中最好的是如有 BEA 结构的那些。

本发明使用的晶体金属硅酸盐的一个较好的例子是构成晶体金属硅酸盐的硅原子与金属原子的原子比在 5-1500 范围, 更好的在 10-500。硅原子与金属原子的原子比过高或太低, 都会明显降低催化剂活性。

25 晶体金属硅酸盐在其晶格外有一种可离子交换的阳离子。这样的一种阳离子的具体例子有 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 R_4N^+ 、 R_4P^+ (R 是氢或烷基)。特别是其中的阳离子被氢离子部分或全部取代的晶体金属硅酸盐适合作本发明的催化剂。

本发明中使用的晶体金属硅酸盐可通过常规采用的合成方法合成, 例如水热
30 合成法, 特别是日本专利公开(公告)46-10064; 美国专利 3,965,207; “The Journal of Molecular Catalysis”, Vol. 31, pp. 355-370 (1985 年出版); Zeolites, Vol.8, p.46(1988 年出版)中所披露的方法。例如, 可按下面的方式合成晶体金属硅酸盐: 一种包括氧化硅源、金属源和季铵盐(如四乙铵盐或四丙铵盐)的组合物, 将其在约 100 $^{\circ}C$ 至约 175 $^{\circ}C$ 加热, 直到形成一种晶体, 随后过滤出产生的固体产物, 用
35 水洗涤后干燥, 然后在 350-600 $^{\circ}C$ 煅烧。通过适当地调整原料和合成条件, 可获

得不同晶体体系的金属硅酸盐。

上述的氧化硅源的例子包括水玻璃、硅溶胶、硅胶和烷氧基硅烷。上述的金属源的例子包括各种无机或有机的金属化合物。较好的金属化合物的例子包括：金属盐，例如金属硫酸盐(如 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)，金属硝酸盐(如 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)，和金属氧化物的碱金属盐(如 NaAlO_2)；金属卤化物，例如金属氯化物(如 TiCl_4)和金属溴化物(如 MgBr_2)；金属烷氧化物(如 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)。如果需要，通过离子交换，可将产生的晶体金属硅酸盐转化为要求的阳离子物质。例如，按下面的方式可以制备 H^+ 型的阳离子物质：在 HCl 、 NH_4Cl 或 NH_3 的水溶液中通过搅拌混合晶体金属硅酸盐，使其阳离子物种与 H^+ 型或 NH_4^+ 型交换，过滤出产生的固体产物，用水洗涤后干燥，然后在 $350\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧。非 H^+ 型的阳离子物质的制备可用含目标阳离子的水溶液，按照与上述相同的方式进行。

可使用一种晶体体系的晶体金属硅酸盐或组合了各种晶体体系的晶体金属硅酸盐，作为晶体金属硅酸盐。

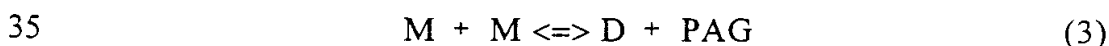
晶体金属硅酸盐可与普通的催化剂(如硫酸、杂多酸、苯磺酸和离子交换树脂)结合使用。

本发明中，可使用任何形态的催化剂，例如可使用粉末的、颗粒的或特定形状的成型催化剂。另外，使用成型催化剂时，成型物质的载体或粘合剂包括氧化铝、氧化硅和氧化钛。而且当使用均相催化剂为催化剂时，可使用在反应原料中的溶液态。

在本发明的第二制备方法中使用的 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚是烯烃与 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚进一步加成反应的产物，或 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚之间的缩合反应的产物，而本发明的第二制备方法的目标产物是 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚，(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚是在制备 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的催化剂存在下烯烃与 (聚)(亚烷基)二醇反应的副产物。本发明的第二制备方法中所使用的醇，是在制备 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的催化剂的存在下，烯烃与 (聚)(亚烷基)二醇反应时，反应体系中的水与烯烃的加成反应的副产物。

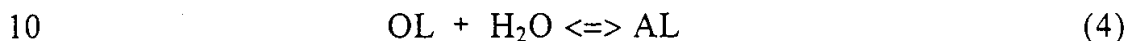
在本发明的第二制备方法中，如果将副产物 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇提供给烯烃和 (聚)(亚烷基)二醇的反应体系，可有效地获得 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚。

30 通过向反应体系中提供 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚，可有效地获得 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的原因如下，可能在烯烃 \rightleftharpoons (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚 \rightleftharpoons (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚之间存在下面的平衡关系：



其中：OL 是烯烃，PAG 是 (聚)(亚烷基)二醇，M 是 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚，D 是 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚；并且加成反应、缩合反应以及它们的逆反应同时进行。因此，如果向反应体系中提供 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚，就发生上面(2)和(3)的逆反应，因此可获得 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚。另外，如果回收烯烃和 (聚)(亚烷基)二醇反应中形成的副产物 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚，并将其提供(再循环)给后面的反应，从烯烃和 (聚)(亚烷基)二醇，可选择性地基本上仅获得 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚。

通过向反应体系中提供醇，可有效地获得 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的原因如下：可能在烯烃 \rightleftharpoons 醇之间存在下面的平衡关系：



其中：OL 是烯烃，AL 是醇；并且水合反应以及其逆反应同时进行。因此，如果将醇提供给反应体系，就发生上面的(4)的逆反应，由此而获得原料之一的烯烃。另外，如果回收烯烃和 (聚)(亚烷基)二醇反应中形成的副产物醇，并将其提供(再循环)给后面的反应，从烯烃和 (聚)(亚烷基)二醇，可选择性地基本上仅获得 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚。

可以在有溶剂或无溶剂条件下，进行本发明的烯烃与 (聚)(亚烷基)二醇之间的反应。可使用的溶剂的例子包括硝基甲烷、硝基乙烷、硝基苯、二噁烷、乙二醇二甲醚、四氢噻吩砜、苯、甲苯、二甲苯、己烷、环己烷、癸烷、石蜡。

可以普通常用的方式进行本发明烯烃与 (聚)(亚烷基)二醇之间的反应，例如间歇式反应和连续式反应，不加以特别的限制。不特别限制反应原料烯烃和 (聚)(亚烷基)二醇之间的摩尔比，但是，(聚)(亚烷基)二醇对烯烃的摩尔比在 0.05-20 的范围为宜，在 0.1-10 的范围更好。反应温度在 50-250 °C 为宜，在 100-200 °C 更好，反应压力可以是减压、常压或加压状态的任何一种，但最好是在常压至 20 公斤/厘米²的范围。

不特别限制在第二制备方法的烯烃与 (聚)(亚烷基)二醇反应体系中提供 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇各自的量。可以回收和积累均为副产物的 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚或醇，然后立即提供给反应体系，或始终将前面反应的副产物 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚或醇提供给后面的反应。当进行连续式反应，连续制备 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚时，最好连续回收均为副产物的 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚或醇，并通过再循环提供给反应体系。烯烃和 (聚)(亚烷基)二醇的反应体系中形成的副产物 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚或醇的量取决于各种因素，例如烯烃和 (聚)(亚烷基)二醇的种类以及其摩尔比，所使用的催化剂的种类，反应温度，反应时间，但其量一般为原料烯烃的 0.0001-30 摩尔%。另外，要基本上不形成副产物的 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和醇，则取决于如使用的催化剂种类或原料种类，或反应条件等因素。而且，皆为副产物的 (聚)(亚烷基)二醇二烷

基醚或醇也可作为产品回收。在这些情况下，本发明完全能够向烯烃与(聚)(亚烷基)二醇的反应体系仅提供(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚或醇。

当采用间歇式反应器时，在反应器内装入催化剂和原料，在预定的温度、压力下进行搅拌，从而获得含目标的(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的混合物。一般不特别限制催化剂的用量，但较好的应在原料烯烃的0.1-100%重量的范围内，更好在0.5-50%重量范围。反应时间取决于如反应温度、催化剂用量或原料组成比等因素，但最好在0.1-100小时的范围，更好在0.5-30小时范围。

当采用连续式反应器时，可以流化床、夹带床、固定床和搅拌釜的任何一种方式进行反应。反应条件取决于诸如原料组成、催化剂浓度或反应温度等因素，但液体时空间速度(LHSV)即原料流体的体积流速除以反应器体积获得的值，较好的应在0.01-50/小时，更好的在0.1-20/小时范围。

在本发明的第一制备方法中，应再生至少一部分使用过的催化剂(最好是催化剂用于反应0.02-100小时后)，然后再循环至(聚)(亚烷基)二醇与烯烃的反应作为催化剂。当存在未再生部分的催化剂时，再生部分的催化剂可与未再生部分的催化剂组合使用。催化剂的活性随时间降低，但如果反应后再再生至少一部分使用过的催化剂并按上述方式再循环，就能获得稳定的活性。不特别限制再循环的方式，即使是以连续式或以间歇式再循环。催化剂再生的最佳量取决于反应中所使用的催化剂量或反应条件，但该量应为反应中使用过的催化剂的0.5%重量或更高，最好是1%重量或更高。当再生量小于0.5%重量时，不能保持催化剂的活性，因此反应速率和产量会劣化。不特别限制再生量的上限，可以再生全部的催化剂，但因为催化剂再生的成本，再生量较好的减少至50%重量或更少，更好的为30%重量或更少。

在本发明的第一制备方法中，原料(聚)(亚烷基)二醇与烯烃相互之间仅能微溶，因此在许多情况下，晶体金属硅酸盐的催化剂主要包含在(聚)(亚烷基)二醇相，产物(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚主要包含在烯烃相。所以，本发明的第一制备方法中，最好是：反应结束后，将(聚)(亚烷基)二醇相与烯烃相分开，从含催化剂的(聚)(亚烷基)二醇相(即含催化剂和未反应的(聚)(亚烷基)二醇残留物的浆液)提取至少一部分催化剂，然后再再生后再循环至下面的(聚)(亚烷基)二醇与烯烃的反应。剩余的已提取了至少一部分催化剂的(聚)(亚烷基)二醇相，补充(聚)(亚烷基)二醇后再循环至与烯烃的反应中，补充量为反应中消耗的或提取催化剂时损耗的量。另外，通过如蒸馏的分离方法，从烯烃相回收未反应的烯烃残留物和目标物(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚，然后未反应的烯烃残留物再循环至下一步反应。

不特别限制第一制备方法中回收用于再生的催化剂的方法，但可通过诸如过滤、离心分离和干燥的方法，从反应液中回收催化剂。如前面所述，不特别限制

本发明的第一制备方法中使用催化剂的形式，但要提高反应速率，最好使用浆液态的催化剂，即催化剂的细颗粒悬浮在(聚)(亚烷基)二醇相中。当希望采用这样的使用形态时，很难通过过滤或离心分离从(聚)(亚烷基)二醇相分离催化剂。在这样的情况下，较好的方法是从含(聚)(亚烷基)二醇和催化剂的浆液中蒸馏出(聚)(亚烷基)二醇，从而分离和回收催化剂。以这样的方式，可以回收蒸馏的(聚)(亚烷基)二醇，然后再循环至反应体系。当从浆液蒸馏(聚)(亚烷基)二醇时，由于催化剂(晶体金属硅酸盐)是一种酸性催化剂，在高温条件下处理时催化剂会发生不利的反应，如(聚)(亚烷基)二醇的缩合反应，因此导致(聚)(亚烷基)二醇的回收比下降。

10 通过抑制如缩合反应的不利反应，以高回收率蒸馏和回收(聚)(亚烷基)二醇的条件是：温度在180℃或更低的范围，最好是150℃或更低。如果在上述温度条件下设定压力为(聚)(亚烷基)二醇沸腾的压力或更低，就能有效地从浆液蒸馏和回收(聚)(亚烷基)二醇。采用间歇式蒸发器或干燥器回收催化剂和(聚)(亚烷基)二醇时，催化剂与(聚)(亚烷基)二醇的接触时间(停留时间)太长，以致趋于发生
15 如上所述的缩合反应的不利反应。要抑制这样的反应，最好采用上述的温度条件。回收催化剂和(聚)(亚烷基)二醇的设备不限于上述的间歇式蒸发器或干燥器，例子有诸如离心薄膜式、转鼓式、锥形螺条式、带式 and 流化床式的真空干燥器。

通过抑制如缩合反应的不利反应，以高回收率蒸馏和回收(聚)(亚烷基)二醇的
20 另一个条件是：蒸馏和回收(聚)(亚烷基)二醇所需的时间应缩短至30分钟内，较好的为15分钟，更好的在5分钟内，最好是在瞬间蒸馏出(聚)(亚烷基)二醇，将(聚)(亚烷基)二醇与催化剂分开并回收。此时的条件是，温度为400℃或更低，最好为300℃或更低，压力为常压或真空。不特别限制回收催化剂或(聚)(亚烷基)二醇的设备，设备的例子有诸如离心薄膜蒸发器、瞬时真空干燥器、闪蒸干燥器、
25 喷雾干燥器和流化床式干燥器的连续式干燥器。

在本发明的第一制备方法中，不特别限制再生催化剂的方法，但较好的方法是在含氧气氛中热处理催化剂。热处理温度在450℃或更高为宜，500℃或更高更好，最好是550℃或更高。热处理温度低于450℃时，催化剂中留有焦，因此不能恢复催化剂的活性。另外，热处理的上限温度以不破坏晶体金属硅酸盐的结构
30 的温度为限，例如一般为900℃或更低，较好的为800℃或更低，更好的为700℃或更低，最好为650℃或更低。不特别限制热处理的设备，设备的例子有诸如旋转窑、箱式炉、流化床炉、滚柱炉膛式窑、网带炉和盘架推进炉的煅烧炉。

使用过的催化剂可以在含氧气氛下直接进行热处理。但是当催化剂含有大量有机物，如未回收的部分(聚)(亚烷基)二醇时，含氧气氛下的热处理会引起着火
35 导致高温，或受到燃烧产生的燃烧气体中的蒸汽影响，而破坏催化剂。在这种情

况下，回收的催化剂应在惰性气体中热处理，蒸发和分解有机物，而从催化剂中除去有机物，并使焦残留物进行上述的含氧气氛下的热处理，从而再生催化剂。

在第二制备方法中，由于原料的(聚)(亚烷基)二醇和烯烃互相仅微溶，反应液通常分成两相。而且，催化剂(如晶体金属硅酸盐)主要包含在(聚)(亚烷基)二醇相，产物(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚以及皆为副产物的(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇主要包含在烯烃相。所以反应结束后，将(聚)(亚烷基)二醇相与烯烃相分开，通过如蒸馏和提取的方法从烯烃相获得目标物(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚。另外，回收未反应的烯烃残留物，然后再循环至与(聚)(亚烷基)二醇的反应。而且，可以回收皆为副产物的(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇，然后按上所述提供和再循环至烯烃与(聚)(亚烷基)二醇的反应体系。在未反应烯烃、醇、(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚、(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚中，烯烃的沸点一般是最低，其它的沸点按由低到高的顺序为醇、(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚、(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚。因此，通过蒸馏首先回收未反应烯烃和醇馏份，然后回收产物(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚，(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚则从塔底馏出物回收，或通过进一步蒸馏后提纯，未反应的烯烃或皆为副产物的(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇再循环至烯烃与(聚)(亚烷基)二醇的反应体系。另外，排出部分塔底馏出物，以清除如重质、中等或轻质杂质，其余部分再循环到烯烃与(聚)(亚烷基)二醇反应体系。具体地说，烯烃相中的杂质包括如烯烃骨架异构物、(聚)(亚烷基)二醇的缩合分解产物(如二噁烷、甲基二氧戊烷)的轻质物；如烯烃的二聚物的中质物；或如烯烃聚合物的重质物；通过如蒸馏的方法，适当地提纯回收的烯烃或(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚，分离和除去这些杂质。

在第二制备方法中，通过诸如离心分离、过滤和干燥的方法，从含催化剂的(聚)(亚烷基)二醇相分离催化剂，然后再循环到下一步反应。而且，通过如蒸馏的方法可从(聚)(亚烷基)二醇相回收(聚)(亚烷基)二醇，然后再循环至下面与烯烃的反应。为简化该方法，最好按反应消耗的(聚)(亚烷基)二醇量向含催化剂的(聚)(亚烷基)二醇相补充(聚)亚烷基二醇，然后将该相再循环到下面与烯烃的反应。由于反应催化剂逐步失活时，需至少提取部分催化剂，然后再生或重新补充后再提供到后面的反应中。另外，当重质杂质或水在(聚)(亚烷基)二醇相中积累时，需提取部分(聚)(亚烷基)二醇相，以除去杂质，剩余部分再循环到下面的反应中。重质物，如(聚)(亚烷基)二醇缩合形成的高分子的(聚)(亚烷基)二醇可通过下面的方法除去：1)排出部分(聚)(亚烷基)二醇相的方法或2)当从(聚)(亚烷基)二醇相回收催化剂然后再生时，使重质物留在催化剂中，然后通过再生催化剂时的煅烧除去，和/或当从(聚)(亚烷基)二醇相回收催化剂并再生时，通过蒸馏或吸收的提纯方法从回收的(聚)(亚烷基)二醇中除去重质物的方法。而且(聚)(亚烷基)二醇的脱水缩合形成的水可通过下面的方法除去：1)排出部分(聚)(亚烷基)

二醇相的方法或2)当从(聚)(亚烷基)二醇相回收催化剂然后再生时,通过如蒸馏或吸收的提纯方法,从回收的(聚)(亚烷基)二醇中除去水的方法。

下面,根据附图对本发明的实施方案做出解释。首先参考图1,图1说明了用间歇式反应器的反应装置,生产(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的一个实施方案。

5 如图1所示,反应装置包括间歇式反应器1和蒸馏塔2。间歇式反应器1为耐压釜,其中有一个搅拌器1a和加热器1b。间歇式反应器1上接有原料进料管4和提取管5。通过一个引管3将间歇式反应器1的上部与蒸馏塔2的底部相互连接,使间歇式反应器1产生的气体可以进入蒸馏塔2,蒸馏塔底部的液体可以返回到间歇式反应器1。提取蒸馏物的提取管6连接在蒸馏塔2的顶部。

10 首先在没有(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇的情况下进行第一反应。通过原料进料管4向间歇式反应器1中加入反应原料烯烃、(聚)(亚烷基)二醇和催化剂,如果需要还有溶剂。随后加热该反应液体并搅拌,以在预定的温度和压力下进行反应,合成(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚,同时形成(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇的副产物。

15 反应结束后,停止搅拌,使反应液体保持静止,使其分成含催化剂的(聚)(亚烷基)二醇相(下层)和含(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的烯烃相(上层)。之后,通过提取管5从间歇式反应器1提取(聚)(亚烷基)二醇相。通过间歇蒸馏将留在间歇式反应器1中的烯烃相分离成各组分。控制间歇式反应器1和蒸馏塔2各自的压力、留在间歇式反应器中的烯烃相的温度和蒸馏塔2的回流比,按各组分沸点由低到高的顺序通过提取管6从蒸馏塔2的顶部取得烯烃相的各组分。首先回收未反应的烯烃和副产物之一的醇。然后回收产物(聚)亚烷基二醇单烷基醚。另一副产物(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚可通过进一步蒸馏回收,或使其为塔底馏出物留在间歇式反应器1中,提供给下一釜反应。另外,还可以使用蒸馏塔2之外的蒸馏器(图中未标出)进行烯烃相的蒸馏。

25 然后,解释第二和随后的反应。在第二和随后的反应中,将形成的副产物(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇提供该反应体系以进行反应。另外,可再循环未反应的烯烃相或(聚)(亚烷基)二醇相,以进行反应。从前面的间歇式反应中可回收所有的未反应的烯烃、含催化剂的(聚)(亚烷基)二醇相、形成的副产物(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和/或醇,这些都可以作为反应原料,而且,可在反应
30 原料中补充在前面反应消耗的烯烃和(聚)(亚烷基)二醇,将这些通过原料进料管4加入到间歇式反应器1。当把(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚作为塔底馏出物留在间歇式反应器1中时,不必通过原料进料管4提供(聚)(亚烷基)二醇二烷基醚。加入原料后,在与前面反应相同的条件下进行反应,在与前面的反应相同的条件下分离并回收各个组分。重复这样的间歇式反应,使副产物(聚)(亚烷基)二醇二
35 烷基醚和/或醇转化为(聚)(亚烷基)二醇单烷基醚,从而以高选择性和高效率从烯

烃和 (聚)(亚烷基)二醇获得 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚。另外, 由于重复间歇式反应在 (聚)(亚烷基)二醇相或烯烃相积累的重质物的杂质, 可通过排除部分 (聚)(亚烷基)二醇相或部分从蒸馏烯烃相产生的塔底馏出物, 除去这些重质物。

5 下面, 参考图 2, 图 2 说明了用连续式反应器的反应装置, 生产 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚的一个实施方案。

如图 2 所示, 反应装置包括连续釜式反应器 11 和 12 和蒸馏塔 14 和 15。连续釜式反应器 11 和 12 分别有搅拌器 11a 和 12a, 和加热器 11b 和 12b。连续釜式反应器 11 上连接有原料进料管 20, 在该反应器上部连接有溢流型导管 21。导管 21 还可以作为连续釜式反应器 12 的原料进料管。连续釜式反应器 12 的上部
10 连接有溢流型导管 22, 它被引入液-液分离器(沉降器)13。通过导管 23, 液-液分离器与蒸馏塔 14 连接, 这样液-液分离器分离的上层液体可进入蒸馏塔 14。另外, 通过导管 24, 液-液分离器与原料进料管 20 相互连接, 使液-液分离器 13 分离的下层液体能返回连续釜式反应器 11。导管 25 连接到导管 24 上。通过导管
15 27 将蒸馏塔 14 的底部与蒸馏塔 15 连接, 使蒸馏塔 14 的塔底液体可被导入蒸馏塔 15。而且, 通过导管 26 将蒸馏塔 14 的顶部与原料进料管 20 连接, 使蒸馏塔 14 的馏出物能返回到连续釜式反应器 11。通过导管 29 将蒸馏塔 15 的底部与原料进料管 20 相连, 使蒸馏塔 15 的塔底液体能返回连续釜式反应器 11。导管 30 与导管 29 连接。在蒸馏塔 15 的顶部接有导管 28。

开始时, 通过原料进料管 20 在连续釜式反应器 11 中连续加入原料烯烃、
20 (聚)(亚烷基)二醇和催化剂, 如果需要还有溶剂。随后搅拌下加热反应液体, 在预定的温度和压力下进行反应, 合成 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚, 同时形成副产物 (聚)亚烷基二醇二烷基醚和/或醇。反应液体的溢流部分进入连续釜式反应器 12, 进一步进行反应, 产生的溢流部分进入液-液分离器 13。在液-液分离器 13, 溢流部分被分成含催化剂的 (聚)(亚烷基)二醇相(下层)和含 (聚)(亚烷基)二醇单
25 烷基醚、 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和醇的烯烃相(上层)。之后, 通过导管 24 提取 (聚)(亚烷基)二醇相, 如果需要, 按反应中消耗量补充 (聚)(亚烷基)二醇, 然后通过原料进料管 20 供给连续釜式反应器 11。另外, 如果需要, 可从连接在导管 24 上的导管 25 提取部分 (聚)(亚烷基)二醇相, 以再生部分催化剂。在这种情况下, 可从导管 25 提取的 (聚)(亚烷基)二醇相回收催化剂和 (聚)(亚烷基)二醇, 再生回
30 收的催化剂。通过原料进料管 20, 再生的催化剂和回收的 (聚)(亚烷基)二醇再提供给连续釜式反应器 11。如重质物的杂质和由于如脱水缩合反应的副反应形成的水在 (聚)(亚烷基)二醇相积累时, 利用提取至少一部分 (聚)(亚烷基)二醇相进行催化剂的再生, 将重质物从体系排出, 换句话说, 通过导管 25 排除一部分
35 (聚)(亚烷基)二醇相, 达到排出重质物的目的。通过导管 23, 使液-液分离器 13 的上层烯烃相进入蒸馏塔 14。在控制蒸馏塔 14 的压力、烯烃相温度和蒸馏塔 14

的回流比的同时，通过导管 26，从蒸馏塔 14 的顶部提取烯烃相中的低沸点组分即未反应的烯烃和副产物之一的醇。提取的烯烃和醇通过原料进料管 20 加到连续釜式反应器 11，如果需要，可按反应中消耗的烯烃量补充烯烃。蒸馏塔 14 的塔底馏出物 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚和副产物及蒸馏塔 14 的 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚通过管导 27 进入蒸馏塔 15。控制蒸馏塔 15 的压力、(聚)亚烷基二醇单烷基醚相温度和蒸馏塔 15 的回流比，使低沸点的组分 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚作为馏出物，通过导管 28 从蒸馏塔 15 塔顶提取。蒸馏塔 15 的塔底馏出物 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚，可通过管导 29 并进一步通过原料进料管 20 加到连续釜式反应器 11。当如重质物的杂质在 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚相积累时，可通过导管 30 排出部分 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚相，来除去重质物。另外，当如烯烃骨架异构体、烯烃二聚物、烯烃聚合物、(聚)(亚烷基)二醇的环化缩合产物(如二噁烷、甲基二氧戊烷)的副产物在烯烃相积累时，可通过合适地设定蒸馏塔蒸馏出副产物(图中未绘出)，或通过排出部分塔底馏出物液体，来除去副产物。以这种方式，当 (聚)(亚烷基)二醇与烯烃反应制备 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚时，如果使用晶体金属硅酸盐作为催化剂，并且如果再生至少一部分使用过的催化剂，然后作为催化剂再循环到 (聚)(亚烷基)二醇与烯烃的反应中，就能保持催化剂的高活性，稳定和有效地获得 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚。特别是当使用长链烯烃作为烯烃时，如果重复上述的连续式反应，副产物的 (聚)(亚烷基)二醇二高级烷基醚和/或高级醇可转化为 (聚)(亚烷基)二醇单高级烷基醚，因此可以高选择性和高效率从长链烯烃和 (聚)(亚烷基)二醇获得 (聚)(亚烷基)二醇单高级烷基醚。

本发明获得的 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚可用作表面活性剂的原料。

在本发明的第一制备方法中，由于采用晶体金属硅酸盐作为催化剂，可以高选择性和高收率，在高反应速率下获得 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚。另外，由于再生了至少一部分使用过的催化剂，然后作为催化剂再循环到反应中，所以能保持催化剂的稳定活性。

另外，本发明的第二制备方法能抑制副产物的形成，如 (聚)(亚烷基)二醇二烷基醚和醇的形成，从而能以高选择性和高收率生产 (聚)(亚烷基)二醇单烷基醚。

下面由一些较好的实施方案的例子与非本发明的参考例比较，更具体地说明本发明。但是，本发明不受下面所述的实施例的限制。

实施例 1

采用图 2 所示的反应装置连续生产乙二醇单十二烷基醚。使用容量为 1000 毫升的不锈钢连续釜式反应器作为反应器 11 和 12，该反应器配有一个搅拌器和带式加热器。在连续釜式反应器 11 和 12 上设有如导管 21 和 22 所示的溢流管线，这样的排列使反应液体可根据通过原料进料管 20 提供原料的速率，从连续釜式

反应器 11 流到连续釜式反应器 12，然后再流到液-液分离器 13。使用内径为 32 毫米的 15 段的 Oldershaw 型蒸馏塔作为蒸馏塔 14，导管 23 连接到距塔顶的第 5 段。在蒸馏塔 14 的塔顶设有回流装置(图中未绘出)。另外，在靠近导管 23 和蒸馏塔 14 之间的连接部分，设有一个预热器(图中未绘出)，加热从导管 23 供给蒸馏塔 14 的反应液。蒸馏塔 15 是不锈钢制成的内径 20 毫米，高 500 毫米的填料塔，使用不锈钢制成的 1.5 毫米直径的 Dixon 填料。另外，在蒸馏塔 15 的顶部安装了一个回流装置(图中未绘出)。导管 27 连接到蒸馏塔 15 的中部，预热器(图中未绘出)安装在靠近连接部件处，以加热从导管 27 提供给蒸馏塔 15 反应液。而且，在蒸馏塔 14 和 15 上分别安装了真空装置，使蒸馏塔在真空下进行蒸馏。

10 在连续釜式反应器 11 和 12 中各加入 268 克 1-十二碳烯、298 克乙二醇和 32.7 克作为催化剂的 BEA 型沸石(商品名: VALFOR CP 811BL-25, Si:Al 的原子比 12.5, 比表面积: 750 米²/克, PQ Co., Ltd 生产, 以下简称为催化剂)的混合物, 搅拌器转速为 600 rpm。反应器内的温度升至 150 °C 之后保持该温度。通过原料进料管 20 向连续釜式反应器 11 提供原料和催化剂, 其速度为 268 克/小时 1-十二碳烯, 298 克/小时乙二醇和 32.7 克/小时催化剂, 引发反应, 其中催化剂在提供给反应器前悬浮在乙二醇中。通过导管 22 将反应液体转移到液-液分离器 13, 分成含催化剂的乙二醇相和含乙二醇单十二烷基醚的烯烃相。乙二醇相通过导管 24 再循环到连续釜式反应器 11, 同时以流速的 5 % 重量从导管 25 排出体系。另一方面, 烯烃相通过导管 23 供给蒸馏塔 14。蒸馏塔 14 的操作条件如下: 塔顶 20 压力 = 10mmHg, 塔底温度 = 185 °C, 塔顶温度 = 87 °C, 回流比 = 3。蒸馏塔 14 的主要馏出物是未反应的和异构化的十二碳烯, 可通过导管 26 再循环到反应器 11。蒸馏塔 14 的蒸馏残留物通过导管 27 供给蒸馏塔 15。蒸馏塔 15 的操作条件如下: 塔顶压力 = 2mmHg, 塔底温度 = 228 °C, 塔顶温度 = 126 °C, 回流比 = 0.5。蒸馏塔 15 的主要馏出物是目标物乙二醇单十二烷基醚, 它可通过导管 28 25 回收。蒸馏塔 15 的主要蒸馏残留物是乙二醇二(十二烷基醚), 它可通过导管 29 再循环到连续釜式反应器 11。在这一实施例中, 不通过导管 30 排出蒸馏塔 15 的蒸馏残留物。反应开始后, 根据通过导管 24、26 和 29 再循环回收的原料和催化剂的各自流速, 分别控制从原料进料管 20 提供新的原料(1-十二碳烯和乙二醇)和催化剂量, 使供给连续釜式反应器 11 的原料组成为乙二醇/十二碳烯的摩尔 30 比为 3/1, 在乙二醇相的催化剂量为 10 % 重量, 1/小时的液体时空间速率(LHSV)为反应器 11 中供应的液体的流速。

含有催化剂并被连续从导管 25 排出反应体系的乙二醇相, 每 12 小时在一个容器内收集一次。将这一含有催化剂的排出液倒入一个平板式蒸发盘, 用真空干燥器蒸发绝大部分乙二醇, 干燥催化剂直到为固体, 然后在马福炉内, 在空气气氛 35 下, 在 600 °C 煅烧 3 小时再生该催化剂。反应开始后获得首批再生的催化剂时(反

应开始后约 24 小时), 提供新的催化剂的原料进料管 20 切换为提供再生催化剂, 自此, 连续式反应装置使用再生催化剂连续操作。

在上述的操作条件下, 连续式反应装置开始操作 200 小时后, 重新供给原料进料管 20 的 1-十二碳烯、乙二醇和再生的催化剂的量分别为 24.8 克/小时、23.3 克/小时和 1.63 克/小时。另外, 通过导管 28 回收产物的量为 33.4 克/小时。由气相色谱分析该产物的结果为, 产物含 0.30 % 重量的十二烷醇和 1.2 % 重量的乙二醇单十二烷基醚, 此时, 通过导管 29 的再循环液体的流速为 23.1 克/小时。再循环液体通过导管 26 的流速为 223.5 克/小时, 该再循环液体含有 0.13 % 重量的十二烷醇。相对于 1-十二碳烯, 乙二醇单十二烷基醚和二乙二醇单十二烷基醚的总收率为 98 摩尔%。

随后继续操作 500 小时后, 通过导管 28 回收的产物量为 33.2 克/小时, 气相色谱分析该产物后的结果为, 产物含 0.31 % 重量的十二烷醇和 1.4 % 重量的乙二醇单十二烷基醚。此时, 相对于 1-十二碳烯, 乙二醇单十二烷基醚和二乙二醇单十二烷基醚的总收率为 98 摩尔%。

比较例 1

按实施例 1 的方式操作连续式反应装置, 生产乙二醇单十二烷基醚, 不同之处是, 不从导管 25 排出物料, 不从原料进料管 20 添加新的或再生的催化剂。反应开始 100 小时后, 通过导管 28 回收产物的量为 30.0 克/小时, 反应开始 200 小时后, 从导管 28 回收的产物量降低到 11.4 克/小时。之后, 因为形成乙二醇单十二烷基醚的量大大下降, 连续式反应装置不能稳定操作。

<回收(聚)(亚烷基)二醇>

参考例 1

10.0 克作为催化剂的 BEA 型沸石(商品名: VALFOR CP 811BL-25, Si:Al 的原子比为 12.5, 比表面积: 750 米²/克, 以下简称为催化剂, 由 PQ Co., Ltd 生产和 90.0 克乙二醇的混合物加到一个 200 毫升的茄形烧瓶中, 然后安装到配备真空装置和用于加热的油浴的旋转蒸发器上。油浴温度设为 180 °C, 然后将茄形烧瓶浸在油浴中, 旋转蒸发器。之后, 启动真空装置, 压力控制到可以获得馏出物。收集到约 50 克馏出物时, 结束操作。留在茄形烧瓶中含有催化剂的浆液用膜滤器过滤, 获得瓶底液体。由气相色谱分析每一瓶底液体和馏出物, 测定除乙二醇之外的副产物的含量。结果列于表 1。

参考例 2 和 3

按参考例 1 的方式回收乙二醇, 不同之处是, 油浴温度是 150 °C 或 120 °C。结

果列于表 1。

参考例 4

按参考例 1 的方式回收乙二醇，不同之处是，油浴温度是 200 °C，压力为常压。结果列于表 1。

5

表 1

参考例	回收温度 (°C)	压力 (mmHg)	副产物含量(%重量)				
			馏出物			瓶底液体	
			甲基二氧戊烷	二噁烷	二乙二醇	二乙二醇	三乙二醇
1	180	400	0.7	0.3	0.2	1.0	0.1
2	150	150	0.1	0.0	0.0	0.2	0.0
3	120	40	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
4	200	760	5.9	7.3	0.8	8.4	0.7

参考例 5

用瞬时真空干燥器(商品名: CRUX 系统, 由 Hosokawa Mikron Co., Ltd. 制造), 从催化剂和乙二醇的混合浆液中分离和回收催化剂和乙二醇。瞬时真空干燥器包括: 不锈钢制成的加热管(内径: 8 毫米, 长度: 8 米); 收集器; 袋滤器和冷凝器。加热管外套有夹套, 在夹套内提供蒸汽或加热介质, 可以加热该管的外壁。该加热管的一端连接到收集器, 袋滤器安装在收集器上部并再连接到冷凝器上。分别控制加热管、收集器、袋滤器和冷凝器的各自温度。冷凝器进一步连接到一个真空泵上, 以控制冷凝器和收集器的各自压力。其原理如下: 用一个计量泵, 从加热管的一端提供在液体中分散有固体颗粒的浆液, 用加热管热蒸发该液体并干燥固体颗粒, 蒸发的气体通过袋滤器进入冷凝器, 然后液化, 可回收液体, 并用收集器收集干燥的固体颗粒。

瞬时真空干燥器的操作条件如下: 加热管外壁温度是 225 °C, 收集器和袋滤器的温度皆为 130 °C, 冷凝器温度是 1 °C, 收集器和冷凝器的压力都是 10mmHg。混合 2.0 公斤参考例 1 使用的催化剂(BEA 型沸石, 由 PQ Co., Ltd. 生产)和 18.0 公斤乙二醇, 获得一浆液。用一个计量泵, 将该浆液以 12.5 公斤/小时的速度供给加热管。开始供应后不久, 收集器开始收集粉末, 冷凝物开始馏出到冷凝器。提供了全部浆液后, 瞬时真空干燥器停止操作, 取出回收的粉末和冷凝物, 称重。结果回收粉末重 17.4 公斤, 回收冷凝物重 2.5 公斤。对回收粉末进行热解重量分析, 以测定催化剂含量(不挥发物含量)。结果催化剂含量为 80.0 % 重量。气相色谱分析回收冷凝物, 测定除乙二醇之外的副产物的含量。结果冷凝物中副产物的含量为: 0.09 % 重量的甲基二氧戊烷、0.16 % 重量的二噁烷和 0.10 % 重量的二乙二醇。

<催化剂的再生>

参考例 6

收集在实施例 1 从导管 25 连续排出反应体系的含催化剂的乙二醇相。将排出的含催化剂的液体倒在一个平板蒸发盘上，用真空干燥器，在 150 °C 和 200mmHg 条件下蒸发大部分乙二醇，干燥催化剂直到成为固体，在一个马福炉内，在空气气氛下，500 °C 煅烧该催化剂 3 小时。煅烧后的催化剂为淡黄色，有机元素分析的结果表明，煅烧后催化剂中的碳含量仅为 0.1 % 重量。

参考例 7

按参考例 6 的方式进行催化剂再生，不同之处是煅烧温度为 600 °C。煅烧后的催化剂为白色，有机元素分析结果表明未检测到碳。

参考例 8

按材料例 6 的方式再生催化剂，不同之处是煅烧温度为 400 °C。煅烧后的催化剂为黑色，有机元素分析结果表明，煅烧后催化剂中碳含量为 1.2 % 重量。

实施例 2

采用图 2 所示的反应装置连续生产乙二醇单十二烷基醚。使用容量为 1000 毫升的不锈钢连续釜式反应器作为反应器 11 和 12，该反应器配有一个搅拌器和带式加热器。如图所示，在连续式反应器 11 和 12 上设有溢流管 21 和 22，这样的排列使反应液体可根据通过原料进料管 20 提供原料的速率，从连续釜式反应器 11 流到连续釜式反应器 12，然后再流到液-液分离器 13。使用内径为 32 毫米的 15 段 Oldershaw 型蒸馏塔作为蒸馏塔 14，导管 23 连接到距塔顶的第 5 段。在蒸馏塔 14 的塔顶设有回流装置(图中未绘出)。另外，在靠近导管 23 和蒸馏塔 14 之间的连接部分，设有一个预热器(图中未绘出)，加热从导管 23 供给蒸馏塔 14 的反应液。蒸馏塔 15 是不锈钢制成的内径 20 毫米，高 500 毫米的填料塔，使用不锈钢制成的 1.5 毫米直径的 Dixon 填料。另外，在蒸馏塔 15 的顶部安装了一个回流装置(图中未绘出)。导管 27 连接到蒸馏塔的中部，预热器安装在靠近连接部件处，以加热从导管 27 提供给蒸馏塔 15 反应液。而且，在蒸馏塔 14 和 15 上分别安装了真空装置，在真空下进行蒸馏操作。

在连续釜式反应器 11 和 12 中各加入 268 克 1-十二碳烯、298 克乙二醇和 32.7 克作为催化剂的 BEA 型沸石(商品名: VALFOR CP 811BL-25, Si:Al 的原子比 12.5, 比表面积: 750 米²/克, PQ Co., Ltd 生产, 以下简称为催化剂)的混合物, 搅拌器转速为 600 rpm。反应器内的温度升至 150 °C 之后保持该温度。通过原料进料管 20 向连续釜式反应器 11 提供原料和催化剂, 其速度为 268 克/小时 1-十二

碳烯，298克/小时乙二醇和32.7克/小时催化剂，引发反应，其中催化剂在提供给反应器前悬浮在乙二醇中。通过导管22将反应液体移入液-液分离器13，分成含催化剂的乙二醇相和含乙二醇单十二烷基醚的烯烃相。乙二醇相通过导管24再循环到连续釜式反应器11，同时以流速的5%重量从导管25排出体系。另一方面，烯烃相通过导管23供给蒸馏塔14。蒸馏塔14的操作条件如下：塔顶压力 = 10mmHg，塔底温度 = 185℃，塔顶温度 = 87℃，回流比 = 3。蒸馏塔14的主要馏出物是未反应的和异构化的十二碳烯，可通过导管26再循环到反应器11。蒸馏塔14的蒸馏残留物通过导管27供给蒸馏塔15。蒸馏塔15的操作条件如下：塔顶压力 = 2mmHg，塔底温度 = 228℃，塔顶温度 = 126℃，回流比 = 0.5。蒸馏塔15的主要馏出物是目标物—乙二醇单十二烷基醚，它可通过导管28作为产物回收。蒸馏塔15的主要蒸馏残留物是乙二醇二(十二烷基醚)，它可通过导管29再循环到连续釜式反应器11。在这一实施例中，不通过导管30排出蒸馏塔15的蒸馏残留物。反应开始后，根据通过导管24、26和29再循环回收的原料和催化剂的各自流速，分别控制从原料进料管20提供新的原料(1-十二碳烯和乙二醇)和催化剂量，使供给连续釜式反应器11的原料组成为乙二醇/十二碳烯的摩尔比为3/1，在乙二醇相的催化剂量为10%重量，1/小时的液体时空间速率(LHSV)为反应器11中供应的液体的流速。

在上述的操作条件下，连续式反应装置开始操作200小时后，重新供给原料进料管20的1-十二碳烯、乙二醇和催化剂的量分别为24.8克/小时、23.3克/小时和1.63克/小时。另外，通过导管28回收产物的量为33.4克/小时。由气相色谱分析该产物的结果为，产物含0.30%重量的十二烷醇和1.2%重量的二乙二醇单十二烷基醚。此时，通过导管29的再循环液体的流速为23.1克/小时。再循环液体通过导管26的流速为223.5克/小时，该再循环液体含有0.13%重量的十二烷醇。相对于1-十二碳烯，乙二醇单十二烷基醚和二乙二醇单十二烷基醚的总收率为98摩尔%。

随后继续操作500小时后，通过导管28回收的产物量为33.2克/小时，气相色谱分析该产物后的结果为，产物含0.31%重量的十二烷醇和1.4%重量的二乙二醇单十二烷基醚。此时，相对于1-十二碳烯，乙二醇单十二烷基醚和二乙二醇单十二烷基醚的总收率为98摩尔%。

实施例3

使用实施例2的相同反应装置，连续生产乙二醇单十四烷基醚。在反应器11和12中各加入291克1-十四碳烯、276克乙二醇和30.7克作为催化剂的BEA型沸石(商品名：VALFOR CP 811BL-25，Si:Al的原子比12.5，比表面积：750米²/克，PQ Co., Ltd生产，以下简称为催化剂)的混合物，搅拌器转速为600 rpm。

反应器内的温度升至 150 °C 之后保持该温度。通过原料进料管 20 向连续釜式反应器 11 提供原料和催化剂，其速度为 291 克/小时 1-十四碳烯，276 克/小时乙二醇和 30.7 克/小时催化剂，引发反应。按与实施例 2 相同的方式进行连续反应操作，其中蒸馏塔 14 的操作条件如下：塔顶压力 = 10mmHg，塔底温度 = 210 °C，塔顶温度 = 120 °C，回流比 = 3，蒸馏塔 15 的操作条件如下：塔顶压力 = 1mmHg，塔底温度 = 240 °C，塔顶温度 = 145 °C，回流比 = 0.5。

反应开始后，按与实施例 2 相同的方式，根据通过导管 24、26 和 29 再循环回收的原料和催化剂的各自流速，分别控制从原料进料管 20 提供新的原料和催化剂量，使供给连续釜式反应器 11 的原料组成为乙二醇/十四碳烯的摩尔比为 3/1，在乙二醇相的催化剂量为 10 % 重量，1/小时的液体时空间速率(LHSV)为反应器 11 中供应的液体的流速。

在上述的操作条件下，连续式反应装置开始操作 200 小时后，新供给原料进料管 20 的 1-十四碳烯、乙二醇和催化剂的量分别为 23.3 克/小时、20.6 克/小时和 1.53 克/小时。另外，通过导管 28 回收产物的量为 30.0 克/小时。由气相色谱分析该产物的结果为，产物含 0.33 % 重量的十四烷醇和 1.4 % 重量的二乙二醇单十四烷基醚。此时，通过导管 29 的再循环液体的流速为 20.2 克/小时。再循环液体通过导管 26 的流速为 250.7 克/小时，该再循环液体含有 0.12 % 重量的十四烷醇。相对于 1-十四碳烯，乙二醇单十四烷基醚和二乙二醇单十四烷基醚的总收率为 97 摩尔 %。

随后继续操作 500 小时后，通过导管 28 回收的产物量为 29.9 克/小时，气相色谱分析该产物后的结果为，产物含 0.36 % 重量的十四烷醇和 1.6 % 重量的二乙二醇单十四烷基醚。此时，相对于 1-十四碳烯，乙二醇单十四烷基醚和二乙二醇单十四烷基醚的总收率为 97 摩尔 %。

在不偏离本发明的精神和范围下，可以对本发明的各个细节进行修改。而且，前面根据本发明对较好实施方案的描述仅用于说明目的，不能构成对本发明的限制，本发明由权利要求书或其等价物确定。

说明书附图

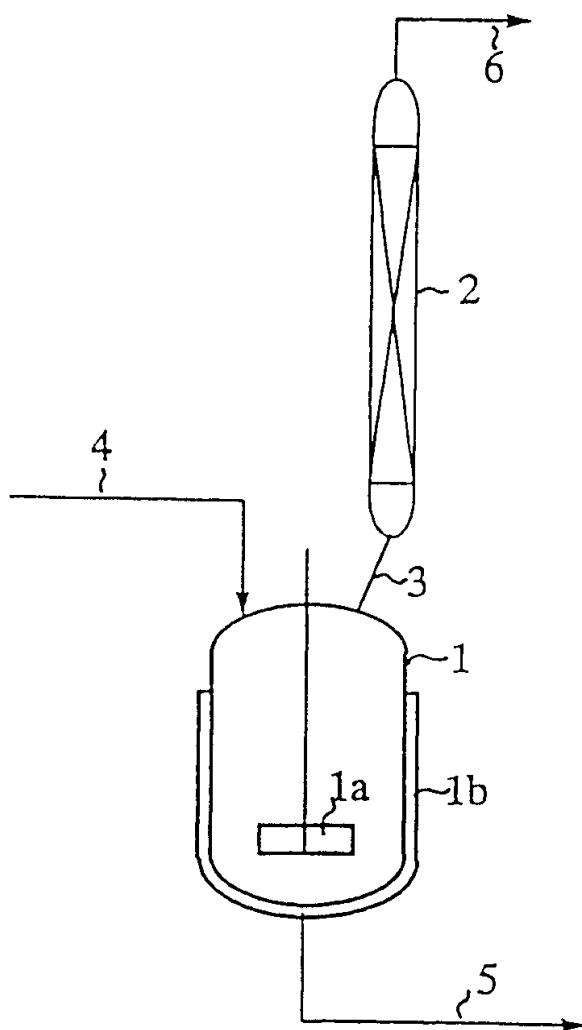


图 1

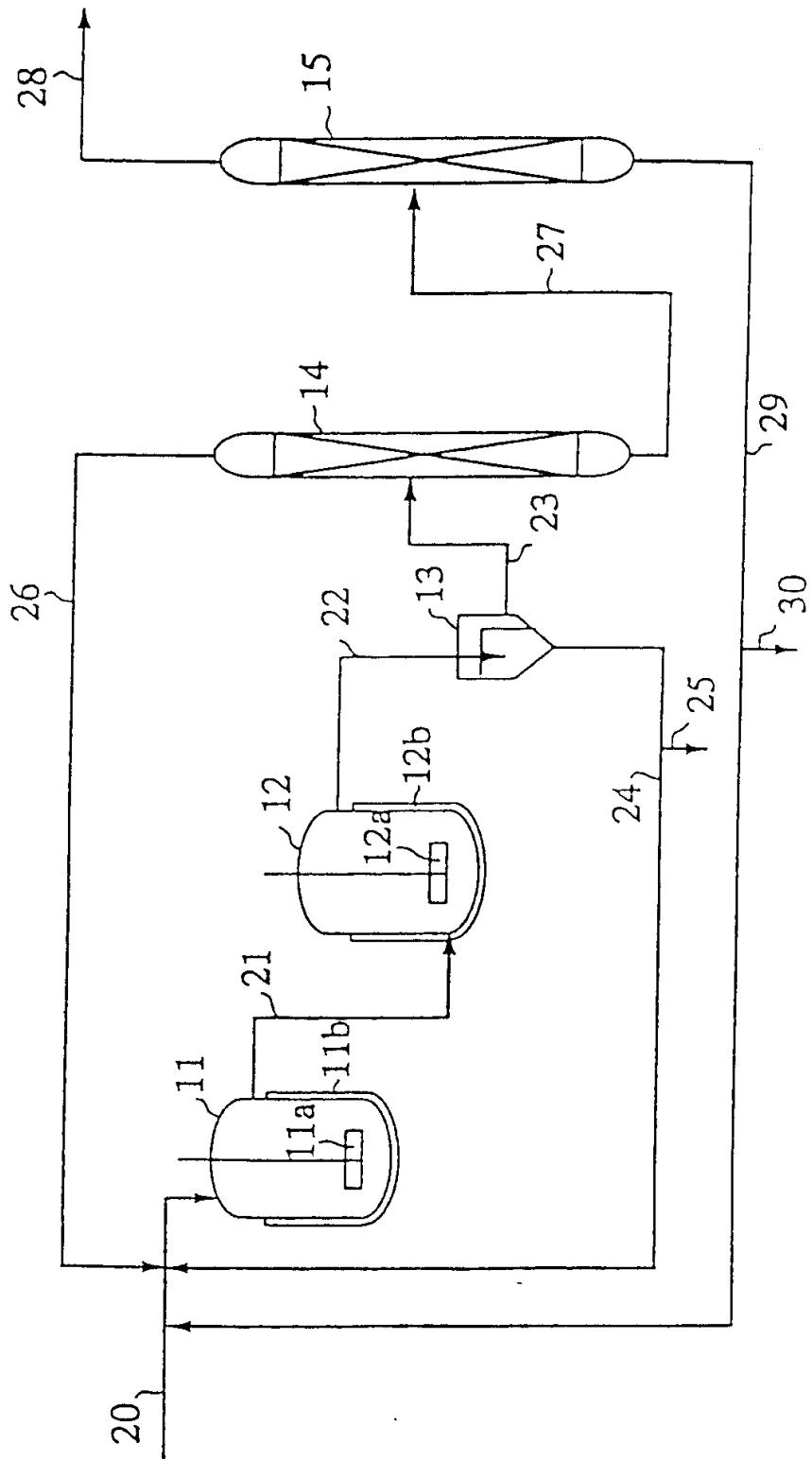


图 2