



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101652340 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 03

(21) 申请号 200880011555. 9

维尔马·亨泽

(22) 申请日 2008. 04. 11

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

(30) 优先权数据

60/923, 019 2007. 04. 12 US

代理人 陈平

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 10. 10

(51) Int. Cl.

C07C 29/82 (2006. 01)

B01D 3/36 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/059980 2008. 04. 11

C07C 31/42 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/128014 EN 2008. 10. 23

(56) 对比文件

EP 1762556 A1, 2007. 03. 14, 说明书第
[0039]-[0052], [0095] 段, 权利要求 1-15 及图
1.

(73) 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根

US 2386058 A, 1945. 10. 02, 权利要求 1-2.

(72) 发明人 布鲁斯·D·胡克 安娜·福林

安德烈·S·梅伦诺夫

丹尼尔·蒂托维迪奥耶奥

阿尼尔·J·梅赫塔

扬·维勒姆·维尔韦耶斯

审查员 刘广宇

权利要求书4页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

在多羟基化的脂族烃化合物的氢氯化反应过
程中进行气相纯化的方法和设备

(57) 摘要

公开了将一种或多种多羟基化的脂族烃化合
物和/或其酯转化成氯代醇和/或其酯的方法, 其
中将一种或多种多羟基化的脂族烃化合物和/或
其酯和/或一氯代醇和/或其酯与至少一种包含
至少一种氯化剂和至少一种杂质的氯化进料流接
触, 该杂质的沸点低于在氢氯化反应条件下具有
最低沸点的氯代醇产物的沸点, 接触任选在水、一
种或多种催化剂和/或一种或多种重质副产物存
在下, 在反应容器中, 在氢氯化反应条件下进行,
其中将液相反应混合物保持在低于在氢氯化反应
条件下具有最低沸点的氯代醇产物的沸点且高于
该至少一种杂质的沸点的温度, 并且将包含该至
少一种杂质的气相排气流从该液相反应混合物移
去。适合进行所公开的方法的设备示于附图的图
1 中。该方法和设备提高了转化率和/或提供氯
化剂的回收以降低运行成本。

1. 一种用于制备一种或多种氯代醇产物的方法,所述方法包括将包含一种或多种多羟基化的脂族烃化合物和 / 或其酯和 / 或一种或多种一氯代醇和 / 或其酯的液相反应混合物与至少一种包含至少一种氯化剂和沸点低于在氢氯化反应条件下具有最低沸点的氯代醇产物的沸点的至少一种杂质的氯化进料流接触,所述接触任选在水、一种或多种催化剂和 / 或一种或多种重质副产物存在下,在至少一个反应容器中,在氢氯化反应条件下进行;其中

(a) 将所述液相反应混合物保持在低于在氢氯化反应条件下具有最低沸点的氯代醇产物的沸点并且高于所述至少一种杂质的沸点的温度;

(b) 将包含沸点低于在氢氯化反应条件下具有最低沸点的氯代醇产物的沸点的所述至少一种杂质的气相排气流从所述液相反应混合物移去;并且

(c) 在气-液接触装置中,将所述气相排气流与存在于所述氯化进料流中的能够吸收或与所述一种或多种氯化剂反应的流体洗涤剂接触,以从所述气相排气流中移去一种或多种氯化剂,或

(c') 在气-液接触装置中,将所述氯化剂进料流与存在于所述氯化进料流中的能够吸收或与所述一种或多种氯化剂反应的流体洗涤剂接触,以从所述氯化剂进料流中移去一种或多种氯化剂,

其中 (i) 所述一种或多种多羟基化的脂族烃化合物包括甘油和 / 或一种或多种一氯代醇;(ii) 所述一种或多种一氯代醇包括 3-氯-1,2-丙二醇和 / 或 2-氯-1,3-丙二醇;并且 (iii) 所述一种或多种氯代醇产物包括 1,3-二氯-2-丙醇和 / 或 2,3-二氯-1-丙醇。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种氯化进料流包含不同于一种或多种氯代醇的物质制备中的副产物。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种氯化进料流包含其中光气是反应物之一的化学反应的副产物。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种氯化进料流包含甲苯二异氰酸酯、亚甲基-二(苯基异氰酸酯)和 / 或聚合亚甲基二(苯基异氰酸酯)的制备中的副产物。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种氯化进料流包含其中乙烯或丙烯是反应物之一的化学反应或一系列化学反应的副产物。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种氯化进料流包含 1,3-二氯丙烯和烯丙基氯同时制备中的副产物。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种氯化进料流包含其中氯化乙烯是反应物之一的化学反应的副产物。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种氯化进料流包含氯乙烯的制备中的副产物。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种氯化进料流包含氯化烃和氢的反应产物。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种杂质包含一种或多种与所述反应混合物在氢氯化反应条件下不反应的蒸气。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种杂质包含氮,一氧化碳,二氧化碳,光气,一种或多种氯化有机化合物,氢,氯,水,胺,氨,甲醇,一种或多种脂族烃化合物,或它

们的组合。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种杂质包含氮,一氧化碳,二氧化碳,光气,一种或多种氯化有机化合物,氢,氯,水,胺,氨,甲醇,一种或多种烯烃化合物,或它们的组合。

13. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述氯化剂包含氯化氢。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述反应步骤通过在使用以制备氯代醇、氯代醇的酯或它们的混合物的催化剂存在下,使多羟基化的脂族烃、多羟基化的脂族烃的酯或它们的混合物与超大气分压的氯化氢源接触而发生,所述接触步骤是在基本上没有移去水的情况下进行的。

15. 根据权利要求 13 所述的方法,其中进入所述反应步骤的所述至少一种氯化进料流是在超大气分压的氯化氢。

16. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种氯化进料流含有不与氯代醇产物或用于制备氯代醇产物的反应物在氯化条件下反应的杂质。

17. 根据权利要求 1 所述的方法,其中将所述至少一种氯化进料流以气相引入所述反应混合物中。

18. 根据权利要求 1 所述的方法,其中引入到所述反应容器中的所述氯化剂的分压高于在所述气相排气流中的所述氯化剂的分压。

19. 根据权利要求 1 所述的方法,其中引入到所述至少一个反应容器中的所述氯化剂的进料流量比在所述气相排气流中的所述氯化剂的流量高超过 1 个百分比。

20. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述反应容器是连续搅拌的罐式反应器,管式反应器,圆柱形反应器,泡罩塔反应器,填充塔,板式塔,喷淋塔,文丘里喷射器,热交换器,降膜接触器或它们的任意组合。

21. 根据权利要求 1 所述的方法,其中进入所述吸收步骤 (c) 的所述气相排气流是在超大气分压的氯化氢。

22. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (c) 的所述流体洗涤剂包含溶剂;并且其中所述溶剂包括下列中的至少一种:醇,二氯代醇的酯,醚,饱和烃,芳族烃,或它们的混合物,其中所述二氯代醇是具有两个氯原子和至少一个羟基的氯代醇,其中至少一个氯原子和至少一个羟基共价结合到两个分开的邻近脂族碳原子。

23. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (c) 的所述流体洗涤剂包含溶剂;并且其中所述溶剂包括下列中的至少一种:二氯代醇,二氯代醇的酯,醚,饱和烃,芳族烃,或它们的混合物,其中所述二氯代醇是具有两个氯原子和至少一个羟基的氯代醇,其中至少一个氯原子和至少一个羟基共价结合到两个分开的邻近脂族碳原子。

24. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述流体洗涤剂能够与来自所述气相排气流的氯化剂反应以形成一种或多种氯代醇。

25. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述流体洗涤剂包含在反应混合物中含有的:(i) 至少一种多羟基化的脂族烃化合物和 / 或其酯;(ii) 至少一种一氯代醇或其酯;(iii) 至少一种多羟基化的脂族烃和 / 或一氯代醇,和 / 或其一种或多种酯;或 (iv) 至少一种催化剂或其酯。

26. 根据权利要求 1 所述的方法,其中从所述反应容器移去所述反应混合物;在一个或

多个单元操作中从所述反应混合物移去在所述反应混合物中的一种或多种氯化剂和一种或多种二氯代醇中至少一部分；并且将耗尽了一种或多种氯化剂和一部分一种或多种二氯代醇的反应混合物残余物用作所述洗涤剂。

27. 根据权利要求 1 所述的方法，其中将所述洗涤剂作为在相对于所述气相排气流或氯化剂进料流的逆流流向上流动的进料流引入。

28. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述接触是经由反应蒸馏进行的。

29. 根据权利要求 1 所述的方法，其中

(d) 在步骤 (c) 或 (c') 后，将至少一部分含有一种或多种吸收或反应的氯化剂的所述洗涤剂引入到所述至少一个反应容器中。

30. 根据权利要求 29 所述的方法，其中所述反应容器是所述气相排气流的来源，并且将来自液-气接触装置的含有一种或多种吸收或反应的氯化剂的流体洗涤剂流出物的至少一部分引入到作为用于根据步骤 (c) 的所述液-气接触装置的所述气相排气流来源的所述至少一个反应容器中。

31. 根据权利要求 30 所述的方法，其中所述气相排气流源是 (i) 连续搅拌的罐式反应器；(ii) 泡罩塔反应器；(iii) 板式蒸馏塔反应器；或 (iv) 所述至少一个反应器下游的闪蒸器。

32. 根据权利要求 1 所述的方法，其中将所述流体洗涤剂引入与作为所述气相排气流源的所述至少一个反应容器连接的至少一个下游反应容器中。

33. 根据权利要求 28 所述的方法，其中所述至少一种下游反应容器包括具有活塞流停留时间特性的至少一个反应器。

34. 根据权利要求 1、20 或 27 所述的方法，其中所述方法的步骤同时并且连续进行预定的时期。

35. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述方法在用于制备一种或多种氯代醇的设备中进行，所述设备包括：

(1) 至少一个反应器，其适合于将包含至少一种氯化剂和沸点低于在氯化反应条件下具有最低沸点的氯代醇产物的沸点的至少一种杂质的氯化进料流引入到至少包含一种或多种多羟基化的脂族烃化合物和 / 或其酯和 / 或一种或多种氯代醇和 / 或其酯的液体反应混合物中，和

(2) 至少一个气-液接触装置，其连接到所述至少一个反应器 (1)，用于从存于所述至少一个反应器 (1) 中的反应混合物回收氯化剂；所回收的氯化剂用于再循环到所述至少一个反应器 (1)，

其中

所述至少一个反应器 (1) 具有用于从所述反应器 (1) 内移去气相排气流的至少一个排气孔，所述气相排气流包含至少一种氯化剂和沸点低于在氯化反应条件下具有最低沸点的氯代醇产物的沸点的至少一种杂质；

所述至少一个气-液接触装置 (2) 连接到所述至少一个反应器 (1)，用于将包含与氯化剂结合和 / 或反应的流体洗涤剂的流引导到所述至少一个反应器 (1)；并且

所述至少一个排气孔连接到所述至少一个气-液接触装置 (2)，用于将所述气相排气流从所述至少一个反应器 (1) 引导到所述至少一个气-液接触装置 (2) 以使所述气相排气

流与所述流体洗涤剂接触,从而从所述气相排气流中移去氯化剂;和/或

所述至少一个反应器(1)连接到所述至少一个气-液接触装置(2),用于将氯化流体洗涤剂流出物从所述至少一个气-液接触装置(2)引导到所述至少一个反应器(1),以将所述氯化流体洗涤剂流出物引入到存于所述至少一个反应器(1)中的反应混合物中,

其中(i)所述一种或多种多羟基化的脂族烃化合物包括甘油和/或一种或多种一氯代醇;(ii)所述一种或多种一氯代醇包括3-氯-1,2-丙二醇和/或2-氯-1,3-丙二醇;并且(iii)所述一种或多种氯代醇产物包括1,3-二氯-2-丙醇和/或2,3-二氯-1-丙醇。

36. 根据权利要求35所述的方法,其中所述设备还包括用于将一种或多种氯化剂的至少一部分和/或一种或多种二氯代醇的至少一部分与未反应的和部分反应的反应物分离的至少一个分离容器(3),所述分离容器(3)连接到所述至少一个反应器(1),以将液体反应混合物物流出物流从所述至少一个反应器(1)引导到所述至少一个分离容器(3)。

37. 根据权利要求35所述的方法,其中所述至少一个分离容器(3)连接到所述至少一个气-液接触装置(2),用于将包含一种或多种氯化剂和一种或多种二氯代醇分离后的液体残余物的至少一部分的流从所述至少一个分离容器(3)引导到所述至少一个气-液接触装置(2),以作为流体洗涤剂将氯化剂从气相排气流中移去。

38. 根据权利要求35所述的方法,其中所述至少一个气-液接触装置(2)包括降膜吸收器,热交换器,洗涤塔;或它们的任意组合。

39. 根据权利要求35所述的方法,其中所述至少一个气-液接触装置(2)适于将流体洗涤剂与来自所述排气孔的气相排气流以逆流流动形式接触。

40. 根据权利要求35所述的方法,其中所述至少一个气-液接触装置(2)适于从所述至少一个气-液接触装置(2)移去热量。

41. 根据权利要求35所述的方法,其中所述至少一个反应器(1)包括(i)连续搅拌的罐式反应器;(ii)泡罩塔反应器;或(iii)板式蒸馏塔反应器。

42. 根据权利要求35所述的方法,其中所述至少一个反应器(1)包括第一反应器,所述第一反应器连接到第二反应器以将反应器流出物从所述第一反应器引导到所述第二反应器。

43. 根据权利要求35所述的方法,其中所述第一反应器的排气孔连接到所述至少一个气-液接触装置(2)以将气相排气流从所述第一反应器引导到所述至少一个至少一个气-液接触装置(2),并且所述至少一个气-液接触装置(2)连接到所述第二反应器以将包含与氯化剂和/或氯化化合物结合或反应的洗涤剂的流引导到所述第二反应器。

44. 根据权利要求43所述的方法,其中所述第一反应器是连续搅拌的罐式反应器;并且其中所述第二反应器是具有活塞流停留时间特性的反应器。

45. 根据权利要求35所述的方法,其中所述至少一个气-液接触装置(2)包括冷却装置,所述冷却装置适于冷却流体洗涤剂和/或冷却来自所述排气孔的气相排气流。

46. 根据权利要求35所述的方法,其中所述至少一个气-液接触装置(2)连接到不纯的氯化进料流以氯化流体洗涤剂,并且所述至少一个反应器(1)连接到所述至少一个气-液接触装置(2),用于将氯化的流体洗涤剂流出物从所述至少一个气-液接触装置(2)引导到所述至少一个反应器(1),以将氯化流体洗涤剂流出物引入到所述反应混合物中。

在多羟基化的脂族烃化合物的氯化反应过程中进行气相纯化的方法和设备

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及用于将一种或多种多羟基化的脂族烃化合物和 / 或其酯转化成氯代醇和 / 或其酯的方法和设备。

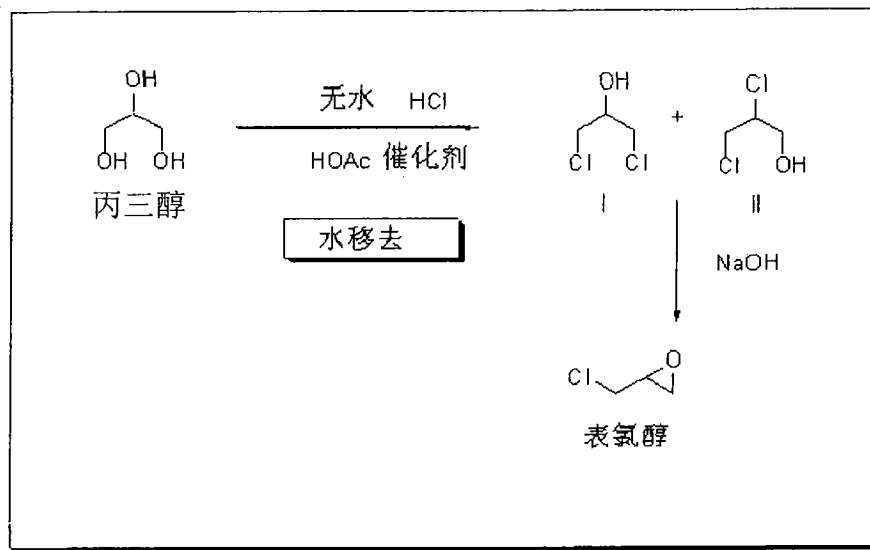
[0003] 二氯代醇在制备环氧化物如表氯醇中是有用的。对于环氧树脂而言,表氯醇是广泛使用的前体。表氯醇是通常用于烷基化对 - 双酚 A 的单体。产生的双环氧化合物,或者作为游离单体,或者作为低聚双环氧化合物,可以进一步成为高分子量树脂,所述高分子量树脂用于例如电层压体、罐涂层、汽车面漆层和清漆层。

[0004] 甘油被认为是作为用于制造燃料的生物柴油方法的联产物的低成本、可再生原料。已知的是,可以将其它可再生原料如果糖、葡萄糖和山梨醇氢化,以制备邻二元醇或三元醇如甘油、1,2-亚乙基二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇等的混合物。采用丰富且低成本的甘油或混合二元醇,期望用于从由这种原料制备二氯代醇的在经济上吸引人的方法。

[0005] 已知一种方法用于将丙三醇 (glycerol) (本文中也称为“甘油 (glycerin)”) 转化成二氯代丙醇的混合物,即化合物 I 和 II 的混合物,如以下方案 1 中所示。反应在水移去的情况下,在无水氯化氢和乙酸 (HOAc) 催化剂的存在下进行。然后将化合物 I 和 II 经由用苛性碱或石灰处理而转化成表氯醇。

[0006] 方案 1:丙三醇的氯化反应

[0007]



[0008] 在现有技术中已经报道了使用方案 1 中的以上化学方法的各种方法。例如,表氯醇可以通过将二氯丙醇例如 2,3-二氯-1-丙醇或 1,3-二氯-2-丙醇与碱反应制备。而二氯丙醇可以在大气压下从甘油、无水盐酸和酸催化剂制备。推荐大大过量的氯化氢 (HCl), 以促进在反应过程中形成的水的共沸移去。

[0009] WO 2006/020234 A1 描述了一种将丙三醇或其酯或混合物转化成氯代醇的方法,所述方法包括在有机酸催化剂的存在下,将多羟基化的脂族烃化合物,多羟基化的脂族烃

的酯,或它们的混合物与超大气分压(superatmospheric partial pressure)的氯化氢源接触,以制备氯代醇、氯代醇的酯,或它们的混合物的步骤。经由大大过量的氯化氢的水的共沸移去不是获得高氯代醇收率所需要的。

[0010] 同样地,WO2005021476(A1)描述了使用气体氯化氢,在大气压下连续移去水的同时,甘油向二氯丙醇(二氯代醇)的转化。然而,WO2005021476(A1)没有描述气体HCl中的杂质对所公开的方法的影响或离开反应器的具有杂质的HCl的量。

[0011] EP 1 752 435A1公开了通过多羟基化的脂族烃和/或其酯和氯化剂之间的反应制备氯代醇的另一种方法,其中将气相流出物流从反应器移去,用于进一步加工以从气相回收二氯代醇。EP 1 752 435A1公开了这样的方法,其中水/HCl/DCH混合物作为气相流从反应器离开,然后在精馏器中精馏该流以使HCl和DCH返回到反应器。将水作为冷凝物取出,但是EP1 752 435A1中没有提及不可冷凝的气体杂质对该精馏器的影响或不可冷凝物的分级(sizing)影响。

[0012] CN 101007751A描述了从甘油制备二氯代醇的另一种方法。CN101007751A描述了惰性杂质的使用,所述惰性杂质被加入到HCl中以提高从在公开的反应器中的反应混合物汽提水的效率。然而,CN101007751A没有解决由这种工艺安排导致的HCl从反应混合物损失的增加,或由高水平的惰性物质通过冷凝器造成的HCl在尾气中的损失的增加。

[0013] 在现有技术公开的方法中仍然存在进一步提高HCl收率的机会。

[0014] 发明概述

[0015] 本发明的一个方面是一种用于制备一种或多种氯代醇的方法,所述方法包括将包含一种或多种多羟基化的脂族烃化合物和/或其酯和/或一种或多种一氯代醇和/或其酯的液相反应混合物与至少一种包含至少一种氯化剂和至少一种杂质的氯化进料流接触,所述杂质的沸点低于在氢氯化反应条件下具有最低沸点的氯代醇产物的沸点,所述接触任选在水、一种或多种催化剂和/或一种或多种重质副产物存在下,在反应容器中,在氢氯化反应条件下进行,其中

[0016] (a) 将所述液相反应混合物保持在低于在氢氯化反应条件下具有最低沸点的氯代醇产物的沸点并且高于所述至少一种杂质的沸点的温度,并且

[0017] (b) 将包含所述至少一种杂质的气相排气流从所述液相反应混合物移去。

[0018] 本发明的另一方面是一种用于制备一种或多种氯代醇的设备,该设备包括:

[0019] (1) 至少一个反应器,其适合于将包含至少一种氯化剂的氯化进料流引入到至少包含一种或多种多羟基化的脂族烃化合物和/或其酯和/或一种或多种氯代醇和/或其酯的液体反应混合物中,和

[0020] (2) 至少一个蒸-液接触装置,其用于回收氯化剂以再循环到至少一个反应器,

[0021] 其中

[0022] 至少一个反应器(1)具有用于从所述反应器(1)内的气相中移去杂质的至少一个排气孔,

[0023] 所述至少一个接触装置(2)连接到至少一个反应器,用于将包含与氯化剂结合和/或反应的流体洗涤剂的流引导到所述至少一个反应器,并且

[0024] 至少一个排气孔连接到所述至少一个接触装置(2),用于将气相排气流从所述至少一个反应器(1)引导到所述至少一个接触装置(2)以使气相排气流与洗涤剂接触,从而

从气相排气流中移去氯化剂,和 / 或

[0025] 至少一个反应器 (1) 连接到所述至少一个接触装置 (2),用于将氯化流体洗涤剂流出物从所述至少一个接触装置 (2) 引导到所述至少一个反应器 (1),以将氯化流体洗涤剂流出物引入到反应混合物中。

[0026] 附图简述

[0027] 图 1 是说明本发明的方法和设备的示意图。

[0028] 图 2 是说明本发明方法的第一实施方案的工艺方框图。

[0029] 图 3 是说明本发明方法的第二实施方案的工艺方框图。

[0030] 图 4 是说明本发明方法的第三实施方案的工艺方框图。

[0031] 图 5 是说明本发明的一个优选设备实施方案的示意图。

[0032] 图 6 是表示在不同进料杂质浓度下的排气 / 进料流量比 - 在反应器液面上空间和排气 (vent) 中质量分数杂质的曲线图。

[0033] 发明详述

[0034] 定义:

[0035] 如本文中所使用的,术语“多羟基化的脂族烃化合物”(以下简称为“MAHC”)是指含有至少两个共价结合到两个分开的邻近碳原子的羟基并且没有醚连接基的化合物。它们含有至少两个各自具有 OH 基的 sp^3 杂化碳。MAHC 包括任何邻 - 二醇 (1,2- 二醇) 或三醇 (1,2,3- 三醇),其含有包括高级的邻接或邻近重复单元的烃。同样,MAHC 的定义还包括例如一种或多种 1,3-、1,4-、1,5- 和 1,6- 二醇官能团。偕二醇 (Geminal-diols) 例如被排除在此类 MAHC 之外。

[0036] MAHC 含有至少 2 个,优选至少 3 个,至多约 60 个,优选至多 20 个,更优选至多 10 个,再更优选至多 4 个,并且又更优选至多 3 个碳原子,并且除脂族烃以外,可以含有芳族部分或杂原子,包括例如卤素 (halide)、硫、磷、氮、氧、硅和硼杂原子;以及它们的混合物。MAHC 还可以是聚合物,例如聚乙烯醇。

[0037] 根据本发明,多羟基化的脂族烃,多羟基化的脂族烃的酯,或它们的混合物可以是粗制的多羟基化的脂族烃,粗制多羟基化的脂族烃的酯,或它们的混合物;并且可以从可再生的原料或生物质获得。

[0038] “粗制”多羟基化的脂族烃产物是在制备后没有进行任何处理的多羟基化的脂族烃。

[0039] “纯化”多羟基化的脂族烃产物是在制备后进行了至少一种处理的多羟基化的脂族烃。

[0040] 本文中的“可再生的原料”表示指定源自处理可再生天然资源材料。在这些材料中,优选“天然”1,2- 亚乙基二醇,“天然”丙二醇和“天然”丙三醇。1,2- 亚乙基二醇,丙二醇和“天然”丙三醇是例如采用已知和未知的方法,经由糖的转化而获得的。如通过引用结合在此的“Organic Chemistry,第三版 (Morrison & Boyd,Allyn & Bacon Publishers, 1973,1070-1128 页)”中所述,这些糖可以来自例如,来自农作物如甘蔗或甜菜的蔗糖,来自淀粉的直链淀粉,葡萄糖或麦芽糖,或来自纤维素的纤维二糖。这些糖还可以由生物质获得,如在“Industrial Bioproducts;Today and Tomorrow,Energetics,Incorporated for the U. S. Department of Energy, Office of EnergyEfficiency and Renewable Energy,

Office of the Biomass Program, July 2003, 49、52 至 56 页”中所述,其通过引用结合在此。

[0041] 术语“甘油 (glycerin)”、“丙三醇 (glycerol)”和“甘油 (glycerine)”以及它们的酯,可以用作化合物 1,2,3- 三羟基丙烷及其酯的同义词。

[0042] 如在本文中使用的,术语“氯代醇”是指含有共价结合到两个分开的邻近脂族碳原子的至少一个羟基以及至少一个氯原子,并且没有醚连接基的化合物。氯代醇可以经由氯化用共价结合的氯原子代替 MAHC 的一个或多个羟基得到。氯代醇含有至少 2 个,并且优选至少 3 个,至多约 60 个,优选至多 20 个,更优选至多 10 个,再更优选至多 4 个,并且又更优选至多 3 个碳原子,并且除脂族烃以外,可以含有芳族部分或杂原子,包括例如卤素、硫、磷、氮、氧、硅和硼杂原子,以及它们的混合物。含有至少两个羟基的氯代醇也是 MAHC。

[0043] 如本文中所使用的,术语“一氯代醇”是指具有一个氯原子和至少两个羟基的氯代醇,其中氯原子和至少一个羟基共价结合到两个分开的邻近脂族碳原子(以下参考缩写“MCH”)。由甘油或甘油酯的氯化制备的 MCH 包括例如 3- 氯 -1,2- 丙二醇和 2- 氯 -1,3- 丙二醇。

[0044] 如本文中所使用的,术语“二氯代醇”是指具有两个氯原子和至少一个羟基的氯代醇,其中至少一个氯原子和至少一个羟基共价结合到两个分开的邻近脂族碳原子(以下参考缩写“DCH”)。由甘油或甘油酯的氯化制备的二氯代醇包括 1,3- 二氯 -2- 丙醇和 2,3- 二氯 -1- 丙醇。

[0045] 如本文中所使用的表述“洗涤剂”是指能够可逆或不可逆地与氯原子结合的物质,例如通过与氯原子反应,吸收或吸附氯原子。

[0046] 如本文中所使用的表述“氯化洗涤剂”是指与氯原子结合的洗涤剂。氯原子可以与洗涤剂反应,被洗涤剂吸收或吸附,并且可以经由共价键、离子吸引或范德华力结合到洗涤剂上。当氯原子不可逆地与洗涤剂结合或共价结合到洗涤剂上时,氯化洗涤剂优选为一种或多种氯代醇。

[0047] 如本文中所使用的,表述“在氯化条件下”是指能够将存在于混合物和 / 或进料流中的至少 1 重量%,优选至少 5 重量%,更优选至少 10 重量%的 MAHC、MCH 以及 MAHC 和 MCH 的酯转化成一种或多种 DCH 和 / 或其酯的条件。

[0048] 表述“一种或多种重质副产物”是指混合物 (a) 组分的低聚物,例如 MAHC 和 / 或其酯的低聚物和氯代醇和 / 或其酯的低聚物,以及这种低聚物的衍生物,例如它们的酯、氯化低聚物,和 / 或它们的氯化酯,其数均分子量等于或大于所述低聚物的数均分子量,例如氯化低聚物。因此术语一种或多种氯代醇、一种或多种 MCH 和一种或多种 DCH 以及它们的一种或多种酯不意欲包括重质副产物。

[0049] 术语“环氧化物”是指包含至少一个在碳 - 碳键上的氧桥的化合物。通常,碳 - 碳键的碳原子是邻接的,并且所述化合物可以包括除碳和氧原子以外的其它原子,例如像氢和卤素。优选的环氧化物为环氧乙烷、环氧丙烷、缩水甘油和表氯醇。

[0050] 如本文中所使用的,表述“液相”是指在气相和固相之间的连续中间相,其可以任选包含较小量的一个或多个气体和 / 或固体不连续相。液相可以包含一个或多个不溶混的液相,并且可以含有一种或多种溶解的固体,例如一种或多种酸、碱或盐。

[0051] 如本文中所使用的,表述“气相”是指连续的气态相,其可以任选包含一个或多个

较小量的液体和 / 或固体不连续相 (例如,气溶胶)。气相可以是单独的气体或混合物,例如两种以上的气体、两种以上的液体不连续相和 / 或两种以上的固体不连续相的混合物。

[0052] 表述“较低沸点馏分”是指源自步骤 (a) 中提供的混合物的馏分,在所述混合物中,较低沸点馏分的组分的总量的超过一半是所述混合物的组分;或源自该混合物的馏分,所述组分在单元操作的条件下比在相同的单元操作中源自步骤 (a) 中提供的相同混合物的较高沸点馏分的组分更易挥发。

[0053] 表述“较高沸点馏分”是指源自步骤 (a) 中提供的混合物的馏分,在所述混合物中,较高沸点馏分的组分的总量的超过一半是所述混合物的组分;或源自该混合物的馏分,所述组分比在相同的单元操作中源自步骤 (a) 中提供的相同混合物的较低沸点馏分的组分更不易挥发。

[0054] 如本文中所使用的,表述“液-气接触装置”是指这样的装置,其作用是在装置中的液体和蒸气之间提供至少一个界面表面的接触和展开。液-气接触装置的实例包括板式柱、填充柱、湿壁(降膜)柱、喷射室、热交换器或它们的任何组合。包含板式柱和填充柱的装置的实例包括蒸馏柱、精馏柱和汽提柱。

[0055] 如本文中所使用的,术语“冷凝器”是指用于经由从工艺流体物理分离的第二流体而从工艺流体移去热的非绝热系统。工艺流体和第二流体各自可以是蒸气、液体,或液体和蒸气的组合。冷凝器通常与蒸馏或分馏柱的一段联合。它可以是蒸馏柱以外的单元操作,或它可以是蒸馏柱以内的单元操作。物理分离可以以管的形式,并且冷凝可以在管的内部或外部进行。冷凝器可以采取在蒸馏柱分馏塔盘的板(decks)上的冷却元件的形式,或作为蒸馏柱填充床之间的冷却元件。

[0056] 如本文中所使用的,表述“活塞流反应器”是指任选包括相关的设备如,例如热交换器,管路,分离的容器等的反应器或反应器系统,其中流经该反应器的流型呈现活塞流停留时间特性。

[0057] 如本文中所使用的,表述“活塞流停留时间特性”是指这样的流动单元(elements)的停留时间分布,使得在容器或容器体系中的大多数流体单元具有近似相同的停留时间,并且沿着流动路程存在这样的组成分布,使得流体中反应物的浓度从系统的入口至系统的出口下降而产物的浓度从活塞流系统的入口至活塞流系统的出口增加。

[0058] 具有活塞流停留时间特性的反应器是这样的反应器,或反应器和 / 或容器系统,其中在反应器或反应器和 / 或容器系统的平均停留时间的某一倍数,在反应器出口处观察到相对于反应器或反应器和 / 或容器系统的入口的组分浓度的步阶变化,其中观察到的变化的 5% 在平均停留时间的至少 0.05 倍之后出现,并且其中观察到的变化的至少 87% 在 2 倍平均停留时间之后出现。

[0059] O. Levenspiel, "The Chemical Reactor Omnibook" (Oregon State University Press, 1993), 64. 12 页提供了关于活塞流反应器中活塞流停留时间和平均停留时间的更多信息。

[0060] MAHC 的氯化反应:

[0061] 氯化反应可以根据本领域熟知的任何氯化方法进行。例如,德国专利 197308 教导了一种用于经由无水氯化氢来催化氯化甘油而制备氯代醇的方法。WO 2005/021476 公开了一种通过在羧酸催化的情况下,用气态氯化氢氯化甘油和 / 或一氯丙二醇而制备

二氯丙醇的连续方法。W02006/020234A1 描述了一种用于将丙三醇或其酯或混合物转化成氯代醇的方法,所述方法包括下列步骤:在有机酸催化剂的存在下,在基本上不移去水的情况下,将 MAHC、MAHC 的酯或它们的混合物与超大气分压的氯化氢源接触,以制备氯代醇、氯代醇的酯或它们的混合物。通过对于上述公开内容的引用而将以上参考文献结合在此。

[0062] 在一个示例的氢氯化方法中,将 MAHC 和氢氯化催化剂装入到氢氯化反应器中。然后将氯化剂如氯化氢加入到反应器中。将反应器压力调节到期望的压力,并且将反应器内容物加热到期望的温度,历时期望的时间长度。在氢氯化反应完成以后或在进行氢氯化反应的同时,将反应器内容物以反应流出物流形式从反应器排出,并且直接供给,或经由另一个反应器或其它中间步骤间接供给到分离系统,所述分离系统包含根据本发明的 DCH 回收系统,并且任选包括其它分离系统或装置,例如闪蒸器和 / 或再沸器。

[0063] 以上氢氯化反应可以在一个或多个氢氯化反应器容器中进行,所述一个或多个氢氯化反应器容器例如为单个或多个连续搅拌的罐式反应器(以下参考缩写“CSTR”)、单个或多个管式反应器、一个或多个圆柱形反应器,一个或多个泡罩塔反应器,一个或多个板式蒸馏塔反应器,一个或多个活塞流反应器(以下参考缩写“PFR”),一个或多个喷淋塔,一个或多个文丘里喷射器,一个或多个热交换器,一个或多个降膜接触器,或它们的组合。氢氯化反应器可以例如是一个反应器或彼此串联或并联的多个反应器,包括,例如,一个或多个 CSTR、一个或多个管式反应器、一个或多个 PFR、一个或多个泡罩塔反应器,以及它们的组合。

[0064] 可用于进行氢氯化反应的装置可以是现有技术中的任何熟知的装置,并且应当能够在氢氯化条件容纳反应混合物。适当的装置可以由抵抗由工艺组分所致的腐蚀的材料制成,并且可以包括例如,金属如钽,适当的金属合金(特别是镍-钼合金,例如 Hastalloy C[®]),或例如内衬玻璃的装置。

[0065] 除一种或多种 DCH 以外,在混合物(a)中可以存在以下中的一种或多种:一种或多种未反应的 MAHC 和 / 或一种或多种氯化剂、反应中间体、一种或多种催化剂、一种或多种催化剂的一种或多种酯、水和 / 或一种或多种重质副产物,所述反应中间体例如为一种或多种 MCH、一种或多种 MCH 酯和 / 或一种或多种 DCH 酯。再循环方法是优选的,在所述再循环方法中,将一种或多种未反应 MAHC、一种或多种 MAHC 的一种或多种酯和 / 或一种或多种氯化剂、反应中间体如一种或多种 MCH、一种或多种 MCH 酯、一种或多种 DCH 酯,以及其它物质如一种或多种催化剂、一种或多种催化剂的一种或多种酯以及水中的一种或多种优选从单元操作的下游再循环至本方法中以进行进一步的氢氯化。这样的—个或多个再循环过程优选是连续的。以此方式,将原料效率最大化和 / 或将催化剂再使用。

[0066] 当以这样的工艺方案再使用催化剂时,可以期望将催化剂以比在单程方法中使用它们的浓度更高的浓度使用。这可以导致较快的反应、或较小的工艺装置,其导致所使用的装置的较低资本成本。

[0067] 在连续再循环方法中,不期望的杂质和 / 或反应副产物可能会在该方法中累集。因而,期望提供一种用于从所述方法移去这种杂质的手段,例如经由一个或多个排气出口,或例如通过分离步骤。此外,可以进一步处理排空流(purged stream),以回收排空流的有效部分。

[0068] 可以任选存在于根据本发明处理过的混合物中的氯化剂优选为氯化氢或氯化氢

源,并且可以是气体、液体或在溶液中,或它们的混合物。氯化氢优选以气态引入,并且当氢氯化反应混合物处于液相时,优选将氯化氢气体的至少一些溶解在液体反应混合物中。然而,可以将氯化氢稀释在溶剂例如醇(例如甲醇)或氯化烃中,或需要时,稀释在载气例如氮中。

[0069] 优选氢氯化在超大气压条件下进行。本文中的“超大气压”是指氯化氢(HCl)分压高于大气压,即,15psia(103kPa)以上。通常,氢氯化过程中使用的氯化氢分压为至少约15psia(103kPa)以上。优选地,氢氯化过程中使用的氯化氢分压不小于约25psia(172kPa),更优选不小于约35psia(241kPa),并且最优选不小于约55psia(379kPa);并且优选不大于约1000psia(6.9MPa),更优选不大于约600psia(4.1MPa),并且最优选不大于约150psia(1.0MPa)。

[0070] 本发明的超大气压方法的反应是有利快速的,并且可以进行少于约12小时,优选少于约5小时,更优选少于约3小时且最优选少于约2小时的时间。在更长的反应时间,如超过约12小时,该方法开始形成RC1和其它过氧化的副产物。

[0071] 使用本发明的超大气压方法可以实现高的每程(per-pass)收率和高的选择性。例如,通过本发明可以实现基于多羟基化的脂族烃大于约80%,优选大于约85%,更优选大于约90%并且最优选大于约93%的氯代醇的每程收率。通过本发明可以实现例如,大于约80%,优选大于约85%,更优选大于约90%,并且最优选大于约93%的氯代醇的高选择性。当然,通过再循环反应中间体可以提高收率。

[0072] 本发明的再一实施方案涉及用于制备甘油的二氯代醇的分批、半分批、连续或半连续的方法,该方法包括在在HCl的超大气分压,例如从约20psia至约1000psia的范围内;并且在足够的温度,例如在约25°C至约300°C的范围内,将以下一起接触的步骤:(a)多羟基化的脂族烃的酯,例如甘油一乙酸酯;和(b)氯化氢源,例如氯化氢;其中所述方法是在接触或反应步骤过程中基本上没有移去水的情况下进行的。

[0073] 对于将MAHC转化成氯代醇的方法,要求氯化氢处于提供足以使氢氯化反应发生的反应活性的形式。氯化氢的来源包括亚甲基-二(苯基异氰酸酯)(MDI),甲苯二异氰酸酯(TDI),氯乙烯(VCM),二氯乙烯,全氯乙烯,氯化甲烷,氯化丙烯,氯化丙烷脂族异氰酸酯的生产,和使用用于羰基化的光气,氯化乙烷,1,3二氯丙烯和烯丙基氯的其它方法。这些来源提供氯化氢作为它们的方法的副产物,典型地作为无水气体。所提供的气体中的杂质可以包括但不限于氮,一氧化碳,二氧化碳,光气,氯化苯,其它氯化有机化合物(氯丙烯,烯丙基氯,氯丙烷,氯甲烷,氯化乙烷,氯丁烷,氯乙烯,偏二氯乙烯,一氯丙烯,全氯乙烯,三氯乙烯,氯丁二烯,氯苯和它们的混合物),甲醇,甲烷,乙烷,乙烯,乙炔,丙烷,丙烯,丁烷,丁烯和其它脂族和烯属化合物。可以生成氯化剂的方法通常与所述方法有关。合成烯丙基氯和表氯醇的重质副产物有利地用作高温氯解的原料源以制备有价值的商业材料。然而,这些设施(installation)可以具有其它原料来源。在高于或等于800°C的温度的氧化被用于消除所有氯化或氧化的有机废物。

[0074] 可以生成氯化剂的方法产生氯化氢或氯化氢水溶液作为共-产物。这些酸通常是普通质量的,含有痕量的有机物质。它们有利地以原样或在处理后用于制备上述氯代醇的方法。这些酸流同样可以含有惰性化合物如氮(N₂),一氧化碳(CO),二氧化碳(CO₂),氩(Ar),氧(O₂),或其它痕量气体,以及痕量有机物质。

[0075] 令人惊奇的是,这些杂质基本上不受 MAHC 氯化反应机理影响,在很大程度上不溶于液相,并且聚集在用于氯化的反应器的液面上空间,或在反应器的气相中。因此,液面上空间的不充分排气,甚至对于高纯度的氯化氢流,也可能导致氯化氢的气相分压,所述氯化氢的气相分压是气相总压力的分数。这对氯化反应可用氯化氢液相浓度具有有害的影响,并且可能显著地降低反应速率。

[0076] 相反,识别分压效应可能导致要求压力额定值远超驱动反应所需的氯化氢分压的容器设计。

[0077] 大量氯化氢的排气以降低液面上空间中的杂质水平,可能导致显著的经济损失,原因在于需要苛性碱或其它碱金属或碱土金属源洗涤排气流。除了需要中和剂(苛性碱等)的花成本的来源外,用苛性碱洗涤氯化氢使其不能用于氯化反应。

[0078] 本发明的一个方面是通过以下方法降低氯化方法的氯化氢损失:通过反应、吸收和/或吸附到可以返回到反应器的另一工艺流中而回收由排气造成的氯化氢损失,同时允许氯化氢进料中不冷凝的、不溶解的、惰性或不反应的组分在反应物损失最小的情况下从工艺中排放。

[0079] 在本发明的一个方面,离开氯化反应器的蒸气流与一种或多种 MAHC 如甘油接触,其在氯化氢与之结合后,然后进料到氯化反应器或后续的氯化反应器或分开的氯化反应器中。甘油可以是纯化甘油,粗制甘油,或含有甘油的工艺流。

[0080] 在本发明的第二方面,离开氯化反应器的蒸气流与其中包含一种或多种 MAHC 如甘油,并且任选包含一种或多种催化剂,或它们的混合物的流接触,其在氯化氢反应、吸收或吸附到其中后,然后进料到作为排气流源的氯化反应器中或进料到作为排气流源的氯化反应器的上游或下游的另一氯化反应器中。甘油可以是纯化甘油,粗制甘油,或含有甘油的工艺流。

[0081] 在本发明的第三方面,氯化工艺含有一个或多个氯化反应器,接着是分离装置,所述分离装置将氯代醇产物与氯化不足(underchlorinated)或未反应的 MAHC 或甘油,有机酸催化剂,或它们的混合物分离。将含有氯化不足或未反应的 MAHC 或甘油,有机酸催化剂,或它们的混合物的再循环流用作与氯化氢反应、吸收和/或吸附氯化氢的反应剂、吸收剂和/或吸附剂,然后将其进料回到将其排出的反应器。

[0082] 可用于实施本发明方法的温度足以产生经济的反应速率,但又不高到原料、产物或催化剂稳定性变得受到危及的程度。而且,高温增加了不希望有的未催化的反应,如非选择性过氧化反应的速率,并且可能导致设备腐蚀速率增加。可用于本发明的温度通常可以优选为至少约 25°C,更优选至少约 60°C,还更优选至少约 80°C 并且最优选至少约 100°C。优选将温度保持在低于约 300°C,优选低于约 200°C,更优选保持在约 160°C,还更优选保持在约 150°C 并且最优选保持在约 120°C。

[0083] 优选在足以氯化的温度进行氯化步骤,所述温度还低于在氯化步骤中对于给定的压力条件具有最低沸点的反应混合物中的一种或多种氯代醇的沸点,以保持氯化期间制备并转化的一种或多种氯代醇在反应混合物的液相中,用于在步骤(b)和(c)中回收。此优选温度范围的上限可以通过调节压力条件调节。氯化期间可以选择较高的压力,以提高反应混合物中的一种或多种氯代醇的沸点温度,使得通过增加压力条件,可以增大用于将一种或多种 DCH 保持在液相中的优选温度范围。

[0084] 进料到反应混合物中的 MAHC 可以包括例如 1,2- 乙二醇 ;1,2- 丙二醇 ;1,3- 丙二醇 ;3- 氯 -1,2- 丙二醇 ;2- 氯 -1,3- 丙二醇 ;1,4- 丁二醇 ;1,5- 戊二醇 ;环己二醇 ;1,2- 丁二醇 ;1,2- 环己烷二甲醇 ;1,2,3- 丙三醇 (还被称为并且在本文中可互换地用作 “甘油 (glycerin)”, “甘油 (glycerine)”, 或 “丙三醇”) ;和它们的混合物。优选地, 根据本发明处理过的流出物中的 MAHC 包括例如 1,2- 乙二醇 ;1,2- 丙二醇 ;1,3- 丙二醇 ;和 1,2,3- 丙三醇 ;其中最优选 1,2,3- 丙三醇。

[0085] 在根据本发明处理过的流出物中发现的 MAHC 酯的实例包括例如乙二醇一乙酸酯, 丙二醇一乙酸酯, 甘油一乙酸酯, 甘油一硬脂酸酯, 甘油二乙酸酯, 和它们的混合物。在一个实施方案中, 这样的酯可以由 MAHC 与完全酯化的 MAHC 的混合物, 例如丙三醇三乙酸酯和丙三醇的混合物制备。

[0086] 可用于本发明的一个特别合适的丙三醇可以在动物脂肪转变过程中获得。可用于本发明的另一特别合适的丙三醇可以在制备油化学品或生物柴油的过程中获得。再一种合适的用于本发明的丙三醇可以在脂肪或油 - 动物的或植物的 - 经由非均相催化剂存在下的酯交换反应的转变过程中获得, 如 FR 2752242, FR 2869612 和 FR 2869613 中所述, 该 FR 2752242, FR 2869612 和 FR 2869613 每一个均通过引用结合在此。在这种方法中, 有利之处在于使用非均相催化剂, 所述非均相催化剂包含混合的铝和锌氧化物, 混合的锌和钛氧化物, 混合的锌、钛和铝氧化物, 和混合的铋和铝氧化物 ;以及它们的混合物。非均相催化剂可以在固定床中操作。该后一种方法例如可以是生物柴油制备方法。

[0087] 源自油化学品或生物柴油制备的丙三醇可以有利地用于本发明, 因为其在取作粗制丙三醇, 或在取作未中和的粗制丙三醇时的低成本。如在通过引用结合在此的 “Process Economics Program Report 251, Biodiesel Production (October 2004), (R. G. Bray, SRI Consulting, 7-10 至 7-14 页)” 中所述, 油或脂肪与醇向烷基酯和丙三醇的碱催化酯交换导致含碱的丙三醇和烷基酯的两相混合物。本发明的多羟基化的脂族烃的粗混合物可以以任何适宜的非限制的浓度使用。通常, 更高的浓度出于经济原因是优选的。本发明的多羟基化的脂族烃的使用浓度可以包括, 例如从约 0.01 摩尔% 至约 99.99 摩尔%, 优选从约 1 摩尔% 至约 99.5 摩尔%, 更优选从约 5 摩尔% 至约 99 摩尔%, 并且最优选从约 10 摩尔% 至约 95 摩尔%。

[0088] 在根据本发明的方法的一个实施方案中, 粗制多羟基化的脂族烃产物通常可以包含至少 40 重量% 的多羟基化的脂族烃。通常, 粗制产物包含至少 50 重量% 的多羟基化的脂族烃。优选地, 其包含至少 70 重量% 的多羟基化的脂族烃。通常, 粗制产物包含最多 99 重量% 的多羟基化的脂族烃。典型地, 其包含最多 95 重量% 的多羟基化的脂族烃。

[0089] 在本发明的另一实施方案中, 粗制多羟基化的脂族烃产物包含最多 89 重量% 的多羟基化的脂族烃。在该实施方案中, 粗制多羟基化的脂族烃产物包含最多 85 重量% 的多羟基化的脂族烃。在该实施方案中, 粗制多羟基化的脂族烃产物通常包含至少 10 重量% 的水并且通常至少 14 重量% 的水。

[0090] MCH 通常相应于氢氯化的 MAHC, 在所述氢氯化的 MAHC 中, 共价结合到两个分开的邻近碳原子的一对羟基中的一个被共价结合的氯原子代替。MCH 的一种或多种酯例如可以是一种或多种 MAHC 酯的氢氯化或与酸催化剂反应的结果。

[0091] DCH 通常相应于氢氯化的 MAHC, 在所述氢氯化的 MAHC 中, 共价结合到两个分开的

碳原子的两个羟基各自被共价结合的氯原子代替,所述两个羟基的至少一个邻近具有羟基的第三碳原子。DCH的一种或多种酯可以例如是一种或多种 MAHC 酯、一种或多种 MCH 酯的氯化或与一种或多种酸催化剂的一种或多种反应的结果。

[0092] 在其中一种或多种 MAHC 作为供给到所述方法的原料的本发明的一个实施方案中,与一种或多种 MAHC 的一种或多种酯或一种或多种 MAHC 及其一种或多种酯的混合物作为原料相反,通常优选通过一种或多种催化剂和 / 或其一种或多种酯的存在促进氯代醇的形成。在一种或多种 MAHC 的一种或多种酯,或一种或多种 MAHC 及其一种或多种酯的混合物作为原料的情况下,也可以存在一种或多种催化剂和 / 或其一种或多种酯,以进一步加速氯化反应。

[0093] 羧酸, RCOOH, 催化 MAHC 至氯代醇的氯化。选择的具体羧酸催化剂可以基于许多因素,包括例如,它作为催化剂的效力、它的成本、它对于反应条件的稳定性,和它的物理性质。其中要使用催化剂的具体工艺以及工艺方案也可以是具体催化剂选择中的因素。羧酸的“R”基可以独立选自氢或烃基,包括烷基、芳基、芳烷基和烷芳基。烃基可以是直链的、支链的或环状的,并且可以是取代的或未取代的。可容许的取代基包括没有不利地干扰催化剂性能的任何官能团,并且可以包括杂原子。可容许的官能团的非限制性实例包括氯化物、溴化物、碘化物、羟基、酚、醚、酰胺、伯胺、仲胺、叔胺、季铵、磺酸酯、磺酸、磷酸酯和磷酸。

[0094] 可用作氯化催化剂的羧酸可以是一元的,例如乙酸、甲酸、丙酸、丁酸、异丁酸、己酸、4-甲基戊酸、庚酸、油酸、或硬脂酸;或多元的,例如琥珀酸、己二酸、或对苯二甲酸。芳烷基羧酸的实例包括苯基乙酸和 4-氨基苯基乙酸。取代的羧酸的实例包括 4-氨基丁酸、4-二甲基氨基丁酸、6-氨基己酸、6-羟基己酸、6-氯己酸、6-氨基己酸、4-氨基苯基乙酸、4-羟基苯基乙酸、乳酸、乙醇酸、4-二甲基氨基丁酸和 4-三甲基铵丁酸。另外,在本发明中还可以使用在反应条件下可以转化成羧酸的物质,包括例如,羧酸卤化物,例如乙酰氯、6-氯己酰氯、6-羟基己酰氯、6-羟基己酸、和 4-三甲基铵丁酰氯;羧酸酐,例如乙酸酐和马来酐;羧酸酯,例如乙酸甲酯、丙酸甲酯、新戊酸甲酯、丁酸甲酯、乙二醇一乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、丙二醇一乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、甘油一乙酸酯、甘油二乙酸酯、甘油三乙酸酯和羧酸的甘油酯(包括甘油单-、二-和三-酯);MAHC 乙酸酯,例如 1,2-二乙酸甘油酯;羧酸酰胺,例如 ϵ -己内酰胺和 γ -丁内酰胺;和羧酸内酯,例如 γ -丁内酯、 δ -戊内酯和 ϵ -己内酯。乙酸锌是金属有机化合物的实例。还可以使用前述催化剂和催化剂前体的混合物。

[0095] 当在超大气压方法中使用催化剂时,催化剂可以例如为羧酸;酸酐;酰氯;酯;内酯;内酰胺;酰胺;金属有机化合物,例如乙酸钠;或它们的混合物。还可以使用在氯化反应条件下可以转化成羧酸或官能化羧酸的任何化合物。用于超大气压方法的优选羧酸为具有官能团的酸,所述官能团由卤素、胺、醇、烷基化胺、硫氢基、芳基或烷基或它们的组合组成,其中此部分不空间阻碍羧酸基。

[0096] 在超大气压、大气压或亚-大气压,并且特别地在其中从反应混合物连续或周期地移去水的情形中,还可以有利地使用一些催化剂以驱动转化至期望的较高水平,可以视当根据所要求的本发明回收一种或多种 DCH 时的情况而定。例如,通过引入氯化氢气体与一种或多种 MAHC 和一种或多种催化剂的混合物接触,例如通过喷射氯化氢气体通过液相反应混合物,可以实施一种或多种 MAHC 的氯化反应。在这种方法中,可以优选使用较小

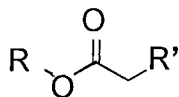
挥发的催化剂,例如 6-羟基己酸、4-氨基丁酸;二甲基 4-氨基丁酸;6-氯己酸;己内酯;羧酸酰胺,例如 ϵ -己内酰胺和 γ -丁内酰胺;羧酸内酯,例如 γ -丁内酯、 δ -戊内酯和 ϵ -己内酯;己内酰胺;4-羟基苯基乙酸;6-氨基-己酸;4-氨基苯基乙酸;乳酸;乙醇酸;4-二甲基氨基-丁酸;4-三甲基铵丁酸;以及它们的组合;等。最期望在这些大气压或亚大气压条件下使用比制备并回收的一种或多种 DCH 较小挥发的催化剂。

[0097] 本发明中使用的优选催化剂包括羧酸、羧酸的酯,以及它们的组合,特别是,沸点高于在反应混合物中形成的期望的最高沸点 DCH 的沸点的酯和酸(即,一种或多种催化剂优选比混合物中的一种或多种 DCH 较小挥发),使得可以在不移去催化剂的情况下将一种或多种 DCH 移去。符合此规定并且在本发明中有用的催化剂包括,例如聚丙烯酸、羧酸的甘油酯(包括甘油单-、二-和三-酯)、接枝有丙烯酸的聚乙烯、二乙烯基苯/甲基丙烯酸共聚物、6-氯己酸、4-氯丁酸、己内酯、庚酸、4-羟基苯基乙酸、4-氨基苯基乙酸、6-羟基己酸、4-氨基丁酸、4-二甲基氨基丁酸、4-三甲基铵丁酰氯、硬脂酸、5-氯戊酸、6-羟基己酸、4-氨基苯基乙酸、以及它们的混合物。通常优选在羧酸基周围没有空间位阻的羧酸。

[0098] 此外,一种或多种催化剂优选可与使用的一种或多种 MAHC 溶混。为此原因,所述一种或多种催化剂可以含有极性杂原子取代基例如羟基、氨基或取代的氨基或卤素基团,其使得催化剂可与反应混合物中的一种或多种 MAHC 如丙三醇溶混。

[0099] 可以存在的催化剂的一个实施方案通常由以下所示的式(a)表示,其中官能团“R”包括包含胺、醇、卤素、硫氢基、醚的官能团;或含有所述官能团的 1 个至约 20 个碳原子的烷基、芳基或烷芳基;或它们的组合;并且其中所述官能团“R”可以包括氢、碱金属、碱土金属或过渡金属或烃官能团。

[0100]



[0101] 式(a)

[0102] 在将催化剂再循环并且重复使用的情况下,基于以摩尔计的存在的 MAHC 的量,这种再循环催化剂可以以从约 0.1 摩尔%,优选从约 1 摩尔%,更优选从约 5 摩尔%,至约 99.9 摩尔%,优选至 70 摩尔%,并且更优选至 50 摩尔%的量存在。可以适宜地使用较高的催化剂浓度,以缩短反应时间并且将工艺装置的尺寸最小化。

[0103] 在一个优选的实施方案中,混合物(a)包含水,例如作为氯化反应的副产物生成的水、存在于用于氯化反应的原料中的水,和/或从下游单元操作再循环的水。混合物(a)可以含有至少 1 重量%,更优选至少 5 重量%的水,至多达 90 重量%,更优选至多达 50 重量%的水。

[0104] 上述方法可以连续或不连续地进行。上述方法优选连续(即,不中断)进行至少 1 小时的时间。

[0105] 氯化剂从排气流的回收

[0106] 引入到反应容器中的氯化剂的进料流量优选比在气相排气流中氯化剂流量大超过 1%,更优选为至少 4 倍,并且还更优选为至少 10 倍。

[0107] 在一个优选的实施方案中,该方法还包括:

[0108] (c) 将气相排气流与能够吸收或与所述一种或多种氯化剂反应的流体洗涤剂接

触,以从气相排气流移去一种或多种氯化剂,或者

[0109] (c') 将氯化剂进料流与能够吸收或与所述一种或多种氯化剂反应的流体洗涤剂接触以从氯化剂进料流移去一种或多种氯化剂,并且任选地

[0110] (d) 在步骤 (c) 或 (c') 后,将洗涤剂的至少一部分 (at least a fraction) 引入到氢氯化反应中。

[0111] 在一个实施方案中,步骤 (c) 的洗涤剂包含溶剂。优选的溶剂包括醇,卤化流体,醚,饱和烃和它们的混合物。卤化流体可以包括 DCH 和其酯。

[0112] 在相同或备选实施方案中,洗涤剂能够与来自气相排气流的氯化剂反应以形成一种或多种氯代醇。根据该实施方案优选的洗涤剂包括上述确定为适合用于制备一种或多种氯代醇和 / 或其酯的反应混合物中的 MAHC, MCH 和 / 或 MAHC 和 MCH 的酯中的任何一种。一种或多种 MAHC 和 / 或一种或多种 MCH 优选与反应混合物中含有的那些相同。

[0113] 在一个优选的实施方案中,将反应混合物从反应容器移去,将反应混合物中一种或多种氯化剂和一种或多种二氯代醇中的至少一些在一个或多个单元操作中从反应混合物移去,并且将耗尽一种或多种氯化剂和一种或多种二氯代醇的反应混合物残余物用作洗涤剂。

[0114] 流体洗涤剂还可以包含催化剂或其酯。在洗涤剂包含一种或多种 MAHC, 一种或多种 MCH, 或一种或多种 MAHC 或一种或多种 MCH 的一种或多种酯时,特别是在一种或多种 MAHC 和 / 或一种或多种 MCH 的一种或多种非-酯存在于流体洗涤剂中时,优选存在催化剂。一种或多种催化剂和 / 或其酯可以选自上述适合于反应混合物而确定的那些。流体洗涤剂中的一种或多种催化剂和 / 或其酯优选与反应混合物中存在的一种或多种催化剂或其酯相同。

[0115] 洗涤剂优选作为在相对于气相排气流或氯化剂进料流的逆流流向上流动的进料流而引入。

[0116] 在一个实施方案中,接触是经由反应蒸馏进行的。

[0117] 反应容器可以是连续搅拌的罐式反应器,管式反应器,圆柱形反应器,泡罩塔反应器,填充塔,板式塔,喷淋塔,文丘里喷射器,热交换器,降膜接触器或它们的任意组合。

[0118] 反应容器优选是气相排气流的来源,并且根据步骤 (c), 优选将来自液-气接触装置的氯化流体洗涤剂流出物的至少一部分引入到作为液-气接触装置的气相排气流来源的反应容器中。气相排气流的来源可以是,例如,连续搅拌的罐式反应器,泡罩塔反应器,或板式蒸馏塔反应器。

[0119] 气相排气流的来源还可以或备选地,为至少一个反应器下游的闪蒸器。可以将洗涤剂引入到连接到作为气相排气流来源的反应容器的至少一个下游反应容器中。至少一个下游反应容器可以包括至少一个具有活塞流停留时间特性的反应器。

[0120] 所述方法的步骤优选同时并且连续进行至少 1 小时。

[0121] 所述设备优选包括至少一个分离容器 (3), 用于将一种或多种氯化剂和一种或多种二氯代醇中的至少一些与未反应的和部分反应的反应物分离,其连接至至少一个反应器 (1), 以将来自至少一个反应器 (1) 的液体反应混合物物流出物流引导到至少一个分离容器 (3)。

[0122] 至少一个分离容器 (3) 优选连接至接触装置 (2), 用于将包含在分离一种或多种

氯化剂和一种或多种二氯代醇后的液体残余物的至少一个馏分的流从至少一个分离容器 (3) 引导到至少一个接触装置 (2), 以用作从气相排气流移去氯化剂的流体洗涤剂。

[0123] 接触装置 (2) 优选包括洗涤塔, 降膜吸收器, 或它们的任意组合。

[0124] 接触装置 (2) 优选适合使流体洗涤剂与来自排气孔的气相排气流以逆流形式 (configuration) 接触和 / 或适合从接触装置 (2) 移去热量。

[0125] 在一个实施方案中, 至少一个反应器 (1) 包括连接至第二反应器的第一反应器, 以将反应器流出物从第一反应器引导到第二反应器。第一反应器的排气孔可以连接至接触装置 (2), 以将来自第一反应器的气相排气流引导到至少一个接触装置 (2), 并且接触装置 (2) 可以连接至第二反应器, 以将包含与氯化剂结合或反应的洗涤剂和 / 或氯化化合物的流引导到第二反应器。

[0126] 在一个实施方案中, 第一反应器是连续搅拌的罐式反应器, 并且在相同实施方案中或在备选实施方案中, 第二反应器是具有活塞流停留时间特性的反应器。

[0127] 接触装置 (2) 可以包括适于冷却流体洗涤剂和 / 或排气孔的冷却气相排气流的冷却装置。

[0128] 在一个实施方案中, 将气-液接触装置连接至用于氯化流体洗涤剂的不纯的氯化进料流, 并且将至少一个反应器 (1) 连接至至少一个接触装置 (2), 以将氯化流体洗涤剂流出物从至少一个接触装置 (2) 引导到至少一个反应器 (1), 用于将氯化流体洗涤剂流出物引入到反应混合物中。

[0129] 上述方法可以使用根据本发明的设备进行。现在参考图 1 至 5 更详细地描述所述设备。

[0130] 图 1 是显示可以使用的说明性设备的主要特征和它们相应的进料流的示意图。

[0131] 向氯化反应器系统 (12) 进料不纯 HCl 的气体进料 (11), 以及含有多羟基化的脂族烃的混合物 (13)。将来自该反应器系统的液体流出物 (14) 在其离开的氯化反应器的条件下用 HCl 饱和。气体排气流 (15) 与一部分 HCl 进料和不溶于液相并且不随着 (14) 离开的任何杂质一起离开反应器 (12)。

[0132] 图 2 是显示本发明第一实施方案的主要特征的方框图。

[0133] 向氯化反应器系统 (12) 进料不纯 HCl 的气体进料 (11), 以及含有多羟基化的脂族烃的混合物 (13)。优选地, HCl 气体进料在低于液体界面的点, 更优选在反应器底部附近, 接近搅拌器的高度, 或者, 在填充或板式柱的情况下, 接近或低于填充或盘支撑分配板, 进入反应器系统。将来自该反应器系统的液体流出物 (14) 在其离开的氯化反应器的条件下用 HCl 饱和。气体排气流 (15) 与一部分 HCl 进料和不溶于液相并且不随着 (14) 离开的任何杂质一起离开反应器 (12)。在吸附单元 (16) 中, 排出气体流 (15) 与吸附液体 (19) 接触, 其接触方式使得流 (15) 中的大多数 HCl 被吸附到吸附液体中并且经由流 (17) 回到氯化反应系统。同样, 流 (18) 中的 HCl 含量与其在流 (15) 中的含量相比显著降低。

[0134] 图 3 是显示可以使用的说明性设备的第二实施方案的主要特征和它们相应的进料流的方框图。

[0135] 向氯化反应器系统 (12) 进料不纯 HCl 的气体进料 (11), 以及含有多羟基化的脂族烃的混合物 (13)。优选地, HCl 气体进料在低于液体界面的点, 更优选在反应器底部附近, 接近搅拌器的高度, 或者, 在填充或板式柱的情况下, 接近或低于填充或盘支撑分配板,

进入反应器系统。将来自该反应器系统的液体流出物 (14) 在其离开的氯化氢反应器的条件下用 HCl 饱和。气体排气流 (15) 与一部分 HCl 进料和不溶于液相并且不随着 (14) 离开的任何杂质一起离开反应器 (12)。在吸附单元 (16) 中, 排出气体流 (15) 与吸附液体 (19, 20) 接触, 其接触方式使得流 (15) 中的大多数 HCl 被吸附到吸附液体中并且经由流 (17) 回到氯化氢反应系统。同样, 流 (18) 中的 HCl 含量与其在流 (15) 中的含量相比显著降低。另外, 如果吸附液体含有多羟基化的脂族烃, 或可以以有益的方式与 HCl 反应的其它化合物, 则可以将新鲜的吸附液体 (21) 的一部分转移到后一反应器 (22), 在那里, 流 (14) 中溶解的 HCl 可以与 MAHC 或其它化合物反应以降低流 (23) 中的 HCl 的量。另外, 可以任选将流 (17) 转移到反应器 (22) 中, 而不是回到反应器 (12)。

[0136] 图 4 是显示可以使用的说明性设备的第三实施方案的主要特征和它们相应的进料流的方框图。

[0137] 向氯化氢反应器系统 (12) 进料不纯 HCl 的气体进料 (11), 以及含有多羟基化的脂族烃的混合物 (13)。优选地, HCl 气体进料在低于液体界面的点, 更优选在反应器底部附近, 接近搅拌器的高度, 或者, 在填充或板式柱的情况下, 接近或低于填充或盘支撑分配板, 进入反应器系统。将来自该反应器系统的液体流出物 (14) 在其离开的氯化氢反应器的条件下用 HCl 饱和。气体排气流 (15) 与一部分 HCl 进料和不溶于液相并且不随着 (14) 离开的任何杂质一起离开反应器 (12)。在吸附单元 (16) 中, 排出气体流 (15) 与吸附液体 (19, 20) 接触, 其接触方式使得流 (15) 中的大多数 HCl 被吸附到吸附液体中并且经由流 (17) 回到氯化氢反应系统。同样, 流 (18) 中的 HCl 含量与其在流 (15) 中的含量相比显著降低。另外, 如果吸附液体含有多羟基化的脂族烃, 或可以以有益的方式与 HCl 反应的其它化合物, 则可以将新鲜的吸附液体 (21) 的一部分转移到在后的反应器 (22), 在那里, 流 (14) 中溶解的 HCl 可以与 MAHC 或其它化合物反应以降低流 (23) 中的 HCl 的量。另外, 可以任选将流 (17) 转移到反应器 (22) 中, 而不是回到反应器 (12)。在一个或多个分离装置 (24) 中, 将流 (23) 分成含氯代醇产物的流 (25) 和再循环流。可以将该再循环流经由流 (27) 送回氯化氢反应器 (12), 或经由流 (26) 送回吸附单元 (16), 作为用于从流 (15) 回收 HCl 的吸附流体。在流 (26) 是吸附流体的主要供应者的情况下, 则将流 (17) 返回到反应器 (12) 并且可以将流 20 中的新鲜 MAHC 至少部分地转移到流 (21)。流 (28) 是来自所述再循环的排空流 (purge), 用以防止在氯化氢过程中产生的或作为杂质与 MAHC 进料一起进料的不希望有的重质组分的不需要的积累。

[0138] 图 5 是其中将液-气接触装置 (2) 安装在反应器 (1) 上方的本发明的一个特定实施方案的示意图。

[0139] 向氯化氢反应器系统 (12/16) 进料不纯 HCl 的气体进料 (11), 以及含有多羟基化的脂族烃的混合物 (13) 和催化剂 (15)。类似地, 可以将催化剂作为流 (13) 的一部分进料。优选地, HCl 气体进料在低于液体界面的点, 更优选在反应器底部附近, 接近搅拌器的高度, 或者, 在填充或板式柱的情况下, 接近或低于填充或盘支撑分配板, 进入反应器系统。将来自该反应器系统的液体流出物 (14) 在其离开的氯化氢反应器的条件下用 HCl 饱和。反应器 (12) 中液体反应介质的搅拌可以通过用由外部电动机驱动的搅拌器搅拌而实现, 或通过将气流 (11) 注入反应器中而实现, 如采用射流搅拌的或空气升液器型反应器。当气体进料上升通过反应器时, 其遇到含反应物的液体的逆流 (在反应器部分 16 中), 所述含反应物的

液体逆流接触蒸气流并且吸附反应物 HCl 直至达到其平衡含量。在其上升时,蒸气流逐渐遇到较不饱和的吸附剂反应液体介质,并且在反应的吸附部的顶部,流 (18) 中的 HCl 含量比其从反应器部分 12 上升到部分 16 时显著降低。吸附液体 (19) 可以是新鲜的吸附剂液体,例如溶剂,产物氯代醇,或新鲜的 MAHC,或新鲜 MAHC 和催化剂的混合物,或含有 MAHC 和催化剂连同其它化合物的再循环流。

[0140] 就以上设备的部件暴露于腐蚀性物质而言,这种部件优选由抵抗由工艺组分所致的腐蚀的材料制成。Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第二版 (John Wiley and Sons, 1966), 第 11 卷, 第 323-327 页, 提供了对可以用于盐酸和氯化氢服务的金属和非金属的耐腐蚀性的详尽讨论。在 WO 2006/020234 中公开了适当的材料的具体实例。具体实例包括金属如钽、适当的金属合金 (特别地, 镍-钼合金, 例如 Hastalloy C[®]), 或内衬玻璃的装置。

[0141] 以下实施例仅为示意性的目的, 并且不意在限制本发明的范围。

[0142] 实施例 1

[0143] 本实施例说明了如图 2 中所示, 根据本发明进行的方法。本实施例是通过使用商购软件和主要成分的专有物理性质、热力学和动力学模型模拟本发明而进行的。

[0144] 将反应器 (12) 模拟为在 15 巴压力和 105°C 温度的 CSTR 反应器。将吸收器 (16) 模拟为在 100°C 温度和 11 巴压力运行的降膜吸收器。模拟结果显示在下面的表 1 中。

[0145] 表 1

[0146]

流	11	13	14	15	17	18	19
质量流量 kg/hr	4093	17001	51339	2752	18865	887	17000
质量分数							
惰性物	0.054	0.100	0.088		0.091	0.817	0.100
HCl	0.945	0.000	0.090	0.710	0.095	0.182	0.000
其它混合的 二氯丙醇	0.000	0.000	0.899	0.020	0.003	0.000	0.000
吸收剂	0.000	0.900	0.010	0.000	0.811	0.000	0.900

[0147] 实施例 2

[0148] 本实施例说明了如图 3 中所示, 根据本发明进行的方法。本实施例是通过使用商购软件和主要成分的专有物理性质、热力学和动力学模型模拟本发明而进行的。

[0149] 将反应器 (12) 模拟为在 15 巴压力和 110°C 温度的 CSTR 反应器。将吸收器 (16) 模拟为在 8.5 巴压力运行的具有 3 个理论级数的吸收器。将反应器 (22) 模拟为在 10 巴压力运行的绝热活塞流反应器。模拟结果显示在下面的表 2 中。

[0150] 表 2

[0151]

流	11	13	14	15	17
总流量 kg/hr	4094	9361	51327	623	10727
质量分数					
惰性物	0.0550	0.0000	0.0883	0.3625	0.0879
HCl	0.9450	0.0001	0.0899	0.6134	0.1220
其它混合的氯代醇	0.0000	0.7819	0.9004	0.0294	0.0934
吸收剂	0.0000	0.2180	0.0095	0.0000	0.7844

[0152]

流	18	19	20	21	23
总流量 kg/hr	1115	9350	17001	7650	69704
质量分数					
惰性物	0.8032	0.1000	0.1000	0.1000	0.1099
HCl	0.1968	0.0000	0.0000	0.0000	0.0459
其它混合的氯代醇	0.0054	0.1000	0.1000	0.1000	0.8362
吸收剂	0.0000	0.9000	0.9000	0.9000	0.1177

[0153] 实施例 3

[0154] 本实施例说明了如图 4 中所示,根据本发明进行的方法。本实施例是通过使用商购软件和主要成分的专有物理性质、热力学和动力学模型模拟本发明而进行的。

[0155] 将反应器 (12) 模拟为在 9 巴压力和 105℃温度的 CSTR 反应器。将吸收器 (16) 模拟为在 8.5 巴压力运行的具有 3 个理论级数的吸收器。将反应器 (22) 模拟为在 10 巴压力运行的绝热活塞流反应器。将分离装置 (24) 模拟为在 0.07 巴压力运行,具有 15 个理论级数,其中在第 9 级进料的蒸馏柱。馏出物与回流物比例设置为 15 : 1。柱中的蒸出比例设置为 1.55。模拟结果显示在下面的表 3 中。

[0156] 表 3

[0157]

流	11	13	14	15	17
总流量 kg/hr	3943	11295	54998	13750	45165
质量分数					
惰性物	0.0550	0.0010	0.0884	0.0884	0.0010
HCl	0.9450	0.1081	0.0896	0.0896	0.1082
其它混合的氯代醇	0.0000	0.6729	0.8977	0.8977	0.6728
吸收剂	0.0000	0.2188	0.0127	0.0127	0.2189

[0158]

流	18	19	20	21	23
总流量 kg/hr	874	90268	4	17001	71999
质量分数					
惰性物	0.9887	0.0006	1.0000	0.1000	0.1064
HCl	0.0097	0.0603	0.0000	0.0000	0.0397
其它混合的氯代醇	0.0017	0.7084	0.0360	0.1000	0.8222
吸收剂	0.0000	0.2312	0.0000	0.9000	0.1380

[0159]

流	25	26	27	28	
总流量 kg/hr	5	31706	40284	201	
质量分数					
惰性物	1.0000	0.2413	0.0000	0.0000	
HCl	0.0000	0.0899	0.0003	0.0003	

其它混合的氯代醇	0.0000	0.9101	0.7530	0.7530	
吸收剂	0.0000	0.0000	0.2467	0.2467	

[0160] 实施例 4

[0161] 本实施例说明了如图 5 中所示,根据本发明进行的方法。本实施例是通过使用商购软件和主要成分的专有物理性质、热力学和动力学模型模拟本发明而进行的。

[0162] 将反应器 (12) 模拟为在 11 巴压力和 110°C 温度的 CSTR 反应器。将吸收器 (16) 模拟为在 11 巴压力运行并且具有 3 个理论级数,每级滞留量为 0.3m³ 的绝热反应型吸收器。模拟结果显示在下面的表 4 中。

[0163] 表 4

[0164]

流	13	11	15	14	18	19
质量流量 kg/hr	9364	4093	15	50502	944	17001
质量分数						
惰性物	0.0000	0.0550	0.5512	0.0860	0.9980	0.0000
HCl	0.0000	0.9450	0.4488	0.0840	0.0010	0.0000
其它混合的氯代醇	0.7820	0.0000	0.0000	0.9040	0.0090	0.1000
吸收剂	0.2180	0.0000	0.0000	0.0120	0.0000	0.9000

[0165] 实施例 5

[0166] 实施例 5 说明了如图 3、4 和 5 中所示的本发明中描述的 HCl 吸收器的性能。

[0167] 使用中试装置 CSTR 反应器产生氯代醇、水、甘油和较重的氯代醚的混合流。将该流在中试装置蒸馏柱中蒸馏,以获得作为顶部产物的二氯丙醇的异构体。将蒸馏柱的底部产物用于从气流中吸收 HCl。蒸馏柱的底部产物含有 40 重量%的二氯丙醇异构体,25 重量%的氯丙二醇异构体,21 重量%的甘油。较重的氯代醚以及催化剂与醇的酯构成该流的其余部分。水占该流的 < 0.1%。

[0168] 将蒸馏柱的底部产物以 1860g/hr 的速率进料到中试装置吸收器的顶部。该流的温度为 90°C。将含 80 重量% HCl 和 20 重量% N₂ 的气流以 165g/hr 的速率在该柱的底部进料。气流的温度为 25°C。将中试装置吸收器的顶部压力控制在 100psig。吸收器配备有无规则填充的床。无规则填充床的高度为 1.2m。在本实施例中,92% 的引入的 HCl 被吸收在中试装置吸收器中。92°C 的温度是在该填充床中观察到的最高温度。

[0169] 实施例 6

[0170] 实施例 6 说明了如图 3、4 和 5 中所示的本发明中描述的 HCl 吸收器的性能。

[0171] 使用中试装置 CSTR 反应器产生氯代醇、水、甘油和较重的氯代醚的混合流。将该流在中试装置蒸馏柱中蒸馏,以获得作为顶部产物的二氯丙醇的异构体。将蒸馏柱的底部产物用于从气流中吸收 HCl。蒸馏柱的底部产物含有 40 重量%的二氯丙醇异构体,25 重量%的氯丙二醇异构体,21 重量%的甘油。较重的氯代醚以及催化剂与醇的酯构成该流的其余部分。水占该流的 < 0.1%。

[0172] 将蒸馏柱的底部产物以 1899g/hr 的速率进料到中试装置吸收器的顶部。该流的温度为 48°C。将含 84 重量% HCl 和 16 重量% N₂ 的气流在该柱的底部进料。气流的温度为 25°C。将中试装置吸收器的顶部压力控制在 100psig。吸收器配备有无规则填充的床。无规则填充床的高度为 1.2m。在本实施例中,80%的引入的 HCl 被吸收在中试装置吸收器中。98°C 的温度是在该填充床中观察到的最高温度。

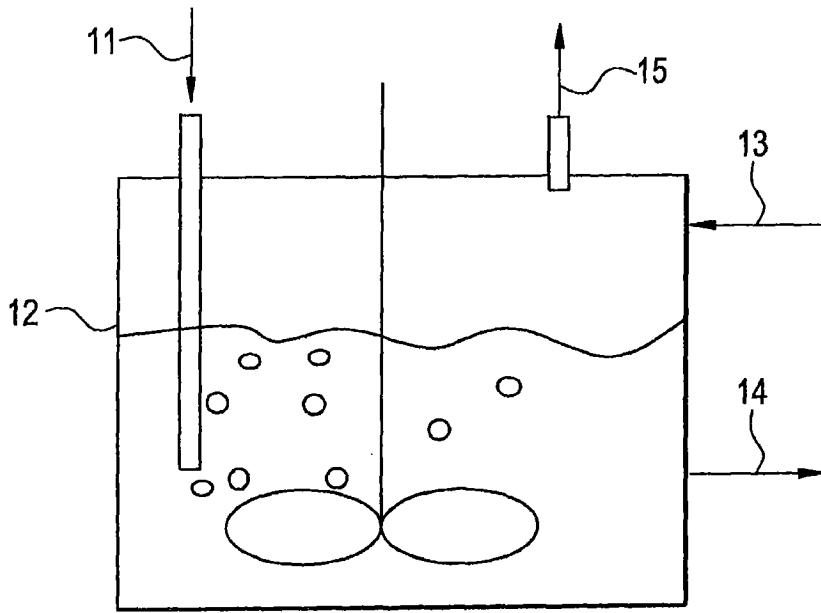


图 1

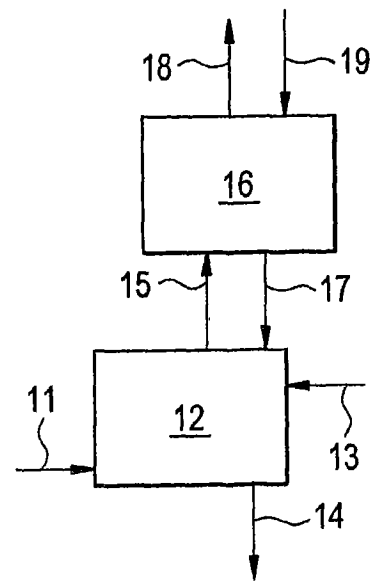


图 2

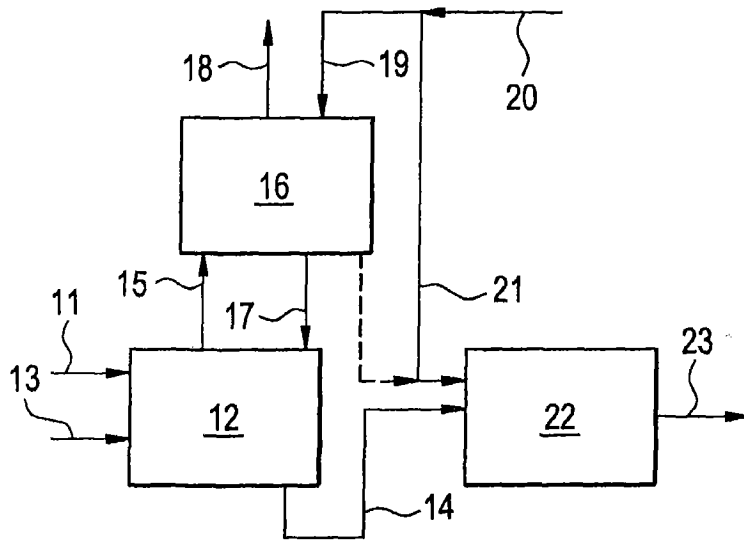


图 3

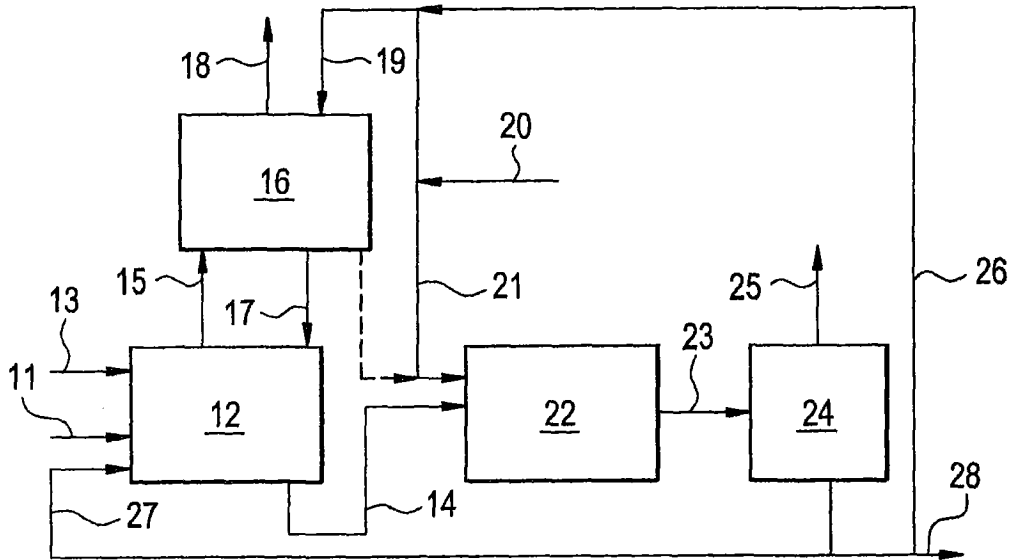


图 4

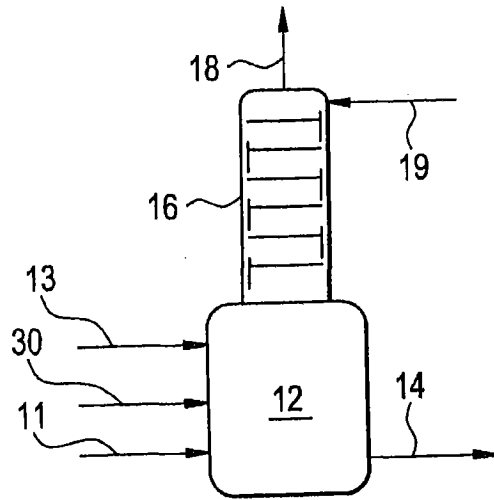


图 5

