



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101098843 B

(45) 授权公告日 2012. 04. 11

(21) 申请号 200680000551. 1

(22) 申请日 2006. 05. 19

(30) 优先权数据

05104321. 4 2005. 05. 20 EP

0505120 2005. 05. 20 FR

60/734, 635 2005. 11. 08 US

60/734, 657 2005. 11. 08 US

60/734, 636 2005. 11. 08 US

60/734, 627 2005. 11. 08 US

60/734, 634 2005. 11. 08 US

60/734, 658 2005. 11. 08 US

60/734, 637 2005. 11. 08 US

60/734, 659 2005. 11. 08 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 01. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/062445 2006. 05. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02006/100316 FR 2006. 09. 28

(73) 专利权人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

(72) 发明人 帕特里克·吉尔博

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

C07C 29/62 (2006. 01)

C07C 31/42 (2006. 01)

C07C 31/36 (2006. 01)

(56) 对比文件

US -2144612 A, 1936. 09. 10, 全文.

WO -2005054167 A, 2005. 06. 16, 权利要求
10, 12, 说明书第 1 页第 35 行 - 第 2 页第 5 行, 说
明书第 5 页第 1-14 行, 第 7 页第 11 - 13 行, 第 9
页第 27-28 行, 第 17 页第 1-10 行, 第 33-36 行, 第
18 页第 25-35 行, 第 24 页 6 - 7 行.

审查员 王影

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54) 发明名称

在存在重质化合物的液相中制备氯醇的方法

(57) 摘要

本申请涉及一种用于制备氯醇的方法, 该方
法是使多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混
合物与氯化剂在液相的存在下反应, 该液相含有
除了多羟基脂肪烃以外的重质化合物, 并且其在
1bar 的绝对压力下的沸点高于氯醇在 1bar 的绝
对压力下的沸点至少 15°C。

1. 一种用于制备氯醇的方法,其中,使多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂在液相的存在下反应,所述液相含有除多羟基脂肪烃以外的重质化合物,并且其具有在 1bar 的绝对压力下高于所述氯醇在 1bar 的绝对压力下的沸点至少 15℃的沸点,其中所述重质化合物选自多羟基脂肪烃的部分氯化 and / 或酯化的低聚物,并且其中所述重质化合物的含量大于或等于所述液相的重量的 10% (重量),并且其中所述氯醇是二氯丙醇,并且其中所述多羟基脂肪烃是甘油。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与所述氯化剂的反应在液相中进行。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述反应是连续进行的。
4. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述反应是连续进行的。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,羧酸或羧酸的衍生物用作催化剂。
6. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,羧酸或羧酸的衍生物用作催化剂。
7. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,羧酸或羧酸的衍生物用作催化剂。
8. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,羧酸或羧酸的衍生物用作催化剂。
9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的方法,其中,一部分所述重质化合物与所述氯醇分离并被循环到所述多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与所述氯化剂的反应中。
10. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的方法,其中,部分的所述重质化合物在氯化所述多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物的反应过程中生成。
11. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的方法,其中,所述多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物从可再生原料开始获得。
12. 根据权利要求 1 所述的方法,随后,通过二氯丙醇的脱氯化氢制备表氯醇。
13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述表氯醇用于环氧树脂的制备。
14. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的方法,其中,所述氯化剂是气态氯化氢和氯化氢水溶液的组合物、或是氯化氢水溶液。
15. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的方法,其中,所述重质化合物的含量大于或等于所述液相的重量的 15% (重量)。
16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中,所述重质化合物的含量大于或等于所述液相的重量的 20% (重量)。
17. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的方法,其中,在 1bar 的绝对压力下所述重质化合物的沸点为大于或等于 220℃。
18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中,在 1bar 的绝对压力下所述重质化合物的沸点为大于或等于 240℃。
19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中,在 1bar 的绝对压力下所述重质化合物的沸点为大于或等于 250℃。

在存在重质化合物的液相中制备氯醇的方法

[0001] 本专利申请要求于 2005 年 5 月 20 日提交的专利申请 FR 05.05120 和专利申请 EP 05104321.4 的优先权,以及于 2005 年 11 月 8 日提交的美国临时专利申请 60/734659、60/734627、60/734657、60/734658、60/734635、60/734634、60/734637 和 60/734636 的优先权,以上所有申请的内容结合于此作为参考。

[0002] 本发明涉及用于制备氯醇(氯代醇)的方法,更具体地,涉及通过在包含重质化合物的液相中将多羟基脂肪烃氯化制备氯醇的方法。

[0003] 氯醇是制备环氧化物的反应中间体。二氯丙醇是制备表氯醇和环氧树脂的反应中间体(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.)。

[0004] 根据已知的方法,尤其是通过将烯丙基氯次氯化、将烯丙醇氯化 and 将甘油氢氯化可以获得二氯丙醇。后一种方法的优点在于二氯丙醇可由化石原料或可再生原料为起始原料获得,而且已经知道,尽管能够从天然的石化资源获得化石原料,如石油、天然气或煤,但是这种资源受到例如其地球资源的可用量的限制。

[0005] 国际申请 WO 2005/021476 描述了一种通过甘油与气态氯化氢在不存在溶剂的情况下反应而制备二氯丙醇的方法。二氯丙醇通过连续蒸馏操作分离,将这些操作的最终重质残渣作为废物贮藏在贮存器中。申请 US 2,144,612 描述了一种通过将甘油与气态氯化氢在与水不相溶的溶剂的存在下反应制备二氯丙醇的方法。外来溶剂的存在使分离反应产物的操作变得复杂。SOLVAY SA 的申请 W02005/054167 描述了一种通过甘油与氯化氢在有机酸的存在下反应制备二氯丙醇的方法,以便获得含有二氯丙醇的反应产物。在该方法中,二氯丙醇常从其他的反应产物中分离出来,而其他产物被再循环到用于甘油氯化的反应器中。其它反应产物可以含有高沸点化合物,其具有在用于甘油氯化的反应器中积聚的趋势。通过净化可以移出部分的这些其他反应产物,并在可选的排放之前可以对所述部分进行各种处理。排放并不代表是一种从环境的角度可接受的解决方案。此外,与排放前的处理相关的额外成本会减少该方法的经济效益。在这样方法中,未反应的丙三醇是失去选择的原因。

[0006] 本发明的目的在于提供一种通过将多羟基脂肪烃氯化制备氯醇的方法,该方法并不表现出这些缺点。

[0007] 因此,本发明提供了一种用于制备氯醇的方法,其中,将多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂在液相的存在下反应,该液相含有除了多羟基脂肪烃以外的重质化合物,并且其在 1bar 的绝对压力下的沸点高于氯醇在 1bar 的绝对压力下的沸点至少 15°C。

[0008] 已惊人地发现,在氯化步骤中存在最小量的重质化合物的情况下可以提高该方法的产率。不期望受到任何理论解释说明的限制,认为不可利用的副产物的产生主要是来自多羟基脂肪烃和 / 或其酯自身的低聚作用,而且在氯化步骤中重质化合物的存在和 / 或保持使得未反应的多羟基脂肪烃在反应混合物中稀释而不会对反应的产率产生不利影响。同时,认为这些化合物的存在使得反应在较高温度下进行,从而补偿多羟基脂肪烃的稀释对

反应产率和该方法的生产率的影响。

[0009] 术语“多羟基脂肪烃”是指含有至少两个连接于不同饱和碳原子的羟基基团的烃。多羟基脂肪烃可以含有,但不限于,2~60个碳原子。

[0010] 含有羟基官能团(OH)的多羟基脂肪烃上的每个碳原子具有至多一个OH基团,并且必须是 sp^3 杂化。带有OH基团的碳原子可以是伯碳、仲碳或叔碳。本发明中所使用的多羟基脂肪烃必须包含至少两个带有OH基团的 sp^3 杂化碳原子。多羟基脂肪烃包括任何含有邻二醇(1,2-二醇)或邻三醇(1,2,3-三醇)的烃,包括这些重复单元的更多的邻位或相邻次序。多羟基脂肪烃的定义还包括,例如,一种或多种1,3-,1,4-,1,5-和1,6-二醇官能团。多羟基脂肪烃还可以是聚合物如聚乙烯醇。例如,偕二醇(同碳二醇,geminaldiol)就排除在这类多羟基脂肪烃之外。

[0011] 多羟基脂肪烃可以含有芳香部分或杂原子,包括,例如,卤素、硫、磷、氮、氧、硅和硼类杂原子、及其混合物。

[0012] 可以用于本发明的多羟基脂肪烃包括,例如,1,2-乙二醇(乙二醇)、1,2-丙二醇(丙二醇)、1,3-丙二醇、1-氯-2,3-丙二醇(氯丙二醇)、2-氯-1,3-丙二醇(氯丙二醇)、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(也称为“丙三醇”或“甘油”)、及其混合物。优选用于本发明的多羟基脂肪烃包括,例如,1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、氯丙二醇和1,2,3-丙三醇、及其至少两种的混合物。更优选地,用于本发明的多羟基脂肪烃包括,例如,1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、氯丙二醇和1,2,3-丙三醇、及其至少两种的混合物。1,2,3-丙三醇或甘油是最优选的。

[0013] 多羟基脂肪烃的酯可以存在于多羟基脂肪烃中和/或可以在制备氯醇的工艺中产生、和/或可以在制备氯醇工艺之前制备。多羟基脂肪烃的酯的实例包括乙二醇单乙酸酯、丙二醇单乙酸酯、甘油单乙酸酯、甘油单硬脂酸酯、甘油二乙酸酯及其混合物。

[0014] 本文所用的术语“氯醇”是为了描述含有连接于不同饱和碳原子的至少一个羟基基团和至少一个氯原子的化合物。含有至少两个羟基基团的氯醇也属于多羟基脂肪烃。因此,起始原料和反应的产物都可以是氯醇。在这种情况下,“产物”氯醇比起始的氯醇进行了更多的氯化,换言之,比起始氯醇具有更多的氯原子和更少的羟基。优选的氯醇是氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇、二氯丙醇及其至少两种的混合物。二氯丙醇是特别优选的。更特别优选的氯醇是2-氯乙醇、1-氯丙-2-醇、2-氯丙-1-醇、1-氯丙-2,3-二醇、2-氯丙-1,3-二醇、1,3-二氯丙-2-醇、2,3-二氯丙-1-醇及其至少两种的混合物。

[0015] 在根据本发明的制备方法中,反应可以以连续模式或不连续(间歇)模式进行。连续模式是优选的。

[0016] 在根据本发明的方法中的多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯、或其混合物可以由化石原料或可再生原料为起始原料获得,优选由可再生原料作为起始原料获得。

[0017] 例如,化石原料是指由石化天然资源如石油、天然气和煤的加工而获得的原料。在这些原料中,优选含有2个和3个碳原子的有机化合物。当多羟基脂肪烃为甘油时,烯丙基氯、烯丙醇和“合成的”甘油是特别优选的。所谓“合成的”甘油是指通常由石化资源获得的甘油。当多羟基脂肪烃为乙二醇时,乙二醇和“合成的”乙二醇是特别优选的。所谓“合成的”乙二醇是指通常由石化资源获得的乙二醇。当多羟基脂肪烃是丙二醇时,丙二醇和“合成的”丙二醇是特别优选的。所谓“合成的”丙二醇是指通常由石化资源获得的丙二醇。

[0018] 可再生原料是指由可再生的天然资源加工而获得的原料。在这些物质中,优选“天然”乙二醇、“天然”丙二醇和“天然”甘油。“天然”乙二醇、丙二醇和甘油,是例如采用热化学方法由糖类转化而获得的,对于这些糖类,可由生物质作为起始原料获得,如在“Industrial Bioproducts:Today and Tomorrow”Energetics, Incorporated for the U. S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, 第 49 页, 第 52 ~ 56 页所描述的。例如,这些方法中的一种是对通过葡萄糖热化学转化获得的山梨醇进行催化氢解。例如,另一种方法是对通过木糖氢化获得的木糖醇进行催化氢解。木糖可以例如通过玉蜀黍蛋白纤维中存在的半纤维素水解获得。“天然甘油”或“由可再生原料获得的甘油”具体而言是指,在生物柴油的生产期间获得的甘油或在动物或植物油或脂肪通常在诸如皂化、酯交换或水解反应的转化期间获得的其他的甘油。

[0019] 可以用来制备天然甘油的油中,可以提及的是任何的普通油,如棕榈油、棕榈仁油、椰子油、巴巴苏油、陈的或新鲜(低芥酸)菜籽油、葵花籽油、玉米油、蓖麻油和棉籽油、花生油、豆油、亚麻籽油和海甘蓝油、以及由例如通过遗传改性或杂交而获得的向日葵植物或菜籽植物获得的所有油。

[0020] 还可以采用用过的煎炸油、各种动物油,如鱼油、牛脂、猪油以及甚至是粗油(*graisses d' équarrissage*)。

[0021] 在所使用的油中,还可以提及的是通过例如聚合或低聚方式部分改性的油,例如,亚麻籽油和葵花籽油、以及开花植物油(*blown vegetable oils*)的“熟油(聚合油, *stand oil*)”。

[0022] 特别适合的甘油可以在动物脂肪的转化过程中获得。另一种特别适合的甘油可以在生物柴油的生产过程中获得。第三种非常适合的甘油可以在多相催化剂存在下通过酯交换进行的动物或植物的油或脂肪转化中获得,如文献 FR 2752242、FR 2869612 和 FR 2869613 中所描述的。更具体地说,多相催化剂选自铝和锌的混合氧化物,锌和钛的混合氧化物,锌、钛和铝的混合氧化物,以及铋和铝的混合氧化物,多相催化剂采用固定床的形式。该后一种方法可以是用于生产生物柴油的方法。

[0023] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物可以是如以 SOLVAY SA 名义与本申请同日提交的题名为“Process for preparing chlorohydrin by converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons”的专利申请中所描述的,其内容结合于此作为参考。

[0024] 尤其提及的是用于制备氯醇的方法,其中与氯化剂反应的多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物的总金属含量(以元素形式表示)为大于或等于 0.1 $\mu\text{g/kg}$ 而小于或等于 1000 mg/kg 。

[0025] 在根据本发明的方法中,优选使用由可再生原料为起始原料获得的多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物。

[0026] 在根据本发明的方法中,优选使用由可再生原料为起始原料获得的甘油、甘油酯或其混合物。

[0027] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物可以是粗产物或纯化产物,如在 SOLVAY SA 的申请 WO 2005/054167 第 2 页第 8 行至

第 4 页第 2 行中具体披露的。

[0028] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中,多羟基脂肪烃可以是其碱金属和 / 或碱土金属含量小于或等于 5g/kg 的多羟基脂肪烃,如以 SOLVAY SA 名义与本申请同日提交的题为“Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon”的专利申请中所描述的,其全部内容结合于此作为参考。碱金属可以选自锂、钠、钾、铷和铯,而碱土金属可以选自镁、钙、锶和钡。

[0029] 在根据本发明的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物中的碱金属和 / 或碱土金属的含量为小于或等于 5g/kg,通常小于或等于 1g/kg,更特别的是小于或等于 0.5g/kg,而在某些情况下小于或等于 0.01g/kg。甘油中的碱金属和 / 或碱土金属含量通常为大于或等于 0.1 μ g/kg。

[0030] 在根据本发明的方法中,碱金属通常为锂、钠、钾和铯,通常为钠和钾,更常常是钠。

[0031] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物中的锂含量通常为小于或等于 1g/kg,经常小于或等于 0.1g/kg,更特别的是小于或等于 2mg/kg。该含量通常大于或等于 0.1 μ g/kg。

[0032] 在根据本发明的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物中的钠含量通常为小于或等于 1g/kg,经常为小于或等于 0.1g/kg,更特别的是小于或等于 2mg/kg。该含量通常大于或等于 0.1 μ g/kg。

[0033] 在根据本发明的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物中的钾含量通常为小于或等于 1g/kg,经常小于或等于 0.1g/kg,更特别的是小于或等于 2mg/kg。该含量通常大于或等于 0.1 μ g/kg。

[0034] 在根据本发明的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物中的铷含量通常小于或等于 1g/kg,经常小于或等于 0.1g/kg,更特别的是小于或等于 2mg/kg。该含量通常大于或等于 0.1 μ g/kg。

[0035] 在根据本发明的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物中的铯含量通常小于或等于 1g/kg,经常小于或等于 0.1g/kg,更特别的是小于或等于 2mg/kg。该含量通常大于或等于 0.1 μ g/kg。

[0036] 在根据本发明的方法中,碱土金属元素通常是镁、钙、锶和钡,经常为镁和钙,更常见的是钙。

[0037] 在根据本发明的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物中的镁含量通常小于或等于 1g/kg,经常小于或等于 0.1g/kg,更特别的是小于或等于 2mg/kg。该含量通常大于或等于 0.1 μ g/kg。

[0038] 在根据本发明的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物中的钙含量通常小于或等于 1g/kg,经常小于或等于 0.1g/kg,更特别的是小于或等于 2mg/kg。该含量通常大于或等于 0.1 μ g/kg。

[0039] 在根据本发明的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物中的锶含量通常小于或等于 1g/kg,经常小于或等于 0.1g/kg,更特别的是小于或等于 2mg/kg。该含量通常大于或等于 0.1 μ g/kg。

[0040] 在根据本发明的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物中的钡含

量通常小于或等于 1g/kg, 经常小于或等于 0.1g/kg, 更特别的是小于或等于 2mg/kg。该含量通常大于或等于 0.1 μ g/kg。

[0041] 在根据本发明的方法中, 碱金属和 / 或碱土金属通常以盐的形式存在, 经常是以氯化物、硫酸盐及其混合物的形式存在。氯化钠是最经常遇到的。

[0042] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中, 氯化剂可以是如 SOLVAY SA 的申请 WO 2005/054167 第 4 页第 25 行至第 6 页第 2 行中所描述的。

[0043] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中, 氯化剂可以是如 SOLVAY SA 的申请 WO 2005/054167 第 4 页第 30 行至第 6 页第 2 行中所描述的氯化氢。

[0044] 尤其提及的是氯化剂可以是含水氢氯酸或氯化氢, 氯化氢优选无水的。氯化氢可以来自有机氯化物的热解工艺如, 例如氯乙烯的制备, 来自于制备 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯 (亚甲基二苯基-4,4-二异氰酸酯, MDI) 或甲苯二异氰酸酯 (TDI) 的工艺, 来自于金属浸酸工艺, 或来自于诸如硫酸或磷酸的无机酸与金属氯化物如氯化钠、氯化钾或氯化钙的反应。

[0045] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法的一个优选具体实施方式中, 氯化剂是气态氯化氢或氯化氢水溶液, 或该两者的组合。

[0046] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中, 氯化氢可以是氯化氢水溶液或优选的为无水的氯化氢, 由用于制备烯丙基氯的设备和 / 或用于制备氯甲烷的设备和 / 或氯解设备和 / 或用于氯化物的高温氧化的设备而获得, 如以 SOLVAY SA 名义与本申请同日提交的题为 “Process for preparing a chlorohydrin by reacting apolyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent” 的申请中所描述, 其内容结合于此作为参考。

[0047] 尤其提及的是由多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物, 和氯化剂制备氯醇的方法, 该氯化剂包含以下物质中的至少一种: 氮 (气)、氧 (气)、氢 (气)、氯 (气)、有机烃化合物、有机卤素化合物、有机含氧化合物以及金属。

[0048] 尤其提及的是, 有机烃化合物选自饱和或不饱和脂肪烃和芳烃及其混合物。

[0049] 尤其提及的是, 不饱和脂肪烃选自乙炔、乙烯、丙烯、丁烯、丙二烯、丙炔及其混合物, 饱和脂肪烃选自甲烷、乙烷、丙烷、丁烷及其混合物, 以及芳烃是苯。

[0050] 尤其提及的是, 有机卤素化合物是有机氯化物, 其选自氯甲烷、氯乙烷、氯丙烷、氯丁烷、氯乙烯、偏氯乙烯、一氯丙烯、全氯乙烯、三氯乙烯、氯丁二烯、氯苯及其混合物。

[0051] 尤其提及的是, 有机卤素化合物是有机氟化合物, 其选自氟代甲烷、氟代乙烷、氟乙烯、偏氟乙烯及其混合物。

[0052] 尤其提及的是, 有机含氧化合物选自醇、氯醇、含氯醚及其混合物。

[0053] 尤其提及的是, 金属选自碱金属、碱土金属、铁、镍、铜、铅、砷、钴、钛、镉、铟、汞、锌、硒、铝、铋及其混合物。

[0054] 更尤其提及的是一种方法, 其中氯化剂至少部分地由用于制备烯丙基氯的工艺和 / 或用于制备氯甲烷的工艺和 / 或氯解工艺和 / 或用于在大于或等于 800°C 的温度下氧化氯化物的工艺来获得。

[0055] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法的一个特别优选的具体实施方式中, 氯化氢是氯化氢水溶液而并不含有气态氯化氢。

[0056] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂的反应可以在如 SOLVAY SA 的申请 WO 2005/054167 第 6 页第 3 ~ 23 行中所描述的反应器中进行。

[0057] 尤其提及的是,制造或涂敷设备的材料是在反应条件下耐受氯化剂尤其是氯化氢腐蚀的材料。更尤其提及的是设备由搪瓷钢 (enamelled steel) 或由钽制成。

[0058] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂的反应可以在由如以 SOLVAYS A 的名义与本申请同日提交的题名为“Process for preparing achlorohydrin in corrosion-resistant apparatus”的申请中所描述的耐氯化剂的物质制成或涂敷的设备中进行,该内容结合于此作为参考。

[0059] 尤其提及的是制备氯醇的方法包括如下的步骤:在一个步骤中,将多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与含有氯化氢的氯化剂反应,并进行至少一个其他步骤,该步骤是在用实现该步骤的条件下耐氯化剂腐蚀的物质制成或涂敷的设备中进行的。更尤其提及的是诸如搪瓷钢、金和钽的金属材料以及诸如高密度聚乙烯、聚丙烯、聚(偏氟乙烯)、聚四氟乙烯、全氟烷氧基烷烃和聚(全氟丙基乙烯醚)、聚砜和聚硫化物(多硫化物, polysulphide) 以及非浸渍的石墨和浸渍的石墨的非金属材料。

[0060] 在根据本发明的用于制备二氯丙醇的方法中,甘油与氯化剂的反应可以在如以 SOLVAY SA 的名义与本申请同日提交的题名为“Continuous Process for Preparing Chlorohydrins”的申请所描述的反应介质中进行,其内容结合于此作为参考。

[0061] 尤其提及的是,用于生产氯醇的连续方法中多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂和有机酸在液体反应介质中进行反应,该液体反应介质的稳定状态下的组成包含的多羟基脂肪烃和多羟基脂肪烃的酯的含量总和(以多羟基脂肪烃的摩尔数表示)大于 1.1mol% 且小于或等于 30mol%,百分数基于液体反应介质的有机部分。

[0062] 液体反应介质的有机部分包括液体反应介质中的所有有机化合物,换句话说,是其分子含有至少一个碳原子的化合物。

[0063] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂的反应可以在如 SOLVAY SA 的申请 WO 2005/054167 第 6 页 28 行至第 8 页第 5 行中所描述的催化剂的存在下进行。

[0064] 尤其提及的是基于具有高于或等于 200°C 的大气沸点的羧酸或羧酸衍生物的催化剂,尤其是己二酸和己二酸的衍生物的催化剂。

[0065] 根据本发明的用于制备氯醇的方法可以在有机酸存在下完成。

[0066] 有机酸可以是来自制备多羟基脂肪烃工艺中的产物或不是来自该工艺的产物。在后一种情况下,所讨论的产物可以是用于催化多羟基脂肪烃与氯化剂反应的有机酸和/或可以在制备氯醇的过程中产生的酸。例如,可考虑由存在于多羟基脂肪烃中的醛为起始生成的酸或在制备氯醇过程中生成的酸。有机酸还可以是来自制备多羟基脂肪烃工艺的有机酸和不是来自制备多羟基脂肪烃工艺的有机酸的混合物。

[0067] 在根据本发明的方法中,多羟基脂肪烃的酯可以来自在与氯化剂的反应之后的步骤之前、期间或之中的多羟基脂肪烃和有机酸之间的反应。

[0068] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂的反应可以在如 SOLVAY SA 的申请 WO 2005/054167 第 8 页第 6 行至第 10

页第 10 行中所描述的催化剂浓度、温度和压力以及停留时间下进行。

[0069] 尤其提及的是,温度为至少 20℃而且并不大于 160℃,压力为至少 0.3bar 而且并不大于 100bar,以及停留时间为至少 1h 而且不大于 50h。

[0070] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂的反应可以在如 SOLVAY SA 的申请 WO 2005/054167 第 11 页 12 行至 36 行中所描述的溶剂存在下进行。

[0071] 尤其提及的是,有机溶剂例如为氯化的有机溶剂、醇、酮、酯或醚,以及与多羟基脂肪烃混溶的非水溶剂如氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇、二氯丙醇、二噁烷、苯酚、甲酚和氯丙二醇与二氯丙醇的混合物,或诸如多羟基脂肪烃低聚物至少部分氯化化和 / 或至少部分酯化的反应重质产物 (heavy product)。

[0072] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂的反应优选地在液体反应介质中进行。液体反应介质可以为单相或多相介质。

[0073] 液体反应介质包括所有在反应温度下溶解或分散的固体化合物、溶解或分散的液体化合物以及溶解或分散的气体化合物。

[0074] 反应介质包含反应物,催化剂,溶剂,存在于反应物、溶剂以及催化剂中的杂质,反应中间体,反应的反应产物和副产物。

[0075] 所谓反应物是指多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯以及氯化剂。

[0076] 在存在于多羟基脂肪烃中的杂质之中,可以提及的为羧酸、羧酸盐、多羟基脂肪烃与脂肪酸的酯、用于酯交换反应的醇与脂肪酸的酯、以及诸如碱金属或碱土金属的硫酸盐和氯化物的无机盐。

[0077] 当多羟基脂肪烃是甘油时,可以提及的甘油中的杂质包括羧酸、羧酸盐、脂肪酸酯例如甘油单酸酯、甘油二酸酯和甘油三酸酯、用于酯交换的醇与脂肪酸的酯、以及无机盐如碱金属或碱土金属的硫酸盐和氯化物。

[0078] 在反应中间体中可以提及的是多羟基脂肪烃的单氯醇及其酯和 / 或聚酯、多羟基脂肪烃的酯和 / 或聚酯、以及多氯醇的酯。

[0079] 当氯醇是二氯丙醇时,可以提及的反应中间体包括甘油单氯醇及其酯和 / 或聚酯、甘油的酯和 / 或聚酯、以及二氯丙醇的酯。

[0080] 因此,在每一种情况下,多羟基脂肪烃的酯可以是反应物、多羟基脂肪烃的杂质或反应中间体。

[0081] 所谓反应产物是指氯醇和水。水可以在氯化反应中生成的水和 / 或例如通过多羟基脂肪烃和 / 或氯化剂而引入到该工艺中的水,如在 SOLVAY SA 的申请 WO 2005/054167 的第 2 页第 22 ~ 28 行至第 3 页第 20 ~ 25 行、第 5 页第 7 ~ 31 行以及第 12 页第 14 ~ 19 行中所描述的。

[0082] 在副产物中可以提及的是例如多羟基脂肪烃的部分氯化化和 / 或酯化的低聚物。

[0083] 所谓不可利用的副产物是指由多羟基脂肪烃或其衍生物获得的并且在反应条件下不能生成氯醇的产物。多羟基脂肪烃的部分氯化化和 / 或酯化的低聚物是不可利用的副产物的实例。

[0084] 当多羟基脂肪烃是甘油时,可以提及的不可利用的副产物包括例如甘油的部分氯

化和 / 或酯化的低聚物。

[0085] 反应中间体和副产物可以在该方法的不同步骤中生成,例如在制备氯醇的步骤期间和分离氯醇的步骤期间生成。

[0086] 因此,液体反应混合物可以含有多羟基脂肪烃,在溶液中或以鼓泡形式分散的氯化剂,催化剂,溶剂,存在于反应物、溶剂和催化剂中的杂质如溶解的或固态的盐,例如,反应中间体、反应的产物和副产物。

[0087] 根据本发明的方法可以以间歇模式或连续模式进行。连续模式是优选的。

[0088] 当氯醇是氯乙醇时,重质化合物在 1bar 压力下的沸点高于或等于 145℃,优选高于或等于 165℃,更优选高于或等于 185℃,尤其优选高于或等于 195℃。

[0089] 当氯醇是氯丙醇时,重质化合物在 1bar 压力下的沸点高于或等于 150℃,优选高于或等于 170℃,更优选高于或等于 190℃,尤其优选高于或等于 200℃。

[0090] 当氯醇是氯丙二醇时,重质化合物在 1bar 压力下的沸点高于或等于 235℃,优选高于或等于 255℃,更优选高于或等于 275℃,尤其优选高于或等于 285℃。

[0091] 当氯醇是二氯丙醇时,重质化合物在 1bar 的压力下的沸点高于或等于 200℃,优选高于或等于 220℃,更优选高于或等于 240℃,尤其优选高于或等于 250℃。

[0092] 在水和氯醇存在下的蒸馏分离操作中,例如,这些重质化合物出现在分馏塔的底部,而水和氯醇出现在分馏塔的顶部。

[0093] 液相中的重质化合物含量通常大于或等于液相的 10% (重量),优选大于或等于 15% (重量),尤其优选大于或等于 20% (重量)。所述含量通常小于或等于液相的 90% (重量),优选小于或等于 80% (重量),尤其优选小于或等于 75% (重量)。

[0094] 所述重质化合物对根据本发明的方法而言可以为“外部的”或“内部的”。词语“外部的”是指并不是在根据本发明的方法中所产生的重质化合物,例如重质溶剂。词语“内部的”指在根据本发明的方法中生成的重质化合物产物。这些产物可以由多羟基脂肪烃、氯化剂、氯化反应的产物与存在于多羟基脂肪烃和 / 或用作反应催化剂的酸之间的二次反应产生。重质化合物可以被认为是溶剂的组分。在该方法中这些“内部的”重质化合物的使用提供了限制外来溶剂在该方法中的存在的另外的优点,因此简化了分离步骤。

[0095] 重质化合物优选地选自多羟基脂肪烃的单氯醇及其酯和 / 或聚酯、多羟基脂肪烃的部分氯化物和 / 或酯化的低聚物及其混合物,特别优选地选自多羟基脂肪烃的部分氯化物和 / 或酯化的低聚物及其混合物。这些多羟基脂肪烃的低聚物可以为线性或环状的。

[0096] 当多羟基脂肪烃为乙二醇时,重质化合物例如是乙酸 2- 氯乙酯。

[0097] 当多羟基脂肪烃为丙二醇时,重质化合物例如是乙酸氯丙酯。

[0098] 当多羟基脂肪烃为甘油时,重质化合物例如是 3- 乙酰氧基丙烷 -1,2- 二醇、2- 乙酰氧基丙烷 -1,3- 二醇、2,3- 乙酰氧基丙烷 -1- 醇、1,3- 乙酰氧基丙烷 -2- 醇、1,2,3- 三乙酰氧基丙烷、乙酸 3- 氯 -2- 羟基丙酯、乙酸 2- 氯 -1- 羟基丙酯、1,2- 二乙酰氧基 -3- 氯丙烷、乙酸 2- 氯 -3- 羟基丙酯、1,3- 二乙酰氧基 -2- 氯丙烷、乙酸 1,3- 二氯 -2- 丙酯以及乙酸 2,3- 二氯 -1- 丙酯。

[0099] 在根据本发明的方法中,将至少部分的重质化合物从反应混合物中的其它化合物尤其是氯醇中分离,随后使其再循环至多羟基脂肪烃与氯化剂的反应中。

[0100] 在根据本发明方法的第一具体实施方式中,使用相对根据本发明方法的外部的重

质化合物。

[0101] 在根据本发明方法的第二优选的具体实施方式中,使用相对根据本发明方法的内部的重质化合物。

[0102] 在根据本发明方法的第三具体实施方式中,使用相对根据本发明方法的内部和外部的重质化合物的混合物。

[0103] 在根据本发明的方法中,从反应混合物中分离出氯醇和其他化合物可以根据如 SOLVAY SA 的申请 W02005/054167 第 12 页第 1 行至第 16 页第 35 行和第 18 页第 6 行至第 13 行所描述的方法进行。这些其他的化合物是上面所提及的,包括未消耗的反应物,存在于反应物中的杂质、催化剂、溶剂、反应中间体、水和反应副产物。

[0104] 尤其提及的是,分离是通过在氯化剂损失最小的条件下的水 / 氯醇 / 氯化剂混合物的共沸蒸馏而进行的,接着通过相分离来分离氯醇。

[0105] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中,从反应混合物中分离出氯醇和其他化合物可以根据在以 SOLVAY SA 的名义于 2005 年 5 月 20 日提交的专利申请 EP 05104321.4 中所描述的方法进行,该专利申请的内容结合于此作为参考。尤其提及的是包括至少一个旨在从液相中除去盐的分离操作的分离方法。

[0106] 尤其提及的是,通过多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂反应制备氯醇的方法,其中,所使用的多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物包含至少一种固体状的或溶解的金属盐,该方法包括去除金属盐部分的分离操作。更尤其提及的是通过多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂反应而制备氯醇的方法,其中所使用的多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物包含至少一种氯化物和 / 或硫酸钠和 / 或硫酸钾,其中旨在除去金属盐部分的分离操作是过滤操作。还尤其提及的是用于制备氯醇的方法,其中,(a) 多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物在反应混合物中与氯化剂进行反应;(b) 将至少含水和氯醇的反应混合物的一部分连续地或周期性地移出;(c) 将步骤 (b) 中获得的部分中的至少一部分引入到蒸馏步骤中;以及 (d) 通过向所述蒸馏步骤提供水而控制蒸馏步骤的回流比。尤其提及的是用于制备氯醇的方法,其中,(a) 多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物在反应混合物中与氯化剂进行反应;(b) 将至少含水和氯醇的反应混合物的一部分连续地或周期性地移出;(c) 将步骤 (b) 获得的部分中的至少一部分引入到蒸馏步骤中,在此蒸馏步骤中,引入该蒸馏步骤的部分中的氯化氢浓度和水浓度之比小于蒸馏温度和压力下的二元共沸氯化氢 / 水组合物中的氯化氢 / 水浓度比。

[0107] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中,从多羟基脂肪烃氯化反应混合物中分离出氯醇和其他化合物,可以根据如以 SOLVAY SA 的名义与本申请同日提交的题名为“Process for preparing achlorohydrin”的申请中所描述的方法进行,其内容结合于此作为参考。

[0108] 尤其提及的是包括以下步骤的制备氯醇的方法:(a) 多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂和有机酸反应,以便获得含有氯醇及氯醇的酯的混合物;(b) 对步骤 (a) 中所获得混合物的至少一部分进行在步骤 (a) 之后的一种或多种处理;以及 (c) 向在步骤 (a) 之后的步骤中的至少一个步骤加入多羟基脂肪烃,以便在大于或等于 20℃ 的温度下与氯醇的酯反应,以便至少部分地生成多羟基脂肪烃的酯。更尤其提及的是,其中多羟基脂肪烃是甘油而氯醇是二氯丙醇的制备方法。

[0109] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中,从多羟基脂肪烃的氯化反应混合物中分离出氯醇和其他化合物,可以根据以 SOLVAY SA 的名义与本申请同日提交的题名为“Process for preparing achlorohydrin starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon”的申请中所描述的方法进行,其内容结合于此作为参考。

[0110] 尤其提及的是,通过多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂在反应器中反应制备氯醇的方法,其中向该反应器供给的一种或多种液体流含有低于 50% (重量) 的多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物 (相对于引入该反应器中的液流总重量)。更尤其提及的是包括以下步骤的方法:(a) 多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂反应以便获得至少一种含氯醇、水和氯化剂的混合物;(b) 将步骤 (a) 中生成的混合物的至少一部分移出;以及 (c) 对步骤 (b) 中移出的部分进行蒸馏和 / 或汽提操作,其中加入多羟基脂肪烃以便从在步骤 (b) 中移出的部分中分离出含有水和氯醇的混合物,与在步骤 (b) 中移出的部分相比,该分离的混合物呈现出降低的氯化剂含量。

[0111] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中,从多羟基脂肪烃的氯化反应混合物中分离出氯醇和其他化合物可以根据以 SOLVAY SA 的名义与本申请同日提交的题名为“Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into chlorohydrins”的申请中所描述的方法进行,该申请的内容结合于此作为参考。尤其提及的是包括以下步骤的制备氯醇的方法:(a) 多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂反应以便获得含有氯醇、氯醇酯和水的混合物;(b) 将步骤 (a) 中获得的混合物的至少一部分进行蒸馏和 / 或汽提处理,以便获得浓缩有水、氯醇和氯醇酯的部分;以及 (c) 在步骤 (b) 中所获得的部分中的至少一部分在至少一种添加剂存在下进行分离操作,以便获得浓缩有氯醇和氯醇酯并且含水量低于 40% (重量) 的部分。

[0112] 更具体地说,分离操作是倾析法。

[0113] 在根据本发明的用于制备氯醇的方法中,反应混合物中的其它化合物的分离和处理可以根据如以 SOLVAY SA 的名义与本申请同日提交的题名为“Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon”的申请中所描述的方法进行。优选的处理方法是对反应副产物的部分进行高温氧化。

[0114] 尤其提及的是包括以下步骤的用于制备氯醇的方法:(a) 其碱金属和 / 或碱土金属含量小于或等于 5g/kg 的多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂和有机酸反应,以便获得至少含有氯醇和副产物的混合物;(b) 对在步骤 (a) 中所获得的混合物的至少一部分进行在步骤 (a) 之后的步骤中的一种或多种处理;以及 (c) 在步骤 (a) 之后的步骤中的至少一个步骤是大于或等于 800°C 的温度下的氧化作用。更尤其提及的是一种方法,其中,在随后步骤中,将在步骤 (a) 中所获得的混合物的一部分移出并使该部分在移出期间在大于或等于 800°C 的温度下进行氧化。尤其还提及的是一种方法,其中步骤 (b) 的处理方法是选自相分离、过滤、离心、萃取、洗涤、蒸发、汽提、蒸馏、以及吸附操作或这些操作中的至少两种的组合的分离操作。

[0115] 在根据本发明的方法中,当氯醇是一氯丙醇时,通常以含有 1-氯丙-2-醇和 2-氯丙-1-醇的异构体化合物的混合物形式获得。这种混合物含有的这两种异构体的重量通常都大于 1% (重量),优选大于 5% (重量),尤其优选大于 50% (重量)。该混合物含有这两种异构体的重量通常小于 99.9% (重量),优选小于 95% (重量),更尤其小于 90% (重

量)。该混合物中其他组分可以是来自制备氯丙醇的工艺中的化合物,诸如残留反应物、反应副产物、溶剂以及尤其是水。

[0116] 异构体 1-氯丙-2-醇和 2-氯丙-1-醇的质量比通常大于或等于 0.01,优选大于或等于 0.4。该质量比通常小于或等于 99,且优选小于或等于 25。

[0117] 在根据本发明的方法中,当氯醇是一氯乙醇时,通常采用含有 2-氯乙醇异构体的化合物的混合物形式。该混合物含有的该异构体重量通常大于 1% (重量),优选大于 5% (重量),尤其更优选大于 50% (重量)。该混合物含有的该异构体重量通常小于 99.9% (重量),优选小于 95% (重量),尤其优选小于 90% (重量)。该混合物中其他组分可以是来自制备氯乙醇的工艺中的化合物,诸如残留反应物、反应副产物、溶剂以及尤其是水。

[0118] 在根据本发明的方法中,当氯醇是一氯丙二醇时,通常采用含有 1-氯丙-2,3-二醇和 2-氯丙-1,3-二醇异构体的化合物的混合物形式。该混合物含有的这两种异构体的重量通常大于 1% (重量),优选大于 5% (重量),尤其优选大于 50% (重量)。该混合物含有的这两种异构体重量通常小于 99.9% (重量),优选小于 95% (重量),尤其更优选小于 90% (重量)。该混合物中的其他组分可以是来自制备氯丙二醇工艺中的化合物,诸如残留反应物、反应副产物、溶剂以及尤其是水。

[0119] 1-氯丙-2,3-二醇和 2-氯丙-1,3-二醇异构体的质量比通常为大于或等于 0.01,优选大于或等于 0.4。该比率通常小于或等于 99,且优选小于或等于 25。在根据本发明的方法中,当氯醇是二氯丙醇时,通常采用含有 1,3-二氯丙-2-醇和 2,3-二氯丙-1-醇异构体化合物的混合物形式。该混合物含有的两种异构体重量通常大于 1% (重量),优选大于 5% (重量),尤其优选大于 50% (重量)。该混合物含有的这两种异构体重量通常小于 99.9% (重量),优选小于 95% (重量),更尤其优选小于 90% (重量)。该混合物中的其他组分可以是来自制备二氯丙醇工艺中的化合物,诸如残留反应物、反应副产物、溶剂以及尤其是水。

[0120] 1,3-二氯丙-2-醇和 2,3-二氯丙-1-醇异构体之间的质量比通常为大于或等于 0.01,经常大于或等于 0.4,更常见的为大于或等于 1.5,优选大于或等于 3.0,更优选大于或等于 7.0,而且特别优选大于或等于 20.0。该比率通常小于或等于 99,并且优选小于或等于 25。

[0121] 根据本发明的方法所获得的氯醇可以包含提高量的卤代酮,尤其是氯丙酮,如以本申请人的名义于 2005 年 5 月 20 日提交的专利申请 FR 05.05120 中所描述的,其内容结合于此作为参考。通过使根据本发明方法获得的氯醇在水存在下进行共沸蒸馏或使氯醇进行如该申请第 4 页第 1 行至第 6 页 35 行中所描述的脱氯化氢处理可以降低卤代酮含量。

[0122] 尤其提及的是用于制备环氧化物的方法,其中卤代酮作为副产物生成,该方法包括对所生成的卤代酮的至少一部分进行至少一个移出处理。尤其要提及的是,通过对氯醇脱氯化氢来制备环氧化物的方法,其中,所述氯醇的至少一部分是通过将多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物氯化而制备的;脱氯化氢的处理和通过水/卤代酮混合物的共沸蒸馏处理,用于移出所生成的卤代酮的至少一部分;以及用于制备表氯醇的方法,其中所生成卤代酮是氯丙酮。

[0123] 根据本发明的方法获得的氯醇可以进行脱氯化氢反应,以便生产环氧化物,如在以 SOLVAY SA 的名义提交的专利申请 WO2005/054167 和 FR 05.05120 所描述的。

[0124] 本文所用术语“环氧化物”用于描述含有至少一个桥接于碳-碳键的氧的化合物。通常而言,碳-碳键的碳原子是相邻的,而该化合物可以含有除碳原子和氧原子以外的原子,如氢原子和卤素。优选的环氧化物是环氧乙烷、环氧丙烷和表氯醇。

[0125] 氯醇的脱氯化氢可以如以 SOLVAY SA 的名义与本申请同日提交的题名为“Process for preparing an epoxide starting from apolyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and a chlorinating agent”的申请中所描述的那样进行,其内容结合于此作为参考。

[0126] 尤其提及的是一种用于制备环氧化物的方法,其中反应混合物由多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂之间的反应产生,该反应混合物含有至少 10g 氯醇/kg 反应混合物,并且不需中间处理就可进行随后的化学反应。

[0127] 还要提及的是包括以下步骤的制备环氧化物的方法:(a) 使多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物与氯化剂和有机酸反应,以便在反应混合物中生成氯醇和氯醇的酯,该反应混合物含有多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯、水、氯化剂和有机酸,该反应混合物含有至少 10g 氯醇/kg 反应混合物;(b) 对步骤(a)中所获得的反应混合物的至少一部分(该部分与步骤(a)获得的反应混合物具有相同的组成)进行步骤(a)之后的步骤中的一种或多种处理;以及(c)向步骤(a)之后的步骤中的至少一个步骤加入碱性物质,以便与氯醇、氯醇酯、氯化剂和有机酸至少部分地反应,以便生成环氧化物和盐。

[0128] 根据本发明用于制备氯醇的方法,可以整合到制备环氧化物的整体设计中,如以 SOLVAY SA 的名义与本申请同日提交的题名为“Process for preparing an epoxide starting from a chlorohydrin”的申请中所描述的,其内容结合于此作为参考。

[0129] 尤其提及的是用于制备环氧化物的方法,其包括至少一个纯化所生成的环氧化物的步骤,该环氧化物至少部分地通过氯醇脱氯化氢的方法制备,而氯醇至少部分地通过将多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物进行氯化的方法制备。

[0130] 在根据本发明的方法中,多羟基脂肪烃优选为甘油,氯醇优选为二氯丙醇。

[0131] 当氯醇是二氯丙醇时,根据本发明的方法之后是通过二氯丙醇的脱氯化氢制备表氯醇,表氯醇可以用于环氧树脂的制备中。

[0132] 图 1 示出了可以用于实施根据本发明的方法的设备的具体设计。

[0133] 多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或其混合物经由管线(1)而催化剂经由管线(2),以连续模式或间歇模式供给于反应器(4);氯化剂经由管线(3)以连续模式或间歇模式供给;反应器(4)中产生的蒸汽经由管线(5)供给至蒸馏塔(6);经由管线(7)从蒸馏塔(6)分出的物流被引入到冷凝器(8)中;由该冷凝器获得的物流经由管线(9)引入至倾析器(10)中,在这里水相和有机相被分离。所分离出的水相的一部分可选地经由管线(11)再循环到蒸馏塔的顶部,以维持回流。可以经由管线(12)将新水引入到管线(11)中。氯醇产品分布于经由管线(14)分出的有机相和经由管线(13)分出的水相中。蒸馏塔(6)的残余物可以经由管线(15)再循环到反应器(4)中。一部分重质产物经由净化器(16)从反应器(4)中分出,并经由管线(17)引入到蒸发器(18)中,在这里例如通过加热或者通过用氮气或用水蒸汽扫进行部分的蒸发操作;含有来自物流(17)的大部分氯化剂的气相经由管线(19)再循环至蒸馏塔(6)中或经由管线(20)再循环至反应器(4)中;经由管线(21)把来自汽提设备(18)的液相供给蒸馏塔或汽提塔(22);经由管线(23)在蒸馏塔(22)的顶部收集氯醇的主要部分而残留物经由管线(24)被引入至过滤塔(25)中,在这里

分离液相或固相；液相经由管线 (26) 再循环至反应器 (4) 中。固体可以经由管线 (27) 从过滤单元 (25) 以固体或溶液的形式分出。可以经由管线 (28) 和 (29) 向过滤单元 (25) 加入溶剂用于洗涤和 / 或溶解固体, 并可以经由管线 (29) 分出。可选地, 从净化器 (16) 分出物流并经由管线 (30) 引入至过滤塔 (25) 中。蒸发器 (18) 和蒸馏塔 (22) 在这种情况下是短路的。

[0134] 下面实施例旨在示例性说明本发明, 而不是对本发明加以限制。

[0135] 实施例 1 (根据本发明)

[0136] 向维持在 120℃ 和大气压力下的装有 800g 甘油、63g 己二酸以及由 350g 双氯化双甘油和 150g 甘油单氯醇组成的 500g 混合物的反应器中以 1.26g/min 的速度鼓泡气态氯化氢 10h。反应的水通过用 1,3-DCPo1 (1,3- 二氯丙 -2- 醇) 生成的共沸混合物的连续蒸馏而移出。这样共得到 1207g 二氯丙醇、327g 水和 69g 氯化氢。根据低聚化合物 (主要是氯化的双甘油和氯化的环双甘油) 测量的损失总计为所使用的甘油的 0.7%。

[0137] 实施例 2 (非根据本发明)

[0138] 向维持在 120℃ 和 1bar 压力下的装有 800g 甘油和 63g 己二酸的反应器中以 1.26g/min 的速度鼓泡气态氯化氢 10h。反应的水通过用 1,3-DCPo1 生成的共沸混合物的连续蒸馏而去除。这样共得到 998g 二氯丙醇、296g 水和 171g 氯化氢。根据低聚化合物测量的损失总计为所使用的甘油的 3%。

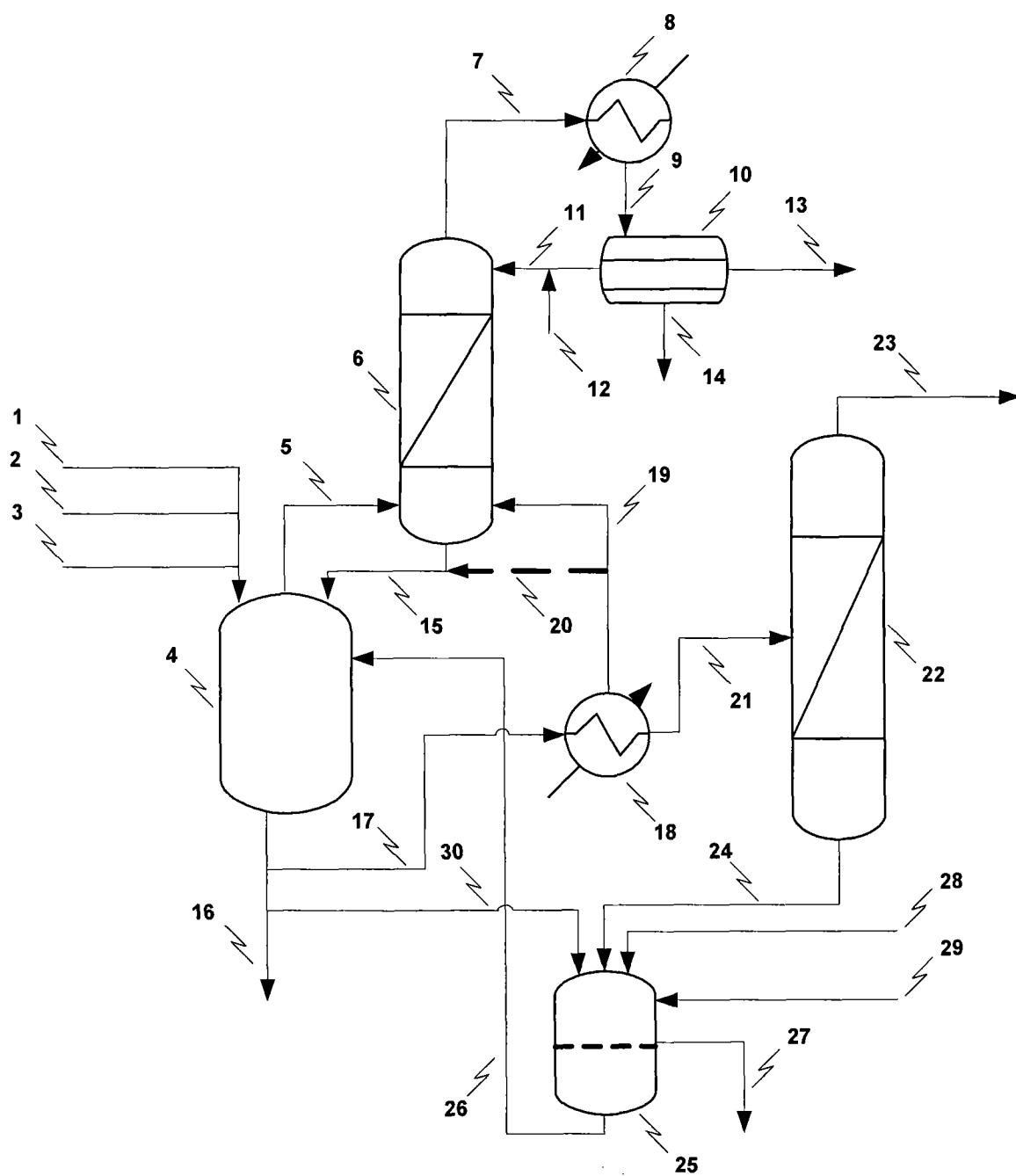


图 1