



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1993308 B

(45) 授权公告日 2013.04.03

(21) 申请号 200680000566.8

(22) 申请日 2006.05.19

(30) 优先权数据

0505120 2005.05.20 FR

05104321.4 2005.05.20 EP

60/734,636 2005.11.08 US

60/734,658 2005.11.08 US

60/734,627 2005.11.08 US

60/734,634 2005.11.08 US

60/734,659 2005.11.08 US

60/734,635 2005.11.08 US

60/734,637 2005.11.08 US

60/734,657 2005.11.08 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.01.30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/062438 2006.05.19

(87) PCT申请的公布数据

W02006/100312 EN 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

伊万·德安多伦科

菲利普·克拉夫特 弗雷迪·吉伦

(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 31/36 (2006.01)

C07C 29/82 (2006.01)

(56) 对比文件

GB 404938 A, 1934.01.15,

WO 2005/021476 A, 2005.03.10,

G. P. Gibson. The Preparation, Properties
And Uses Of Glycerol Derivatives. Part
III. The Chlorohydrins. 《Chemistry And
Industry》. 1931,

审查员 李勇

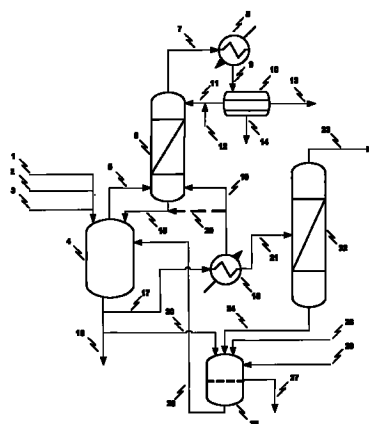
权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 1 页

(54) 发明名称

在金属盐存在下由多羟基脂肪烃和 / 或其酯
用于生产氯代醇的方法

(57) 摘要

本申请披露了通过多羟基脂肪烃、多羟基脂
肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂之间的反应用
于生产氯代醇的方法,根据所述方法所使用的多
羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物
含有至少一种固体或溶解的金属盐,该方法包括
一分离操作以除去至少部分的金属盐。



1. 用于生产氯代醇的方法,根据所述方法使含有至多 8 重量%的有机杂质的多羟基脂肪烃与氯化剂进行反应,其中所述有机杂质是脂肪酸或脂肪酸的酯,且其中所述多羟基脂肪烃是甘油,所述氯代醇是二氯丙醇。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述有机杂质的含量至多为 6 重量%。
3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述有机杂质的含量至多为 1 重量%。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述脂肪酸选自含有多于 12 个碳的饱和和不饱和脂肪酸。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述脂肪酸选自油酸、亚油酸和亚麻酸。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述脂肪酸的酯是甲基酯。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述脂肪酸的酯是所述多羟基脂肪烃与脂肪酸的单酯或多酯。
8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的方法,随后通过二氯丙醇脱氯化氢作用生产表氯醇。
9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中所述表氯醇用于生产环氧树脂。
10. 根据权利要求 1 到 7 中任一项所述的方法,其中所述氯化剂是气体氯化氢。
11. 根据权利要求 1 到 7 中任一项所述的方法,其中所述反应是在催化剂存在下进行的。
12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述催化剂是羧酸。
13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述羧酸具有高于或等于 200℃的常压沸点。
14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述羧酸是己二酸。
15. 根据权利要求 1 到 7 中任一项所述的方法,所述方法是以连续方式进行的。
16. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的方法,其中使用的所述甘油一部分是在生产生物柴油的过程中得到的,或者是在植物或动物来源的脂肪或油的转化过程中得到的,所述转化选自皂化、酯基转移或水解反应。

在金属盐存在下由多羟基脂肪烃和 / 或其酯 用于生产氯代醇的方法

[0001] 本专利申请要求享有于 2005 年 5 月 20 日提交的专利申请 FR05. 05120 和专利申请 EP 05104321. 4, 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, 并将上述专利申请的内容合并于此作为参考。

[0002] 本发明涉及一种用于生产一种有机物的方法, 更具体而言涉及一种用于生产氯代醇的方法。

[0003] 已知可以从地球上获得的天然石化资源例如油和天然气是有限的。目前这些资源被用于生产燃料以及作为起始产物用于生产大量有用的有机化合物, 如用于生产塑料的单体或反应物, 例如环氧乙烷、氯乙醇 (参见, 例如 K. Weissermel and H. -J. Arpe in Industrial Organic Chemistry, Third Completely Revised Edition, VCH Editor, 1997, page 149), 环氧丙烷和一氯丙醇 (参见, 例如 K. Weissermel and H. -J. Arpe in Industrial Organic Chemistry, Third Completely Revised Edition, VCH Editor, 1997, page 275), 表氯醇或二氯丙烷 (参见, 例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. ed., Vol. A9, p. 539-540)。文献 Documents Chemistry and Industry, November 20, 1931, Part III, pages 949 to 954, and November 27, 1931, Part III, pages 970 to 975 描述了一种由甘油和盐酸在作为催化剂的乙酸存在下用于合成二氯丙醇的方法。

[0004] 根据已知的用于生产氯代醇的方法, 产物通常以具有 5 到 15 重量%的滴定度的高度稀释的水溶液形式得到。接着对它的纯化是 非常昂贵的。而且, 根据这样的方法得到的主要异构体是 2,3- 二氯丙 -1- 醇。

[0005] 希望找到能够使得降低天然石化资源的消耗成为可能的用途和方法, 尤其是上面提到的用途。

[0006] 还希望找到用于再利用其它生产过程的副产物的方法, 使得必须消除或破坏掉的副产物的总量最小。

[0007] 还希望找到用于使与高度稀释的水溶液相联系的分离操作的费用最小化的方法。

[0008] 因此, 本发明涉及一种通过多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂之间的反应用于生产氯代醇的方法, 根据该方法所使用的多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物含有至少一种固体或溶解的金属盐, 该方法包括一分离操作以除去至少部分金属盐。

[0009] 术语“多羟基脂肪烃”是指一种含有至少两个连接到两个不同的饱和碳原子上的羟基基团的烃。该多羟基脂肪烃可以含有但不限于 2 到 60 个碳原子。

[0010] 每个带有羟基官能团 (OH) 的多羟基脂肪烃的碳原子不能具有多于 1 个的 OH 基团, 并且必须具有 sp^3 杂化。带有 OH 基团的碳原子可以是伯碳、仲碳或叔碳。在本发明中使用的多羟基脂肪烃必须含有至少两个 sp^3 杂化的各带有一个 OH 基团的碳原子。该多羟基脂肪烃包括含有连二醇 (1,2- 二醇) 或连三醇 (1,2,3- 三醇) 的任何烃, 包括这些重复单元的相连或相邻的更高级的排序。该多羟基脂肪烃的定义还包括例如一个或多个 1,3-、

1,4-、1,5- 和 1,6- 二醇官能团。该多羟基脂肪烃也可以是聚合物如聚乙烯醇。例如偕二醇是排除在这类多羟基脂肪烃之外的。

[0011] 应该理解该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、硅和硼这些杂原子,以及它们的混合物。

[0012] 可以在本发明中使用的多羟基脂肪烃包括: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“甘油”或“丙三醇”),以及它们的混合物。用于本发明的优选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、1,2,3- 丙三醇,以及它们的混合物。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,以及它们的任意混合物。最优选的是 1,2,3- 丙三醇。

[0013] 多羟基脂肪烃的酯可以存在于多羟基脂肪烃中,和/或可以在根据本发明的生产氯代醇的过程中生成,和/或可以在生产氯代醇的过程之前生产。多羟基脂肪烃的酯的例子包括: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、甘油二乙酸酯以及它们的混合物。

[0014] 术语“氯代醇”是指一种含有连接到不同饱和碳原子上的至少一个羟基基团和至少一个氯原子的化合物。含有至少两个羟基的氯代醇也是一种多羟基脂肪烃。相应地,本发明的起始物质和产物可以分别是氯代醇。在这种情况下,产物氯代醇比起始的氯代醇是更深度氯化的,换言之,产物氯代醇比起始的氯代醇具有更多的氯原子和更少的羟基基团。优选的氯代醇是例如氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇以及二氯丙醇,而最优选的是二氯丙醇。特别优选的氯代醇是 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- 醇以及它们的混合物。

[0015] 该多羟基脂肪烃可以是合成的多羟基脂肪烃、由可再生原料得到的多羟基脂肪烃、或它们的混合物。优选地,在根据本发明的方法中使用的多羟基脂肪烃至少部分是由可再生原料生产的。将相同的提法(或考虑因素)应用于多羟基脂肪烃的酯、或多羟基脂肪烃的酯与多羟基脂肪烃的混合物。

[0016] 表述“合成”是指该多羟基脂肪烃是由化石原料得到的。其中化石原料,其是指由例如石油、天然气和煤这样的天然石化原料得到的材料。在这些材料中优选的是含有二和三个碳原子的有机化合物。当该氯代醇是二氯丙醇或氯丙二醇时,烯丙基氯、烯丙醇以及“合成”甘油是更优选的。其中“合成”甘油,其是指由石化原料得到的甘油。当该氯代醇是氯乙醇时,乙烯和“合成”乙二醇是更优选的。其中“合成”乙二醇,其是指由石化原料得到的乙二醇。当该氯代醇是氯丙醇时,丙烯和“合成”丙二醇是更优选的。其中“合成”丙二醇,其是指石化原料得到的丙二醇。将相同的提法(或考虑因素)应用于多羟基脂肪烃的酯、或多羟基脂肪烃的酯与多羟基脂肪烃的混合物。

[0017] 其中可再生原料,其是指由加工可再生原料得到的材料。在这些材料中优选的是天然乙二醇、天然丙二醇和天然甘油。“天然”乙二醇、丙二醇和甘油可以由例如通过热化学方法转化糖得到的,这些糖可以由生物质加工得到,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, pages 49, 52 to 56 中加以描述的。这些方法其中之一是例如,催化氢解通过热化学转化葡萄糖得到的山梨醇。另外一个方法是例如,催化氢解通过木糖加氢得到的木糖醇。该木糖可以通过例如水解存在于玉米纤维中的半纤维素得到。

[0018] 表述“由可再生原料得到的甘油”或“天然甘油”尤其是指在生产生物柴油过程中得到的甘油,或者在通常如皂化、酯基转移(或酯交换)作用或水解反应转化植物或动物脂肪或油时得到的甘油。

[0019] 在本申请可以用的油中,其可以提及所有现存的油,如玉米油、葵花(籽)油、陈旧的或新的菜籽油、巴巴苏油、椰子油、甘蓝树油、棕榈油、蓖麻油和棉(籽)油、花生油、大豆油、亚麻油和海甘蓝油,以及所有由通过基因修饰或杂交得到的向日葵作物或菜籽作物而得到的油。甚至可以使用煎炸过的陈油,各种动物油,如鱼油、牛油、猪油、甚至肢解的脂肪。在使用的油中,还可以指例如通过多聚或低聚而部分改性的油,例如“亚麻籽油定油”、葵花籽油和吹制植物油。

[0020] 在转化动物脂肪时可以得到一种特别合适的甘油。另外一种特别合适的甘油可以在生产生物柴油时得到。又一种特别合适的甘油可以在多相催化剂存在下通过酯基转移(或酯交换)作用转化植物或动物的脂肪或油时得到,如在申请文件 FR 2752242、FR 2869612 和 FR 2869613 中所描述的。更具体而言,该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,并且该多相催化剂是以固定床的形式使用的。在根据本发明的方法中,甘油可以是如在与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon”的申请中所描述的,并将上述申请的内容合并于此作为参考。

[0021] 尤其提及一种用于生产氯代醇的方法,其中以元素形式表示的总金属含量大于或等于 $0.1 \mu\text{g/kg}$ 且小于或等于 1000mg/kg 的多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂进行反应。

[0022] 与之相反,“合成的多羟基脂肪烃”通常由石化产品资源获得。将相同的提法(或考虑因素)应用于多羟基脂肪烃的酯、或多羟基脂肪烃的酯与多羟基脂肪烃的混合物。

[0023] 在根据本发明制备环氧化物的方法中,使用的多羟基脂肪烃可以是多羟基脂肪烃的粗产物或多羟基脂肪烃的纯化产物。多羟基脂肪烃的“粗”产物是在其生产之后未进行过任何处理。多羟基脂肪烃的“纯化”产物是在其生产之后进行过至少一次处理。当多羟基脂肪烃是由可再生原料获得的粗产物时,它可以含有例如除金属盐之外的水。该金属盐尤其是金属氯化物,其优先选自 NaCl 和 KCl。该金属盐还可以选自金属硫酸盐,如硫酸钠和硫酸钾。在根据本发明方法中使用的多羟基脂肪烃含有至少一种固体或溶解的金属盐,其优先选自氯化钠、氯化钾、硫酸钠和硫酸钾。在根据本发明方法中使用的多羟基脂肪烃通常含有至少 0.5 重量%的金属盐含量,优选大于或等于大约 1 重量%,更优选大于或等于大约 2 重量%,最优选大于或等于大约 3 重量%。该金属盐含量通常至多为 15 重量%,优选小于或等于大约 10 重量%,更优选小于或等于大约 7.5 重量%,最优选小于或等于大约 5 重量%。将相同的提法(或考虑因素)应用于多羟基脂肪烃的酯、或多羟基脂肪烃的酯与多羟基脂肪烃的混合物。

[0024] 在根据本发明的方法中,多羟基脂肪烃的粗产物可以含有有机杂质如羰基化合

物,尤其是醛、脂肪酸、脂肪酸的盐或脂肪酸的酯,如尤其是多羟基脂肪烃与脂肪酸可选在与水的组合物中的单酯或多元酯。当多羟基脂肪烃是甘油时,优选的脂肪酸是含有多于 12 个碳原子的饱和和不饱和脂肪酸,例如油酸、亚油酸和亚麻酸。这些酸是例如通过皂化、酯基转移(酯交换)或水解反应转化菜籽油的过程中产生的。优选的脂肪酸酯是甲基酯。

[0025] 在根据本发明的方法中,该粗产物通常含有至多 10 重量%的有机杂质,经常为 8%的有机杂质。经常地,该粗产物含有至多 6 重量%的有机杂质。优选地,它含有至多 2 重量%的有机杂质。最优选地,它含有至多 1 重量%的有机杂质。典型地,该有机杂质基本上由脂肪酸和其衍生物组成。

[0026] 此外,本申请还涉及一种用于生产氯代醇的方法,根据该方法使含有至多 8 重量%的有机杂质的多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂进行反应。

[0027] 令人惊奇地,研究发现使用具有高含量的有机杂质的粗产物对于进行本发明方法的反应基本上没有影响。来自该有机杂质的可选的副产物可以很容易地从反应混合物中除去,例如(如果可适用的话)如在以 SOLVAY SA 名义提交的专利申请 WO 2005/054167 第 17 页第 33 行到第 18 页第 33 行、第 24 页第 8 行到第 25 页第 10 行中所描述的通过控制清洗物的比率来实现,将上述申请的内容合并于此作为参考。

[0028] 在根据本发明的方法中,该多羟基脂肪烃的粗产物通常含有至少 40 重量%的多羟基脂肪烃。经常地,该粗产物含有至少 50 重量%的多羟基脂肪烃。优选地,它含有至少 70 重量%的多羟基脂肪烃。经常地,该粗产物含有至多 99 重量%的多羟基脂肪烃。典型地,它含有至多 95 重量%的多羟基脂肪烃。

[0029] 在根据本发明的方法中,该多羟基脂肪烃的粗产物通常含有至少 5 重量%的水,或者在不存在不是水和多羟基脂肪烃的其它化合物时含有至少 1 重量%的水。在根据本发明的方法中,该多羟基脂肪烃的粗产物通常含有至多 50 重量%的水,或者在不存在不是水和多羟基脂肪烃的其它化合物时含有至多 60 重量%的水。经常地,该多羟基脂肪烃的粗产物含有至多 30 重量%的水,优选为至多 21 重量%的水。

[0030] 在另一实施例中,该多羟基脂肪烃的粗产物含有至多 89 重量%的多羟基脂肪烃。在该实施例中,多羟基脂肪烃的粗产物含有至多 85 重量%的多羟基脂肪烃。在该实施例中,多羟基脂肪烃的粗产物通常含有至少 10 重量%的水,而经常含有至少 14%的水。

[0031] 该多羟基脂肪烃的粗产物具有至少 0.5 重量%的金属盐含量,优选为大于或等于大约 1%,而更优选为大于或等于大约 1.5%。该多羟基脂肪烃的粗产物具有至多 15 重量%的金属盐含量,优选为小于或等于 12%,而更优选为小于或等于大约 7.5%。

[0032] 根据本发明的分离操作尤其优选应用于由多羟基脂肪烃起始的氯化化合物的生产中,尤其是应用于氯代醇和环氧化物的生产中。令人惊奇地,本发明的分离操作使得由可再生原料经济地获得这些化合物成为可能。

[0033] 术语“环氧化物”是用来描述一种含有至少一个桥接在碳-碳键上的氧的化合物。通常而言,该碳-碳键的碳原子是相邻的,并且该化合物可以含有除碳原子和氧原子以外的原子,例如氢原子和卤素。优选的环氧化物是环氧乙烷、环氧丙烷、缩水甘油和表氯醇。

[0034] 因此,本发明还尤其涉及一种用于生产氯代有机化合物的方法,根据该方法使用由可再生原料获得的多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物,而所使用的多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物含有至少一种固体或溶解的金属盐,并且该

方法包括一分离操作以除去至少部分的金属盐。

[0035] 应该理解,本文中所描述的生产方法还可以利用普通的多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物来实施,而不局限于优选使用的由可再生原料获得的多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物。

[0036] 在下面,表述“氯代化合物”应该理解为“氯代醇”。优选的氯代醇是例如氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇和二氯丙醇,而二氯丙醇是最优选的。

[0037] 术语“氯乙醇”是用来表示包括 2-氯乙醇的混合物。

[0038] 术语“氯丙醇”是用来表示包括 1-氯丙-2-醇和 2-氯丙-1-醇的混合物。

[0039] 术语“氯丙二醇”是用来表示包括 1-氯丙-2,3-二醇和 2,3-二氯丙-1-醇的混合物。

[0040] 在根据本发明生产氯代醇的方法中,该氯化剂可以是如在 SOLVAY SA 的专利申请 WO 2005/054167 的第 4 页第 30 行到第 6 页第 2 行中所描述的氯化氢和 / 或盐酸。尤其提及的氯化剂可以是气体氯化氢、盐酸水溶液或二者的组合。氯化氢可以从热解有机氯化物的过程例如从氯乙烯生产过程中得到,从生产 4,4'-亚甲基二丙基二异氰酸酯 (MDI) 或甲苯基二异氰酸酯 (TDI) 过程中,从金属清洗过程中,或从如硫酸或磷酸这样的无机酸与如氯化钠、氯化钾或氯化钙这样的金属氯化物反应中得到。

[0041] 在根据本发明生产氯代醇的方法中,该氯化剂可以是氯化氢水溶液或优选的无水氯化氢,来源于用于生产烯丙基氯的装置和 / 或用于生产氯甲烷的装置和 / 或氯解装置和 / 或高温氧化装置,如在与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Process for manufacturing a chlorohydrin by reaction between a multi-hydroxylated aliphatic hydrocarbon and a chlorinating agent”的申请中加以披露,并将上述申请内容合并于此作为参考。

[0042] 特别提及一种由多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物和氯化剂制备氯代醇的方法,该试剂含有至少一种如下的化合物:氮(气)、氧(气)、氢(气)、氯(气)、碳氢化合物(或烃)、有机卤化物、有机氧化物以及金属。

[0043] 特别提及一种选自芳香烃、饱和及不饱和脂肪烃或它们的混合物的碳氢化合物。

[0044] 特别提及一种选自乙炔、乙烯、丙烯、丁烯、丙二烯、甲基乙炔以及它们的混合物的不饱和脂肪烃,选自甲烷、乙烷、丙烷、丁烷以及它们的混合物的饱和脂肪烃以及芳香烃苯。

[0045] 特别提及一种选自氯甲烷、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、氯苯以及它们的混合物的有机氯化物的有机卤代物。

[0046] 特别提及一种选自氟代甲烷、氟代乙烷、氟乙烯、偏氟乙烯以及它们的混合物的有机氟化物的有机卤代物。

[0047] 特别提及一种选自醇、氯醇、含氯醚以及它们的混合物的有机氧化物。

[0048] 特别提及选自碱金属、碱土金属、铁、镍、铜、铅、砷、钴、钛、镉、铈、汞、锌、硒、铝、铋以及它们的混合物的金属。

[0049] 更特别提及一种方法,其中该氯化剂至少一部分是从生产烯丙基氯的过程中和 / 或从生产氯甲烷的过程中和 / 或从氯解的过程和 / 或从在温度高于或等于 800°C 时氧化氯化物的过程中得到的。

[0050] 在一更优选的实施例中,该氯化剂不含有气体氯化氢。

[0051] 根据本发明的用于生产氯代醇的方法可以在如 SOLVAY SA 的申请 WO 2005/054167 的第 6 页第 3 行到第 23 行所具体披露的反应器中进行。

[0052] 特别提及一种由在反应条件下耐氯化剂尤其是氯化氢的材料制造或涂覆的装置。更特别提及一种由搪瓷钢或钽制造的装置。根据本发明的用于生产氯代醇的方法可以在由耐氯化剂的材料制造或涂覆的装置中进行,如在与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Process for manufacturing a chlorohydrin in equipmentsresisting to corrosion”的专利申请中所描述的,并将上述专利申请的内容合并于此作为参考。

[0053] 特别提及一种用于生产氯代醇的方法,该方法包括一个多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与含有氯化氢的氯化剂进行反应的步骤,以及至少另一个是在由在这些步骤的条件下耐氯化剂的材料制造或涂覆(或覆盖)的设备中进行反应的步骤。更特别提及的是金属材料如搪瓷钢、金和钽,以及非金属材料如高密度聚乙烯、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基醚、聚砜和多硫化物(或聚硫化物)、石墨以及浸渍的石墨。

[0054] 根据本发明的用于生产氯代醇的方法可以在如与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Continuous process for the manufacture of chlorohydrins”的申请中所描述的反应介质中进行,并将上述申请的内容合并于此作为参考。

[0055] 特别提及一种用于生产氯代醇的连续方法,其中多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物在液体反应介质中与氯化剂和有机酸进行反应,该介质的稳态组成(或稳定态组成)包括多羟基脂肪烃和多羟基脂肪烃的酯,以多羟基脂肪烃的摩尔数表示的多羟基脂肪烃和多羟基脂肪烃的酯的总含量大于 1.1mol% 且小于或等于 30mol%,该百分比是以相对于该液体反应介质的有机部分表示的。

[0056] 该液体介质的有机部分被定义为该液体介质的有机化合物的总和,也就是说,所述化合物分子含有至少一个碳原子。

[0057] 在根据本发明生产氯代醇的方法中,该多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂的反应可以在如 SOLVAY SA 的专利申请 WO 2005/054167 的第 6 页第 28 行到第 8 页第 5 行中所具体披露的催化剂存在下进行。特别提及一种基于常压沸点高于或等于 200°C 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。

[0058] 在根据本发明生产氯代醇的方法中,该多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂的反应可以在如 SOLVAY SA 的专利申请 WO 2005/054167 的第 8 页第 6 行到第 10 页第 10 行中所具体披露的温度、压力和滞留时间下进行。

[0059] 特别提及的是温度为至少 20°C 至多 160°C,压力为至少 0.3 巴至多 100 巴,而滞留时间为至少 1h 至多 50h。

[0060] 在根据本发明生产氯代醇的方法中,该多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂的反应可以在如 SOLVAY SA 的专利申请 WO 2005/054167 的第 11 页第 12 行到第 36 行中所具体披露的溶剂存在下进行。

[0061] 特别提及的是如氯化有机溶剂,醇,酮,酯或醚,如氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇、二氯丙醇、二氧杂环己烷、苯酚、甲酚以及氯丙二醇和二氯丙醇的混合物这样的与该多羟基脂肪烃不混溶的无水溶剂,或者如该多羟基脂肪烃的至少部分氯化化和/或酯化的低聚物这样的重反应产物的有机溶剂。

[0062] 在根据本发明生产氯代醇的方法中,该多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂之间的反应可以在如与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Process for manufacturing a chlorohydrin in a liquid phase”的专利申请中所描述的含有重化合物的液相存在下进行,并将上述申请的内容合并于此作为参考。

[0063] 特别提及一种生产氯代醇的方法,其中多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物在含有重化合物的液相存在下与氯化剂进行反应,而该液相在绝对压力 1 巴下的沸点温度至少比在绝对压力 1 巴下该氯代醇的沸点温度高 15°C。

[0064] 根据本发明用于生产氯代醇的方法可以以间歇方式或连续方式进行。尤其优选的是连续方式。

[0065] 在根据本发明生产氯代醇的方法中,该多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂之间的反应优选在液体反应介质中进行。该液体反应介质可以是单相介质或多相介质。

[0066] 该液体反应介质是由在反应温度下所有的溶解或分散的固体化合物、溶解或分散的气体以及溶解或分散的液体组成的。

[0067] 该反应介质包括反应物,催化剂,溶剂,在反应物中、催化剂中和溶剂中存在的杂质,反应中间体,反应产物以及反应副产物。

[0068] 其中反应物,其是指该多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯和氯化剂。

[0069] 在多羟基脂肪烃中存在的杂质中可以提及羧酸,羧酸盐,脂肪酸与多羟基脂肪烃的酯,脂肪酸与用于酯基转移过程中的醇形成的酯,以及如碱金属或碱土金属的氯化物(或盐酸盐)和硫酸盐这样的无机盐。

[0070] 当该多羟基脂肪烃是甘油时,在甘油中的杂质可以提及羧酸,羧酸盐,如单酸甘油酯、二酸甘油酯和三酸甘油酯的脂肪酸酯,脂肪酸与用于酯基转移过程中的醇的形成的酯,以及如碱金属或碱土金属的氯化物和硫酸盐这样的无机盐。

[0071] 在反应中间体中,其可以提及该多羟基脂肪烃的一氯代醇和它们的酯和/或聚酯,该多羟基脂肪烃的酯和/或聚酯以及该多氯代醇的酯。

[0072] 当该氯代醇是二氯丙醇时,其在反应中间体中可以提及甘油的一氯代醇和它的酯和/或聚酯,甘油的酯和/或聚酯以及二氯丙醇的酯。

[0073] 因而,该多羟基脂肪烃的酯可以是反应物、该多羟基脂肪烃的杂质或反应中间体。

[0074] 其中反应产物,其用来指氯代醇和水。水可以是在氯代反应中形成的水和/或引入到该方法中的水。

[0075] 在副产物中,其可以提及例如该多羟基脂肪烃的部分氯化物和/或酯化的低聚物。

[0076] 当该多羟基脂肪烃是甘油时,在副产物中可以提及甘油部分氯化物和/或酯化的低聚物。

[0077] 在该方法的不同步骤中可以形成该反应中间体和副产物,例如在该氯代醇的生产过程中或者在该氯代醇的分离步骤中。

[0078] 因而,该液体反应介质可以含有该多羟基脂肪烃,溶解或以气泡形式分散的氯化剂,催化剂,溶剂,在反应物中、催化剂中和溶剂中存在的杂质,如溶解的或固体的盐,例如反应中间体、反应产物以及反应副产物。

[0079] 在根据本发明的方法中,从反应介质中分离氯代醇以及其它化合物可以采用与在

SOLVAY SA 的专利申请 WO 2005/054167 的第 12 页第 1 行到第 16 页第 35 行和第 18 页第 6 行到第 13 行中所披露的方法进行。这些其它化合物是那些在上面已经提及的,并且包括未消耗的反应物,在反应物、催化剂和溶剂中存在的杂质,催化剂,溶剂,反应中间体,水以及反应的副产物。

[0080] 在根据本发明的方法中,分离和处理反应介质中的其它化合物可以如在 SOLVAY SA 的专利申请 WO 2005/054167 的第 18 页第 6 行到第 13 行中所披露的方法进行。

[0081] 特别提及的是水/氯代醇/氯化剂的混合物在氯化剂损失最小的条件下通过共沸蒸馏的分离,该氯代醇分离后接着进行沉析(或倾析)。

[0082] 在根据本发明生产氯代醇的方法中,从反应介质中将氯代醇与其它化合物分离开可以如在与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Process for manufacturing a chlorohydrin”的专利申请中披露的相同的方法进行,并将上述申请的内容合并于此作为参考。

[0083] 特别提及一种用于制备氯代醇的方法,其中包括如下步骤:(a) 使多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂和有机酸反应从而得到含有该氯代醇和该氯代醇的酯的混合物,(b) 将在步骤(a)中得到的至少部分混合物在步骤(a)之后的步骤中进行一次或多次处理,以及(c)在步骤(a)之后的至少一个步骤中加入该多羟基脂肪烃,使得在温度为至少 20°C 时与氯代醇酯反应,以便至少部分形成多羟基脂肪烃的酯。更特别提及一种方法,其中该多羟基脂肪烃是甘油,而该氯代醇是二氯丙醇。

[0084] 在根据本发明生产氯代醇的方法中,从反应介质中分离氯代醇和其它化合物可以采用在与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Process for manufacturing a chlorohydrin from a multi-hydroxylated aliphatic hydrocarbon”的申请中所描述的相同的方法进行,并将上述申请的内容合并于此作为参考。

[0085] 特别提及一种通过多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂之间在带有一个或多个液流进料的反应器中的反应用于生产氯代醇的方法,相对于引入该反应器中的全部液流的总重量而言,该液流含有小于 50 重量%的多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物。更特别提及一种方法,包括如下步骤:(a) 使多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂反应从而得到含有氯代醇、水和氯化剂的至少一种介质,(b) 取出在反应步骤(a)中得到的至少一部分混合物,以及(c)将在步骤(b)中取出的部分(或馏分)进行蒸馏和/或汽提操作,其中加入该多羟基脂肪烃以便从在步骤(b)中取出的部分(或馏分)中分离出含有水和氯代醇的混合物,并且其与在步骤(b)中取出的馏分相比表现出降低的氯化剂含量。

[0086] 在根据本发明生产氯代醇的方法中,从反应介质中分离氯代醇和其它化合物可以采用在与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Process for converting multi-hydroxylated aliphatic hydrocarbons into chlorohydrins”的专利申请中所描述的相同的方法进行,并将上述申请的内容合并于此作为参考。

[0087] 特别提及一种包括如下步骤用于生产氯代醇的方法:包括以下步骤:(a) 使多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂反应,从而得到含有氯代醇、氯代醇的酯和水的混合物;(b) 将至少一部分(或馏分)在步骤(a)中得到的混合物进行蒸馏和/或汽提处理,从而得到富集(或浓缩)有水、氯代醇和氯代醇的酯的部分;以及(c) 将至

少一部分在步骤 (b) 中得到的部分 (或馏分) 在存在至少一种添加剂的条件下进行分离操作, 从而得到富集 (或浓缩) 有氯代醇和氯代醇酯且含有小于 40 重量% 水的部分。该分离操作更特别的是沉析 (或倾析)。

[0088] 在根据本发明的方法中, 从反应介质中分离和处理其它化合物可以采用在与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Process for manufacturing a chlorohydrin by chlorination of a multi-hydroxylated aliphatic hydrocarbon”的专利申请中所描述的相同的方法进行。优选的处理方法可以包括将一部分的其它产物进行高温氧化。

[0089] 特别提及一种包括如下步骤的用于生产氯代醇的方法: (a) 使碱金属和 / 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它们的混合物与氯化剂和有机酸进行反应, 从而得到至少含有氯代醇和副产物的混合物, (b) 将至少一部分在步骤 (a) 中得到的混合物在步骤 (a) 后的步骤中进行一次或多次处理, 以及 (c) 步骤 (a) 后的至少一个步骤是在温度高于或等于 800°C 时的氧化作用。更特别提及一种方法, 其中在随后的步骤中取出在步骤 (a) 中得到的一部分混合物, 并将该部分在取出过程中在温度高于或等于 800°C 时进行氧化。还特别提及一种方法, 其中步骤 (b) 的处理是选自沉析 (相分离)、过滤、离心、提取、洗涤、蒸发、汽提、蒸馏和吸附操作, 或至少两种这些操作的组合的分离操作。

[0090] 在根据本发明用于生产氯代醇的方法中, 可以进行反应介质的蒸汽汽提, 尤其是水蒸气汽提 (或水蒸气蒸馏)。反应介质如上定义。该介质优选是如上定义的液体反应介质 (液相)。当反应介质是液相时, 表述“反应介质”还包括与液相平衡的气相。因而在下面, 表述“反应介质”将用来不明确地指在其中多羟基脂肪烃与氯化剂之间发生反应的液相以及与该液相平衡的气相。当进行反应介质的蒸汽汽提时, 可以获得含有 1 到 5、有时为 2 到 3、而优选为 1.5 到 2.5mol/l 的氯代有机化合物 (尤其为氯代醇) 的汽提馏分。该汽提馏分主要由水和氯代醇组成。

[0091] 在根据本发明用于生产氯代醇的方法中, 当氯代醇通过取出馏分 (或部分) 而没有完全从反应混合物中移出时, 可以至少移出含有氯代醇的反应介质的另一馏分。

[0092] 在根据本发明用于生产氯代醇的方法的这个方面, 通常回收含有 50 到 96 重量% 的氯代醇和至多 50 重量% 的水的至少一种馏分。优选地, 该馏分含有 75 到 99.9 重量% 的氯代醇和 0.01 到 25 重量% 的水, 经常为 75 到 99 重量% 的氯代醇和 1 到 25 重量% 的水。

[0093] 回收优选通过蒸馏或蒸发进行。在该步骤过程中获得的含有例如中间体、可选的多羟基脂肪烃和催化剂的其它馏分可以被再循环以与氯化剂反应。如在 SOLVAY SA 的专利申请 WO 2005/054167 第 1 页第 32 行到第 11 页第 34 行中所描述的, 还可以分离含有反应重副产物的至少一种馏分, 尤其是氯代的多羟基脂肪烃的聚合物, 其可以被破坏或者可以可选地, 例如通过脱氯化氢作用, 用于生产多羟基脂肪烃的聚合物的过程中。

[0094] 蒸馏或蒸发通常是在至少 20°C 的温度下进行的。该温度经常为至少 60°C。其优选为至少 70°C。蒸馏或蒸发通常是在至多 180°C 的温度下进行的。该温度经常为至多 140°C。

[0095] 蒸馏或蒸发通常在大于 0.001 巴的压力下进行。该压力优选大于或等于约 0.003 巴。蒸馏或蒸发通常在最大为 15 巴的压力下进行。该压力经常是最大为 10 巴。优选最大为 7 巴, 更优选最大为 1 巴, 更甚优选为最大 1 巴, 而最优选为最大 0.1 巴。

[0096] 蒸馏或蒸发操作可以利用蒸馏塔或利用蒸发器、膜蒸发器或作为替代方案的扫壁

式薄膜蒸发器进行。

[0097] 残留物的可回收馏分可以通过配有内部或外部冷凝器的扫壁式薄膜蒸发器从中有利地分离。化学操作的一个实例是残留物的水解用以回收例如催化剂。

[0098] 在本发明的方法的一具体变化方案中,当氯代醇是二氯代醇时,该二氯代醇根据包括下列步骤的方法生产:

[0099] (a) 第一反应步骤,其中使多羟基脂肪烃与氯化剂进行接触,从而获得至少包含一氯代醇的一部分产物(或产物的一种馏分);

[0100] (b) 可选将至少部分的产物馏分(或部分产物)进行干燥操作;

[0101] (c) 将至少部分的可选干燥的产物馏分(或部分产物)引入到第二反应步骤中,其中至少部分的一氯代醇与氯化剂反应。

[0102] 该变化方案中的步骤(a)和(c)优选在一定条件下,并以如上所描述的根据本发明用于生产氯代醇的方法的优选值进行。然而,优选的是在水的存在下实施步骤(a)的反应,其中水的含量优选为反应介质总重量的3~40重量%。

[0103] 例如,可以在步骤(a)或(c)的至少一个反应器中通过汽提操作或利用置于反应器外部的再循环管上的蒸发器或者通过蒸馏进行步骤(b)。根据另一优选的变化方案,通过膜技术除去水。

[0104] 根据本发明生产氯代醇的方法可以例如在级联反应器、在至少一个板式塔或在至少一个泡罩塔、或者这些反应器的组合装置中进行。

[0105] 反应器可以有效地通过内部搅拌或通过再在反应器外部的再循环管搅拌的类型。

[0106] 当在根据本发明的方法中加热反应介质时,可以例如通过夹套或通过内部热交换器进行加热。也可以通过在反应器外部再循环管上的热交换器进行加热。可选地,通过组合使用夹套和在反应器外部再循环管上的热交换器进行加热。

[0107] 尤其是当根据本发明的方法以连续或间歇进料模式操作时,次级反应可以导致反应器中低挥发性副产物的积累,其中或多或少的是多羟基脂肪烃的氯化低聚物。这种积累会导致反应介质体积的递增,导致生产能力损失的递增,从而需要连续或不连续地清洗反应器,以将体积保持在足够的水平。其中表述“清洗”,其是用来指取出反应介质的馏分(或部分)。

[0108] 如果合适的话,这种清洗操作过程中除去的催化剂的量可以通过引入等量的纯的或纯化的催化剂来补偿。

[0109] 来自反应混合物的清洗物中包含的催化剂可以经济地在纯化处理之后在反应器中再循环。例如,在水中具有低溶解度的催化剂可以进行水解处理,优选在高于30℃、优选至少50℃的温度下进行,接着是例如通过倾析(或相分离)、过滤或提取(或萃取)的分离步骤。已经发现在己二酸的情况下,清洗物的水解导致在冷却和过滤之后以良好产率回收高纯度的结晶己二酸。

[0110] 尤其是当根据本发明的方法以连续或间歇进料模式操作时,金属盐,尤其是NaCl(其可选存在于原材料,例如多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物中,来自于如上所述的可再生资源)可以在反应器中富集,在该反应器中进行多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂之间的反应。金属盐含量的增加导致不溶性物质的结晶的积累并导致与固体物质相关的各种问题,如在反应器壁上、搅拌器上和进料管线

和清洗物管线上以及阀门上的沉积物形成,该不溶性物质导致反应混合物体积的增加。在反应器壁上的沉积物形成可以降低传热效率并需要增加量的能量以维持反应温度。在管线和阀门上的沉积物形成会导致堵塞问题。在反应混合物中的增加量的固体可以降低搅拌效率并且需要更大量的能量以实现适当的搅动。而金属盐含量的增加需要更高的连续或不连续的清洗频率,从而导致更高的产物损失。

[0111] 然而令人惊奇的是在根据本发明的方法中存在金属盐是可接受的,因此希望可以从例如反应系统中除去至少一部分的金属盐,尤其是 NaCl,从而防止金属盐在反应混合物中的任意积累。这样的除去可以适宜地通过使含有固体或溶解的金属盐的反应混合物的至少一部分(或一种馏分)进行处理(其包括至少一种分离操作)来实施用以从所述部分(或馏分)中除去至少一部分金属盐。

[0112] 该分离操作可以选自液/固、液/液、液/气和固/气分离。

[0113] 该液/固分离操作可以选自倾析(沉析或相分离)、离心、过滤、吸附以及用离子交换树脂处理。该液/液分离操作可以选自倾析和离心。该液/气分离操作可以选自汽提、蒸发和蒸馏。

[0114] 液/固分离操作是优选的,过滤是更优选的,而过滤除去其中作为固体的金属盐是最优选的。

[0115] 在根据本发明的方法中,反应优选是在反应混合物中进行的,而分离操作是在反应混合物的至少一部分中进行的。该部分反应混合物可以在该分离操作之前进行处理以除去至少一种不是金属盐的成分。该处理可以是汽提或蒸馏操作。

[0116] 要进行分离操作的反应混合物的部分(或馏分)可以直接取自反应混合物中,特别是当反应是在液相中进行时。要进行分离操作的反应混合物的部分(或馏分)还可以取自反应混合物中并在除去金属盐之前进行另外的处理。适宜的处理的实例是对反应混合物的液体部分进行浓缩操作,其中挥发性化合物如起始原料和反应产物,其可以可选地进行回收和/或再循环至反应混合物中,例如通过汽提、蒸馏或蒸发来分离,从而获得具有增加含量的固体或溶解的金属盐的浓缩馏分(或部分)并进行处理以便分离金属盐。

[0117] 因而,该分离步骤可以如在 SOLVAY SA 的专利申请 WO 2005/054167 第 12 页第 1 行至第 18 页第 13 行中所描述的用于生产氯代醇的方法的任何步骤中进行,例如在氯化反应之后、在从反应混合物中移出氯代醇和水的混合物的步骤之后、在通过蒸馏后蒸发移出氯代醇之后、在反应副产物的清洗之后或在用于从清洗物中回收催化剂的处理之后进行。

[0118] 在一优选实施例中,该含有金属盐的反应混合物的部分是从反应在其中发生的反应器的清洗物中得到的,并被送入到至少一个分离单元中,在该分离单元中例如通过吸附、蒸馏、提取、沉析、离心、过滤以及用离子交换树脂处理来进行金属盐的分离。液/固分离操作是优选的,而过滤是更优选的。经分离的液体优选再循环回到反应器中而金属盐留在过滤器中。

[0119] 过滤步骤可以在通常大于或等于 4℃ 的温度下,优选大于或等于 20℃,更优选大于或等于 30℃,再优选大于或等于 50℃,最优选大于或等于 80℃ 的温度下进行。该温度通常低于或等于 150℃,优选低于或等于 140℃。

[0120] 过滤系统的种类是非临界的并且对于知晓本发明的技术人员是显而易见的。对于适宜的过滤系统的描述可以在“Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sixth Edition,

1984, Sections 19-65 to 19-103”中找到。

[0121] 对于金属盐在过滤系统中的积聚,通常推荐通过移出过滤出的盐而周期性地再生过滤单元。再生可以通过任何方式,例如通过移出尤其是通过机械方式移出固体或通过溶解盐来完成再生。可选地,可以将固体洗脱(或洗提)处理合并入再生程序中。

[0122] 在根据本发明的一个实施例中,从过滤系统作为固体移出金属盐而无需任何预处理。

[0123] 在第一变化方案中,以适宜的方式除去盐而无需进一步的处理。

[0124] 在第二变化方案中,盐被储存在分离釜用于进一步的处理。进一步的处理可以包括用溶剂洗脱固体以及用溶剂溶解固体。这样的处理在下文中的优选具体实施例中加以描述。

[0125] 在根据本发明的优选实施例中,在从过滤系统中移出金属盐之前,对该金属盐进行处理。

[0126] 可选地,吸附的产物和反应物尤其是如催化剂和氯代醇及其酯可以从金属盐尤其是从 NaCl 中用适宜的洗脱溶剂如水和氯代醇的混合物通过洗脱来除去。水和氯代醇之间的任何比率都是适宜的。优选使用在室温下饱和和有水的氯代醇。特别优选使用由氯代醇和水之间的相分离而得到的一相。用作洗脱溶剂的氯代醇的水含量通常小于或等于 20 重量%,优选小于或等于 15 重量%,而最优选小于或等于约 12 重量%。在水和氯代醇的混合物中的水含量通常大于或等于 1 重量%。

[0127] 在另一实施例中,洗脱溶剂基本上是由氯代醇组成的。在该实施例中,水含量通常小于 1 重量%,优选小于或等于 0.5% 中重量。

[0128] 在又一实施例中,洗脱溶剂是水,例如如上定义的新鲜的水。

[0129] 洗脱步骤可以在通常为大于或等于 20℃ 的温度下进行,优选在大于或等于 50℃,最优选在大于或等于 80℃ 的温度下进行。该温度通常小于或等于 150℃,而优选小于或等于 140℃。

[0130] 在洗脱后,用于洗脱金属盐的溶剂可以再循环至氯化反应器中。

[0131] 可以实施若干个洗脱步骤。

[0132] 尤其是,在用氯代醇洗脱之后,金属盐可以接着可选地用水溶液进一步洗脱。该水溶液可以来自于该方法的任何步骤。优选使用如上定义的新鲜的水。

[0133] 洗脱步骤可以在通常为大于或等于 20℃ 的温度下进行,优选在大于或等于 50℃,最优选在大于或等于 80℃ 的温度下进行。该温度通常小于或等于 150℃,而优选小于或等于 140℃。

[0134] 在洗脱后,用于洗脱金属盐的水溶液可以被送入到氯化反应器中、脱氯化氢单元中、生物处理单元中或氧化处理单元中。

[0135] 在第一变化方案中,在用氯代醇和水洗脱之后,盐作为固体以适宜的方式被移出而无需进一步的处理。该盐接着以适宜的方式被处置。

[0136] 在第二变化方案中,在用氯代醇和水洗脱之后,盐被用水溶液溶解了。

[0137] 该水溶液可以来自于该方法的任何步骤。优选使用如上定义的新鲜的水。

[0138] 溶解步骤可以在通常为大于或等于 20℃ 的温度下进行,优选在大于或等于 50℃,最优选在大于或等于 80℃ 的温度下进行。该温度通常小于或等于 150℃,而优选小于或等

于 140℃。

[0139] 含有溶解的金属盐的水溶液可以被处置。优选地，它可以被送入到脱氯化氢单元中、生物处理单元中或氧化处理单元中。

[0140] 在上述的变化方案中，用水洗脱金属盐和用水溶解金属盐可以是单个单元操作的一部分。

[0141] 当金属盐是氯化钠或氯化钾或硫酸钠或硫酸钾或它们的任意混合物时，上述操作是尤其适宜的，更尤其适用于氯化钠。

[0142] 当清洗是以不连续方式进行时，一个过滤单元通常是足够的，因为过滤系统可以在清洗停车过程中进行再生。当清洗是以连续方式进行时，优选具有至少两个过滤单元交替工作，一个处于过滤模式而另一个处于再生模式。

[0143] 过滤操作可以以间歇方式或连续方式进行。

[0144] 当使用无水 HCl 作为氯化剂时，优选逆着 HCl 物流的流动引导含多羟基脂肪烃的液体流。当该过程在几个反应器中进行时，HCl 有利地在两个反应器之间干燥，例如通过用合适的固体如分子筛吸附，或通过合适的膜进行反渗透。

[0145] 根据本发明方法的该具体实施例使得可以特别经济地获得浓缩的氯代醇，其中氯代醇的含量经常是大于或等于氯代醇总重量的 90 重量%。当氯代醇是二氯丙醇时，通过该方法，可以获得 1,3-二氯丙-2-醇作为主要异构体，而该异构体纯度大于 80%。

[0146] 在根据本发明的方法中，混合物可以含有以 1,3-二氯丙-2-醇:2,3-二氯丙-1-醇的质量比表示的 1,3-二氯丙-2-醇和 2,3-二氯丙-1-醇的异构体通常大于或等于 0.5，经常大于或等于 3，常常大于或等于 7，尤其大于或等于 20.0。

[0147] 本发明还涉及一种用于生产氯代醇的方法，根据该方法：

[0148] (a) 使多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物在反应介质中与氯化剂进行反应，

[0149] (b) 连续或周期性地取出至少含有水和氯代醇的一部分反应介质，

[0150] (c) 将在步骤 (b) 中得到的反应介质（或馏分）的至少一部分引入到蒸馏步骤中，

[0151] (d) 通过将水供给到所述蒸馏步骤而控制该蒸馏步骤的回流比。

[0152] 反应介质是如上定义的。

[0153] 在步骤 (b) 中的取出部分（或馏分）的水含量优选相对于取出部分的总重量大于或等于 12 重量%。

[0154] 在步骤 (b) 中的取出部分（或馏分）还可以含有氯化氢。优选地，该部分是以其组分形式被连续取出的。得到的该部分可以在蒸馏步骤之后随后进行沉析（或相分离）操作。

[0155] 步骤 (a) 的反应介质可以供给水，尤其是水蒸气。该进料可以用来源于适当的管线的外来水或者可选地用从其它单元反应或操作回收的残留水来实现。

[0156] 该进料通常以这样的方式实施，以便将反应介质中的水含量维持在如在以 SOLVAY SA 名义的专利申请 WO 2005/054167 第 10 页第 31 行到第 11 页第 11 行中所描述的范围内。

[0157] 连续或周期性取出可以通过向蒸馏步骤中引入气相来实现，具体而言是取出与液相处于平衡状态的气相并将该气相引入到蒸馏步骤中。在根据本发明的方法的具体实施例中，步骤 (a) 到 (d) 是在顶部装有合适蒸馏塔的反应器中进行的。步骤 (a) 是在该反应器

中进行的。该实施例当盐酸水溶液用作氯化剂时是特别合适的。当氯化剂不含有气体氯化氢时它是最合适的。在根据本发明的方法的另一实施例中,还可以将蒸馏塔和反应器分开布置,反应器的底部液体可以被送回到反应介质中。该实施例在氯化氢例如气态或基本无水的氯化氢用作氯化剂时特别合适。无水的氯化氢通常具有小于或等于 40 重量%的水含量,优选小于或等于 30 重量%,而最优选小于或等于 25 重量%。无水的氯化氢的水含量通常大于或等于 1ppm 重量。

[0158] 在一个方面,将要引入到与反应器分开的蒸馏塔中的部分(或馏分)连续或周期性地、优选连续地从液体反应混合物中取出,并将至少水和氯代醇分离。此外,含有机产物如重副产物的一个或多个部分(或馏分),具体是催化剂和/或氯化氢也可以在该蒸馏步骤中分离,并通常再循环至反应混合物中。通过选择合适的回流比,可以在这一方面分离至少含有水、基本不含氯化氢的馏分。

[0159] 回流比可以通过供给水而适当地加以调整,该水优选基本不含氯化氢并进入蒸馏塔中。在该实施例中,优选将水供给到蒸馏塔顶。可以例如通过将至少一部分在蒸馏操作中分离的水再循环至蒸馏塔顶而供给水。还可以通过将新鲜的水加入至蒸馏塔顶而供给水。这两种供给水的方式可以结合使用。加入新鲜的水得到尤其好的结果。

[0160] “基本不含氯化氢”具体理解为含水馏分(或部分)中的氯化氢含量等于或小于含水馏分总重量的 10 重量%。经常是该含量等于或小于 5 重量%,优选等于或小于 1 重量%,更优选等于或小于 0.3 重量%。如果在馏分中存在的氯化氢是“基本不含氯化氢”,它的含量相对于含水馏分的总重量通常等于或大于 1mg/kg,经常为等于或大于 10mg/kg。

[0161] “新鲜的”水应理解为水具有的而不是水的其它有机或无机组分的含量相对于水和其它组分的总重量小于或等于 12 重量%,优选小于或等于 10 重量%,最优选小于或等于 1 重量%。通常,“新鲜的”水具体理解为水具有的非水其它有机或无机组分的含量相对于水和其它组分的总重量大于或等于 0.001mg/kg,经常大于或等于 1mg/kg,常常大于或等于 10mg/kg。新鲜水的可能来源可以是例如在下文中描述的用于洗脱金属盐的水:通过离子交换树脂得到的软化水、蒸馏水或来自水蒸气冷凝的水。

[0162] 其中不是水的组分,其更具体是指氯代醇。

[0163] 已经发现,利用水-氯化氢-氯代醇三元组成的液体-蒸汽平衡(气液平衡)特征使得可以从生产反应中取出具体包含氯代醇和水的反应产物,同时使得大部分催化剂和反应物(包括氯化氢)再循环至反应器中,尤其是当氯代醇是二氯丙醇时。

[0164] 本发明还涉及一种用于生产氯代醇的方法,根据该方法:

[0165] (a) 使多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物在反应混合物中与氯化氢进行反应,

[0166] (b) 连续或周期性地取出至少含有水、氯代醇和氯化氢的一部分反应混合物,

[0167] (c) 将在步骤(b)中得到的部分(或馏分)的至少一部分引入到蒸馏步骤中,

[0168] 其中进入该蒸馏步骤的馏分中的氯化氢浓度/水浓度的比率小于在蒸馏温度和压力下,氯化氢/水二元共沸组成中的氯化氢/水的浓度比。

[0169] 该方法优选是连续进行的。

[0170] 在根据本发明的方法中,优选对多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯代醇在其中进行反应的反应器的操作条件,如反应物(具体是氯化氢和多羟基脂肪

烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物)的进料速率、催化剂进料速率、温度、反应器体积和压力进行调节,使得引入到蒸馏步骤中的混合物的氯化氢浓度在蒸馏温度和压力下低于氯化氢/水的二元共沸组成中的氯化氢浓度。调节该浓度的有效方法是控制氯化氢向液体反应介质中的供应。

[0171] 例如可以通过加入水来控制步骤(b)中的氯化氢含量。这种加入可以例如通过将蒸汽注入到蒸馏步骤中所使用的蒸馏塔锅炉中来进行,或通过向蒸馏步骤再循环水相来进行,所述水相可以例如通过倾析(或相分离)从蒸馏塔顶部取出的馏分而获得的,或者通过将新鲜的水加入到蒸馏塔的顶部来进行,或通过加入再循环的水和新鲜的水的混合物来进行。

[0172] 最大的适宜氯化氢浓度在操作压力较高时略有下降,其与由 Bonner 和 Titus 公布的共沸氯化氢的液-汽平衡(或气液平衡)数据(J. Amer. Chem. Soc. 52,633(1930))相一致,将其部分数据复制在下表中:

压力 (Torr)	温度 (°C)	共沸混合物中的 HCl(% wt)
50	48.74	23.42
250	85.21	21.88
370	90.24	21.37
540	99.65	20.92
760	108.58	20.22
1000	116.19	19.73
1220	122.98	19.36

[0173] 在这样的条件下,如上定义的包含水、基本上不含氯化氢的馏分可以通过蒸馏而从反应混合物中或从在液体反应混合物上方的气相中回收,例如通过蒸馏取自所述气相的物质以及优选在蒸馏塔顶部获得的包含水的馏分。

[0174] 例如,在大气压(101.3kPa)下,如果与反应介质接触的气相中的氯化氢含量相对于总的氯化氢和水含量低于约 20.22 重量%,则可以通过蒸馏反应器气相而获得水和二氯丙醇的二元共沸混合物,其含有 23 重量%的二氯丙醇。

[0175] 在根据本发明生产氯代醇的方法中,氯代醇可以包括含量增高的卤代酮,特别是氯丙酮,如在于 2005 年 5 月 20 日以 SOLVAY SA 名义提交的专利申请 FR 05.05120 中所描述的,并将上述专利申请的内容合并于此作为参考。在根据本发明生产氯代醇的方法中,氯代醇中的卤代酮含量可以通过在水存在下进行共沸蒸馏或对该氯代醇进行脱氯化氢处理来减少,如在于 2005 年 5 月 20 日提交的 SOLVAY SA 的专利申请 FR 05.05120 中所描述的。特别提及一种用于生产环氧化物的方法,其中卤代酮是作为副产物形成的,并且该方法包括至少一步用于除去至少一部分所形成的卤代酮的处理。更特别提及一种通过氯代醇脱氯化氢作用用于生产环氧化物的方法,其中至少一部分氯代醇是通过氯化多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物来生产的,通过脱氯化氢处理和通过共沸蒸馏处理水-卤代酮混合物用于除去至少一部分形成的卤代酮来生产的,以及一种用于生产表氯醇的工艺(或方法),其中卤代酮是氯丙酮。

[0176] 在根据本发明生产氯代醇的方法中,当氯代醇是二氯丙醇时,令人惊奇地得到了对于 1,3-二氯丙-2-醇的高选择性,1,3-二氯丙-2-醇尤其适宜作为起始产物用于脱氯化氢以用于生产表氯醇。

[0177] 在根据本发明的方法中,氯代醇可以进行脱氯化氢反应以生产环氧化物,如在以

SOLVAY SA 名义的专利申请 WO 2005/054167 和 FR 05.05120 中所描述的。

[0178] 在根据本发明的方法中,氯代醇可以进行脱氯化氢反应,如在与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Process for manufacturing an epoxide from a multi-hydroxylated aliphatic hydrocarbon and a chlorinating agent”的专利申请中所描述的,将其内容合并于此作为参考。

[0179] 特别提及一种用于生产环氧化物的方法,其中从多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂反应中得到反应混合物,该反应混合物含有至少 10g 的氯代醇/kg 反应混合物,其进行另外的化学反应而无需中间处理。

[0180] 尤其提及一种用于生产环氧化物的方法,包括如下步骤:(a) 使多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂和有机酸进行反应,从而在含有多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯,水,该氯化剂和有机酸的反应混合物中形成氯代醇和氯代醇的酯,该反应混合物在每 kg 的反应混合物中含有至少 10g 氯代醇;(b) 将在步骤 (a) 中得到的至少一部分反应混合物(该部分混合物与在步骤 (a) 中得到的反应混合物具有同样的组成)在步骤 (a) 之后的步骤中进行一次或多次处理;以及 (c) 在步骤 (a) 之后的至少一个步骤中加入碱性化合物,以便至少部分与氯代醇、氯代醇的酯,氯化剂和有机酸反应从而形成一种环氧化物和盐。

[0181] 根据本发明用于生产氯代醇的方法可以被整合在如与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Process for manufacturing an epoxide from a chlorohydrin”的专利申请中所描述的整个设计之中,并且将上述专利申请的内容合并于此作为参考。

[0182] 特别提及一种用于生产环氧化物的方法,包括至少一个纯化生成的环氧化物的步骤,该环氧化物至少部分是通过氯代醇脱氯化氢的方法生成的,该氯代醇至少部分是通过氯化多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物的方法生产的。

[0183] 当该氯代醇是二氯丙醇时,本发明的方法可以接着通过将二氯丙醇脱氯化氢来生产表氯醇,并且当该环氧化物是表氯醇时,该表氯醇通常可以用于生产环氧树脂。

[0184] 图 1 示出了可以用于实施根据本发明生产氯代醇的尤其优选的设备流程图。其以连续或间歇方式,通过管线 (1) 向反应器 (4) 供应多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物,通过管线 (2) 供应催化剂,氯化剂的进料是通过管线 (3) 连续或以间歇方式进行的,蒸馏塔 (6) 通过管线 (5) 供应由反应器 (4) 产生的蒸汽,通过管线 (7) 从塔 (6) 中取出一股流体并送入到冷凝器 (8),来自冷凝器 (8) 的一股流体通过管线 (9) 送入到倾析器(或相分离器) (10) 中,在倾析器中水相和有机相被分离。分离后的水相的一部分可选通过管线 (11) 再循环至塔顶用于维持回流(比)。新鲜的水可以通过管线 (12) 加入到塔顶用于维持回流(比)。生成的氯代醇在通过管线 (14) 取出的有机相与通过管线 (13) 取出的水相之间进行分配。来自塔 (6) 的残留物可以通过管线 (15) 再循环至反应器。重副产物可以可选地借助位于反应器底部液体中的清洗物 (16) 从反应器中移出。从清洗物 (16) 中取出一股液流并通过管线 (17) 送入到蒸发器 (18) 内,在那里进行部分蒸发操作,例如通过加热或通过用氮气或水蒸气吹扫,来自液流 (17) 包含大部分氯化剂的气相通过管线 (19) 再循环至塔 (6) 或通过管线 (20) 再循环至反应器 (4) 中,蒸馏塔或汽提塔 (22) 通过管线 (21) 供应来自蒸发器 (18) 的液相,氯代醇的主要馏分经过管线 (23) 采集自塔 (22) 的顶部并且塔的残留物通过管线 (24) 供给到过滤单元 (25),在那里固体和液相被分离,液相通过管

线 (26) 被再循环至反应器 (4)。固体可以通过管线 (27) 作为固体或作为溶液从过滤单元 (25) 中取出。溶剂可以通过管线 (28) 和 (29) 加入到过滤单元 (25) 中用于洗涤和 / 或固体溶解并从管线 (27) 中取出。可选地,从清洗物 (16) 中取出一股液流并通过管线 (30) 供给到过滤单元 (25) 内。汽提塔 (18) 和蒸馏塔 (22) 接着被旁路。

[0185] 根据这个最后 (汽提塔 (18) 和 (蒸馏) 塔 (22) 被旁路的) 流程图得到的结果被详细记录在实施例中。

[0186] 当该多羟基脂肪烃是乙二醇、丙二醇和甘油,氯代醇是氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇和二氯丙醇,环氧化物是环氧乙烷、环氧丙烷、缩水甘油和表氯醇以及氯化剂是无水氯化氢或氯化氢水溶液时,上面描述的方法是非常适宜的。当多羟基脂肪烃是甘油、氯代醇是二氯丙醇而环氧化物是表氯醇时,该方法是尤其方便的。

[0187] 当多羟基脂肪烃是甘油时,该方法的这个变化方案允许通过共沸性在 (塔) 顶移出几乎全部来自反应的、来自起始原料的和 / 或可能在反应器或塔底部供给的水,从而得到极高纯度的二氯丙醇的混合物,对于两种异构体的总和为超过 99.5 重量% (其相对于烃链和氯化氢具有高于 99 重量%的选择性),并移出当在反应器中使用粗制甘油时可以积聚在反应器中的金属盐。

[0188] 下面的实施例是用来说明本发明而不是用来限制本发明的。

[0189] 实施例 1

[0190] 括号中的数字参照图 1。在图 1 流程中具有汽提塔 (18) 和 (蒸馏) 塔 (22) 的附加设备在这个实例中没有使用。

[0191] 反应器 (4) 以相对流量质量比为 2.06 已经被连续供给粗制甘油和 33 重量%的盐酸水溶液。该粗制甘油是生产生物柴油的副产物,并含有 85%的甘油、6%的 NaCl 和 0.5%的有机杂质 (脂肪酸及衍生物)。停留时间是 16h,在反应介质中的己二酸的浓度为 2.5mol 酸官能团 /kg。反应器在大气压和 115℃下操作。反应混合物已经用氮气汽提并且产生的蒸汽相通过管线 (5) 已经在蒸馏塔 (6) 中被处理 (图 1)。从塔 (6) 中移出的气相已经在 25℃被冷凝 (8) 并在倾析器 (10) 中倾析 (或相分离)。调节回流比用以通过再循环 来自倾析器的合适量的水相而在塔顶部取出所生产的全部二氯丙醇。在倾析器的出口处回收含 15.0%二氯丙醇的水相 (13) 以及含 88%二氯丙醇的有机相 (14)。在这两相中的有机杂质测量结果没有显示出与在本方法中使用纯的甘油有不同。

[0192] 已经将来自反应器的浆料泵送到在过滤塔 (25) 中的 115 微米的 PTFE 膜过滤器上。在过滤器中的盐饼已经在 20℃下用饱和有水的二氯丙醇洗涤。在移出液相并排出固体,将盐溶于水并弃去盐水相。洗涤和盐溶解的持续时间为约 2 小时。接着来自反应器的浆料进行了新的过滤循环。通过连续进料已经将二氯丙醇洗涤液再循环回反应器中。带有盐的水相分析表明二氯丙醇 :NaCl 的质量比为 1.44 以及少量的催化剂 (小于 10g/kg)。在盐水中的二氯丙醇的量表现为二氯丙醇总产品的 1.6%。

[0193] 以二氯丙醇 (表示) 的总产率为 93%。

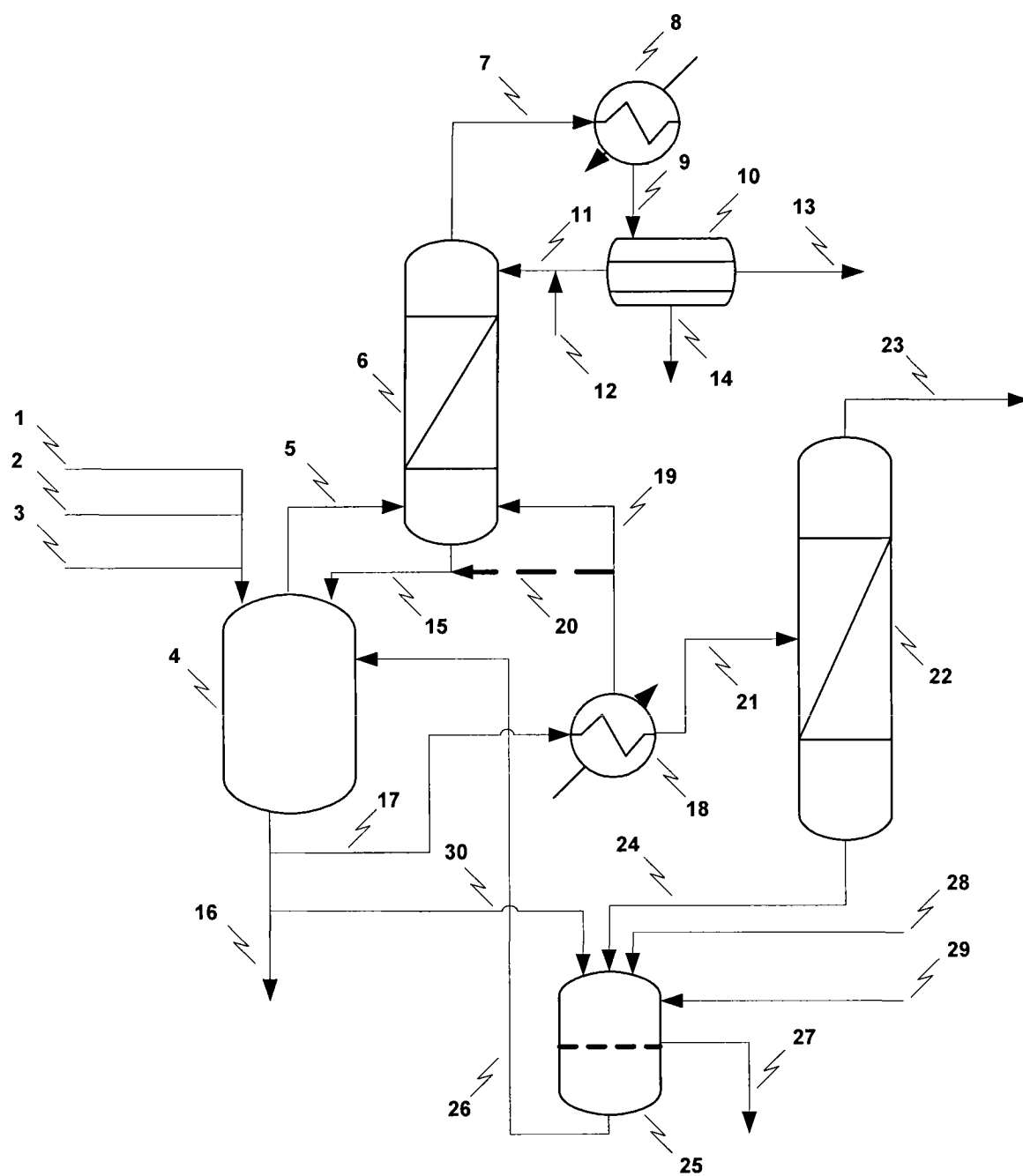


图 1