

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101006037 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 10

(21) 申请号 200680000605. 4

(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, 659 2005. 11. 08 US

60/734, 637 2005. 11. 08 US

60/734, 658 2005. 11. 08 US

60/734, 634 2005. 11. 08 US

60/734, 627 2005. 11. 08 US

60/734, 636 2005. 11. 08 US

60/734, 657 2005. 11. 08 US

60/734, 635 2005. 11. 08 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 02. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/062439 2006. 05. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02006/100313 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 菲利普·克拉夫特

帕特里克·吉尔博

多米尼克·巴尔塔萨特

瓦伦丁·斯梅茨

(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

GB 14767 A, 实施例 I.

W0 2005021476 A1, 2005. 03. 10, 说明书第 1
页第 16-17 行, 第 5 页第 9-14 行, 实施例 1.

US 2144612 A, 1939. 01. 24, 实施例 2, 4.

审查员 李姮

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于制备氯代醇的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备氯代醇的方法, 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和有机酸反应, 从而生成含有氯代醇和氯代醇酯的混合物, (b) 将在步骤 (a) 中得到的至少一部分混合物在步骤 (a) 之后的步骤中进行一次或多次处理, (c) 在步骤 (a) 之后的至少一个步骤中加入多羟基脂肪烃, 以便在温度高于或等于 20℃ 时与氯代醇的酯反应, 从而至少部分形成多羟基脂肪烃的酯。

1. 用于制备氯代醇的方法,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和有机酸反应,从而生成含有所述氯代醇和氯代醇的酯的混合物,

(b) 将在步骤 (a) 中得到的所述混合物的至少一部分在步骤 (a) 之后的步骤中进行一次或多次处理,

(c) 在步骤 (a) 之后的至少一个所述步骤之前或之中加入多羟基脂肪烃,以便在温度高于或等于 20℃ 时与所述氯代醇的酯反应,从而至少部分生成所述多羟基脂肪烃的酯,

其中,在步骤 (c) 中,所述多羟基脂肪烃和氯代醇的酯的摩尔比小于或等于 20mol/mol;

其中所述氯代醇是二氯丙醇;

所述多羟基脂肪烃是甘油;

所述步骤 (b) 的所述处理选自倾析、过滤、离心、萃取、洗涤、蒸发、汽提、蒸馏和吸附操作。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述步骤 (b) 的处理选自蒸发、汽提和蒸馏。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在所述随后的步骤中取出在步骤 (a) 中得到的所述混合物的一部分,并且在所述取出过程中向所述部分中加入所述多羟基脂肪烃。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在所述随后的步骤中取出在步骤 (a) 中得到的所述混合物的一部分,将该部分在蒸发器中进行蒸发处理 (I),从而除去比氯代醇和氯代醇的酯更易挥发的化合物,得到富集有所述氯代醇和氯代醇的酯的部分,并且所述多羟基脂肪烃在所述蒸发处理之前被加入到所述混合物的取出部分中,和 / 或在比在步骤 (a) 所述取出部分被提供到所述蒸发器的位置更高的位置被加入到所述蒸发器中。

5. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,在所述随后的步骤中取出在步骤 (a) 中得到的所述混合物的一部分,该部分在蒸发器中进行蒸发处理 (I),从而除去比氯代醇和氯代醇的酯更易挥发的化合物,得到富集有所述氯代醇和氯代醇的酯的部分,并且所述多羟基脂肪烃在所述蒸发处理之前被加入到所述混合物的取出部分中,和 / 或在比在步骤 (a) 所述取出部分被提供到所述蒸发器的位置更高的位置被加入到所述蒸发器中。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在所述随后的步骤中取出在步骤 (a) 中得到的所述混合物的一部分,该部分在汽提和 / 或蒸馏塔中进行汽提和 / 或蒸馏处理 (II),从而生成富集有所述氯代醇的部分,并且所述多羟基脂肪烃在所述汽提和 / 或蒸馏处理之前被加入到所述混合物的取出部分中,和 / 或在比在步骤 (a) 所述取出部分被提供到所述塔的位置更高的位置被供给到所述汽提和 / 或蒸馏塔中。

7. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,在所述随后的步骤中取出在步骤 (a) 中得到的所述混合物的一部分,该部分在汽提和 / 或蒸馏塔中进行汽提和 / 或蒸馏处理 (II),从而生成富集有所述氯代醇的部分,并且所述多羟基脂肪烃在所述汽提和 / 或蒸馏处理之前被加入到所述混合物的取出部分中,和 / 或在比在步骤 (a) 所述取出部分被提供到所述塔的位置更高的位置被供给到所述汽提和 / 或蒸馏塔中。

8. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,在所述随后的步骤中取出一部分在所述处理 (I) 中得到的富集有所述氯代醇和氯代醇的酯的部分,该部分在汽提和 / 或蒸馏塔中进行汽提和 / 或蒸馏处理 (III),并且所述多羟基脂肪烃在所述汽提和 / 或蒸馏处理之前被加入

到所述取出部分中,和 / 或在比在所述处理 (I) 中取出的所述部分被提供到所述塔的位置更高的位置处被供给到所述汽提和 / 或蒸馏塔中。

9. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,在所述随后的步骤中取出一部分在所述处理 (I) 中得到的富集有所述氯代醇和氯代醇的酯的部分,该部分在汽提和 / 或蒸馏塔中进行汽提和 / 或蒸馏处理 (III),并且所述多羟基脂肪烃在所述汽提和 / 或蒸馏处理之前被加入到所述取出部分中,和 / 或在比在所述处理 (I) 中取出的所述部分被提供到所述塔的位置更高的位置处被供给到所述汽提和 / 或蒸馏塔中。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的方法,其中多羟基脂肪烃与氯代醇的酯的反应在温度高于或等于 40℃ 且低于或等于 180℃、绝对压力高于或等于 0.01 巴且低于或等于 50 巴、时间大于等于 2min 且小于等于 20h 而所述多羟基脂肪烃与所述氯代醇的酯之间的摩尔比大于等于 0.01 且小于等于 10mol/mol 下进行。

11. 根据权利要求 1 至 9 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它们的混合物是由可再生原料起始得到的。

12. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的方法,其中所述氯化剂是气体氯化氢。

13. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的方法,其中,在所述随后处理的出口回收至少富集有氯代醇的第一部分和至少缺乏氯代醇、氯代醇的酯且富集有所述多羟基脂肪烃的酯的第二部分,并且其中将所述第二部分再循环到步骤 (a) 中。

14. 用于制备表氯醇的方法,包括根据权利要求 1-9 任一项所述的方法制备二氯丙醇,接着通过二氯丙醇脱氯化氢制备表氯醇。

15. 用于制备环氧树脂的方法,包括根据权利要求 14 所述的方法制备表氯醇,接着由所得到的表氯醇制备环氧树脂。

用于制备氯代醇的方法

[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 EP05104321.4, 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制备氯代醇的方法。

[0003] 氯代醇是制备环氧化物的反应中间体。例如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, 尤其是通过次氯酸化烯丙基氯、通过氯化烯丙醇以及通过氢氯化甘油可以得到二氯丙醇。这种在后的方法具有可以由化石原料或由可再生原料起始得到二氯丙醇的优点, 并且已知从地球中获得可以得到化石原料的天然石化资源例如石油、天然气或煤是受到限制的。

[0005] 国际申请 W02005/021476 描述了一种通过甘油与气体氯化氢在作为催化剂的乙酸存在下反应用于制备二氯丙醇的方法。该二氯丙醇是通过蒸馏分离出来的。SOLVAY SA 的申请 W02005/054167 描述了一种通过甘油与氯化氢在作为催化剂的酸如己二酸存在下反应用于制备二氯丙醇的方法。该二氯丙醇也是通过蒸馏分离出来的。在这两种方法中, 二氯丙醇酯的存在使得二氯丙醇与反应混合物的其它组分进行分离的步骤的最优化不可能实现。

[0006] 本发明的目的是提供一种不表现出这些缺点的用于制备氯代醇的方法。

[0007] 相应地, 本发明提供一种用于制备氯代醇的方法, 包括如下步骤:

[0008] (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, 从而生成含有氯代醇和氯代醇的酯的混合物。

[0009] (b) 将在步骤 (a) 中得到的混合物的至少一部分在步骤 (a) 之后的步骤中进行一次或多次处理。

[0010] (c) 在步骤 (a) 之后的至少一个步骤中加入多羟基脂肪烃, 以便在温度高于或等于 20°C 时与氯代醇的酯反应, 从而至少部分生成多羟基脂肪烃的酯。

[0011] 已经发现, 向步骤 (c) 中加入多羟基脂肪烃, 随后使该多羟基脂肪烃与氯代醇的酯之间进行酯基转移 (或酯交换) 反应, 其表现出如下一些优点:

[0012] 1) 随后生成额外量的氯代醇, 使分离步骤的产量增加,

[0013] 2) 当有机酸催化步骤 (a) 的反应时, 根据本发明方法在步骤 (a) 中存在的催化剂的损失降低了,

[0014] 3) 在步骤 (a) 中得到的混合物中可选存在的氯化剂的损失降低了。

[0015] 术语“多羟基脂肪烃”是指一种含有连接到两个不同的饱和碳原子上的至少两个羟基基团的烃。该多羟基脂肪烃可以含有但不限于 2 到 60 个碳原子。

[0016] 每个带有羟基官能团 (OH) 的多羟基脂肪烃的碳原子不能带有多于 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。用于本发明

的多羟基脂肪烃必须含有至少 2 个 sp³ 杂化的带有一个 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,包括这些重复单元更高级、相连或相邻的序列。该多羟基脂肪烃的定义也包括如一个或多个 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。

[0017] 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、硅和硼这些类型的杂原子,以及它们的混合物。

[0018] 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“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、氯丙二醇和 1,2,3- 丙三醇,以及它们至少两种的混合物。用于本发明的更优选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,以及它们至少两种的混合物。最优选的是 1,2,3- 丙三醇或甘油。

[0019] 多羟基脂肪烃的酯可以存在于多羟基脂肪烃中和 / 或在制备氯代醇的过程中生成和 / 或在制备氯代醇的过程之前制备。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。

[0020] 本文中所使用的术语“氯代醇”是为了描述一种连接到不同的饱和碳原子上含有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,反应的起始物质和产物可以分别是氯代醇。在这种情况下,该“产物”氯代醇是比起始氯代醇更深度氯化的,换言之它比起始氯代醇具有更多的氯原子和更少的羟基基团。优选的氯代醇是氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇、二氯丙醇以及它们至少两种的混合物。尤其优选的是二氯丙醇。更特别优选的氯代醇是 2- 氯乙醇、1- 氯 -2- 丙醇、2- 氯 -1- 丙醇、1- 氯 -2,3- 丙二醇、2- 氯 -1,3- 丙二醇、1,3- 二氯 -2- 丙醇、2,3- 二氯 -1 丙醇以及它们至少两种的混合物。

[0021] 在根据本发明的方法中,该多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物可以由化石原料起始或由可再生原料起始得到,优选由可再生原料起始得到。

[0022] 其中化石原料是指由加工如石油、天然气和煤这样的石化天然资源得到的原料。在这些材料中,优选的是含有 2 和 3 个碳原子的有机化合物。当该多羟基脂肪烃是甘油时,烯丙基氯、烯丙醇和“合成”甘油是特别优选的。其中“合成”甘油是指一种通常由石化原料得到的甘油。当该多羟基脂肪烃是乙二醇时,乙烯和“合成”乙二醇是特别优选的。其中“合成”乙二醇是指一种通常由石化原料得到的乙二醇。当该多羟基脂肪烃是丙二醇时,丙烯和“合成”丙二醇是特别优选的。其中“合成”丙二醇是指一种通常由石化原料得到的丙二醇。

[0023] 其中可再生原料是指由加工可再生自然资源得到的原料。在这些原料中优选的是“天然”乙二醇、“天然”丙二醇和“天然”甘油。“天然”乙二醇、丙二醇和甘油是由例如通过热化学方法转化糖得到的,这些糖可以由生物材料起始得到,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 中所描述的。这些方法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。其中“天然”甘油或“由可再生原料得到的甘油”尤其是指在生产生物柴油时得到的甘油或者在通常如皂化、酯基转移（或酯交换）或水解反应这些转化动物或植物油或脂肪过程中得到的甘油。

[0024] 在可以用于制备天然甘油的这些油中，可以提及所有常见的油，如棕榈油、棕仁油、椰子油、巴巴苏油、陈旧的或新的（低芥子酸）菜籽油、葵花（籽）油、玉米油、蓖麻油和棉（籽）油、花生油、大豆油、亚麻籽油、海甘蓝油，以及由例如通过基因修饰或杂交得到的向日葵作物或菜籽作物中得到的所有的油。

[0025] 也可能使用用过的烹饪油，各种动物油，如鱼油、牛油、猪油和甚至肢解的脂肪（graisses d' équarrissage）。

[0026] 在这些使用的油中还可以提及到利用例如多聚或低聚作用而部分修饰的油，例如亚麻籽油和葵花籽油的“定油（或聚合油，standolies）”和吹制植物油（huiles végétales soufflées）。

[0027] 在转化动物脂肪时可以得到一种特别合适的甘油。在生产生物柴油的过程中可以得到另外一种特别合适的甘油。第三种非常合适的甘油可以在多相催化剂存在下通过酯基转移作用（或酯交换）转化动物或植物油或脂肪的过程中得到，如在申请文件 FR2752242、FR2869612 和 FR2869613 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，并且该多相催化剂以固定床的形式使用。在后的方法可以是一种生产生物柴油的方法。

[0028] 在根据本发明制备氯代醇的方法中，该多羟基脂肪烃可以如在与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Process for preparing chlorohydrin by converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons”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。

[0029] 特别提及一种用于制备氯代醇的方法，其中以元素形式表示的总金属含量大于等于 $0.1 \mu\text{g/kg}$ 且小于等于 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反应。

[0030] 在根据本发明的方法中，优选使用由可再生原料起始得到的甘油。

[0031] 在根据本发明制备氯代醇的方法中，该多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物可以是粗制产品或经纯化的产品，尤其是如 SOLVAY SA 的申请 W02005/054167 第 2 页第 8 行到第 4 页第 2 行中所具体披露的。

[0032] 在根据本发明制备氯代醇的方法中，该多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯和它们的混合物可以具有小于等于 5g/kg 的碱金属和 / 或碱土金属含量，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 apolyhydroxylated 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。该碱金属可以选自锂、钠、钾、铷和铯，而该碱土金属可以选自镁、钙、锶和钡、。

[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它们的混合物中的碱金属和 / 或碱土金属含量小于等于 5g/kg ，经常小于等于 1g/kg ，更特别的是小于等于

0.5g/kg,而在某些情况下小于等于0.01g/kg。甘油中的碱金属和/或碱土金属含量通常大于等于0.1 μ g/kg。

[0034] 在根据本发明的方法中,碱金属通常是锂、钠、钾和铯,经常是钠和钾,且常常是钠。

[0035] 在根据本发明制备氯代醇的方法中,多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物中的锂含量通常小于等于1g/kg,经常小于等于0.1g/kg而更特别的是小于等于2mg/kg。该含量通常大于等于0.1 μ g/kg。

[0036] 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它们的混合物中的钠含量通常小于等于1g/kg,经常小于等于0.1g/kg而更特别的是小于等于2mg/kg。该含量通常大于等于0.1 μ g/kg。

[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它们的混合物中的钾含量通常小于等于1g/kg,经常小于等于0.1g/kg而更特别的是小于等于2mg/kg。该含量通常大于等于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它们的混合物中的铷含量通常小于等于1g/kg,经常小于等于0.1g/kg而更特别的是小于等于2mg/kg。该含量通常大于等于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它们的混合物中的铯含量通常小于等于1g/kg,经常小于等于0.1g/kg而更特别的是小于等于2mg/kg。该含量通常大于等于0.1 μ g/kg。

[0040] 在根据本发明的方法中,碱土金属通常是镁、钙、锶和钡,经常是镁和钙,常常是钙。

[0041] 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它们的混合物中的镁含量通常小于等于1g/kg,经常小于等于0.1g/kg而更特别的是小于等于2mg/kg。该含量通常大于等于0.1 μ g/kg。

[0042] 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它们的混合物中的钙含量通常小于等于1g/kg,经常小于等于0.1g/kg而更特别的是小于等于2mg/kg。该含量通常大于等于0.1 μ g/kg。

[0043] 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它们的混合物中的锶含量通常小于等于1g/kg,经常小于等于0.1g/kg而更特别的是小于等于2mg/kg。该含量通常大于等于0.1 μ g/kg。

[0044] 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它们的混合物中的钡含量通常小于等于1g/kg,经常小于等于0.1g/kg而更特别的是小于等于2mg/kg。该含量通常大于等于0.1 μ g/kg。

[0045] 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,常常是以氯化物(或盐酸盐)、硫酸盐和它们的混合物的形式存在。氯化钠是最常遇到的。

[0046] 在根据本发明制备氯代醇的方法中,该氯化剂可以是如在SOLVAY SA的申请W02005/054167的第4页第25行到第6页第2行中所描述的。

[0047] 在根据本发明制备氯代醇的方法中,该氯化剂可以是氯化氢,如在SOLVAY SA的申请W02005/054167的第4页第30行到第6页第2行中所描述的。

[0048] 特别提及一种氯化剂,其可以是盐酸水溶液或优选无水的氯化氢。该氯化氢可以由热解(或高温分解)有机氯化物的过程中得到,例如源于氯乙烯的制备过程,4,4-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)或甲苯基二异氰酸酯(TDI)的制备过程中,金属酸洗的过程中或者由例如硫酸或磷酸这样的无机酸与例如氯化钠、氯化钾或氯化钙这样的金属氯化物的反应中得到。

[0049] 在根据本发明制备氯代醇方法的一个有益的实施例中,该氯化剂是气体氯化氢或氯化氢水溶液,或者两者的组合。

[0050] 在根据本发明制备氯代醇的方法中,该氯化氢可以是用于制备烯丙基氯和/或用于制备氯甲烷和/或氯解和/或用于高温氧化氯化物的设备中得到的氯化氢水溶液或优选无水的氯化氢,如在与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Process for preparing achlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent”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。

[0051] 特别提及一种由多羟基脂肪烃、由多羟基脂肪烃的酯或由它们的混合物以及氯化剂用于制备氯代醇的方法,该氯化剂含有至少一种如下的化合物:氮(气)、氧(气)、氢(气)、氯(气)、有机烃化物、有机卤素化合物、有机氧化物以及金属。

[0052] 特别提及一种选自饱和及不饱和脂肪烃和芳香烃以及它们的混合物的有机烃化物。

[0053] 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,以及选自甲烷、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。

[0054] 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素化合物。

[0055] 特别提及一种选自氟甲烷、氟乙烷、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素化合物。

[0056] 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。

[0057] 特别提及一种选自碱金属、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。

[0058] 更特别提及一种方法,其中氯化剂至少部分是从制备烯丙基氯的过程中和/或制备氯甲烷的过程中和/或氯解过程中和/或在温度高于或等于 800℃时氧化氯化物过程中得到的。

[0059] 在根据本发明制备氯代醇方法的一个有益的实施例中,该氯化氢是氯化氢水溶液,且不含有气体氯化氢。

[0060] 在根据本发明制备氯代醇的方法中,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 的申请 W02005/054167 的第 6 页第 3 行到第 23 行中所描述的反应器中进行。

[0061] 特别提及由在反应条件下耐氯化剂尤其是耐氯化氢的材料制造或涂覆(或覆盖)的装置。更特别提及由搪瓷钢或钽制造的装置。

[0062] 在根据本发明制备氯代醇的方法中,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 preparing a chlorohydrin incorrosion-resistant apparatus”的专利申请中所描述的,并将上述申请的内容合并于此作为参考。

[0063] 特别提及一种用于制备氯代醇的方法,包括一个在其中多羟基脂肪烃、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,以及至少一个在由实现该步骤的条件下耐氯化剂的材料制造或涂覆的设备中进行的其它步骤。更特别提及如搪瓷钢、金和钽这样的金属材料,已经如高密度聚乙烯、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)、以及非浸渍和浸渍的石墨这样的非金属材料。

[0064] 在根据本发明制备氯代醇的方法中,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与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Continuous process for preparing 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。

[0065] 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与氯化剂和有机酸在稳态组成包括多羟基脂肪烃和多羟基脂肪烃的酯的液体反应介质中反应,以多羟基脂肪烃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% 且小于等于 30mol%,该百分数是基于该液体反应介质的有机部分。

[0066] 该反应介质的有机部分由该液体反应介质中的所有有机化合物构成,即,分子中含有至少一个碳原子的化合物。

[0067] 在根据本发明制备氯代醇的方法中,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 的申请 W02005/054167 的第 6 页第 28 行到第 8 页第 5 行中所描述的催化剂存在下进行。

[0068] 特别提及一种基于常压沸点高于或等于 200℃ 的羧酸或羧酸衍生物的催化剂,特别是己二酸和己二酸的衍生物。

[0069] 在根据本发明制备氯代醇的方法中,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 的申请 W02005/054167 的第 8 页第 6 行到第 10 页第 10 行中所描述的催化剂浓度、温度、压力和停留时间下进行。

[0070] 特别提及,温度为至少 20℃ 且不超过 160℃,压力为至少 0.3 巴且不超过 100 巴而停留时间为至少 1h 且不超过 50h。

[0071] 在根据本发明制备氯代醇的方法中,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 的申请 W02005/054167 的第 11 页第 12 行到第 36 行中所描述的溶剂存在下进行。

[0072] 特别提及的有机溶剂是例如氯化有机溶剂,醇,酮,酯或醚,例如氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇、二氯丙醇、二噁烷、苯酚、甲酚已经氯丙二醇与二氯丙醇的混合物这样的与该多羟基脂肪烃混溶的无水溶剂,或者例如该多羟基脂肪烃至少部分氯化和/或酯化的低聚物这样的反应重产物。

[0073] 在根据本发明制备氯代醇的方法中,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含有不同于该多羟基脂肪烃的重化合物的液相存在下进行,如在与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Process for preparing a chlorohydrin in a liquid phase”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。

[0074] 特别提及一种用于制备氯代醇的方法,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不同于该多羟基脂肪烃的重化合物的液相存在下与氯化剂进行反应,并且该液相在绝对压力 1 巴下的沸点温度比在绝对压力 1 巴下的氯代醇的沸点温度至少高 15°C。

[0075] 在根据本发明制备氯代醇的方法中,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优选在液体反应介质中进行。该液体反应介质可以是单相或多相的介质。

[0076] 该液体反应介质由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构成。

[0077] 该反应介质包括反应物,催化剂,溶剂,存在于反应物、溶剂和催化剂中的杂质,反应中间体,反应产物和副产物。

[0078] 其中反应物是指多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯以及氯化剂。

[0079] 存在于该多羟基脂肪烃中的杂质可以提及羧酸,羧酸盐,脂肪酸与该多羟基脂肪烃的酯,脂肪酸与用于酯基转移(或酯交换)的醇的酯,以及例如碱金属或碱土金属硫酸盐和氯化物这样的无机盐。

[0080] 当该多羟基脂肪烃是甘油时,甘油中的杂质可以提及包括羧酸,羧酸盐,例如单酸甘油酯、二酸甘油酯和三酸甘油酯这样的脂肪酸酯,脂肪酸与用于酯基转移的醇的酯以及例如碱金属或碱土金属硫酸盐和氯化物这样的无机盐。

[0081] 反应中间体中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/或聚酯以及多氯代醇的酯。

[0082] 当该氯代醇是二氯丙醇时,可以提及的反应中间体包括甘油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。

[0083] 因此,该多羟基脂肪烃的酯在不同的例子中可以是反应物,该多羟基脂肪烃的杂质或反应中间体。

[0084] 其中,反应产物是指氯代醇和水。该水可以是氯化反应中生成的水和/或例如通过多羟基脂肪烃和/或氯化剂引入到过程中的水,如在 SOLVAY SA 的申请 W02005/054167 的第 2 页第 22 行到第 28 行、第 3 页第 20 行到第 25 行、第 5 页第 7 行到第 31 行以及第 12 页第 14 行到第 19 行中所描述的。

[0085] 副产物中可能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。

[0086] 当该多羟基脂肪烃是甘油时,可以提及的副产物包括例如甘油的部分氯化物和/或酯化的低聚物。

[0087] 反应中间体和副产物可以在该方法的不同步骤中生成,例如在制备氯代醇的步骤中和分离该氯代醇的步骤中。

[0088] 因此,该液体反应混合物可以含有多羟基脂肪烃,溶液中以气泡形式分散的氯化剂,催化剂,溶剂,例如溶解的或固体盐这样的存在于反应物中、溶剂中和催化剂中的杂

质,反应中间体,反应产物和副产物。

[0089] 根据本发明方法的步骤 (a), (b) 和 (c) 可以以间歇方式或连续方式进行。优选的是所有的步骤以连续方式进行。

[0090] 在根据本发明方法中,从反应混合物中分离氯代醇和其它化合物可以按照 SOLVAY SA 的申请 WO2005/054167 的第 12 页第 1 行到第 16 页第 35 行和第 18 页第 6 行到第 13 行中所描述的方法实现。这些其它化合物是在上面提到的并且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。

[0091] 特别提及在氯化剂损失最小的条件下通过共沸蒸馏水 / 氯代醇 / 氯化剂混合物进行分离,随后通过相分离方法分离氯代醇。

[0092] 在根据本发明制备氯代醇的方法中,从反应混合物中分离氯代醇和其它化合物可以按照这种在 2005 年 5 月 20 日以 SOLVAY SA 名义提交的专利申请 EP05104321.4 中所描述的方法进行,并将上述申请的内容合并于此作为参考。特别提及一种包括至少一步用于从液相中除去盐的分离操作的分离方法。

[0093] 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反应用于制备氯代醇的方法,其中使用的该多羟基脂肪烃、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,该方法包括一个用于除去部分金属盐的分离操作。更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反应用于制备氯代醇的方法,其中使用的该多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物含有氯化钠、氯化钾、硫酸钠和硫酸钾中的至少一种,并且其中用于除去部分金属盐的分离操作是过滤操作。还特别提及一种用于制备氯代醇的方法,其中 (a) 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在反应混合物中进行反应, (b) 连续或周期性地移出一部分至少含有水和氯代醇的反应混合物, (c) 将在步骤 (b) 中得到部分 (或馏分) 的至少一部分引入到蒸馏步骤中,以及 (d) 通过将水供给到所述蒸馏步骤控制蒸馏步骤的回流比。尤其特别提及一种用于制备氯代醇的方法,其中 (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氢在反应混合物中进行反应, (b) 连续或周期性地移出至少含有水和氯代醇的一部分反应混合物, (c) 将步骤 (b) 中得到部分 (或馏分) 的至少一部分引入到蒸馏步骤中,其中引入到蒸馏步骤中的部分 (或馏分) 中氯化氢含量和水含量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 / 水含量比。

[0094] 在根据本发明制备氯代醇的方法中,从源于氯化多羟基脂肪烃的反应混合物中分离氯代醇和其它化合物可以按照与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为 “Process for preparing achlorohydrin starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon” 的申请中所描述的方法实现,并将上述申请的内容合并于此作为参考。

[0095] 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在提供一个或多个液流的反应器中反应用于制备氯代醇的方法,相对于引入到反应器中全部液流的重量该液流含有至少 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。

[0096] 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,从而生成含有氯代醇、水和氯化剂的至少一种混合物, (b) 移出在步骤 (a) 中生成的至少一部分混合物,以及 (c) 将在步骤 (b) 中移出的部分 (或馏分)

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 (或馏分) 中分离含有水和氯代醇且与在步骤 (b) 中移出的部分 (或馏分) 相比较显示含有降低的氯化剂含量的混合物。

[0097] 在根据本发明制备氯代醇的方法中, 从源于氯化多羟基脂肪烃的反应混合物中分离氯代醇和其它化合物可以按照与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为 “Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into chlorohydrins” 的申请中所描述的方法实现, 并将上述申请的内容合并于此作为参考。特别提及一种包括如下步骤用于制备氯代醇的方法: (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, 从而生成含有氯代醇、氯代醇酯和水的混合物, (b) 将在步骤 (a) 中得到的至少一部分混合物进行蒸馏和 / 或汽提处理, 从而生成富集有水、氯代醇和氯代醇酯的馏分, 以及 (c) 将在步骤 (b) 中得到的至少一部分馏分在至少一种添加剂存在下进行分离操作, 从而得到富集有氯代醇和氯代醇酯且含有小于 40% 重量的水的馏分。

[0098] 该分离操作更特别的是倾析 (或滗析、相分离)。

[0099] 在根据本发明制备氯代醇的方法中, 反应混合物的其它化合物的分离和处理可以按照与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为 “Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating apolyhydroxylated aliphatic hydrocarbon” 的申请中所描述的方法实现。优选的处理方法包括对一部分反应副产物进行高温氧化反应。

[0100] 特别提及一种包括如下步骤用于制备氯代醇的方法: (a) 使碱金属和 / 或碱土金属含量小于等于 5g/kg 的多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物, 氯化剂和有机酸反应, 从而生成至少含有氯代醇和副产物的混合物, (b) 将在步骤 (a) 中得到的至少一部分混合物在步骤 (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包括在温度高于或等于 800°C 下的氧化。更特别提及一种方法, 其中在随后的步骤中移出在步骤 (a) 中得到的一部分混合物并在移出过程中使该部分在温度高于或等于 800°C 下进行氧化。还特别提及一种方法, 其中步骤 (b) 的处理选自倾析 (或滗析)、过滤、离心、萃取 (或提取)、洗涤、蒸发、汽提、蒸馏和吸附操作, 或这些操作至少两种的组合的分离操作。

[0101] 在根据本发明的方法中, 当该氯代醇是氯丙醇时, 通常以含有 1- 氯 -2- 丙醇和 2- 氯 -1- 丙醇异构体化合物的混合物形式使用。该混合物通常含有大于 1% 重量的两种异构体, 优选大于 5% 重量, 特别是大于 50%。该混合物通常含有少于 99.9% 重量的两种异构体, 优选少于 95% 重量, 更特别的是少于 90% 重量。该混合物的其它成分可以是来自制备氯丙醇过程中的化合物, 例如残余的反应物、反应副产物、溶剂, 尤其是水。

[0102] 异构体 1- 氯 -2- 丙醇和 2- 氯 -1- 丙醇的质量比通常大于等于 0.01, 优选大于等于 0.4。该比率通常小于等于 99 且优选小于等于 25。

[0103] 在根据本发明的方法中, 当该氯代醇是氯乙醇时, 通常以含有 2- 氯乙醇异构体化合物的混合物形式使用。该混合物中通常含有大于 1% 重量的异构体, 优选大于 5% 重量, 特别是大于 50%。该混合物通常含有少于 99.9% 重量的异构体, 优选少于 95% 重量, 更特别的是少于 90% 重量。该混合物的其它成分可以是来自制备氯乙醇过程中的化合物, 例如残余的反应物、反应副产物、溶剂, 尤其是水。

[0104] 在根据本发明的方法中, 当该氯代醇是氯丙二醇时, 一般以含有 1- 氯 -2,3- 丙二

醇和 2-氯-1,3-丙二醇异构体化合物的混合物形式使用。该混合物通常含有大于 1% 重量的两种异构体,优选大于 5% 重量,特别的是大于 50%。该混合物一般含有小于 99.9% 重量的两种异构体,优选小于 95% 重量,更特别的是小于 90% 重量。该混合物的其它成分可以是来自制备氯丙二醇过程中的化合物,例如残余的反应物、反应副产物、溶剂,尤其是水。

[0105] 1-氯-2,3-丙二醇和 2-氯-1,3-丙二醇异构体之间的质量比一般大于等于 0.01,优选大于等于 0.4。该比率通常小于等于 99 且优选小于等于 25。

[0106] 在根据本发明的方法中,当该氯代醇是二氯丙醇时,一般以含有 1,3-二氯-2-丙醇和 2,3-二氯-1-丙醇异构体化合物的混合物形式使用。该混合物通常含有大于 1% 重量的两种异构体,优选大于 5% 重量,特别的是大于 50%。该混合物通常含有小于 99.9% 重量的两种异构体,优选小于 95% 重量,更特别的是小于 90% 重量。该混合物的其它成分可以是来自制备二氯丙醇过程中的化合物,例如残余的反应物、反应副产物、溶剂,尤其是水。

[0107] 1,3-二氯-2-丙醇和 2,3-二氯-1-丙醇异构体之间的质量比一般大于等于 0.01,经常大于等于 0.4,常常大于等于 1.5,优选大于等于 3.0,更优选大于等于 7.0 且非常特别优选为大于等于 20.0。该比率一般小于等于 99 且优选小于等于 25。

[0108] 在根据本发明制备氯代醇的方法中,该有机酸可以是源于制备多羟基脂肪烃过程中的产物或者不是源于该过程的产物。在后一种情况中,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。该有机酸也可以是源于制备多羟基脂肪烃过程的有机酸与不是源于制备多羟基脂肪烃过程的有机酸的混合物。

[0109] 在根据本发明的方法中,多羟基脂肪烃的酯可以来源于多羟基脂肪烃与有机酸的反应,其在紧随着与氯化剂反应的步骤之前、之间或之中进行。

[0110] 在根据本发明的方法中,该氯代醇的酯可以是源于制备氯代醇步骤的过程中氯代醇与有机酸的反应。该有机酸如上定义。

[0111] 在含有氯代醇和氯代醇的酯的混合物中,氯代醇的量通常大于等于 2% 重量,经常大于等于 4% 重量,更特别的是大于等于 8% 重量。该量通常小于等于 50% 重量,经常小于等于 45% 重量,更特别的是小于等于 40% 重量。

[0112] 在含有氯代醇和氯代醇的酯的混合物中,以氯代醇重量百分数表示的氯代醇的酯的量通常大于等于 1% 重量,经常大于等于 2% 重量,更特别的是大于等于 3% 重量。所述量通常小于等于 30% 重量,经常小于等于 25% 重量,更特别的是小于等于 20% 重量。

[0113] 含有氯代醇和氯代醇的酯的混合物也可以含有除氯代醇和氯代醇酯之外如上定义的化合物,在这些其它化合物中,多羟基脂肪烃、副产物、氯化剂、有机酸用于根据本发明方法的步骤 (a) 中,可选使用溶剂。

[0114] 在含有氯代醇和氯代醇的酯的混合物中,这些其它化合物的量通常小于等于 95% 重量,经常小于等于 90% 重量,更特别的是小于等于 80% 重量。所述量通常大于等于 20% 重量,经常大于等于 30% 重量,更特别的是大于等于 40% 重量。

[0115] 根据本发明方法的步骤 (c) 优选是在除了提供在步骤 (a) 中可能未反应的氯化剂残留物之外不提供氯化剂的情况下进行的。

[0116] 根据本发明方法的步骤 (c) 是在温度高于或等于 20℃,优选高于或等于 40℃,更优选高于或等于 60℃,尤其特别优选高于或等于 100℃ 下进行的。该温度通常低于或等于 180℃,优选低于或等于 175℃,特别优选低于或等于 160℃。

[0117] 根据本发明方法的步骤 (c) 通常是在绝对压力大于等于 0.01 巴, 优选大于等于 0.05 巴, 特别优选大于等于 0.1 巴下进行的。该压力通常小于等于 50 巴, 优选小于等于 10 巴, 特别优选小于等于 5 巴。

[0118] 根据本发明方法的步骤 (c) 的停留时间通常大于等于 2min, 优选大于等于 5min, 尤其特别优选的是大于等于 10min。该停留时间通常小于等于 20h, 优选小于等于 5h, 尤其特别优选的是小于等于 2h。

[0119] 在根据本发明方法的步骤 (c) 中, 该多羟基脂肪烃和氯代醇的酯的摩尔比通常大于等于 0.01mol/mol, 优选大于等于 0.02mol/mol, 尤其特别优选大于等于 0.05mol/mol。所述摩尔比通常小于等于 20mol/mol, 优选小于等于 10mol/mol, 尤其特别优选小于等于 5mol/mol。

[0120] 抛开任何理论解释的限制, 发现该多羟基脂肪烃至少与部分存在于在步骤 (a) 中得到的混合物中的氯代醇的酯反应, 从而生成氯代醇和多羟基脂肪烃的酯。其中“部分”是指在步骤 (c) 的过程中与多羟基脂肪烃反应的氯代醇的酯的部分, 在加入多羟基脂肪烃之前至少存在 1mol% 的氯代醇的酯, 优选至少 2mol%, 尤其特别优选为至少 5mol%。

[0121] 抛开任何理论解释的限制, 发现当在步骤 (a) 中使用的有机酸是多羟基脂肪烃和氯化剂之间反应的催化剂时, 所述酸开始至少部分处于在步骤 (a) 中形成的氯代醇的酯中, 而最后至少部分处于在步骤 (c) 过程中形成的多羟基脂肪烃的酯中。还发现, 当所述酸是以多羟基脂肪烃的酯的形式 (存在) 时, 比当其以氯代醇的酯的形式 (存在) 时更容易从氯代醇中分离。结果有利于根据本发明的方法再循环到步骤 (a) 中。

[0122] 该多羟基脂肪烃的酯可以存在于根据本发明方法的步骤 (a) 中。

[0123] 抛开任何理论解释的限制, 发现加入多羟基脂肪烃后在步骤 (a) 中取出的部分混合物中的氯化剂的溶解度升高了, 其结果有利于氯化剂和氯代醇的分离。

[0124] 在步骤 (a) 之后的步骤中的处理可以用于从反应混合物的其它化合物中分离氯代醇, 并且可以在这些步骤之前或之中加入多羟基脂肪烃。这些处理步骤可以是例如蒸发、汽提或蒸馏操作。

[0125] 在根据本发明制备氯代醇方法的第一实施例中, 取出在步骤 (a) 中得到的一部分混合物, 且在其取出过程中向其中加入多羟基脂肪烃从而生成经处理的部分 (或馏分)。

[0126] 在该第一实施例的第一变化方案中, 这样处理的部分 (或馏分) 可以进行至少一步随后的分离操作, 例如蒸发、汽提或蒸馏操作。

[0127] 在该第一实施例的第二变化方案中, 这样处理的部分 (或馏分) 可以在蒸发器中进行蒸发处理, 可选在气态流体存在下进行, 从而除去比氯代醇和氯代醇的酯更易挥发的化合物, 并得到富集有氯代醇和氯代醇的酯的部分, 并将多羟基脂肪烃加入到蒸发器中。

[0128] 在该第一实施例的第三变化方案中, 这样处理的部分可以在汽提和 / 或蒸馏塔中进行汽提和 / 或蒸馏处理, 从而生成富集有氯代醇的部分, 并将多羟基脂肪烃加入到该汽提和 / 或蒸馏塔中。

[0129] 在第四变化方案中, 这样处理的部分在蒸发器中可以进行蒸发处理, 可选在气态流体存在下进行, 从而除去比氯代醇和氯代醇的酯更易挥发的化合物并得到富集有氯代醇和氯代醇的酯的部分, 并且将多羟基脂肪烃加入到蒸发器中, 该富集有氯代醇和氯代醇的酯的部分可以随后在汽提和 / 或蒸馏塔中进行汽提和 / 或蒸馏处理从而生成富集有氯代醇

的部分,并且将多羟基脂肪烃加入到该汽提和 / 或蒸馏塔中。

[0130] 在制备氯代醇方法的第二实施例中,取出在步骤 (a) 中得到的一部分混合物,将该部分在蒸发器中进行蒸发处理,可选在气态流体存在下进行,从而除去比氯代醇和氯代醇的酯更易挥发的化合物,并生成富集有氯代醇和氯代醇的酯的部分,并且将多羟基脂肪烃加入到该蒸发器中。

[0131] 在该第二实施例的第一变化方案中,富集有氯代醇和氯代醇的酯的部分可以进行至少一次随后的分离操作,如汽提和 / 或蒸馏操作。

[0132] 在该第二实施例的第二变化方案中,富集有氯代醇和氯代醇的酯的部分可以在汽提和 / 或蒸馏塔中进行汽提和 / 或蒸馏处理从而生成富集有氯代醇的部分,并且将多羟基脂肪烃加入到该汽提和 / 或蒸馏塔中。

[0133] 在制备氯代醇方法的第三实施例中,取出在步骤 (a) 中得到的一部分混合物,将该部分在汽提和 / 或蒸馏塔中进行汽提和 / 或蒸馏处理从而生成富集有氯代醇的部分,并且将多羟基脂肪烃加入到该蒸馏塔中。

[0134] 其中蒸发是指通过加热进行物质分离,可选在减压下进行。

[0135] 其中汽提是指通过不溶解所述物质的大量气体 (或载气, *vapeur d' un corps*) 夹带的方法进行物质分离。在根据本发明方法中,所述大量气体可以是任何对氯代醇惰性的化合物,例如水蒸气、空气、氮 (气) 和二氧化碳。这些同样的化合物可以构成可选存在于蒸发处理中的气流。

[0136] 其中蒸馏是指直接从液态进入气态,随后通过冷凝得到的蒸汽。其中分馏是指对蒸汽连续冷凝进行的一系列蒸馏。优选的是分馏处理。

[0137] 汽提和蒸馏处理可以结合使用,例如在汽提塔顶部安装蒸馏段。

[0138] 多羟基脂肪烃的加入可以在汽提和 / 或蒸馏塔的任何部位进行。优选在比加入步骤 (a) 中取出的部分混合物的水平面更高的水平面处加入多羟基脂肪烃。抛开理论解释的限制,发现该过程使得多羟基脂肪烃和氯代醇的酯的接触时间延长,因此得以形成氯代醇和多羟基脂肪烃的酯。

[0139] 这些处理可以以间歇方式或连续方式进行。优选的是连续方式。

[0140] 在处理的出口处,回收至少一种富集有氯代醇的第一部分以及至少一种缺乏氯代醇和氯代醇的酯且富集有多羟基脂肪烃酯的第二部分。

[0141] 在第一部分中,氯代醇的量通常大于等于 10% 重量,经常大于等于 15% 重量,更特别的是大于等于 20%。该量通常小于等于 99.9% 重量,经常小于等于 99.5% 重量,更特别的是小于等于 99% 重量。

[0142] 在第二部分中,以氯代醇的重量百分数表示的氯代醇的酯的量通常小于等于 25% 重量,经常小于等于 20% 重量。该量通常大于等于 0.5% 重量,经常大于等于 1% 重量,更特别的是大于等于 2% 重量。

[0143] 在第二部分中,以多羟基脂肪烃的重量百分数表示的多羟基脂肪烃的酯的量通常大于等于 0.2% 重量,经常大于等于 0.5% 重量,更特别的是大于等于 1% 重量。该量通常小于等于 15% 重量,经常小于等于 10% 重量,更特别的是小于等于 5% 重量。

[0144] 该第二部分可选被再循环到根据本发明方法的步骤 (a) 中。

[0145] 再根据本发明的方法中得到的氯代醇可以包括大量的卤化酮,尤其是氯丙酮,如

在于 2005 年 5 月 20 日以申请人的名义提交的专利申请 FR05. 05120 中所描述的, 并将上述申请的内容合并于此作为参考。如上述申请第 4 页第 1 行到第 6 页第 35 行所描述的, 通过将在根据本发明的方法中得到的氯代醇在水存在下进行共沸蒸馏或将该氯代醇进行脱氯化氢处理可以减少卤化酮的含量。

[0146] 特别提及一种用于制备环氧化物的方法, 其中卤化酮是作为副产物形成的, 并且该方法包括至少一个除去至少一部分形成的卤化酮的处理。更特别提及一种通过氯代醇脱氯化氢用于制备环氧化物的方法, 其中该氯代醇至少一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制备的, (包括) 一步用于除去至少一部分形成的卤代酮的脱氯化氢处理及通过共沸蒸馏水 / 卤代酮混合物的处理, 以及一种用于制备表氯醇的方法, 其中形成的卤代酮是氯丙酮。

[0147] 在根据本发明的方法中得到的氯代醇可以进行脱氯化氢反应从而生成环氧化物, 如在以 SOLVAY SA 名义提交的专利申请 WO2005/054167 和 FR05. 05120 中所描述的。

[0148] 本文中所使用的术语“环氧化物”是用于描述一种含有至少一个桥接于碳 - 碳键上的氧的化合物。一般而言, 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之外的原子, 例如氢原子和卤素。优选的环氧化物是环氧乙烷、环氧丙烷和表氯醇。

[0149] 氯代醇脱氯化氢作用可以如在与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Process for preparing an epoxide starting from apolyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and a chlorinating agent”的申请中所描述的来实施, 并将上述申请的内容合并于此作为参考。

[0150] 特别提及一种用于制备环氧化物的方法, 其中由多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物与氯化剂之间反应得到的反应混合物进行随后的化学反应而无需进行中间处理, 该反应混合物含有至少 10g 氯代醇 /kg 反应混合物。

[0151] 还提及一种包括如下步骤的环氧化物的制备 (方法): (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, 从而在含有多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯、水、氯化剂和有机酸的反应混合物中形成氯代醇和氯代醇酯, 该反应混合物含有至少 10g 氯代醇 /kg 反应混合物, (b) 将在步骤 (a) 中得到的至少一部分反应混合物在步骤 (a) 之后的步骤中进行一次或多次处理, 该部分与在步骤 (a) 中得到的反应混合物具有相同的组成, 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、氯代醇酯、氯化剂和有机酸反应从而形成环氧化物和盐。

[0152] 可以将根据本发明用于制备氯代醇的方法整合到用于制备环氧化物的一个整体设计中, 如在与本申请同日以 SOLVAY SA 名义提交的名称为“Process for preparing an epoxide starting from achlorohydrin”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。

[0153] 特别提及一种用于制备环氧化物的方法, 其包括至少一个纯化形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制备的, 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制备的。

[0154] 当该氯代醇是二氯丙醇时, 根据本发明的方法可以在二氯丙醇脱氯化氢之后制备表氯醇, 并且该表氯醇可以用于生产环氧树脂。

[0155] 在根据本发明的方法中,当该多羟基脂肪烃是甘油时,它可以含有如前面所定义的甘油酯。同样地,本发明提供了一种用于制备二氯丙醇的方法,包括如下步骤:

[0156] (a) 使甘油和 / 或甘油酯与氯化氢或盐酸以及有机酸反应,从而生成含有二氯丙醇和二氯丙醇酯的混合物,

[0157] (b) 在步骤 (a) 中得到的部分 (或馏分) 中加入甘油,以便至少部分与二氯丙醇酯反应从而至少部分形成甘油酯。

[0158] 图 1 示出了用于实施根据本发明的分离方法的具体设备流程图。

[0159] 反应器 (4) 通过管线 (1) 以连续方式或间歇方式供给多羟基脂肪烃、多羟基脂肪烃的酯或它们的混合物,并通过管线 (2) 供给催化剂;通过管线 (3) 以连续方式或间歇方式供给氯化剂;通过管线 (5) 将反应器 (4) 中产生的蒸汽供给到蒸馏塔 (6) 中;通过管线 (7) 从塔 (6) 中引出流体并引入到冷凝器 (8) 中;并将从冷凝器得到的流体通过管线 (9) 引入到相分离器 (10) 中进行水相和有机相的分离。将一部分分离的水相通过管线 (11) 可选地再循环到塔顶以便维持回流。通过管线 (12) 将新鲜的水加入到塔顶以便维持回流。将分配到有机相中的生成的氯代醇通过管线 (14) 引出,并将分配到水相中的生成的氯代醇通过管线 (13) 引出。来自塔 (6) 的残留物可以通过管线 (15) 再循环到反应器 (4) 中。将一部分重产物通过排出口 (16) 从反应器 (4) 引出并通过管线 (17) 引入到蒸发器 (18) 内,在蒸发器中进行部分蒸发操作,例如加热或用氮气或水蒸气进行气体吹扫;来自液流 (17) 的含有大多数氯化剂的气相通过管线 (19) 再循环到塔 (6) 中或通过管线 (20) 进入反应器 (4);通过管线 (21) 向蒸馏或汽提塔 (22) 供给来自蒸发器 (18) 的液相;管线 (21) 和 / 或蒸馏塔 (22) 和 / 或蒸发器 (18) 和 / 或管线 (17) 分别通过管线 (32) 和 / 或管线 (31) 和 / 或管线 (34) 和 / 或管线 (35) 供给多羟基脂肪烃;大多数的氯代醇通过管线 (23) 在塔 (22) 的顶部被收集,而将含有多羟基脂肪烃的酯的残留物通过管线 (24) 引入到过滤单元 (25) 内进行液相和固相的分离;并将该液相通过管线 (26) 再循环到反应器 (4) 中。可以通过管线 (27) 从过滤单元 (25) 中以固体或溶液形式分离固体。通过管线 (28) 和 (29) 向过滤单元 (25) 中加入溶剂用于清洗和 / 或溶解固体,并且可以通过管线 (27) 排出。可选从排出口 (16) 引出液流并通过管线 (30) 引入到过滤塔 (25) 中。在这种情况下,蒸发器 (18) 和蒸馏塔 (22) 被短接。另一种选择是,当不必从该过程中除去固体化合物时,液体在塔 (22) 的底部引出直接通过管线 (33) 回到反应器 (4) 中。在这种情况下,过滤单元 (25) 和与其连接的管线不再是必不可少的。

[0160] 在根据本发明的方法中,该多羟基脂肪烃优选是甘油,而该氯代醇优选是二氯丙醇。

[0161] 下述实施例是用于说明本发明而不是对其进行任何限制的。

[0162] 实施例 1 (不是根据本发明)

[0163] 将含有 61g 二氯丙醇、20.5g 甘油一氯代醇 (MCG)、0.7g 甘油 (GLC)、6.3g 脂肪酸、0.4g 氯代双甘油、23.3g 己二酸二氯丙醇酯、42g 己二酸 MCG 酯、1.6g 己二酸 GLC 酯、4.9g 水和 0.3gHCl 的反应混合物在 0.04 巴、165℃ 下在旋转蒸发器中进行蒸发。45 分钟后,在蒸发的液体中回收了 61g 二氯丙醇,并且在残留物中回收了 6g 二氯丙醇和 12g 己二酸二氯丙醇酯。在残留物中回收了 2g 己二酸甘油酯。

[0164] 实施例 2 (根据本发明)

[0165] 将含有 61g 二氯丙醇、20.5g 一氯代醇 (MCG)、0.7g 甘油 (GLC)、6.3g 脂肪酸、0.4g 氯代双甘油、23.3g 己二酸二氯丙醇酯、42g 己二酸一氯代醇酯、1.6g 己二酸甘油酯、4.9g 水和 0.3g HCl 的反应混合物与 19g 甘油在于 0.04 巴、165℃ 下在旋转蒸发器中进行蒸发之前先进行混合。45 分钟后,在蒸发液体中回收了 69g 二氯丙醇,并且在残留物中留有 4g 二氯丙醇、还有痕量的己二酸二氯丙醇酯。在残留物中发现了 22g 己二酸甘油酯。

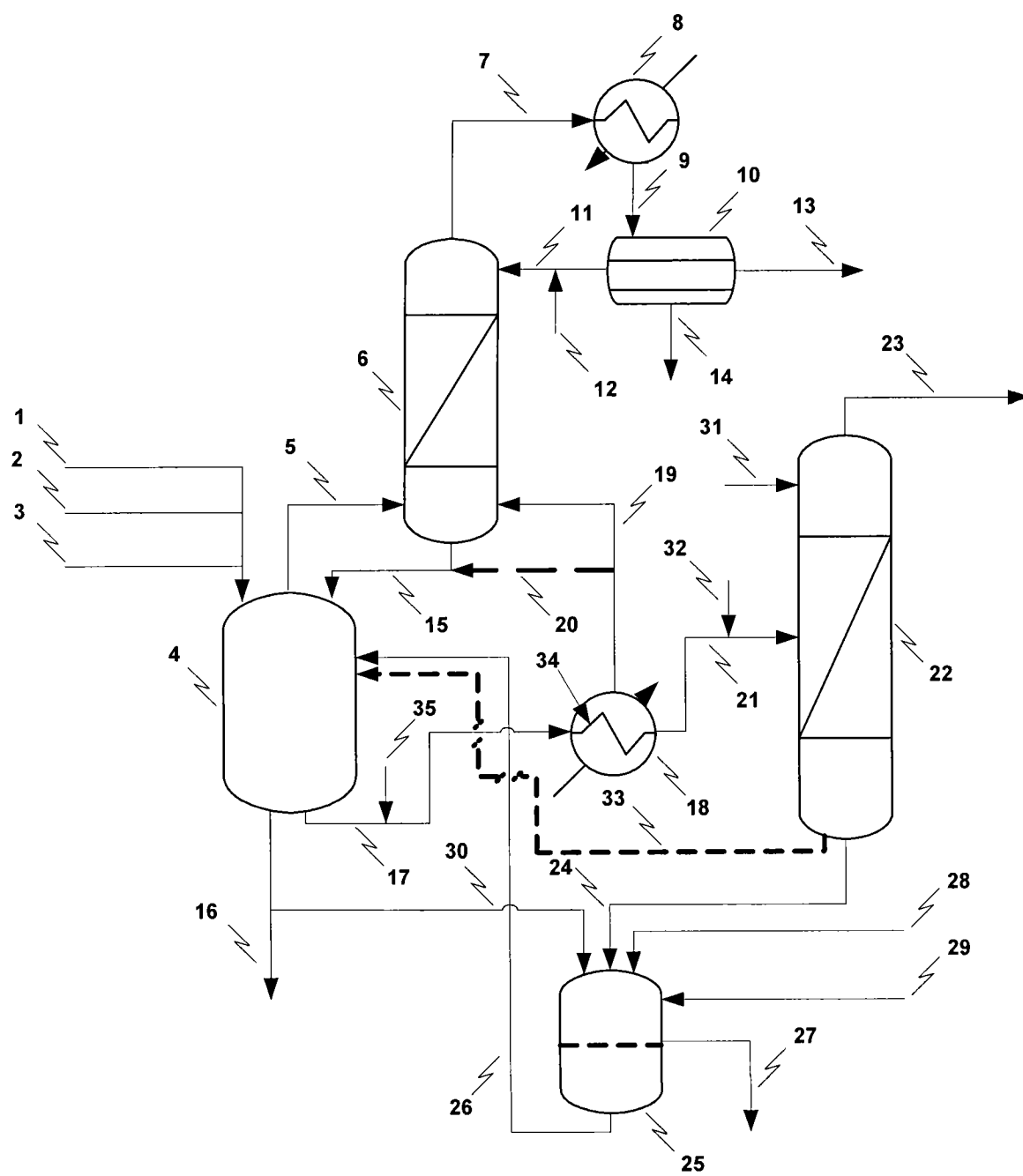


图 1