

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 29/62 (2006.01)

C07C 31/36 (2006.01)

C07C 31/42 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480034393.2

[45] 授权公告日 2010年1月6日

[11] 授权公告号 CN 100577622C

[22] 申请日 2004.11.18

[21] 申请号 200480034393.2

[30] 优先权

[32] 2003.11.20 [33] FR [31] 03/13625

[32] 2004.4.5 [33] FR [31] 04/03555

[32] 2004.4.8 [33] US [31] 60/560,676

[86] 国际申请 PCT/EP2004/053008 2004.11.18

[87] 国际公布 WO2005/054167 英 2005.6.16

[85] 进入国家阶段日期 2006.5.22

[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 伯努瓦·戈瑟兰

萨拉·克莱森斯

[56] 参考文献

GB14767A 1914.1.8

US4634784A 1987.1.6

US2144612A 1939.1.24

DE238341C 1908.3.18

EP0518765A 1992.12.16

DE197308C 1906.11.20

GB799567A 1958.8.13

审查员 杨永明

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司

代理人 余刚 李丙林

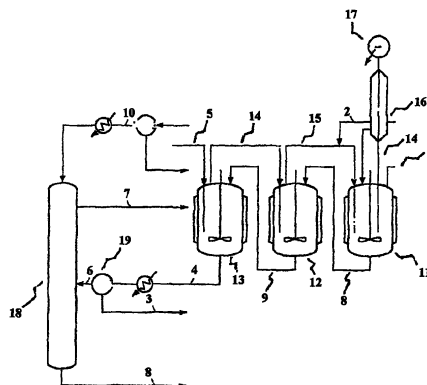
权利要求书4页 说明书26页 附图3页

[54] 发明名称

从甘油生产二氯丙醇的方法,甘油最终来自生物柴油生产中动物脂肪的转化

[57] 摘要

得自可再生原料的甘油作为起始物用于生产有机化合物的用途。生产二氯丙醇的方法,根据该方法使甘油经过与氯化剂的反应,所述反应除了在乙酸或其衍生物的存在下进行的间歇反应以外。



1. 生产二氯丙醇的方法，根据该方法在羧酸催化剂的存在下使甘油经过与氯化剂的反应，其中所述羧酸选自戊二酸和己二酸。
2. 根据权利要求1的方法，其中所述催化剂是己二酸。
3. 根据权利要求1-2中任意一项的方法，其中所述方法是在反应器中进行的，并且所述催化剂被引入所述反应器中。
4. 根据权利要求1-2中任意一项的方法，其中所述氯化剂是氯化氢的水溶液，其中氯化氢含量大于或等于4重量%。
5. 根据权利要求1-2中任意一项的方法，其中所述氯化剂是氯化氢的水溶液，其中氯化氢含量大于或等于20重量%。
6. 根据权利要求1-2中任意一项的方法，其中所述氯化剂是氯化氢的水溶液，其中氯化氢含量最多为37重量%。
7. 根据权利要求1-2中任意一项的方法，其中所述氯化剂是基本无水的氯化氢。
8. 根据权利要求3的方法，其中所述催化剂是纯的或经纯化的催化剂，并且所述催化剂是以反应物之一的溶液引入所述反应器的。
9. 根据权利要求8的方法，其中所述反应物是甘油。
10. 根据权利要求9的方法，其中所述反应物是氯化氢的水溶液。
11. 根据权利要求3的方法，其中所述催化剂是纯的或经纯化的催化剂，并且所述催化剂是在选自水、甘油单氯醇和二氯丙醇的合适溶剂中引入所述反应器的。
12. 根据权利要求1-2中任意一项的方法，其中所述反应连续进行。
13. 根据权利要求1-2中任意一项的方法，其中所述反应在液相中进行。
14. 根据权利要求1-2中任意一项的方法，其中所述反应在至少一种包含氯代丙二醇和/或二氯丙醇和/或反应的重副产物的有机溶剂的存在下进行，所述重副产物是可至少部分氯化或酯化的甘油低聚物。
15. 根据权利要求13的方法，其中在所述反应混合物中水的浓度小于或等于15重量

%。

16. 根据权利要求 13 的方法，其中调整反应条件，使得液体反应混合物上方的气相中氯化氢的浓度保持低于二元共沸氯化氢-水混合物中氯化氢的浓度。

17. 根据权利要求 13 的方法，其中连续或周期性取出至少包含水的馏分，其中氯化氢含量等于或小于包含水和任选的二氯丙醇的该馏分总重量的 10 重量%，并且任选地向液体反应介质供应水。

18. 根据权利要求 1-2 中任意一项的方法，其中反应在反应器中进行，所述反应器由在反应条件下耐受氯化剂的材料制成，所述材料选自搪瓷钢、聚合物、树脂涂层、金属或合金、陶瓷和金属陶瓷以及耐火材料。

19. 根据权利要求 1-2 中任意一项的方法，其中向反应器（20）连续或以间歇模式通过管路（21）供应甘油，通过管路（22）供应催化剂，无水或水溶液形式的氯化氢的供应通过管路（23）连续或以间歇模式进行，向蒸馏柱（30）通过管路（24）供应从反应器（20）中产生的蒸汽，通过管路（26）从柱（30）中取出一股物流，并任选地供应到分离水相和有机相的倾析器（31）中。

20. 根据权利要求 1-2 中任意一项的方法，其中向反应器（33）连续或间歇地通过管路（41）供应甘油，通过管路（42）供应催化剂，无水或水溶液形式的氯化氢的供应通过管路（43）连续或以间歇模式进行，向蒸馏柱（42）通过管路（34）供应从反应器（33）中产生的蒸汽，柱（42）中的残留物通过管路（35）再循环至反应器（33），反应器底部的清洗物通过管路（37）被输送到汽提塔（44），在其中通过加热或通过用氮气或蒸汽进行气体吹扫来进行部分汽提操作，来自流（37）的含有大多数氯化氢的气相通过管路（38）再循环到柱（42），或通过管路（45）再循环到反应器（33），向蒸馏或汽提柱（43）通过管路（39）供应来自汽提塔（44）的液相，通过管路（40）从柱顶部收集二氯丙醇的主要馏分，柱残留物通过管路（41）再循环至反应器（33）。

21. 根据权利要求 19 的方法，其中：

（a）从反应器（20）取出液相；

- (b) 将共沸的氯化氢/水混合物加入到液相中，然后加热所得混合物；
- (c) 通过结晶从该所得混合物中回收酸，并任选地再循环至反应器(20)。
22. 根据权利要求21的方法，其中将水加入到步骤(b)中的所得混合物中，通过结晶回收酸催化剂，并再循环至反应器(20)。
23. 根据权利要求1-2中任意一项的方法，其中二氯丙醇包括1,3-二氯丙-2-醇，并且其中以至少50%的选择性获得1,3-二氯丙-2-醇。
24. 根据权利要求1-2中任意一项的方法，其中所用甘油至少部分地由可再生原料产生。
25. 根据权利要求1-2中任意一项的方法，包括：
- (a) 第一步骤，其中由可再生原料生产甘油；和
- (b) 第二步骤，其中由第一步骤中所得的甘油生产二氯丙醇。
26. 根据权利要求25的方法，其中第二步骤中使用的甘油是除甘油外还含有水和金属盐的粗制品。
27. 根据权利要求25的方法，其中第二步骤期间使用的甘油是纯化产品。
28. 根据权利要求25的方法，其中甘油通过转化动物脂肪获得，或在生产生物柴油期间获得。
29. 根据权利要求28的方法，根据该方法：
- (a) 使植物油和除甘油以外的醇，发生酯交换反应，从而至少回收生物柴油和含甘油的粗制品；
- (b) 将粗制品任选地进行纯化操作；
- (c) 将步骤(a)中形成的甘油进行生产二氯丙醇的工艺。
30. 根据权利要求20的方法，其中：
- (a) 从反应器(33)取出液相；
- (b) 将共沸的氯化氢/水混合物加入到液相中，然后加热所得混合物；

- (c) 通过结晶从该所得混合物中回收酸，并任选地再循环至反应器(33)。
31. 根据权利要求30的方法，其中将水加入到步骤(b)中的所得混合物中，通过结晶回收酸催化剂，并再循环至反应器(33)。
32. 生产表氯醇的方法，其中：
- (a) 根据权利要求1-31中任意一项的方法生产二氯丙醇；
 - (b) 使所得的二氯丙醇的至少一种馏分进行脱氯化氢反应。
33. 生产环氧树脂的方法，其中
- (a) 根据权利要求1-31中任意一项的方法生产二氯丙醇；
 - (b) 使所得的二氯丙醇的至少一种馏分进行脱氯化氢反应；
 - (c) 使得到的表氯醇与醇和/或多元醇反应。

从甘油生产二氯丙醇的方法，甘油最终来自生物柴油生产中动物脂肪的转化

本申请要求享有美国临时专利申请 60/560676 的优先权。

本发明涉及生产有机化合物的方法，具体涉及生产二氯丙醇的方法。

已知可以从地球上获得的天然石化产品资源如油或天然气是有限的。目前，这些资源用于生产燃料，作为起始物用于生产各种有用的有机化合物，如生产塑料的单体或反应物，例如表氯醇或二氯丙醇（例如参见 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. ed., Vol. A9, p. 539-540）。文献 *Chemistry and Industry*, November 20, 1931, Part III, pages 949-954 和 November 27, 1931, Part III, pages 970-975 描述了在酸催化剂乙酸的存在下从甘油和盐酸合成二氯丙醇的方法。

根据生产二氯丙醇的已知方法，通常获得高度稀释溶液形式的产物，滴定度为 5-15 重量%。然后将其提纯是尤其昂贵的。而且，根据该方法获得的主要异构体是 2,3-二氯丙-1-醇。

期望找到可以减少天然石化产品资源消耗的用途和方法，尤其是用于上述用途。

还期望找到重新使用其他生产方法的副产物以使必须消除或破坏的副产物总量最小化的方法。

因此，本发明涉及得自可再生原料的甘油作为起始材料生产有机化合物的用途。

根据本发明的用途使得可以获得大量的有机化合物，同时使天然油资源的消耗最小化。来自可再生原料的甘油可以容易且有效地用于生产有机化合物尤其是含有 3 的倍数个碳原子的有机化合物的反应中。如果需要，粗制甘油可以容易地提纯，以用于有机化合物的生产。

表述“得自可再生原料的甘油”具体是指在生产生物柴油的过程中获得的甘油，或者在通常为植物或动物来源的脂肪或油的转化如皂化、酯交换或水解反应过程中获得的甘油。特别合适的甘油可以在动物脂肪的转化过程中获得。另一种特别合适的甘油可以在生产生物柴油的过程中获得。

相比之下，合成的甘油通常从石化产品资源获得。

在根据本发明的用途中，甘油可以是粗制品或纯化产品。当甘油是粗制品时，它可以包含例如水和金属盐，具体是金属氯化物，优选选自 NaCl 和 KCl。金属盐还可以选自金属硫酸盐，如硫酸钠和硫酸钾。粗制品还可以含有有机杂质，如羰基化合物，具体是醛、脂肪酸或脂肪酸的酯，如具体是单酸甘油酯或甘油二酯，任选地与水和/或金属氯化物组合。

在根据本发明的用途中，粗制品通常包含至少 40 重量%的甘油。通常，粗制品包含至少 50 重量%的甘油。优选的是，它包含至少 70 重量%的甘油。通常，粗制品包含最多 99 重量%的甘油。典型的是，它包含最多 95 重量%的甘油。

在根据本发明的用途中，粗制品通常包含至少 5 重量%的水，或者在不存在其他化合物的情况下包含至少 1 重量%的水。在根据本发明的用途中，粗制品通常包含最多 50 重量%的水，或者在不存在其他化合物的情况下包含最多 60 重量%的水。通常，粗制品包含最多 30 重量%的水，优选最多 21 重量%的水。

在另一个实施方案中，粗制品包含最多 89 重量%的甘油。在该实施方案中，粗制品包含最多 85 重量%的甘油。在该实施方案中，粗制品通常包含至少 10 重量%的水，经常是至少 14 重量%的水。

适当时，粗制品中的金属盐具体是金属氯化物的含量至少为 1 重量%，优选大于或等于约 3 重量%。适当时，粗制品中的金属盐具体是金属氯化物的含量最多为 10 重量%，优选小于或等于约 5 重量%。

当纯化的甘油用于根据本发明的用途时，所述甘油通过一种或多种纯化操作如蒸馏、蒸发、萃取或浓缩操作和后续的分离操作如沉析、过滤或离心从粗制品获得。蒸馏操作产生好的效果。还可以进行干燥粗制品或来自纯化操作的产品。还可以进行下列纯化操作，包括用树脂处理粗制品或来自另一种纯化操作的产品。这种处理的实例是在离子交换树脂具体是阴离子交换树脂上的层析操作。

在根据本发明的用途中，纯化产品通常包含至少 80 重量%的甘油。它优选包含至少 90 重量%的甘油。经常的是，纯化产品包含最多 99.9 重量%的甘油。它可以包含最多 97 重量%的甘油。它还可以包含最多 95 重量%的甘油。

在根据本发明的用途中，纯化产品通常包含至少 0.1 重量%的水。在根据本发明

的用途中，纯化产品通常包含最多 20 重量%的水。经常的是，纯化产品包含最多 10 重量%的水。它优选包含最多 5 重量%的水。在具体的变化方案中，纯化产品包含最多 3 重量%的水。

[19] 在根据本发明用途的一个优选变化方案中，纯化的甘油产品通常包含最多 0.5 重量%的醛。它优选包含最多 0.1 重量%的醛。经常的是，纯化的甘油产品通常包含至少 1mg/kg 重量的醛。

[20] 已经发现在例如蒸发步骤期间减少粗制品中可能存在的醛的含量或将之完全除去是特别有利的。这使得可以从根据本发明的用途获得更少的有色产物。

[21] 在根据本发明用途的一个变化方案中，甘油含有至少一种其他醇，优选选自甲醇和乙醇。纯化产品中的醇含量例如可以至少是 10 mg/kg。通常，该含量小于或等于 10 重量%。优选另一种醇的含量小于或等于 1000 mg/kg。

[22] 根据本发明的用途特别适用于生产包含多个碳原子的有机化合物，所述碳原子数目是 3 的倍数。在第一个优选的实施方案中，有机化合物含有 3 个碳原子。在第二个优选的实施方案中，有机化合物含有 6、9、12、15 或 18 个碳原子，优选 6、9 或 12 个碳原子。

[23] 根据本发明的用途还特别适用于生产优选含有如上所述多个碳原子的氧化有机化合物。

[24] 根据本发明的用途特别优选适用于生产氯化化合物，如二氯丙醇和表氯醇。令人惊奇的是，根据本发明的用途使得可以经济地从可再生资源开始获得这些化合物。

[25] 因此，本发明还涉及生产有机化合物的方法，包括根据本发明的用途。

[26] 因此，本发明还具体涉及生产氯化有机物的方法，根据该方法使用得自可再生原料的甘油，根据本发明的用途，将所述甘油和至少一种氯化剂接触。可以理解下述生产方法还可以用一般的甘油进行，不限于优选使用得自可再生原料的甘油。根据本发明的方法，其中所用甘油至少部分地由可再生原料产生。根据本发明的方法，包括：(a) 第一步骤，其中由可再生原料生产甘油；和 (b) 第二步骤，其中由第一步骤中所得的甘油生产二氯丙醇。

[27] 在根据本发明生产氯化有机化合物的方法中，氯化剂可以是氧化性氯化或取代性氯化的试剂。优选取代性氯化的试剂。

[28] 在氧化性氯化的试剂中，特别要提到的是氯。

[29] 在取代性氯化的试剂中，特别要提到的是包含氯化氢的氯化剂。

该氯化剂是特别有利的，因为它经常作为有机氯化、消除或取代反应中的副产物或通过燃烧获得。本发明使得可以利用该副产物。

在第一变化方案中，氯化剂是基本无水的氯化氢。

该变化方案在生产发生在与生产氯化氢相同的位置处时是特别有利的，例如提供氯化氢作为副产物的乙烯基氯或 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）的生产。

在第二变化方案中，氯化剂是氯化氢的水溶液。在该情况下，溶液中氯化氢含量通常为至少 4 重量%。优选的是，该含量大于或等于 20 重量%。在该情况下，溶液中的氯化氢含量通常最多为 37 重量%。

该具体方面使得可以利用例如来源于氯化有机化合物热解或已经用于汽提金属的低质量盐酸。

具体而言，根据合成该产物的有用方法，可以使用载有二氯丙醇的盐酸，所述二氯丙醇例如来源于通过将烯丙基氯次氯化来生产二氯丙醇的反应。

在具体方面中，使用通常含有 28-37 重量%氯化氢的浓盐酸作为氯化剂的原始来源，所述浓盐酸例如通过蒸发分成至少两种馏分，第一种基本由无水氯化氢组成，第二种包含具有形成共沸混合物的比例的氯化氢和水，所述共沸混合物在 101.3kPa 的压力下由 19-25%的氯化氢和 75-81 重量%的水组成，具体由约 20 重量%的氯化氢和约 80%的水组成。

该具体方面使得可以使用易于运输的氯化剂，同时使得有效控制反应介质中的水含量，尤其是当甘油与氯化剂之间的反应以多步骤进行时。

在第三个变化方案中，氯化剂是反应介质中原位产生的氯化氢，例如起始于无机酸如硫酸或磷酸和合适的金属氯化物如 NaCl、KCl 或 CaCl₂。

这些各种变化方案可以组合；如此例如，HCl 水溶液的供应可以通过供应气态和/或无水 HCl 完成。

根据本发明生产氯化有机化合物的过程通常在反应器中进行，所述反应器由在反应条件下耐受氯化剂具体是氯化氢的材料制成或涂覆。

作为合适的材料，可以提及的例如是搪瓷钢。也可以使用聚合物。在聚合物中，聚烯烃如聚丙烯尤其是氟化聚合物如聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯和聚全氟丙基乙烯基

醚，以及含硫聚合物如聚砜或聚硫化物尤其是芳香族的含硫聚合物是非常合适的。

可以有效使用树脂涂层。其中，环氧树脂或酚醛树脂是特别合适的。

某些金属或其合金也是合适的。具体可以提及的是钽、钛、铜、金和银、镍和钼，具体是含镍和钼的合金。它们可以用在物质内部，或以镀层的形式使用，或通过任意涂覆工艺使用。

也可以使用陶瓷或金属陶瓷以及耐火材料。

对于某些特定组分，例如热交换剂、石墨，其可以是浸渍的或不是浸渍的，是特别合适的。

在根据本发明生产氯化有机化合物的方法中，甘油和氯化剂之间的反应可以在存在或不存在催化剂的条件下进行。优选在存在合适催化剂的条件下进行反应。

在该情况下，有利地使用基于羧酸或羧酸衍生物如羧酸酐、羧酸酰氯、羧酸盐或羧酸酯的催化剂。催化剂中的羧酸通常含有 1-20 个碳原子。优选含有 1、2、3、4、5、6、7 或 8 个碳原子。羧酸优选含有 4 个以上的碳原子。常压沸点大于或等于 200 °C、优选大于或等于 220 °C 的酸或酸衍生物是非常合适的。通常，酸或酸衍生物在反应温度下可溶于反应介质。优选的是，该酸或酸衍生物不和水形成共沸混合物。

催化剂尤其是酸或酸衍生物在 25 °C 下的亨利常数通常小于或等于 $10^{-6} \text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ，优选小于或等于 $10^{-8} \text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。该变化方案具体使得可以排出水和所产生的氯化有机化合物，同时保留反应介质中近乎所有的催化剂，并可以获得甘油向所期望产物的特别好的转化。所产生的氯化有机化合物可以容易地以高纯度回收。

催化剂的具体实例基于至少一种羧酸，选自乙酸、甲酸、丙酸、丁酸、脂肪酸和芳香族羧酸如苯甲酸，其是任选取代的。

羧酸的另一具体例子是聚羧酸，如二-、三-或四-羧酸。优选二羧酸。

在第一个实施方案中，催化剂基于乙酸。

在第二个优选实施方案中，催化剂基于取代的苯甲酸。在该实施方案中，芳环经常在 2-或 4-位具有至少一个取代基。该取代基有利地属于诱导和中介俘获基团如硝基，或属于中介给予和诱导俘获基团如羟基、烷氧基如甲氧基，或卤素如氯和氟，

或任选烷基化的氨基，其中尤其是二-或三烷基氨基。

催化剂的具体例子选自水杨酸、4-氯苯甲酸、2,4-二氯苯甲酸、4-硝基苯甲酸和2,4-二硝基苯甲酸。

在第三个优选的实施方案中，催化剂基于脂肪酸。优选的例子选自丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、月桂酸、癸酸或其混合物。辛酸是这种酸的特别优选例子。

在第四个优选的实施方案中，催化剂基于聚羧酸。优选的例子选自琥珀酸、戊二酸和己二酸。优选己二酸。

纯的或纯化的催化剂可以直接引入到反应器中，或以存在于一种反应物如甘油或盐酸中或者存在于合适溶剂中的溶液形式引入，所述溶剂例如选自水、甘油单氯代醇和二氯丙醇。催化剂的加入可以以连续或间歇方式进行。

反应介质中的催化剂浓度可以适当优化，以使反应介质体积最小化。表述“催化剂浓度”用来指酸的浓度和其衍生物（例如酯）的浓度。催化剂浓度以每 kg 液体反应介质中酸和酸衍生物、具体是酯基团的摩尔数表示。该浓度通常大于或等于 0.1 mol/kg，优选大于或等于 1 mol/kg，最优选大于或等于 2 mol/kg。如上定义的催化剂浓度通常小于或等于 10 mol/kg，具体小于或等于 8 mol/kg，更具体小于或等于 4 mol/kg。

具体而言，第二、第三和第四优选实施方案使得可以获得所期望产物的良好产率，尤其是当反应连续进行时，使得可以容易地将该产物和反应介质以及和催化剂分离。尤其是在第四个实施方案中，可以在反应结束时获得非常高纯度的氯化有机化合物，任选地作为和水的混合物获得。经常可以将所述氯化有机化合物尤其是二氯丙醇不经预先纯化而引入到后续的反应步骤中，例如为了生产表氯醇。

在根据本发明的方法中，反应通常在至少为 20°C 的温度下进行。该温度经常是至少 60°C。优选至少 80°C。高于或等于约 90°C 的温度是更特别优选的。在根据本发明的方法中，反应通常在最高为 160°C 的温度下进行。该温度经常最高为 140°C。优选最高为 120°C。

在另一个实施方案中，反应在高于或等于 110°C 的温度下进行。该温度经常高于或等于 115°C。优选高于或等于约 120°C。在该实施方案中，反应通常在最高 160°C

的温度下进行。该温度经常最高为 140℃。优选低于或等于约 130℃。

当反应连续进行时，该实施方案是特别优选的。

在又一实施方案中，反应在高于或等于 160℃ 的温度下进行。该温度经常高于或等于 170℃。优选高于或等于约 180℃。在该实施方案中，反应通常在最高为 300℃ 的温度下进行。

在根据本发明的方法中，反应通常在至少为 0.3 巴的压力下进行。反应经常在至少为 0.5 巴的压力下进行。该压力优选大于或等于约 1 巴（大气压）。在根据本发明的方法中，反应通常在最大为 100 巴的压力下进行。压力经常最大为 20 巴。优选最大为 15 巴，最优选最大为 10 巴。

尤其是当氯化氢用作氯化剂时，生产氯化有机化合物的过程中的反应产物足够稳定，以使得可以组合高反应压力和高反应温度，从而允许减小设备体积。

在优选的根据本发明方法的第一方面中，反应在如上所述的低度真空中进行。这使得尤其可以随着水的形成或随着反应进行而将水从反应介质中除去。

在根据本发明方法的第二优选方面中，反应在如上所述的更高压力下进行。这使得尤其可以在适当时维持反应器中的高 HCl 浓度，从而增加反应速率。

根据本发明的方法优选在液相中进行。

在连续方法中，作为反应器中液体介质体积和以反应物体积计的流量之比的停留时间通常长于或等于 1 小时。有利的是，停留时间长于或等于 5 小时。在连续方法中，作为反应器中液体介质体积和以反应物体积计的流量之比的停留时间通常短于或等于 50 小时。用 2-4 小时的上述停留时间也获得了好的效果。

停留时间可替代地定义为反应器中液体介质体积和以甘油体积计的流量之比。在该情况下，停留时间通常长于或等于 1 小时，优选长于或等于 5 小时。有利的是，停留时间长于或等于 10 小时。在该情况下，定义为反应器中液体介质体积和以甘油体积计的流量之比的停留时间通常短于或等于 100 小时，优选短于或等于 50 小时，最优选短于或等于 30 小时。等于或短于约 20 小时的停留时间是特别合适的。

在间歇方法中，反应时间通常为 1-20 小时。

在根据本发明生产氯化有机化合物的方法中，至少二氯丙醇优选作为氯化有机

化合物获得。

[72] 术语“二氯丙醇”通常用来指基本由 1,3-二氯丙-2-醇和 2,3-二氯丙-1-醇组成的异构体混合物。

[73] 在根据本发明生产氯化有机化合物的方法中，令人惊奇地获得了对 1,3-二氯丙-2-醇的高度选择性，该异构体特别适合作为脱氯化氢的起始物，以生产表氯醇。在根据本发明生产氯化有机化合物的方法的该方面中，反应介质通常包含 10-95 重量%的二氯丙醇。优选包含 50-90 重量%的二氯丙醇。

[74] 在连续方法中特别优选的一个变化方案中，液体反应介质包含占液体反应介质总重量的 1-10 重量%的二氯丙醇。

[75] 在连续方法中特别优选的另一个变化方案中，液体反应介质包含占液体反应介质总重量的 10-50 重量%的二氯丙醇。

[76] 在根据本发明生产氯化有机化合物的方法中，反应介质通常包含 1-50 重量%的水。它经常包含 1-15 重量%的水。它优选包含最多 10 重量%的水。小于或等于约 5 重量%的水含量是更特别优选的。

[77] 在特殊方面中，根据本发明生产氯化有机化合物的方法在液体反应介质中连续进行，其中维持水浓度为大于或等于液体反应介质总重量的 1 重量%，优选大于或等于 2 重量%。在该特殊方面中，根据本发明生产氯化有机化合物的方法在液体反应介质中连续进行，其中维持水浓度为小于或等于液体反应介质总重量的 15 重量%，优选小于或等于 10 重量%。维持水浓度小于或等于 8 重量%也是可以的。

[78] 在第一变化方案中，生产氯化有机化合物的方法在至少一种有机溶剂的存在下进行，所述有机溶剂如氯化有机溶剂、合适的醇、酮、酯或醚。

[79] 使用可以与甘油和各种反应产物混溶的非水性溶剂，可以显著减低从甘油和从氯化氢开始合成氯化二羟基丙烷和二氯丙醇时所产生的重化合物的量。这种非反应性溶剂的具体例子有二氯丙醇、二噁烷、苯酚和甲酚。氯化二羟基丙烷作为甘油稀释剂来生产二氯丙醇也是合适的。这些溶剂的混合物也是合适的，氯化二羟基丙烷的混合物和二氯丙醇的混合物特别优选用于从甘油开始生产二氯丙醇。如果反应介质中的甘油含量相对于反应介质的总重量小于或等于 50 重量%，溶剂的影响是特别有利的，

如果该浓度小于 30，则特别好。有利的是小于 10 重量%。

在该变化方案中，反应介质中的溶剂含量通常为 10-95 重量%，优选为 30-80 重量%。

在第二个变化方案中，生产氯化有机化合物的方法在有机溶剂的存在下进行，所述有机溶剂含有反应的重副产物，或由其组成。“反应的重副产物”用来指例如可以至少部分氯化和/或酯化的甘油低聚物。重副产物和至少另一种如上所述的有机溶剂的混合物是特别合适的。

在根据本发明生产氯化有机化合物的方法的另一个变化方案中，进行蒸汽汽提，尤其是反应介质的水蒸汽汽提。在该情况下，可以获得含 1-5、有时 2-3、优选 1.5-2.5 mol/l 氯化有机化合物的馏分，所述氯化有机化合物尤其是二氯丙醇。在该变化方案中，汽提的混合物主要由水和二氯丙醇组成。

在优选的变化方案中，连续或周期性地取出至少包含水和氯化有机化合物的馏分，所述氯化有机化合物具体是二氯丙醇。所述馏分还可以含有氯化氢。优选的是，馏分作为其组分形式连续取出。获得的馏分可以随后通过析出进行分离操作。

在连续进行反应并连续或周期性地从反应中取出至少包含水和氯化有机化合物的馏分时优选的特殊变化方案中，向反应介质供应水，尤其是水蒸汽。所述供应可以用来自合适供应管的外来水实现，或任选地用从另一单元反应或操作回收的残留水实现。

该供应通常以将反应介质中的水浓度维持在上述范围内的方式实现。

涉及连续或周期性取出的变化方案可以通过向蒸馏步骤中引入源自于反应介质而取出的气相来实现，具体是取出气相并将气相引入到蒸馏步骤中，所述气相与液体反应介质处于平衡状态。合适时，该实施方案可以在顶部装有合适蒸馏柱的反应器中进行。该实施方案在盐酸水溶液用作氯化剂时特别合适。还可以将蒸馏柱和反应器分开布置，反应器的底部液体可以被送回到反应介质中。该实施方案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。

在该实施方案中，优选调节反应器的操作条件，如反应物具体是氯化氢和甘油的进料速率、催化剂进料速率、温度、反应器体积和压力，使得供应到蒸馏中的混合

物中氯化氢浓度在反应压力下保持低于二元共沸氯化氢-水混合物中的氯化氢浓度。调节该浓度的有效方法是控制氯化氢向液体反应介质的供应。

所述方法的该实施方案优选连续进行。

在一个方面中，将要引入到与反应器分开的蒸馏柱中的馏分被连续或周期性地、优选连续地从液体反应介质中取出，将至少是水和氯化有机化合物分离。在蒸馏步骤中，还可以分离含氯化有机化合物的馏分。此外，含有机产物如重副产物的一种或多种馏分，具体是催化剂和/或氯化氢可以在该蒸馏步骤中分离，并通常再循环至反应介质。通过选择合适的回流比，可以在这方面分离至少含有水、基本不含氯化氢的馏分。

“基本不含氯化氢”具体理解为含水馏分中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%。通常“基本不含氯化氢”具体理解为含水馏分中氯化氢含量等于或大于 1 mg/kg，经常等于或大于 10 mg/kg，相对于含水馏分的总重量。在这方面，可以消除反应过程中形成的和/或随反应物从反应介质引入的水，同时保持反应介质中基本上所有的氯化氢和催化剂。

二氯丙醇，具体是 1,3-二氯丙-2-醇与水和氯化氢形成假共沸混合物。本发明还涉及该假共沸组合物。

基本上，流体的热力学状态由四个相互依赖的变量决定：压力 (P)、温度 (T)、液相组成 (X) 和气相组成 (Y)。真正的共沸混合物是具有 2 个或多个组分的特定系统，在给定温度和给定压力下，其液相组成 X 完全等于气相组成 Y。假共沸混合物是具有 2 个或多个组分的系统，在给定温度和给定压力下，X 基本上等于 Y。实际上，这意味着这种假共沸系统的组分不能容易地通过蒸馏而分离。

对本发明来说，“假共沸组合物”具体理解为具有下列特征的组合物，当其进行蒸发操作时，50 重量%的组合物已经蒸发后剩余组合物的蒸汽压力与初始组合物的蒸汽压力相差小于或等于 10%。优选的是，该差异小于或等于 5%。

通常，根据本发明的假共沸组合物包含 43-63 重量%的水，23-43 重量%的 1,3-二氯丙-2-醇和 4-24 重量%的氯化氢。特别难以通过蒸馏分离的特定假共沸组合物的

特征可能在于其在 1011 毫巴下 106°C 的沸点温度。在该温度和压力下，它由 53 重量%的水、33 重量%的 1,3-二氯丙-2-醇和 14% 的氯化氢组成。观察到该共沸组合物在低于约 40°C 或甚至低于或等于 25°C 的温度下分成密度大的有机相和较轻的水相。有机相含有大量的 1,3-二氯丙-2-醇，例如占有机相总重量的至少 50 重量%，优选至少 80 重量%，有机相还含有水和氯化氢。水相含有水、氯化氢和少量的 1,3-二氯丙-2-醇，例如占水相总重量的最多 50 重量%，优选最多 30 重量%。倾析操作使得将含二氯丙醇的有机相和水相分离，水相再循环到蒸馏的回流中。

[95] 已经发现利用水-氯化氢-二氯丙醇三元组合物的液体-蒸汽平衡特征使得可以从生产反应中取出具体包含二氯丙醇和水的反应产物，同时使得多数催化剂和反应物（包括氯化氢）再循环至反应器。

[96] 在一个优选的实施方案中，通过蒸馏步骤进行反应介质馏分的分离，供应到该蒸馏步骤的材料总和中的氯化氢浓度低于蒸馏压力下二元共沸组合物氯化氢/水中的氯化氢浓度。

[97] 因此，本发明还涉及分离含有至少水、二氯丙醇和氯化氢的混合物的方法，其中混合物在蒸馏步骤中分离，其中供应到所述蒸馏步骤的材料总和中的氯化氢浓度低于蒸馏压力下二元共沸组合物氯化氢/水中的氯化氢浓度。

[98] 例如可以通过加入水来控制供应到蒸馏步骤的材料总和中的氯化氢含量。这种加入可以例如通过将蒸汽注射到蒸馏步骤中所用的蒸馏柱锅炉中进行，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从蒸馏柱顶部取出的馏分而获得。

[99] 最大的合适氯化氢浓度在操作压力较高时略微下降，与 Bonner 和 Titus 公布的共沸氯化氢的液-汽平衡数据（*J. Amer. Chem. Soc.* 52, 633 (1930)）一致，其部分数据复制在下表中：

压力(托)	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

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从反应混合物或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材料以及优选在蒸馏柱顶部获得包含水的馏分。

例如，在常压（101.3 kPa）下，如果与反应介质接触的气相中的氯化氢浓度低于约 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 23 重量%的二氯丙醇。

当二氯丙醇未通过取出含水馏分而从反应介质中完全除去时，可以至少回收含二氯丙醇反应介质的馏分。

在根据本发明生产氯化有机化合物的方法的该方面中，通常回收至少一种含 50-95 重量%的二氯丙醇和最多 50 重量%水的馏分。优选的是，该馏分包含 75-99.9 重量%、经常是 75-99 重量%的二氯丙醇和 0.01-25 重量%、经常是 1-25 重量%的水。

回收优选通过蒸馏或蒸发进行。该步骤中获得的、例如包含一氯丙二醇和任选的甘油与催化剂的其他馏分可以和氯化剂一起再循环到反应中。还可以分离含反应重副产物的至少一种馏分，所述重副产物如上所述，具体是氯化的聚甘油，其可以被破坏，或可以任选地用于生产聚甘油的工艺中，例如通过脱氯化。

蒸馏或蒸发通常在至少为 20°C 的温度下进行。该温度经常是至少 60°C。优选至少 70°C。蒸馏或蒸发通常在最高为 180°C 的温度下进行。该温度优选最高为 140°C。

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 1 巴的压力下进行。该压力经常是最大为 0.5 巴。优选最大为 0.2 巴。

蒸馏或蒸发操作可以利用蒸馏柱或利用蒸发器进行，所述蒸发器是膜蒸发器或作为替代方案的刮板式薄膜蒸发器。残留物的可回收馏分可以通过配有内部或外部冷凝器的刮板式薄膜蒸发器从中有利地分离。

在一个具体的变化方案中，二氯丙醇根据包括下列步骤的方法生产：

(a) 第一反应步骤，其中使甘油与氯化剂接触，从而获得至少包含氯代丙二醇的产品馏分；

(b) 任选地将至少部分的产品馏分进行干燥操作；

(c) 将至少部分的任选干燥的产品馏分引入到第二反应步骤中，其中至少部分氯代丙二醇和氯化剂反应。

该变化方案中的步骤 (a) 和 (c) 优选在一定条件下、以如上所述用于根据本发明生产氯化有机化合物的方法的优选值进行。但是，优选的是在水的存在下实施步骤 (a) 的反应，其中所述水的浓度优选为反应介质总重量的 20-80 重量%。

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实施步骤 (b)。根据另一个优选的变化方案，通过膜技术除去水。

根据本发明生产有机化合物具体是二氯丙醇的方法可以例如在阶式反应器、至少一个板式塔或至少一个泡罩塔、或者这种反应器的组合装置中进行。

反应器可以有效地通过内部搅拌或通过反应器外部的再循环管搅拌的类型。

当在根据本发明的方法中加热反应介质时，可以例如通过护套或内部热交换器进行加热。也可以通过反应器外部再循环管上的热交换器进行加热。任选的，通过组合使用护套和反应器外部再循环管上的热交换器进行加热。

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生成，其中或多或少的是氯化甘油低聚物。这种生成会导致反应介质体积的递增，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。

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或纯化的催化剂来补偿。

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,在水中具有低溶解性的催化剂可以进行酸解处理,优选在高于 30 °C、优选至少 50 °C 的温度下进行,然后是例如通过倾析、过滤或萃取的分离步骤。已经发现在己二酸的情况下,清洗物的酸解导致冷却和过滤之后以良好产率回收高纯度的结晶己二酸。

当使用无水 HCl 时,优选逆着 HCl 流的流动引导含甘油的液体流。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。

根据本发明方法的该具体实施方案使得可以特别经济地获得浓缩的二氯丙醇,其中二氯丙醇的含量经常是大于或等于二氯丙醇总重量的 90 重量%。通过该方法,可以获得 1,3-二氯丙-2-醇作为主要异构体,异构体纯度大于 80%。

在本发明的一个具体实施方案中,当在根据本发明生产氯化有机化合物的过程中获得二氯丙醇时,部分该二氯丙醇可以在至少一种其他醇的存在下、最具体而言在多元醇如双酚 A 的存在下进行脱氯化氢操作,以获得“环氧树脂”或其可用的单体。根据本发明生产二氯丙醇的方法的主要异构体 1,3-二氯丙醇尤其适于该操作,因为它使得可以保留如此所得到的聚合物或单体的线形结构。通过当前工业方法获得的作为主要产物的 2,3-异构体并非如此。

本发明还涉及相对于总的二氯丙醇含至少 50 重量%的 1,3-二氯丙-2-醇的二氯丙醇作为起始物用于生产有机化合物如具体而言为表氯醇或环氧树脂的用途。在该用途中,1,3-二氯丙-2-醇的含量经常大于或等于总二氯丙醇的 75 重量%。优选的是,该含量大于或等于 80 重量%。用相对于总二氯丙醇含最多约 99 重量%或甚至最多约 95 重量%的 1,3-二氯丙-2-醇的二氯丙醇获得了好的结果。还可以使用基本上由 1,3-二氯丙-2-醇组成的二氯丙醇。

在具体的实施方案中,当在根据本发明生产氯化有机化合物的方法中获得二氯丙醇时,至少部分的该二氯丙醇优选随后进行脱氯化氢操作,以获得表氯醇。

通常使用的例如从烯丙基氯开始生产表氯醇的方法产生含有氯化有机杂质的表氯醇，所述氯化有机杂质如三氯丙烷、三氯丙烯、二氯丙烯或 2-氯丙-2-烯-1-醇，这些杂质在将表氯醇用在特定品质的环氧树脂中时具有缺点。根据本发明获得的表氯醇中，该类型的杂质在适当时以大大降低的浓度存在。因此根据本发明的方法使得可以生产含较少令人讨厌的杂质的高纯表氯醇。

具体而言，表氯醇可以表现出大于或等于 99.5 重量%的纯度。

已经注意到可以根据本发明作为主要产物获得的 1,3-二氯丙-2-醇在脱氯化氢反应尤其是碱性脱氯化氢反应中具有的反应性比通过当前工业方法作为主要产物获得的其 2,3-二氯丙-1-醇异构体更高。该方面使得可以通过缩短合成介质中反应物的停留时间来改善脱氯化氢操作的选择性。

此外，根据本发明的方法使得可以减小表氯醇生产中含水排出物的体积，并使这些排出物在有机氯化副产物如氯化醚中的含量最小化。

1,3-二氯丙-2-醇令人惊奇地和表氯醇相对不起反应，在合成表氯醇期间不导致形成大量的有机氯化副产物。

纯化的 1,3-二氯丙-2-醇，尤其是具有上述 1,3-二氯丙-2-醇含量的 1,3-二氯丙-2-醇在表氯醇合成中的用途使得可以通过大大减少氯化杂质的形成来进一步改善生产排出物的质量。

根据一个具体实施方案，在相对于总进料而言供应 1-30 重量%二氯丙醇的含水反应介质中生产表氯醇。

根据另一个优选的实施方案，向根据本发明生产表氯醇的方法中的反应介质中供应相对于总进料而言 30-90 重量%的二氯丙醇。在后一变化方案中，反应介质经常供应以 60-90 重量%的二氯丙醇，优选 65-80 重量%的二氯丙醇。还可以有利地供应相对于总进料而言 30-65 重量%的二氯丙醇。

该实施方案使得尤其可以大大减少过程中的水废弃物。

在根据本发明生产表氯醇的方法的另一个具体变化方案中，使用相对于碱而言化学计量或不足化学计量的量的二氯丙醇。在该情况下，通常每当量二氯丙醇使用至少 1 当量的碱。经常每当量二氯丙醇使用至少 1.5 当量的碱。在该情况下，通常每当

量二氯丙醇使用最多 5 当量的碱。

在根据本发明生产表氯醇的方法的另一个具体变化方案中，使用相对于碱过量的二氯丙醇，这使得可以提高产量。在该情况下，通常每当量碱使用至少 1.1 当量的二氯丙醇。经常每当量碱使用至少 1.5 当量的二氯丙醇。优选每当量碱使用至少 2 当量的二氯丙醇。在该情况下，通常每当量碱使用最多 5 当量的二氯丙醇。

供应到根据本发明生产表氯醇的过程中的其他反应物优选选自水溶液，尤其是优选选自 NaOH、Ca(OH)₂ 和纯苛性盐水的至少一种碱的浓溶液。表述“纯苛性盐水”是指可含有如由基于隔膜的电解过程产生的 NaCl 的苛性钠。该情况下，溶液或浆料中碱的含量通常至少为 5 重量%，优选至少为 10 重量%，最优选等于或大于约 20 重量%。该含量通常小于或等于 60 重量%。约 50 重量%的含量是非常合适的。

进料还可以包含有机溶剂，如酮或醚，例如甲基乙基甲酮。

可以进行一次性进料，或优选地分阶段进料，例如具有两个或三个进料点的分阶段进料。

该反应方案中的介质可以是单相介质，或者具体而言当使用有机溶剂时是两相介质。

在一个具体的变化方案中，至少部分地供应任选地回收自如上所述生产二氯丙醇过程的水。该水可以例如用于产生碱性溶液或浆料。

在根据本发明生产表氯醇的方法中，反应通常在至少为 0°C 的温度下进行。该温度经常是至少为 20°C。优选至少为 30°C。在根据本发明生产表氯醇的方法中，反应通常在最高为 140°C 的温度下进行。优选最高为 120°C。在第一个具体的变化方案中，温度为 25-50°C。在第二个具体的变化方案中，温度为 60-100°C。

在根据本发明生产表氯醇的方法中，特别有利的是至少部分地回收可能在脱氯化氢结束时存在的水，例如通过蒸发或反渗透回收。下面将描述的这种回收也可以用于其他的脱氯化氢过程，尤其是使用碱性溶液或浆料的过程。

通过这种回收操作，可以获得富集盐尤其是 NaCl 的含水馏分和富集水的馏分。富集盐的馏分可以回收并任选地在合适的纯化步骤之后用于例如生产氯的电解设备，或可以将其引入到任选的氧化处理中以减小其可能存在的有机化合物的含量，并从设

备中去除。还可以进行蒸发至干燥，优选除去以固体形式回收的盐。适当情况下，富集水的馏分可以有利地用于生成碱性水溶液或浆料，以用于根据本发明生产表氯醇的过程。

[141] 在一个具体方面中，在脱氯化氢操作期间去除或回收盐，具体是 NaCl，相对于所产生的每摩尔表氯醇，其量不超过 5 mol，经常不超过 2 mol，优选不超过 1.2 mol，但是通常是至少 1 mol 的 NaCl。在脱氯化氢步骤期间 NaCl 经常基本上完全去除。

[142] 本发明还涉及生产聚甘油的方法。根据该方法，根据本发明的用途使用得自可再生原料的甘油作为起始物，优选使所述甘油在碱的存在下与至少一种缩合剂或与表氯醇接触。后一反应的合适条件描述在本申请人的美国专利 4,960,953 和 5,041,688 中。

[143] 缩合剂可以是酸性或碱性试剂。可以任选地使用固体缩合催化剂。

[144] 在根据本发明生产聚甘油的方法中，优选使用来自上述根据本发明生产表氯醇的方法的表氯醇。

[145] 本发明还涉及生产环氧树脂的方法，根据该方法来自上述根据本发明生产表氯醇的方法的表氯醇与醇和 / 或多元醇反应。环氧树脂的生产例如描述在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5 ed., Vol. A9, p.547-562 中。

[146] 本发明还涉及生产生物柴油和有机化合物的方法，根据该方法：

(a) 使植物油和甘油以外的醇，优选甲醇或乙醇，发生酯交换反应，从而至少回收生物柴油和含甘油的粗制品；

(b) 将粗制品任选地进行纯化操作，如蒸馏；

(c) 将步骤 (a) 中形成的甘油进行根据生产有机化合物的工艺。

[147] 在另一种方法中，步骤 (a) 可以由以下过程组成：使植物油和水例如在超级超大气压力下进行水解反应，从而至少产生脂肪酸和含甘油的粗制品的混合物，以及通过脂肪酸混合物的酯化获得生物柴油。

[148] 在根据本发明生产生物柴油和有机化合物的方法的第一个变化方案中，至少步骤 (a) 和 (c) 在相同的生产工位进行。

[149] 在根据本发明生产柴油和有机化合物的方法的第二个变化方案中，步骤 (a) 和

(c) 在不同的生产工位进行。步骤 (c) 有利地位于氯源或氯化氢源的附近。

图 1 所示为可以用于实施根据本发明生产氯化有机化合物的方法的设备的具体配置。该设备包括 3 个反应器。第一反应器 (11) 通过管路 (1) 供应甘油和催化剂。该第一反应器的底部液体通过管路 (8) 供应第二反应器 (12)，第二反应器通过管路 (9) 供应第三反应器 (13)。气态 HCl 通过管路 (5) 供应到第三反应器中，第三反应器液相中脱除的气体通过管路 (14) 供应第二反应器，第二反应器脱除的气体本身通过管路 (15) 供应第一反应器。在每个反应器中，反应所形成的水在产生时随反应器的脱气而除去。因此所有的水通过第一反应器的脱气而离开。

特别优选的温度和停留时间对于反应器 (11) 来说是 100°C 和 3 小时，对于反应器 (12) 来说是 130°C 和 8 小时，对于反应器 (13) 来说是 130°C 和 8 小时，如图 1 所示。

第一反应器的脱气涉及柱 (16)，其残留物返回至该反应器。已经去除酸的水在柱 (17) 的顶部排出。通过沉析从中分离由于共沸而伴随着水的二氯丙醇，并通过管路 (2) 再循环到第二反应器。

然后在柱 (18) 中通过蒸馏分离离开第三反应器的二氯丙醇、催化剂和重产物，二氯丙醇可以通过管路 (7) 在顶部取出，催化剂和重产物可以通过管路 (8) 在底部取出。所述柱优选在 0.1 巴的真空下工作。

所述柱的进料可以通过过滤器 (19) 过滤，从而除去粗制甘油中可能存在的固体颗粒。

柱 (18) 的重产物可以再循环或不再循环到反应器 (11)。

图 2 所示为可以用于实施根据本发明生产二氯丙醇的方法的设备的优选具体配置。反应器 (20) 以连续或间歇模式通过管路 (21) 供应甘油，通过管路 (22) 供应催化剂，无水或水溶液形式的氯化氢的供应以连续或间歇模式通过管路 (23) 进行。蒸馏柱 (30) 通过管路 (24) 供应反应器 (20) 产生的蒸汽，通过管路 (26) 从柱 (30) 中取出一股物流，并供应到分离水相和有机相的倾析器 (31) 中。分离的水相的馏分任选地通过管路 (27) 再循环到柱的顶部，以维持回流。二氯丙醇的产生分布在通过管路 (29) 取出的有机相和通过管路 (28) 取出的水相之间。柱 (30) 的残留物可以

通过管路(25)再循环至反应器。重副产物可以任选地通过位于反应器底部液体中的清洗(32)从反应器中除去。其中,(a)从反应器(20)取出液相;(b)将共沸的氯化氢/水混合物加入到液相中,然后加热所得混合物;(c)通过结晶从该所得混合物中回收酸,并任选地再循环至反应器(20)。将水加入到步骤(b)中的所得混合物中,通过结晶回收酸催化剂,并再循环至反应器(20)。

[157] 根据该配置获得的结果详述于实施例12中。

[158] 所述方法的该变化方案使得可以在顶部利用共沸去除几乎所有来自于反应、原料和/或可能供应到反应器底部或柱底部的水,并获得非常高纯度的二氯丙醇的混合物,对两种异构体的总和而言大于99.5重量%,与烃链和氯化氢相关的选择性高于99重量%。

[159] 图3所示为可以用于实施根据本发明生产二氯丙醇的方法的设备的更优选配置。反应器(33)连续或间歇通过管路(41)供应甘油,通过管路(42)供应催化剂,无水或水溶液形式的氯化氢连续或以间歇模式通过管路(43)供应,蒸馏柱(42)通过管路(34)供应反应器(33)产生的蒸汽,柱(42)的残留物通过管路(35)再循环至反应器(33),来自反应器底部的清洗物通过管路(37)被输送到汽提塔(44),在其中例如通过加热或通过用氮气或蒸汽进行气体吹扫进行部分汽提操作,来自流(37)的含有大多数氯化氢的气相通过管路(38)再循环到柱(42),或通过管路(45)再循环到反应器(33),蒸馏或汽提柱(43)通过管(39)供应来自汽提塔(44)的液相,通过管路(40)从柱顶部收集二氯丙醇的主要馏分,柱残留物通过管路(41)再循环至反应器(33)。汽提可以用氮气或蒸汽进行,或通过加热进行。重副产物可以任选地通过位于反应器底部液体中的清洗(46)从反应器中除去。根据本发明的方法,其中:(a)从反应器(33)取出液相;(b)将共沸的氯化氢/水混合物加入到液相中,然后加热所得混合物;(c)通过结晶从该所得混合物中回收酸,并任选地再循环至反应器(33)。根据本发明的方法,其中将水加入到步骤(b)中的所得混合物中,通过结晶回收酸催化剂,并再循环至反应器(33)。

[160] 所述方法的该变化方案使得可以在顶部利用共沸去除几乎所有来自于反应、原料和/或可能供应到反应器底部或柱底部的水。除了前述配置所体现的优点外,与前述配置相关的这种更优选配置允许有限的蒸汽消耗。

[161] 下面的实施例用来说明本发明，而不是限制本发明。

实施例 1

[162] 将 453 g 甘油 (4.92 mol) 和 29.5 g 冰醋酸 (0.49 mol) 的混合物于 110°C 加热搅拌 20 分钟。然后按照程序化的流量将无水氯化氢吹入该混合物中：5.2 mol/h 持续 2h, 3.8 mol/h 持续 100 min, 最后 1.3 mol/h 持续 317 min。总共引入 23.6 mol 氯化氢。试验结束时反应混合物的分析示于表 1。甘油的转化率为 99.1%，与甘油相关的重产物（双甘油和氯化双甘油）相对于甘油的选择性为 0.4%。

实施例 2

[163] 将 110 g 甘油 (1.20 mol)、257 g 1-氯-2,3-二羟基丙烷 (2.32 mol) 和 21 g 冰醋酸 (0.35 mol) 的混合物于 110°C 加热搅拌 20 分钟。然后按照连续设定的流量将无水氯化氢吹入该混合物中：4.76 mol/h 持续 26 min, 2.04 mol/h 持续 71 min, 0.62 mol/h 持续 4 h, 最后 0.3 mol/h 持续 10 h。总共引入 10.0 mol 氯化氢。试验结束时反应混合物的分析示于表 1。甘油的转化率为 99.5%，重产物（双甘油和氯化双甘油）的选择性为 0.03%。

表 1

	试验 1 (g / kg)	试验 2 (g / kg)
甘油	4.6	0
1-氯-2,3-二羟基丙烷	166	55
2-氯-1,3-二羟基丙烷	40	6.6
1,3-二氯丙-2-醇	475	711
2,3-二氯丙-1-醇	11	20.8
双甘油	1	0
一氯化双甘油	3	0.4
醋酸	21	23
有机醋酸酯	43	29.5
水	178	121
盐酸	58.8	57.7

实施例 3-7

[164] 盐酸水溶液、甘油、有机酸和二氯丙醇以恒定流量引入到恒定在试验温度下的 350 ml 玻璃反应器中。在常压下工作的反应器配有溢流系统，以维持液体的恒定体积。汽化的反应混合物馏分从反应器排出，并在常温下冷凝。冷凝物分成 2 相：主要含二氯丙醇的密度大的有机相和含大多数未反应盐酸的较轻水相。溢流出口处收集的液体混合物含有二氯丙醇生产的残留物。

[165] 实施例 3 描述了使用浓盐酸并以醋酸作为催化剂的情况。所用的大多数催化剂（55%）从反应液体蒸发，并发现存在于冷凝物中。

[166] 实施例 4 示出了通过用辛酸替换醋酸所提供的改进。酸的更有限馏分（10%）在该情况下发现从反应器蒸发。

[167] 实施例 5-7 显示了反应温度的作用。在 120°C 以上获得了最好效果。

实施例 8-11

[168] 对实施例 3-7 所述的反应器进行改进，在顶部安装蒸馏柱，以精馏汽化的反应介质馏分。只有盐酸、甘油和催化剂以恒定流量引入到反应器中。柱的回流速率固定在 50%。在实施例 8-10 中，使用以一定量的水稀释的共沸盐酸，所述水的量足以产生所形成二氯丙醇的共沸夹带物，获得的结果详细示于表中。在约 130℃观察到了最佳的盐酸转化和二氯丙醇选择性。蒸馏馏分的分析表明几乎仅有有限量的羧酸污染了二氯丙醇。

[169] 实施例 11 说明了用己二酸获得的优异结果。

[170] 试验 3-11 中的各种控制参数和所获得的结果详细示于表 2 中。

连续试验号		3	4	5	6	7	8	9	10	11
沸点温度	°C	123	121	123.1	130	117.6	146.4	130	119.4	131.6
浓 HCl 水溶液	mol/kg	9.59	9.59	5.29	5.29	5.29	3.95	3.95	3.95	3.94
有机酸种类		醋酸	辛酸	辛酸	辛酸	辛酸	辛酸	辛酸	辛酸	己二酸
供应流量										
甘油	g/h	30	30	30	30	30	22	22	22	25.6
1, 3-二氯丙-2-醇	g/h	42	42	42	42	42	0	0	0	0
有机酸	g/h	3.9	9.41	9.41	9.41	9.41	6.21	6.21	6.21	3.6
HCl 水溶液	g/h	79	79.5	149	163	148	98.7	98.7	98.7	153.5
总转化率和选择性										
HCl 转化率	(%)	57.3	60.7	51.2	45.9	36.3	80.0	91.6	87.4	87.6
甘油转化率	(%)	87.8	91.8	93.0	95.2	86.4	97.7	96.7	95.0	99.4
蒸馏物中的有机酸 /所用有机酸	mol/mol	0.55	0.02	0.11	0.13	0.16	0.11	0.14	0.20	<0.0005
一氯丙二醇选择性	(%)	61.9	56.0	51.0	57.2	47.0	27.8	29.6	25.1	7.4
二氯丙醇选择性	(%)	29.7	27.1	29.5	39.7	20.4	42.8	60.3	55.2	82.3
低聚物选择性	(%)	0.9	0.4	0.6	0.8	0.6	1.2	1.6	1.1	

实施例 12 (图 2)

[171] 已向反应器 (20) 连续供应甘油和 33 重量%的盐酸溶液, 相对流量质量比为 1/2.36。停留时间为 20 小时, 反应介质中己二酸浓度为 3 mol 酸官能团/kg。反应器在常压和 130°C 下操作。产生含有 55.3%的水、9.1%的氯化氢、9.4%的二氯丙醇和 25.1%的甘油单氯醇的气相。反应混合物的液相含有 7.7%的水和 1.24%的氯化氢。从柱 (30) 取出的气相于 25°C 冷凝, 并在倾析器 (31) 中倾析。调节回流比以通过再循环来自倾析器的合适量水相而在柱顶部取出所生产的全部二氯丙醇。

[172] 在倾析器的出口处回收含 15.0%二氯丙醇的水相和含 88%二氯丙醇的有机相。二氯丙醇的产率为 93%。两相分析没有显示出含量大于 0.1%的任何有机杂质。水相的盐酸含量为 0.037%, 己二酸含量为 18 mg/kg。

实施例 13 (从反应混合物清洗物中提纯己二酸)

[173] 将取自连续过程并且组成复制于本文下表中的反应混合物进行水解处理。

	单位	浓度
HCl	(g/kg)	1,4
水	(g/kg)	50,0
二氯丙醇	(g/kg)	271
3-氯-1,2-丙二醇	(g/kg)	71
2-氯-1,3-丙二醇	(g/kg)	13
甘油	(g/kg)	3
己二酸	(g/kg)	26
双甘油二氯丙醇	(g/kg)	0,9
双甘油	(g/kg)	<1
二氯丙醇己二酸单酯	(g/kg)	96
甘油单氯醇己二酸单酯	(g/kg)	108
甘油己二酸单酯	(g/kg)	6,7
双甘油二氯丙醇己二酸单酯	(g/kg)	64
双甘油单氯醇己二酸单酯	(g/kg)	8,8
羧酸 + 羧酸酯 (基团)	(mol/kg)	4,54

[174] 将 250g 该样品置于装配有 Dean-Stark 分离器的圆底烧瓶中。将共沸氯化氢 (100.2 g) 和水 (36.26 g) 加入到烧瓶中。混合物回流 10 h。处理后, 在 Dean-Stark 中获得 79.2 g 含 88%二氯丙醇和 12%水的有机相以及 18.1 g 饱和有 15%二氯丙醇的水相。烧瓶含有 284 g 已经于 100℃下分馏的混合物。

[175] 将水解混合物的第一馏分 (134.3g) 在搅拌下冷却至室温。1.5 小时后, 通过过滤分离出 41.9 g 结晶白色固体。再过 20 个小时后, 从第一滤液分离出新一批的 6.7 g 晶体。两种固体的组成和第二滤液的组成详细描述于下表中。获得了纯度为 80-84% 的己二酸晶体, 回收率为 87%。

	单位	固体 1	固体 2	第 2 滤液
HC1	(g/kg)	18,3	19,2	75,6
水	(g/kg)	63,5	80,5	338
二氯丙醇	(g/kg)	42	50	184
3-氯-1,2-丙二醇	(g/kg)	41	51	176
2-氯-1,3-丙二醇	(g/kg)	13	16	55
甘油	(g/kg)	8,3	12	36
己二酸	(g/kg)	843	801	33
双甘油二氯丙醇	(g/kg)			2,4
双甘油	(g/kg)	1,2	0,8	1,8
二氯丙醇己二酸单酯	(g/kg)	0,8	1	4,2
甘油单氯醇己二酸单酯	(g/kg)	9,7	14	38
甘油己二酸单酯	(g/kg)	2,7	3,7	14
双甘油二氯丙醇己二酸单酯	(g/kg)	1,5	2,3	6
双甘油单氯醇己二酸单酯	(g/kg)	1,1	1,6	4,3
羧酸 + 羧酸酯 (基团)	(mol/kg)	11,27	10,59	1,12

[176] 向水解混合物的第二馏分 (114.7 g) 中加入 28.2 g 水后, 在搅拌下冷却到室温。1.5 小时后, 通过过滤分离出 27.7 g 结晶白色固体。再过 20 个小时后, 从第一滤液分离出新一批的 7 g 晶体。用水稀释产生更纯的己二酸晶体 (纯度 91-93%), 但具有较低的总回收产率, 为 75%。回收的固体不含有重副产物。

	单位	固体 1	固体 2	第 2 滤液
HCl	(g/kg)	8,5	8,7	55,4
水	(g/kg)	54,5	28,5	499,0
二氯丙醇	(g/kg)	24	21	136
3-氯-1,2-丙二醇	(g/kg)	22	24	135
2-氯-1,3-丙二醇	(g/kg)	7	7,5	43
甘油	(g/kg)	5,1	5,6	28
己二酸	(g/kg)	912	928	62
双甘油二氯丙醇	(g/kg)	0	0	2,1
双甘油	(g/kg)	<0.5	0	0,5
二氯丙醇己二酸单酯	(g/kg)	0	0	1,7
甘油单氯醇己二酸单酯	(g/kg)	0	0	18
甘油己二酸单酯	(g/kg)	0	0	6,9
双甘油二氯丙醇己二酸单酯	(g/kg)	<0.5	0	0,5
双甘油单氯醇己二酸单酯	(g/kg)	0	0	0,5
羧酸 + 羧酸酯 (基团)	(mol/kg)	12,38	13,46	1,16

图1

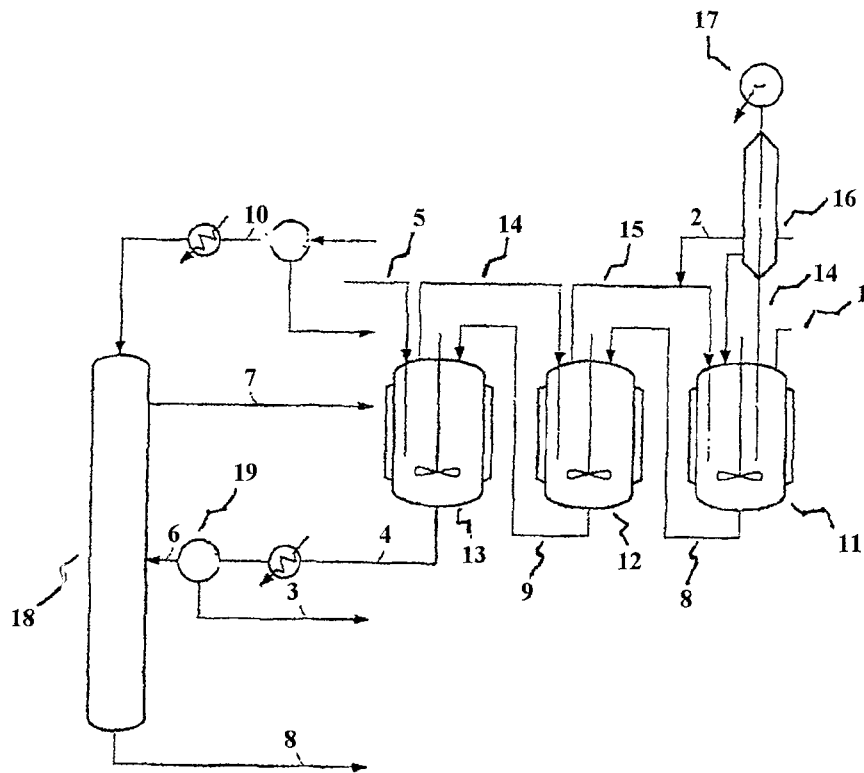


图2

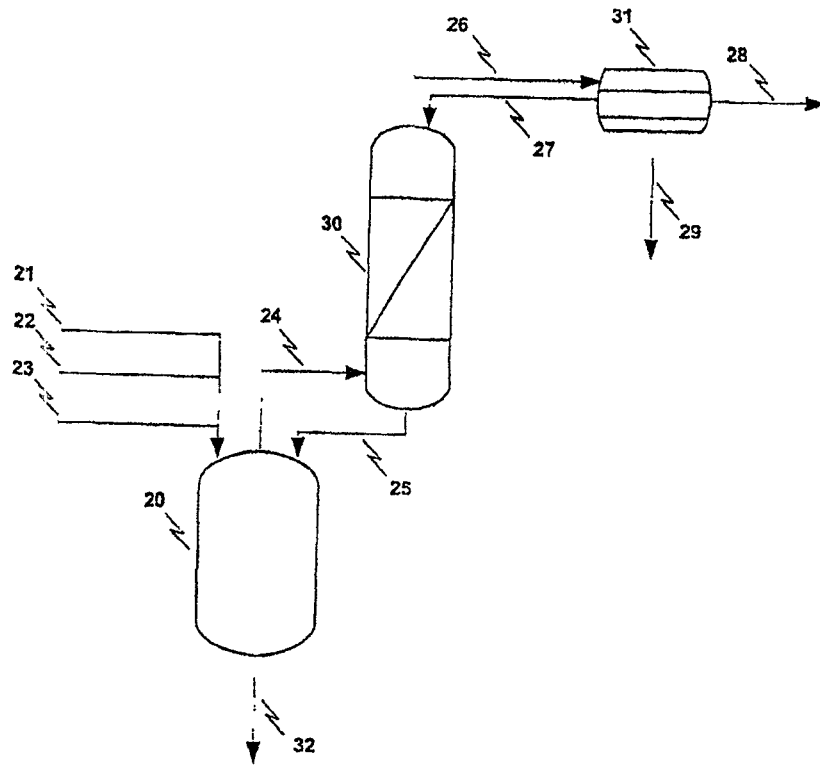


图3

