



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101687744 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 10

(21) 申请号 200880020913. 2

(22) 申请日 2008. 06. 25

(30) 优先权数据

60/946, 487 2007. 06. 27 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 12. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/068168 2008. 06. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02009/003028 EN 2008. 12. 31

(73) 专利权人 HRD 有限公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 阿巴斯·哈桑

易卜拉西姆·巴盖尔扎德

雷福德·G·安东尼

格雷戈里·博尔西格 阿齐兹·哈桑

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 刘慧 杨青

(51) Int. Cl.

C07C 31/34 (2006. 01)

C07C 29/64 (2006. 01)

B01F 7/26 (2006. 01)

B01F 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 7157609 B2, 2007. 01. 02, 全文.

US 6051742 A, 2000. 04. 18, 全文.

US 5146011 A, 1992. 09. 08, 全文.

审查员 严华

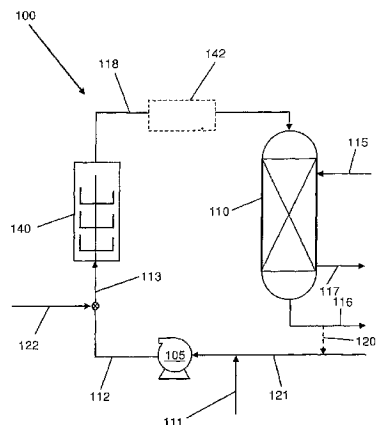
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

(54) 发明名称

生产氯代醇的方法

(57) 摘要

本文描述了用于生产氯代醇的方法和系统。该方法和系统并入了高剪切装置的新应用,以促进烯烃在氯化相中的分散和溶解。该高剪切装置使得可采用更低的反应温度和压力,并且还减少了氯化时间。



1. 生产氯代醇的方法,该方法包括:
 - a) 使烯烃气体接触在水相中的氯化剂以形成气体-液体物流;和
 - b) 使气体-液体物流流过高剪切装置从而形成分散体,该分散体具有平均直径小于 1 微米的气泡,并形成氯代醇。
2. 权利要求 1 的方法,还包括将分散体发送到氯化反应器以形成氯代醇。
3. 权利要求 1 的方法,其中气泡具有小于 100 纳米的平均直径。
4. 权利要求 1 的方法,其中氯化剂被溶解在水中。
5. 权利要求 1 的方法,其中氯化剂包括氯气 (Cl_2),次氯酸 (HOCl),一氧化二氯 (Cl_2O),碱金属或碱土金属的次氯酸盐,或其组合。
6. 权利要求 1 的方法,其中烯烃气体含 2-10 个碳原子。
7. 权利要求 1 的方法,其中烯烃气体包括丙烯或乙烯。
8. 权利要求 1 的方法,其中高剪切装置被配置为具有大于 23m/s 的公称尖端速度。
9. 权利要求 1 的方法,包括使所述气泡经历大于 $20,000\text{s}^{-1}$ 的剪切速率。
10. 权利要求 1 的方法,其中所述高剪切装置被配置用于至少 $1000\text{W}/\text{m}^3$ 的能量消耗。
11. 生产氯代醇的系统,该系统包含:

至少一个被配置用于烯烃氯化的高剪切装置,所述高剪切装置包含转子和定子,所述转子和所述定子以 0.02 毫米到 5 毫米的剪切缝隙分隔开,其中剪切缝隙是在所述转子和所述定子之间的最小距离,并且其中高剪切装置能够产生至少一个转子的大于 23m/s 的尖端速度;

泵,其被配置用于递送包括液相的液体物流至高剪切装置;和

容器,其被配置用于从高剪切装置接收分散体和用于保持预定的压力和温度。
12. 权利要求 11 的系统,其中高剪切装置包含两个或更多个转子和两个或更多个定子。
13. 权利要求 11 的系统,其中所述高剪切装置包含转子尖端以及所述装置被配置用于在至少 23m/sec 的尖端速度下在至少 300L/h 的流速下操作。
14. 权利要求 11 的系统,其中所述高剪切装置被配置为提供大于 $1000\text{W}/\text{m}^3$ 的能量消耗。
15. 权利要求 11 的系统,其中至少一个高剪切装置被配置用于产生烯烃气泡在包含氯化剂的液相中的分散体,其中该分散体具有平均直径小于 400 纳米的气泡。
16. 权利要求 11 的系统,包含至少两个高切剪混合装置。
17. 权利要求 11 的系统,其中高剪切装置具有大于 20m/s 的尖端速度。
18. 权利要求 11 的系统,还包含固定床反应器,该反应器包含氯化催化剂。
19. 权利要求 11 的系统,其中高剪切装置包含至少两个发生器。
20. 权利要求 19 的系统,其中由一个发生器提供的剪切速率大于由另一个发生器提供的剪切速率。

生产氯代醇的方法

[0001] 关于由联邦政府发起的研究或开发的声明

[0002] 不适用。

技术领域

[0003] 本发明总地涉及化学反应领域。更具体地,本发明涉及并入高剪切混合操作来生产氯代醇的方法。

背景技术

[0004] 氯代醇可在生产多种化合物中用作中间体。例如,氯丙醇和氯丁醇分别用于生产环氧丙烷和环氧丁烷。

[0005] 已知多种用于生产氯代醇的方法。例如,烯烃氯代醇典型地通过烯烃与氯气在水存在下反应来制备。这一方法被认为借助于中间体环状氯鎗离子来进行,该中间体环状氯鎗离子与水反应形成烯烃氯代醇。烯烃可为含 8 到约 30 个碳原子的烯烃。然而,当含水氯鎗离子与环状氯鎗离子反应时,该方法还伴有形成不希望的二氯化物副产物。通常会遭受显著的收率损失,并且必需从所需的烯烃氯代醇中分离出副产物,这增加了氯代醇的生产成本。或者,上述方法可含有与水不混溶的溶剂。因此,在与水不混溶的溶剂中的水的存在下,该反应要求将次氯酸加入到长链烯烃中。合适的溶剂包括癸烷、氯仿和石油醚。

[0006] 其它用于产生氯代醇的方法涉及烯烃与次氯酸反应,其中该方法包括用盐酸气预先使烯烃酸化,并在 pH 2 到 7、优选 5 到 6 之间进行该方法。另一个生产氯代醇的方法涉及通过使氯气和水在碱土金属氢氧化物存在下(保持 pH 低于 7.0)反应制备次氯酸,然后使次氯酸混合物与含乙烯基的化合物反应。或者,氯代醇的制备可通过使烯烃与三氯异氰尿酸在醇、乙酸或含水丙酮中反应来实现。

[0007] 多种其它的用于制备氯代醇的方法也是公知的,诸如,烯烃与实质上不含氯离子的次氯酸叔丁基酯或次氯酸反应。然而,这些方法一般地要么产生许多的副产物,要么需要多个成本很高的处理步骤或更长的反应时间,从而阻碍了所述方法的商业化可行性。为此,仍然需要可有效地以高收率获得所需产品的氯代醇生产方法。

[0008] 根据上述,显然研究集中于在氯代醇生产中的不同反应途径。然而,这些方法中都没有讨论通过改善混合来改进反应物的溶解度和物质传递。

[0009] 因此,需要通过改善烯烃被混入液体氯化相中的混合来生产氯代醇的加速方法。

[0010] 发明概述

[0011] 本文描述了用于生产氯代醇的方法和系统。该方法和系统并入了高剪切装置的新应用,以促进烯烃在氯化相中的分散和溶解。该高剪切装置使得可采用更低的反应温度和压力,并且还减少氯化时间。所公开的方法和系统的另外的优点和方面描述如下。

[0012] 在一实施方案中,生产氯代醇的方法包括使烯烃接触氯化剂。在一实施方案中,液体是含水溶液、次氯酸溶液、含水次氯酸盐溶液或溶解在水中的氯气,气体由烯烃组成,所述烯烃在与液体的一种或多种组分混合的条件下具有反应性,以形成包含所需的烯烃氯代

醇产品的反应产物。该方法还包括使烯烃和氯化剂流过高剪切装置从而形成具有小于约 1 微米的气泡的分散体,并形成氯代醇。

[0013] 在一实施方案中,生产氯代醇的系统包含至少一个被配置用于烯烃氯化的高剪切装置。高剪切装置包含转子和定子。转子和定子以约 0.02 毫米到约 5 毫米的剪切缝隙分隔开。剪切缝隙是在转子和定子之间的最小距离。该高剪切装置能够产生至少一个转子的约 23m/s (4,500ft/min) 的尖端速度。另外,该系统包含被配置用于递送包括液相的液体物流至高剪切装置的泵。

[0014] 上文已经相当概括地描述了本发明的特征和技术优点,以便可以更好地理解下文所述的发明的详细说明。本发明的另外的特征和优点将在下文中进行描述并且构成了本发明权利要求书的主题。本领域技术人员可理解所公开的概念和具体实施方案可容易被采用,作为用于改变或设计其它用于执行本发明相同目的的结构。本领域技术人员还可理解,这种等价构造并不脱离由权利要求书所宣称的本发明的实质和范围。

附图说明

[0015] 为了更详细说明本发明的优选方案,现在将参见附图,其中:

[0016] 图 1 表示使用高剪切装置来生产氯代醇的一个实施方案的总体流程图。

[0017] 图 2 说明用于图 1 系统的实施方案中的多级高剪切装置的纵向剖视图。

[0018] 注释和命名

[0019] 在以下的说明书和权利要求书中通篇使用的某些术语是指具体的系统部件。该文献不意在区别名称不同但功能相同的组件。

[0020] 在以下的讨论和权利要求书中,术语“包含”和“包括”以开放式形式被使用,并因此可被解释为是指“包括,但不限于”。

[0021] 优选方案详述

[0022] 所公开的用于烯烃氯化的方法和系统采用了高剪切机械装置以提供烯烃气体和氯化剂在反应器/混合器装置中在受控环境下的快速接触和混合。本文使用的术语“烯烃气体”包括实质上纯的烯烃气体以及含烯烃的气体混合物。特别地,所述系统和方法的实施方案可用于烯烃在水中进行氯化来生产氯代醇。优选地,该方法包括在液相中的氯气物质与烯烃气体的非均相反应。高剪切装置减少了对反应的传质限制,从而增加总反应速率。

[0023] 牵涉液体、气体和固体的化学反应依赖于涉及时间、温度和压力的动力学定律来决定反应速率。如果希望两种(或更多种)不同相的原材料(例如固体和液体;液体和气体;固体、液体和气体)发生反应,控制反应速率的限制因素之一牵涉反应物的接触时间。本文使用的“多相”是指这样的反应,该反应涉及具有两个或更多个不同的相的反应。在非均相催化反应的情况下,存在另外的速率限制因素:从催化剂表面除去已反应的产物从而使该催化剂能够催化另外的反应物。

[0024] 烯烃氯化生产氯代醇是多相反应。在多相反应期间,各相自发分离。凭借本文所公开方法的和系统,两个相被密切地混合以形成乳液,增加了在反应组分之间的接触表面,从而使反应增强。

[0025] 反应的 pH 可对反应速率具有直接影响,并因此直接影响烯烃转化。使用的 pH 可根据存在于水相中的氯的不同而异。最大 pH 为约 8。当水相含有游离的氯离子和分子氯时,

pH 不应该低于 4.5。当在本文中使用基本上是氯离子且不含氯气的含水溶液时, pH 可低至 1。本文所述的方法包括具有约 2 到约 8 的 pH 的水相。当使用 pH 约 6 的水相时, 氯代醇收率特别好, 烯烃转化低。

[0026] 在常规的反应器中, 反应物和 / 或催化剂的接触时间通常通过混合得以控制, 所述混合操作提供在化学反应中所牵涉的两种或更多种反应物的接触。所公开的方法的实施方案包括如外部高剪切装置, 以降低传质限制, 并从而更密切地接近动力学极限。当反应速率被加速时, 停留时间可被减小, 从而增加可获得的处理量。或者, 如果现有的收率是可接受的话, 那么减少所需的停留时间使得可使用比传统方法更低的温度和 / 或压力。另外, 在均相反应中, 所公开的方法可用于在反应器内提供均匀的温度分布, 从而使得可能的副反应最小化。

[0027] 生产氯代醇的系统。现在参考图 1 来描述高剪切氯代醇生产系统, 图 1 是用于通过氯化剂与烯烃在气-液相反应中进行反应来生产氯代醇的高剪切系统 (HSS) 100 的实施方案的工艺流程图。代表性系统的基础组件包括外部高剪切装置 (HSD) 140、容器 110、泵 105 和流化床或固定床 142。如图 1 所示, 高剪切装置位于容器 / 反应器 10 以外。这些部件中的每一个在下文中进行更详细的描述。管道 121 连接至泵 105 用于引入反应物。管道 113 将泵 105 连接至 HSD140, 以及管道 118 将 HSD140 连接至流化床或固定床 142 并且管道 119 将流化床或固定床连接至容器 110。管道 122 连接至管道 113 用于引入含氧气体 (例如, 氧气或空气)。管道 117 连接至容器 110 用于除去未转化的蒸气和其它的反应气体。高剪切装置 (HSD) 诸如高剪切装置或高剪切磨, 一般地基于它们混合流体的能力进行分类。混合是使流体内的非均相物质或粒子的尺寸减小的过程。对于混合的程度或充分性的一个量度是混合装置产生的、使流体粒子碎裂的每单位体积的能量密度。基于被递送的能量密度对这些装置进行分类。存在三类具有足够的能量密度从而一致性地产生具有在 0 至 50 微米范围内的粒子或气泡尺寸的混合物或乳液的工业混合器。高剪切机械装置包括均化器以及胶体磨。

[0028] 均化阀系统一般地被分在高能量装置类别内。待处理的流体在极高压下被泵送通过狭隙阀进入具有更低压力的环境中。跨阀压差以及所得的涡流和空化作用将流体内的任何粒子进行破碎。这些阀系统最常被用在乳的均化中并且可获得在约 0.01 微米到约 1 微米范围内的平均粒子尺寸。位于该分类的另一端的是被分在低能量装置类别内的高剪切混合器系统。这些系统通常具有在待处理流体的储器中以高速旋转的桨或流体转子, 所述流体在许多更常见的应用中是食品。当在被处理流体中的粒子或气泡的尺寸大于 20 微米可被接受时, 这些低能量系统通常被使用。

[0029] 就被递送至流体的混合能量密度而言, 介于低能量高剪切混合器和均质阀系统之间的是胶体磨, 其被分在中间能量装置类别内。典型的胶体磨构造包括锥形的或碟形的转子, 该转子以被密切控制的转子-定子缝隙与互补的液冷式定子分隔开, 该转子-定子缝隙大概为 0.025 毫米到 10.0 毫米。转子通常由电动马达通过直接传动或带机构进行驱动。许多经过适当调节的胶体磨在被处理流体中实现约 0.01 微米到约 25 微米的平均的粒子或气泡尺寸。这些能力使得胶体磨适合于许多应用, 所述应用包括胶体和油 / 水基乳化处理, 诸如化妆品、蛋黄酱, 硅氧烷 / 银汞齐形成所需的乳化处理, 或屋顶焦油混合。

[0030] 通过测量马达能量 (kW) 和流体输出 (L/min) 可获得进入流体的能量输入近似值

(kW/L/min)。在一些实施方案中,高剪切装置的能量消耗大于 $1000\text{W}/\text{m}^3$ 。在实施方案中,能量消耗为约 $3000\text{W}/\text{m}^3$ 到约 $7500\text{W}/\text{m}^3$ 。在高剪切装置内产生的剪切速率可大于 $20,000\text{s}^{-1}$ 。在实施方案中,产生的剪切速率为 $20,000\text{s}^{-1}$ 至 $100,000\text{s}^{-1}$ 。

[0031] 尖端速度是与正产生被施加于反应物上的能量的一个或多个旋转部件的末端有关的速度 (m/sec)。对于旋转部件而言,尖端速度是转子尖端在每单位时间内运行的圆周距离,并且一般地由以下方程式来定义: $V(\text{m/sec}) = \pi \cdot D \cdot n$, 其中 V 是尖端速度, D 是转子的直径 (单位是米), 和 n 是转子的转速 (单位是转数 / 秒)。因此,尖端速度是转子直径和转速的函数。另外,尖端速度可如下计算:由转子尖端记录的圆周距离 $2\pi R$ (其中 R 是转子的半径 (例如,单位是米)) 乘以旋转频率 (例如,单位是转数 / 分钟即 rpm)。

[0032] 对于胶体磨,典型的尖端速度大于 23m/sec (4500ft/min), 并且可大于 40m/sec (7900ft/min)。为了本公开的目的,术语“高剪切”是指能够达到超过 5m/sec (1000ft/min) 的尖端速度并且需要外部机械驱动的动力装置以驱动能量进入要起反应的产品的物流内的机械式转子定子装置 (诸如磨或混合器)。高剪切装置将高尖端速度与极小剪切缝隙相结合以在被处理的材料上产生显著的摩擦。因此,在操作期间,在剪切混合器的尖端处产生约 1000MPa (约 $145,000\text{psi}$) 到约 1050MPa ($152,300\text{psi}$) 的局部压力和高温。在某些实施方案中,局部压力为至少约 1034MPa (约 $150,000\text{psi}$)。

[0033] 现在参见图 2,提供了高剪切装置 200 的原理图。高剪切装置 200 包含至少一个转子-定子组合。转子-定子组合还可被非限制性地称为发生器 220、230、240 或级。高剪切装置 200 包含至少两个发生器,并且最优选地,该高剪切装置包含至少三个发生器。

[0034] 第一发生器 220 包括转子 222 和定子 227。第二发生器 230 包括转子 223 和定子 228;第三发生器 240 包括转子 224 和定子 229。对于每个发生器 220、230、240,转子通过输入 250 进行可旋转式驱动。发生器 220、230、240 围绕轴 260 以旋转方向 265 进行旋转。定子 227 被固定接合至高剪切装置的壁 255。

[0035] 发生器包括位于转子和定子之间的缝隙缝。第一发生器 220 包括第一缝隙 225;第二发生器 230 包括第二缝隙 235;以及第三发生器 240 包括第三缝隙 245。缝隙 225、235、245 的宽度为约 0.025 毫米 (0.01 英寸) 到 10.0 毫米 (0.4 英寸)。或者,所述方法包括采用其中缝隙 225、235、245 为约 0.5 毫米 (0.02 英寸) 到约 2.5 毫米 (0.1 英寸) 的高剪切装置 200。在某些情况中,缝隙被保持在约 1.5 毫米 (0.06 英寸)。或者,缝隙 225、235、245 的宽度对于发生器 220、230、240 而言是不同的。在某些情况下,第一发生器 220 的缝隙 225 大于第二发生器 230 的缝隙 235,第二发生器 230 的缝隙 235 又大于第三发生器 240 的缝隙 245。

[0036] 另外,缝隙 225、235、245 的宽度可包括粗糙、中等、细和超细的特征。转子 222、223 和 224 以及定子 227、228 和 229 可为有齿设计。每个发生器可包含两组或更多组转子-定子齿,如本领域已知的那样。转子 222、223 和 224 可包括围绕每个转子的周边进行周边间隔的多个转子齿。定子 227、228 和 229 可包括围绕每个定子的周边进行周边间隔的多个定子齿。转子和定子可具有任何合适的尺寸。在一个实施方案中,转子的内径为约 64 毫米以及定子的外径为约 60 毫米。在另外的实施方案中,转子和定子还可具有交替的直径以便改变尖端速度和剪切压力。在某些实施方案中,三级中的每一级采用包括缝隙为约 0.025 毫米到约 3 毫米的超细发生器进行操作。当包含固体粒子的物料物流 205 要被发送通过高剪

切装置 200 时,首先选择合适的缝隙宽度用于适当地减小粒子尺寸和增加粒子表面积。在实施方案中,这对于通过剪切和分散粒子来增加催化剂表面积是有利的。

[0037] 高剪切装置 200 被供应包括物料物流 205 的反应混合物。物料物流 205 包含可分散相和连续相的乳液。乳液是指液化的混合物,该液化混合物包含两个不容易混合和溶解在一起的可区分的物质(或相)。大部分的乳液具有连续相(或基质),连续相在其中保持另一个相或物质的非连续的小滴、气泡和/或粒子。乳液可能非常粘,诸如浆料或糊状物,或者可为具有被悬浮在液体中的微小气泡的泡沫。本文使用的术语“乳液”涵盖了包含气泡的连续相,包含粒子(例如固体催化剂)的连续相,包含液体小滴的连续相(该液体实质上不溶于连续相),及其组合。

[0038] 物料物流 205 可包含粒状固体催化剂组分。物料物流 205 被泵出发生器 220、230、240,从而使得形成了产品分散体 210。在每个发生器中,转子 222、223、224 相对于固定的定子 227、228、229 以高速旋转。转子的旋转在转子 222 的外表面和定子 227 的内表面之间泵送流体诸如物料物流 205,产生局部化的高剪切条件。缝隙 225、235、245 产生高剪切力,其加工物料物流 205。在转子和定子之间的高剪切力起到的作用是加工物料物流 205 以产生产品分散体 210。高剪切装置 200 的每个发生器 220、230、240 具有可交换的转子-定子组合,如果物料物流 205 包含气体则用于产生在产品分散体 210 中的所需气泡尺寸的较窄分布,或者,如果物料物流 205 包含液体则产生在产品分散体 210 中的液滴尺寸的较窄分布。

[0039] 气体粒子或气泡在液体中的产品分散体 210 包括乳液。在实施方案中,产品分散体 210 可包括先前不混溶的或不溶的气体、液体或固体在连续相中的分散体。产品分散体 210 具有的平均气体粒子或气泡的尺寸小于约 1.5 微米;优选气泡的直径为亚微米大小。在某些情况中,平均气泡尺寸为约 1.0 微米至约 0.1 微米。或者,平均气泡尺寸小于约 400 纳米(0.4 微米),并最优选小于约 100 纳米(0.1 微米)。

[0040] 高剪切装置 200 产生在大气压力下能够保持被分散历时至少约 15 分钟的气体乳液。为了本公开的目的,在产品分散体 210 的被分散相中的、直径小于 1.5 微米的气体粒子或气泡的乳液可包括微泡沫。不束缚于任何特定的理论,在乳液化学中已知的是,被分散在液体中的亚微米粒子或气泡主要通过布朗运动效应进行运动。在由高剪切装置 200 产生的产品分散体 210 的乳液中的气泡可具有更大的通过固体催化剂粒子的界面层的移动性,从而通过反应物转运被增强而促进和加速催化反应。

[0041] 转子被设定为在与在上文中所述的转子的直径和所需的尖端速度相称的速度下旋转。由于并入高剪切装置 200 而降低了转运阻力,从而使得反应速度增加至少约 5%。或者,高剪切装置 200 包括高剪切胶体磨,其充当速率加速反应器 (ARR)。速率加速反应器包含单级分散室。速率加速反应器包含多级串联的分散器,其含有至少两级。

[0042] 高剪切装置的选择将根据处理量要求和在出口分散体 210 中的所需的粒子或气泡尺寸的不同而异。在某些情况中,高剪切装置 200 包括 IKA® Works, Inc. Wilmington, NC 和 APV North America, Inc. Wilmington, MA 的 Dispax Reactor®。例如, IKA® 型号 DR 2000/4 包括皮带传动, 4M 发生器, PTFE 密封圈, 进口法兰 1 英寸清洁夹钳, 出口法兰 3/4 英寸清洁夹钳, 2HP 功率, 7900rpm 的输出速度, 约 300l/h 到约 700l/h 的流量容量(水)(根据发生器的不同而异), 9.4m/s 到约 41m/sec(约 1850ft/min 到约 8070ft/min) 的尖端速度。可获得具有不同的进口/出口接头、马力、公称尖端速度、输出 rpm 和公称流量的可供

选择的型号。

[0043] 尽管不希望束缚于特定的理论,但是相信高剪切水平或程度足够增加传质速率,并且还产生局部的非理想状态,这些状态使得基于吉布斯自由能理论预测时是不会发生的反应得以发生。局部的非理想状态被认为在高剪切装置内发生,导致温度和压力增加,相信最显著增加是局部压力。在高剪切装置内,压力和温度的增加是瞬间的和局部的,并且当离开高剪切装置时迅速地恢复回到本体或平均系统条件。在一些情况中,高剪切混合装置诱导具有足够强度的空化作用,从而使反应物中一种或多种解离形成自由基,其可加强化学反应或使得反应在比通常所需的严格程度更低的条件下发生。空化作用还通过产生局部湍流度和液体微循环(声流)而增加输送过程的速率。

[0044] 容器。容器或反应器 110 是任何类型的容器,其中多相反应可被波及到此以进行上述的转化反应。例如,可串连或并联地使用连续搅拌罐反应器或半连续搅拌罐反应器或一个或多个间歇式反应器。在一些应用中,容器 110 是塔式反应器。在其它应用中,容器 110 是管式反应器或多管式反应器。催化剂进口管道 115 可连接至容器 110,用于在系统操作期间接收催化剂溶液或浆料。

[0045] 反应器 110 可包括一个或多个以下部件:搅拌系统,加热和/或冷却设备,压力测量仪器,温度测量仪器,一个或多个注入点,和液面调节器(未示出),这是反应容器设计领域已知的。例如,搅拌系统可包括马达驱动式混合器。加热和/或冷却设备可包括例如换热器。或者,因为大部分转化反应可在 HSD 140 内发生,因此容器 110 有时可主要起到储存容器的作用。

[0046] 传热装置。除了上述的容器 110 的加热/冷却设备之外,用于加热或冷却工艺物流的其它的外部或内部传热装置也被考虑为处在图 1 所示的实施方案的变体内。用于一种或多种这种传热装置的一些合适的位置为:在泵 105 和 HSD 140 之间,在 HSD 140 和反应器 110 之间,和当系统 100 以多程模式运行时在容器 110 和泵 105 之间。这种传热装置的一些非限制性实例是本领域已知的壳式、管式、板式和盘管式换热器。

[0047] 泵。泵 105 被配置用于连续操作或半连续操作,并且可以是任何合适的泵送装置,其能够提供大于 2 个大气压的压力,优选大于 3 个大气压的压力,从而使得受控物流流过 HSD 140 和系统 100。例如,Roper 1 型齿轮泵,Roper Pump Company(Commerce Georgia) Dayton Pressure Booster Pump 型号 2P372E,Dayton Electric Co(Niles,IL) 是一个适当的泵。优选泵 105 的所有接触部分包括不锈钢,例如 316 不锈钢。例如,在其中腐蚀性物质将被泵送(例如硫酸)的实施方案中,可希望具有镀金接触表面。在所述系统的一些实施方案中,泵 105 能够提供大于约 20 个大气压的压力。除了泵 105 之外,在图 1 所示的系统内还可包括一个或多个另外的高压泵(未示出)。例如,增压泵,其可类似于泵 105,可被包括在 HSD 140 和反应器 110 之间,用于助推压力进入容器 110。

[0048] 氯代醇的生产。在烯烃氯化的操作中,经由管道 122 将可分散的烯烃气体物流引入到系统 100 中,并在管道 113 内与液体物流合并以形成气体-液体物流。液体物流包括在水相中的氯化剂(即,溶解在水中的 Cl_2)。或者,烯烃气体可被直接供应到 HSD 140 内,而不是在管道 113 中与液体反应物(即水)合并。泵 105 可进行工作从而将液体反应物(水)泵送通过管道 21,并建立压力以及向 HSD 140 给料,提供贯穿整个高剪切装置(HSD) 140 和高剪切系统 100 的受控流。任选地,气体氯化剂诸如氯气可通过管道 111 被供给到管道 121。

在该实施方案中,可并入另外的高剪切装置以将气体氯化剂溶解在溶液中。

[0049] 在优选的实施方案中,烯烃气体 122 可被连续地供给到液体物流 112 中以形成高剪切物料物流 113(例如气体-液体物流)。在高剪切装置 140 内,液体(即水)、氯化剂和烯烃蒸气经过高度混合,从而使得形成了烯烃的纳米级气泡和/或微米级气泡,用于烯烃蒸气在溶液中的出色的溶解。当被分散后,分散体在高剪切出口管道 118 处离开高剪切装置 140。代替浆料催化剂方法,物流 118 可任选地进入流化床或固定床 142。然而,在浆料催化剂实施方案中,高剪切出口物流 118 可直接进入水合反应器 110 用于氯化。在反应器 110 中可使用冷却盘管将反应物流保持在所指定的反应温度下,从而保持反应温度。氯化产物(例如氯代醇)可在产品物流 116 处被抽出。

[0050] 在示例性实施方案的中,高剪切装置包括市售的分散器,诸如 IKA® 型号 DR 2000/4,其是被配置为具有串连对准的三组转子-定子的高剪切、三级分散装置。使用分散器来产生烯烃在包含水的液体介质中的分散体(即,“反应物”)。例如,转子/定子组合可如图 2 所示被配置。被合并的反应物经由管道 113 进入高剪切装置并进入具有周边间隔的第一级剪切开口的第一级转子/定子组合。离开第一级转子/定子组合的粗分散体进入具有第二级剪切开口的第二级转子/定子组合。从第二级得到的气泡尺寸被减小的分散体进入具有第三级剪切开口的第三级转子/定子组合。分散体经由管道 118 离开高剪切装置。在一些实施方案中,剪切速率沿着流方向在纵向逐渐增加。例如,在一些实施方案中,在第一级转子/定子组合中的剪切速率大于在随后的一级或多级中的剪切速率。在其它实施方案中,剪切速率沿着流的方向大体上是恒定的,在每一级或多级内的剪切速率是相同的。如果高剪切装置包括 PTFE 密封,则该密封可采用例如本领域已知的任何适当技术进行冷却。例如,在管道 113 内流动的反应物物流可被用来冷却密封并且在这种情况下在进入高剪切装置之前根据需要将反应物物流进行预热。

[0051] HSD 140 的转子可被设定为在与转子的直径和所需的尖端速度相称的速度下旋转。如上所述,高剪切装置(例如胶体磨)在定子和转子之间具有固定间隙或者具有可调节的间隙。HSD 140 用来密切地混合烯烃蒸气和反应物液体(即,水)。在该方法的一些实施方案中,通过高剪切装置的操作降低了反应物的转运阻力,从而使得反应速度(即,反应速率)提高超过约 5 倍。在一些实施方案中,反应速度提高至少 10 倍。在一些实施方案中,反应速度提高约 10 至约 100 倍。在一些实施方案中,HSD 140 能够在至少 4500ft/min 的公称尖端速度(可大于 7900ft/min(140m/sec))下以约 1.5kW 的能量消耗递送至少 300L/h。尽管测量在 HSD 40 内的旋转剪切单元或旋转件的末端处的瞬时温度和压力是困难的,但据估计,在空化条件下,从密切混合的反应物可见局部温度超过 500℃ 以及压力超过 500kg/cm²。高剪切获得微米级或亚微米级的烯烃气体气泡的分散体。在一些实施方案中,获得的分散体具有平均气泡尺寸小于约 1.5 微米的气泡。因此,经由管道 118 离开 HSD140 的分散体包括微米级和/或亚微米级的气泡。在一些实施方案中,平均气泡尺寸为约 0.4 微米至约 1.5 微米。在一些实施方案中,平均气泡尺寸小于约 400 纳米,并且有时候可为约 100 纳米。在许多实施方案中,微米级气泡分散体能够在大气压力下保持被分散历时至少 15 分钟。

[0052] 当被分散后,得到的烯烃/氯化剂/水分散体经由管道 118 离开 HSD140 并被供给到容器 110,如图 1 所示。由于在进入容器 110 之前反应物的密切混合,在有或者没有催化剂存在下,大部分的化学反应可在 HSD 140 内发生。因此,在一些实施方案中,反应器/容

器 110 可主要用于加热和从氯代醇产品中分离挥发性反应产物。作为替代,或者另外,容器 110 可充当其中生成大部分氯代醇产品的初级反应容器。容器 / 反应器 110 可以连续流或半连续流的方式操作,或者可以间歇方式操作。使用加热和 / 或冷却设备(例如冷却盘管)和温度测量仪器使容器 110 的内容物保持在所指定的反应温度。容器内的压力可使用合适的压力测量仪器进行监控,并且容器内反应物的水平面可使用液面调节器(未示出)进行控制,采用本领域技术人员已知的技术进行。内容物经历连续搅拌或半连续搅拌。

[0053] 所述方法的实施方案一般地包括在足以形成氯代醇的条件下使氯源接触烯烃。氯源或氯化剂可为能够形成氯化物质的任何氯源。这种氯源的例子是氯气(Cl_2),次氯酸(HOCl),一氧化二氯(Cl_2O)或碱金属或碱土金属的次氯酸盐($-\text{OCl}$)。氯源优选是 Cl_2 ,更优选是氯气。氯化物质还可包括至少一种选自次氯酸、碱金属次氯酸盐和碱土金属次氯酸盐的化合物。优选地,氯源或氯化剂位于水相或液相中。在一实施方案中,氯源或氯化剂可被溶解在水中。

[0054] 在一实施方案中,该方法可包括使氯化物质接触至少一种含 2-10 个碳原子、优选含 2-8 个碳原子、更优选含 2-6 个碳原子的不饱和有机化合物。不饱和有机化合物可选自被取代的和未被取代的烯烃和环状烯烃。被取代的烯烃可具有选自以下的取代基:烷基,苯基和烷基苯基(即,甲苯基,二甲苯基或乙基苯基)。这些基团中的每一个还可是未被取代的或被取代的。当被取代时,取代基优选包括卤化物、氢氧化物或惰性取代基。“惰性取代基”是指该取代基不妨碍本发明的方法。任何合适的含 2-10 个碳原子并且满足上述标准的不饱和化合物可用于本发明的方法以用于制备相应的氯代醇。这些不饱和有机化合物包括但不限于乙烯,丙烯,丁烯,己烯,环己烯,环戊烯,环辛烯及其混合物。被取代的烯烃的例子包括烯丙醇,烯丙基氯,苯乙烯,4-溴-1-丁烯,3-氯-1-丁烯,3-氯-2-甲基丙烯,1-己烯-3-醇,3-丁烯-2-醇,3-戊烯-2-醇,1-辛烯-3-醇,或其混合物。

[0055] 反应可在这种催化氯化反应所常用的温度与压力条件下进行。一般地,所述方法的实施方案通过含约 1 到约 10 个碳原子的烯烃与氯源反应以获得所需的氯代醇反应产物来进行。更具体地说,在反应器 110 内的氯化反应可在混合条件下并且在 0°C 到 100°C 的温度和环境压力到 100psig(791kPa)的压力下进行。优选地,温度为 20°C 到 80°C ,更优选为 40°C 到 60°C 。

[0056] 多程操作。在图 1 所示的实施方案中,所述系统被配置用于单程操作,其中得自反应器 110 的输出物直接经历进一步的处理用于回收氯代醇产品。在一些实施方案中,可能希望使容器 110 的内容物或包含未反应的烯烃的液体级分第二次经过 HSD 140。在该情况下,管道 116 通过虚线 120 被连接至管道 121,从而使得得自容器 110 的再循环液流通过泵 105 被泵送进管道 113 中,并从而进入 HSD 140 内。可将另外的烯烃气体经由管道 122 注入管道 113 内,或者可直接将其加入到高剪切装置内(未示出)。

[0057] 多个高剪切混合装置。在一些实施方案中,两个或更多个高剪切装置如 HSD 40 或不同构型的高剪切装置被串连对准,并被用于进一步增强反应。它们可以间歇方式或连续方式进行操作。在一些其中希望单程或“一回”方法的情况中,使用多个串联的高剪切装置也是有利的。在一些其中多个高剪切装置串连操作的实施方案中,可省略容器 110。在一些实施方案中,多个高剪切装置 140 并联操作,并且得自它们的出口分散体被引入到一个或多个容器 110 中。

[0058] 尽管已经显示和描述了本发明的优选方案,但是可由本领域技术人员对其进行修饰而不脱离本发明的精神和教导。本文提供的实施方案和实施例仅仅是示例性的,而非限制性的。本文所公开的本文的许多变体和修饰是可能的并处于本发明的范围内。因此,本发明的保护范围不受上述说明书的限制,而只受权利要求书的限制,该保护范围包括权利要求的主题的等价物。

[0059] 对文献的讨论不是对本发明现有技术的承认,特别是出版日期在本申请优先权日之后的任何文献。本文引用的所有的专利、专利申请和出版物的公开以全文被并入本文作为参考,并入程度为它们为本文所述的那些提供了示例性的、程序上的或其它详细的补充。

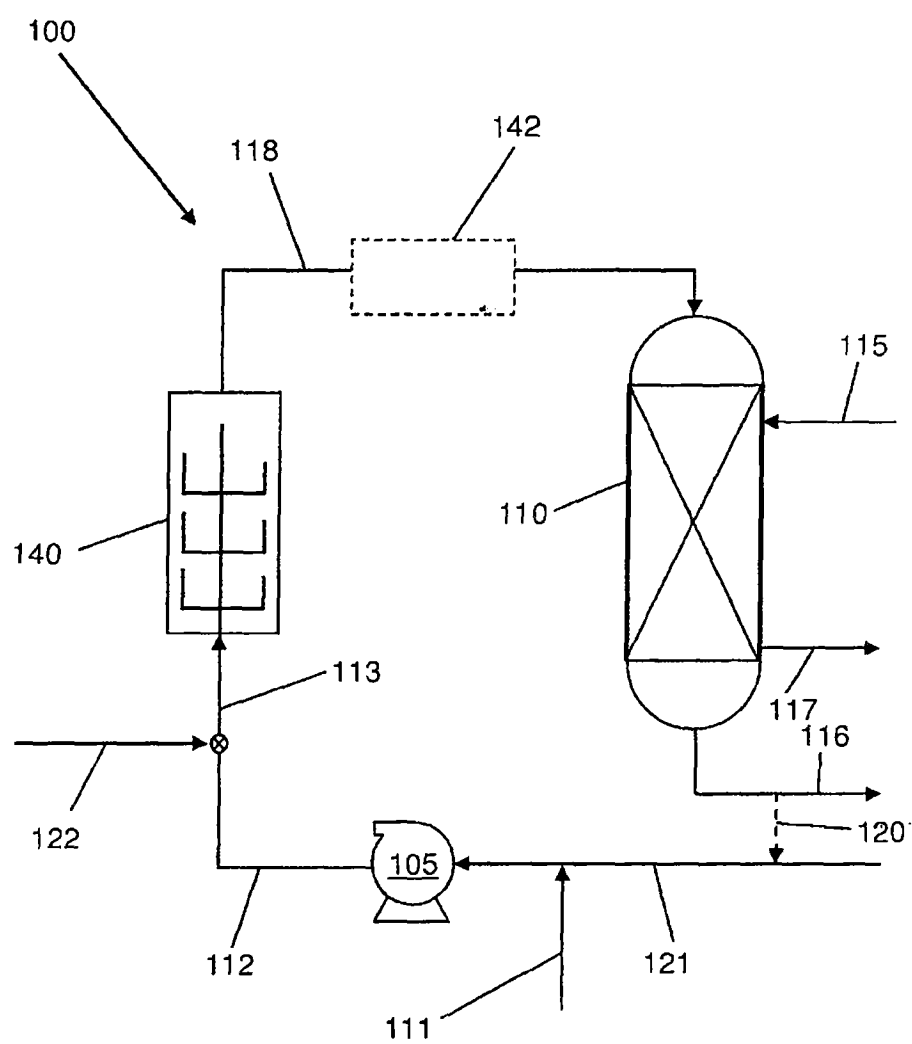


图 1

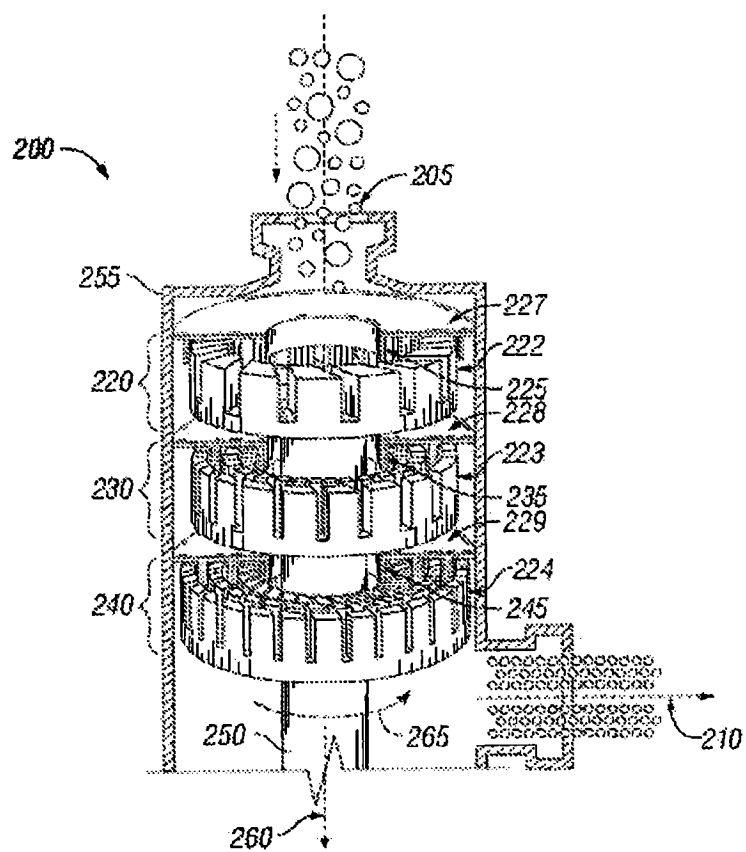


图 2