



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102675047 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201210138707. X

CN 101541418 A, 2009. 09. 23, 权利要求 1、

(22) 申请日 2012. 05. 07

13.

(73) 专利权人 西安汉术化学工程股份有限公司

CN 102171198 A, 2011. 08. 31, 权利要求

地址 710065 陕西省西安市高新区丈八一路  
1 号汇鑫 IBCA 座 402 室

1-7.

审查员 刘红彦

(72) 发明人 邓绍贵 刘艳 何世强 董颖涛  
王志琰 马飞 狄萌

(74) 专利代理机构 西安文盛专利代理有限公司

61100

代理人 余文英

(51) Int. Cl.

C07C 31/36(2006. 01)

C07C 29/62(2006. 01)

C07C 29/80(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1982269 A, 2007. 06. 20, 权利要求 1-26.

CN 101979365 A, 2011. 02. 23, 权利要求

1-9.

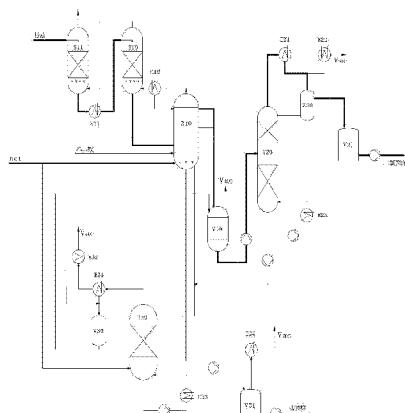
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种制备二氯丙醇的方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备二氯丙醇的方法，所述方法是在催化剂的作用下，通过连续进料、真空蒸馏、连续采出的催化氯化工艺，用氯化氢对生物柴油副产物甘油进行氯化反应生成一氯丙醇，随后再转化成二氯丙醇。该法生产的二氯丙醇主要作为生产环氧氯丙烷的原料。并且，该法生产二氯丙醇的工艺中，氯化氢的利用率极高，几乎无向外排放，大大减少环境污染。本发明具有反应条件温和，催化剂活性高，催化性能专一，产品选择性高，过程“清洁”且易分离、连续操作、环境友好等优点。



1. 一种制备二氯丙醇的方法,其特征在于,加热至 50℃的甘油、氯化氢气体、催化剂从底部进入氯化反应器 (R10) 内,在温度为 120 ~ 130℃的条件下,在氯化反应器 (R10) 中用气态氯化氢对甘油进行氯化,氯化反应器 (R10) 顶部含有二氯丙醇、一氯丙醇及大量的氯化氢气体,通过第一冷凝器 (E10) 把有用物料冷凝并返回至氯化反应器中重复利用,而未被冷凝的氯化氢气体则被送入第一洗涤器 (S10) 中进行再次吸收利用,第一洗涤器 (S10) 中未反应完的氯化氢再从其顶部排至第二洗涤器 (S11),由底部进入,和新进甘油持续反应;从氯化反应器溢流的物料进入缓冲罐 (V10) 中,再用泵送至第一真空蒸馏塔 (T20) 中进行蒸馏,第一真空蒸馏塔 (T20) 顶气相为二氯丙醇和水蒸汽,经过第二冷凝器 (E21) 和尾冷器 (E22) 冷凝后进入第一凝液罐 (V20) 中,最后收集到二氯丙醇储罐 (V21) 中,这里的二氯丙醇的浓度约为 60%;

第一真空蒸馏塔 (T20) 底含有少许甘油、二氯丙醇、催化剂和一氯丙醇的釜液再用泵重新返回氯化反应器 (R10) 内,与新进甘油、氯化氢气体和催化剂一同从其底部进入氯化反应器 (R10) 内再次进行氯化反应;

第一真空蒸馏塔 (T20) 底部含有少许甘油和一氯丙醇的部分釜液从上部进入第二蒸馏塔 (T30),与气态氯化氢继续反应生成二氯丙醇,通过真空蒸馏,第二蒸馏塔 (T30) 顶气相为气态二氯丙醇和水蒸汽,通过第三冷凝器 (E31)、第四冷凝器 (E32) 对其进行冷却,回收至第二凝液罐 (V30) 中,再返回到缓冲罐 (V10) 中重新进行回收;

第二蒸馏塔 (T30) 塔底含有一氯丙醇、少量重组分的釜液经由泵送至副产品罐 (V31),该罐顶的气态经由第五冷凝器 (E34) 冷却回收废液,该罐所收集的废液进行焚烧处理;

其中氯化反应器 (R10) 温度保持在 120 ~ 130℃,压力为 0.5bar,直径为 3.5m,高为 10m,材质为纤维增强材料或过氟烷基化物。

2. 根据权利要求 1 所述的制备二氯丙醇的方法,其特征在于,氯化反应器 (R10) 中所使用的催化剂为乙二酸,且乙二酸的重量浓度保持在 2 ~ 3%。

## 一种制备二氯丙醇的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种二氯丙醇的生产工艺,具体地说,涉及由生物柴油副产物甘油经连续催化氯化、连续精馏生产二氯丙醇的方法。

### 背景技术

[0002] 目前,环氧氯丙烷及其前体二氯丙醇有两种生产工艺,丙烯高温氯化法、醋酸丙烯脂法。其中丙烯高温氯化法至今是世界上环氧氯丙烷及其前体二氯丙醇最主要 的生产方法,而丙烯是石油反应产物,其工艺过程为氯气在 500C 的高温下氯化丙烯,再水解后生成低浓度的二氯丙醇。醋酸丙烯脂法是指丙烯用醋酸经钯催化氧化生成醋酸丙烯脂,再经 catex- 催化水解生成烯丙醇,烯丙醇再经催化氯化生成二氯丙醇。这两种生产工艺成熟、操作稳定,但是都存在着转化率低、副产物多、能耗高、设备腐蚀严重、废水处理量巨大的缺陷,另外由于丙烯来源于石油产品,在石油储量日益减少的现在,这两种生产方法的局限性就越来越明显。

[0003] 生物柴油已得到竞争性的发展并在全世界得到生产,生物柴油替代石油柴油是一种低碳环保的获取能源的模式,而在大量生产生物柴油的过程中产生 10% 的副产物甘油。然而,甘油的供应大于需求,甘油的过多供应会降低其价值。因此,将甘油转化成二氯丙醇在经济上是有利的。

[0004] 通过在催化剂的存在下使甘油与氯化剂进行反应而直接制备二氯丙醇的一步法更经济。使甘油的一步法在以下方面是有利的:通过使用廉价的甘油作为反应物能够降低原材料的成本;由于该工艺不需要工艺水,能过显著减少废水和其他废弃物的量,并且因此该工艺是环境友好的;以及能够减少与工艺和环境有关的初始投资成本。另外,由甘油制备二氯丙醇的一步法中,由于二氯丙醇直接由作为生物柴油的制造中所产生的副产物的甘油制备,因此所述一步法比如上述述的两步制造法来制备二氯丙醇的传统方法更具环境友好性。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供了一种制备二氯丙醇的方法,该方法流程简单合理,反应条件、体系温度易于控制,反应转化率高,可以实现二氯丙醇规模化工业生产,所生产的二氯丙醇主要作为生产环氧氯丙烷的原料。

[0006] 本发明的反应,主要分两步进行:

[0007] 第一步:  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{HCl} \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

[0008] 甘油和气态氯化氢在催化剂的条件下,温度为 120 ~ 130°C 进行氯化反应,生成一氯丙醇。

[0009] 第二步:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClO}_2 + \text{HCl} \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

[0010] 第一步生成的一氯丙醇继续与气态氯化氢进行氯醇化反应,生成二氯丙醇。第一

步反应速度大幅快于第二步反应。

[0011] 一种制备二氯丙醇的方法，其特征在于，加热至 50 °C 的甘油、氯化氢气体（ $\geq 0.2 \text{ MPaG}$ , 120 °C）、催化剂从底部进入氯化反应器内，在温度为 120~130 °C 的条件下，在氯化反应器中用气态氯化氢对甘油进行氯化，氯化反应器顶部含有二氯丙醇、一氯丙醇及大量的氯化氢气体，通过换热器把有用物料冷凝并返回至氯化反应器中重复利用，而未被冷凝的氯化氢气体则被送入洗涤器中进行再次吸收利用，洗涤器中未反应完的氯化氢再从其顶部排至洗涤器，由底部进入，和新进甘油持续反应，基本完全吸收所有未被冷凝的 HCl，减少了原料的浪费，大幅减低对环境的污染；从氯化反应器溢流的物料进入缓冲罐中，再用泵送至真空蒸馏塔中进行蒸馏，真空蒸馏塔顶气相为二氯丙醇和水蒸汽，经过冷凝器和尾冷器冷凝后进入凝液罐中，最后收集到二氯丙醇储罐中，这里的二氯丙醇的浓度约为 60%；

[0012] 真空蒸馏塔底含有少许甘油、二氯丙醇、催化剂和一氯丙醇的釜液再用泵重新返回氯化反应器内，与新进甘油、氯化氢气体和催化剂一同从其底部进入氯化反应器内再次进行氯化反应；

[0013] 真空蒸馏塔底部含有少许甘油和一氯丙醇的部分釜液从上部进入蒸馏塔，与气态氯化氢继续反应生成二氯丙醇，通过真空蒸馏，蒸馏塔顶气相为气态二氯丙醇和水蒸汽，通过冷凝器对其进行冷却，回收至凝液罐中，再返回到缓冲罐中重新进行回收；

[0014] 蒸馏塔塔底含有一氯丙醇、少量重组分的釜液经由泵送至副产品罐，该罐顶的气态经由冷凝器冷却回收废液，该罐所收集的废液进行焚烧处理。

[0015] 氯化反应器中所使用的催化剂为乙二酸、己二酸、己二酸酐或己二酸酯。

[0016] 在氯化反应器中对该发明而言最有利的乙二酸重量浓度为 2~3%。

[0017] 氯化反应器中所述的氯化剂是氯化氢。

[0018] 氯化反应器不设机械搅拌器。氯化氢进反应器设特殊的气体分布器。系统废气需经过处理才可排至大气。

[0019] 本发明的优点在于：

[0020] 1、本发明使甘油法制备二氯丙醇的工艺中所有原料利用率大幅提高，在此发明中，HCl 的利用率极高，基本无向外排放。降低原料成本，使工艺系统产生的残留物的量降到最低，减少对大气、水质、环境的污染，降低环保支出，使得发明既合理又经济实用。

[0021] 2、本发明可以获得较高纯度的二氯丙醇，最后形成的二氯丙醇和水的混合液再经过真空蒸馏可以获得更高浓度。

[0022] 3、本发明反应条件温和，催化剂活性高，催化性能专一，产品选择性高，过程“清洁”且易分离，能够连续操作，对环境友好。

[0023] 4、反应中采用乙二酸为催化剂，大幅提高了整个系统的反应速度，使氯代丙二醇转化为二氯丙醇，明显提高了二氯丙醇的产率。

## 附图说明

[0024] 图 1 是本发明的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0025] 如图 1 所示，重量纯度为 95.0% 的甘油（温度为 50 °C）流量为 4300kg/h 的物流经

过洗涤器 S20 和换热器 E11 使甘油温度上升至 130℃, 进入洗涤器 S10, 吸收部分 HCl 后进入氯化反应器(R10), 在催化剂乙二酸(重量浓度约为 2~3%) 的作用下, 与 4000kg/h 的 HCl (压力  $\geq 0.2 \text{ MPaG}$ ) 进行氯醇化反应, 即进行上述第一步及第二步反应, 生成的二氯丙醇重量浓度约为 12%。该氯化反应器(R10) 温度保持在 120~130℃, 压力为 0.5bar, 直径为 3.5m, 高为 10m, 材质为纤维增强材料 / 过氟烷基化物。

[0026] 反应形成的混合物溢流至缓冲罐 V10 中, 再送至真空蒸馏塔(T20, 真空, 温度为 140℃, 材质同氯化反应器。高度为 15m)中进行蒸馏, 塔顶气相为二氯丙醇和水蒸汽, 经过冷凝器 E21 和后冷器 E22 冷凝后进入凝液罐 V20 中, 最后收集到二氯丙醇储罐, 流量为 11.8m<sup>3</sup>/h。这里的二氯丙醇的浓度约为 60%。

[0027] 而真空蒸馏塔 T20 底釜液中主要为一氯丙醇(含有甘油、二氯丙醇、催化剂等)以 80m<sup>3</sup>/h 的流量再返回氯化反应器 R10, 与新进甘油、HCl 及催化剂一同从其底部进入氯化反应器 R10 中重新反应。

[0028] 真空蒸馏塔 T20 底部部分釜液(主要为甘油和一氯丙醇)进入蒸馏塔 T30, (真空, 140℃, 材质同氯化反应器, 高度约为 8.5m), 从其上部进料, 与气态 HCl 继续反应生成二氯丙醇, 通过真空蒸馏, 塔顶气态主要为气态二氯丙醇和水蒸气。通过冷凝器 E31、E32 对其进行冷却, 回收至凝液罐 V30 中, 再返回到缓冲罐 V10 中进行回收。

[0029] 该发明的核心设备为氯化反应器 R10 和真空蒸馏塔 T20, 选用新型材料, 选择最适合该反应的催化剂乙二酸, 整体上大幅提高了反应速度, 提高了产品收率。

