

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101255099 B

(45) 授权公告日 2011. 04. 27

(21) 申请号 200810023267. 7

CN 10100751 A, 2007. 08. 01, 全文.

(22) 申请日 2008. 04. 03

审查员 周元

(73) 专利权人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市鼓楼区新模范马路 5 号

(72) 发明人 卢定强 凌岫泉 王俊 蒋奔
涂清波

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207
代理人 汪旭东

(51) Int. Cl.

C07C 31/36 (2006. 01)

C07C 29/62 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2006111810 A2, 2006. 10. 26, 全文.

CN 101029000 A, 2007. 09. 05, 全文.

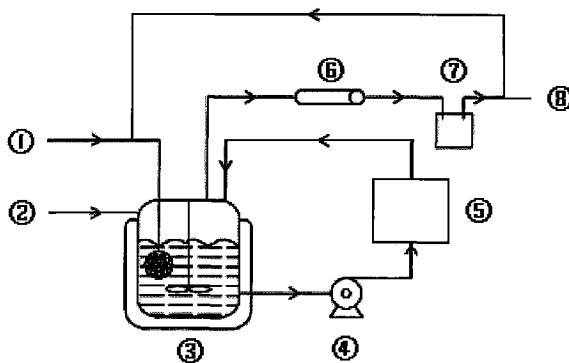
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种利用甘油生产二氯丙醇的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种利用甘油生产二氯丙醇的方法。将按摩尔配比混合的甘油和催化剂泵入反应釜中,加热至反应温度,将氯化氢气体以一定流速通入反应釜中,强烈搅拌反应,反应过程中将反应料液以一定流速泵入装填除水剂的外循环除水系统中循环除水,反应釜中产生的二氯丙醇蒸汽到达冷凝器中冷却并流入收集罐中收集粗产品,未反应的氯化氢气体和易挥发的催化剂重新回通入氯化氢气源继续用于反应。本发明方法可使反应过程中产生的水有效地被除去,并降低氯化氢气体和催化剂的损失,实现低能耗、简单、快速地连续生产,得到的反应产物中二氯丙醇的转化率能大于 90%,反应底物利用率明显提高。



1. 一种利用甘油生产二氯丙醇的方法,其特征是:将按摩尔配比混合的甘油和催化剂乙酸、丙酸、丁酸、辛酸、丁二酸或己二酸泵入反应釜中,加热至反应温度,将氯化氢气体以一定流速通入反应釜中,强烈搅拌反应,反应过程中将反应料液以一定流速泵入装填除水剂的外循环除水系统中循环除水,反应釜中产生的二氯丙醇蒸汽到达冷凝器中冷却并流入收集罐中收集粗产品,未反应的氯化氢气体和易挥发的催化剂重新回通入反应釜继续用于反应。

2. 根据权利要求1所述的一种利用甘油生产二氯丙醇的方法,其特征是甘油和催化剂的摩尔配比是6:1~25:1。

3. 根据权利要求1所述的一种利用甘油生产二氯丙醇的方法,其特征是所述的氯化氢气体通入反应器的摩尔流速为加入甘油摩尔量的1.01~2.48倍。

4. 根据权利要求1所述的一种利用甘油生产二氯丙醇的方法,其特征是所述的反应温度为90℃~130℃。

5. 根据权利要求1所述的一种利用甘油生产二氯丙醇的方法,其特征是所述的装填除水剂的外循环系统是一支装填除水剂的除水柱,或者两支及以上装填除水剂的除水柱串联组合,或者两支及以上装填除水剂的除水柱并联组合。

6. 根据权利要求1和6所述的一种利用甘油生产二氯丙醇的方法,其特征是所述的除水剂是分子筛、无水氯化钙、无水硫酸钠或无水硫酸镁。

7. 根据权利要求1所述的一种利用甘油生产二氯丙醇的方法,其特征是所述的反应料液泵入装填除水剂的外循环系统的流量为加入甘油摩尔量的0.13~0.93倍。

8. 根据权利要求1所述的一种利用甘油生产二氯丙醇的方法,其特征是通过通气阀来控制回收气体的流量使反应体系的压力保持常压状态,或微正压状态。

一种利用甘油生产二氯丙醇的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用甘油生产二氯丙醇的方法,涉及在化工领域中二氯丙醇的制备技术。

背景技术

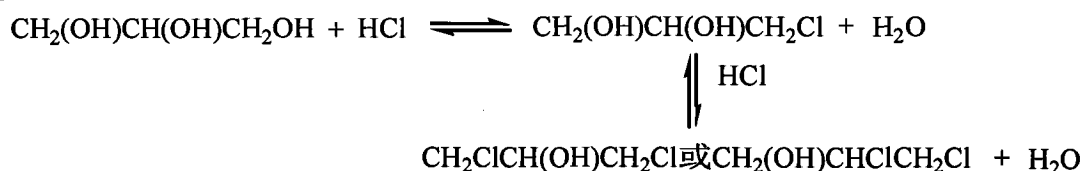
[0002] 环氧氯丙烷是一种重要的有机化工原料和精细化工产品,主要用于生产环氧树脂、增强树脂、水处理树脂、合成甘油(占需求量的10%~15%)和弹性体等,少量用于制备环氧丙基醚类和酯类。同时,还用于生产涂料、胶粘剂、增强材料和浇铸材料、生产汽车工业和航空工业使用的密封材料和油路软管以及用于生产化学稳定剂、化工燃料和水处理剂等的原料。

[0003] 目前环氧氯丙烷的生产工艺主要是丙烯高温氯化法和醋酸丙烯酯法,这两种工艺以丙烯为原料,但丙稀的生产又依赖于石油工业。近年来,由于石油能源的危机,导致石油价格的飞涨,环氧氯丙烷的价格也随之上涨。我国是能源消耗大国,原油自给率只有50%左右,因此发展我国的生物质能源是国家既定的长远目标。近年来由于生物柴油产业的兴起,随之副产大量的甘油(占生物柴油量的1/10),从而造成国内甘油市场过剩、价格大跌。

[0004] 甘油通过和盐酸的反应可以生成用来直接制备环氧氯丙烷的原料——二氯丙醇。所以利用甘油为原料生产环氧氯丙烷既能减少国家对石油的依赖,又能促进生物质能源产业的顺利发展,具有重大的经济和社会价值。

[0005] 甘油与氯化氢反应生成二氯丙醇的反应分两步,反应式如下:

[0006]



[0007] 由反应动力学来看,反应过程中若想达到较高的转化率,必须消除反应体系中生成的水来解除水的抑制作用。

[0008] 早在上个世纪三四十年代,美国DOW公司就对甘油法制备二氯丙醇的工艺进行了专利保护(US 2144612;US 2198600),其中US 2144612公开了通过加入一些惰性的、和水不溶的溶剂(如二正丁醚、1,2-二氯丙烷、氯苯等)在合适的反应温度下运用蒸馏操作来除去反应产生的水,最终反应得到的产物是没有水的二氯丙醇的方法。而US2198600通过选取一种合适的有机溶剂来将反应生成的二氯丙醇从反应体系中提取出来。但是上述的两种方法在工业难以应用,而且残留的溶剂还增加了产品纯化精制的难度,且均不能实现连续的操作,生产。

[0009] 2005年,比利时SOLVAY公司也对甘油法制备二氯丙醇的工艺进行了相关报道(WO2005054167;CN 1882522),它主要提出了用液体盐酸作为氯化剂,并通过精馏塔在反应的同时将生成的二氯丙醇从塔顶蒸出,从而得到产品。但是该方案由于引入了盐酸中的水,从而使得反应速率大为减慢。同年,捷克化学和冶金生产联合体股份公司申请的专利WO

2005021476 和 CN 1845888A 也公开了以气体氯化氢为原料,在 70℃~140℃ 的反应温度下连续地除去所述反应中的水的方法,该方法采用了内置蒸馏装置的外部循环反应器,通过分级减压蒸馏来实现反应体系中水的连续除去,但是该装置结构复杂,对设备材质和性能的要求很高,能耗较大,且减压的条件造成了反应体系中催化剂醋酸和氯化氢大部分被蒸出,不仅降低了反应速率,且造成了催化剂用量的增加。

[0010] 2006 年,美国 DOW 公司又提出了在加压的条件下,特别是氯化氢的分压较大的条件下进行甘油的氯化反应的方法(WO 2006020234),该方法使得整个过程是在较大的压力条件下进行,故其工艺对设备的耐压和耐酸腐蚀性能有较高的要求。同年, SOLVAY 公司也申请了一系列专利(WO 2006100311;WO 2006100312;WO 2006100313;WO2006100314;WO 2006100315;WO 2006100316;WO 2006100317;WO 2006100318;WO 2006100319;WO 2006100320;WO 2006106153;WO 2006106154),报道了生物柴油的生产工艺以及利用生物柴油的副产物粗甘油为原料制备二氯丙醇的后续工艺,形成了一整套工艺体系,但是由于在生物柴油的生产过程中产生的金属盐最后需要分离出反应体系,增加了操作的难度,增多了工艺过程的步骤,给过程的连续化造成了很大的困难。

[0011] 意大利 E. Santacesaria 等人申请了专利 WO 2006111810 并发表了论文(Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007, 46 :6456 ~ 6465),强调了甘油氯化反应除水的必要性,该专利将氯化氢气体通入反应体系中,最终通过水蒸气气提的方法将产生的水和二氯丙醇从反应体系中分离出来,但是气提法仍需要大量能耗。

[0012] 2007 年 SOLVAY 公司申请了专利 WO 2007054505;CN 101068761;CN 1974511;CN 100999442 以及 CN 101066909,提出了用搪瓷钢材料作甘油氯化反应的反应器能够较好的耐受反应物质的腐蚀,但没有解决除水的问题。同年,中国专利 CN 101007751 公开了通过管式反应器等一套装置来进行甘油氯化反应,并在鼓泡釜和精馏塔中实现反应产物的分离的方法,但是该工艺在鼓泡釜中的反应将产物带出的同时又将催化剂带出了反应体系,减慢了反应速率。中国专利 CN 101029000 提出了用有机腈作为催化剂催化甘油氯化反应,但该过程中加入了一些工业盐酸,将水带入了反应体系,使得反应速率变慢。

[0013] 总的来说现有的技术都围绕着除去反应体系中生成的水的技术而展开。一种是使用除水剂,但是这些除水剂往往被同时引入了反应体系,造成了产品下游精制工艺的困难;另一种方法是采用了蒸馏或气提等操作工艺,将水从反应体系中连续蒸出,由于氯化氢气体和部分催化剂在精馏的过程中容易一起被蒸出并形成液体与粗产物混合,这样氯化氢和催化剂的损失不仅使得反应速率低下,而且生产能耗极大。

[0014] 发明内容

[0015] 本发明的技术目的是提供一种由甘油生产二氯丙醇的方法,使得反应过程中产生的水可以有效地被除去,并降低氯化氢气体和催化剂的损失,实现低能耗、简单、快速地连续生产,得到的反应产物中二氯丙醇的转化率大于 90%,反应底物利用率明显提高。

[0016] 为实现本发明的技术目的,本发明的技术方案是:将按摩尔配比混合的甘油和催化剂乙酸、丙酸、丁酸、辛酸、丁二酸或己二酸泵入反应釜中,加热至反应温度,将氯化氢气体以一定流速通入反应釜中,强烈搅拌反应,反应过程中将反应料液以一定流速泵入装填除水剂的外循环除水系统中循环除水,反应釜中产生的二氯丙醇蒸汽到达冷凝器中冷却并流入收集罐中收集粗产品,未反应的氯化氢气体和易挥发的催化剂重新回通入反应釜继续

用于反应。

[0017] 本发明所述的甘油和催化剂的摩尔配比为 6 : 1 ~ 25 : 1 ;本发明所述的氯化氢气体通入反应器的摩尔流速为加入甘油摩尔量的 1.01 ~ 2.48 倍 ;

[0018] 本发明所述的反应温度在 90℃ ~ 130℃ ;

[0019] 本发明所述的除水剂是分子筛、无水氯化钙、无水硫酸钠或无水硫酸镁 ;

[0020] 本发明所述的装填除水剂的外循环系统,其中的外循环系统的是一支装填除水剂的除水柱,或者两支及以上装填除水剂的除水柱串联组合,或者两支及以上装填除水剂的除水柱并联组合, ;

[0021] 本发明所述的反应料液泵入装填除水剂的外循环系统的流量为加入甘油摩尔量的 0.13 ~ 0.93 倍 ;

[0022] 本发明所述的方法,通过通气阀来控制回收气体的流量使反应体系的压力保持常压或微正压。

[0023] 本发明提出的二氯丙醇生产方法的有益效果在于 :

[0024] (1) 本发明设计的装填除水剂的外循环系统,不仅除水剂价格低廉,更换、再生方便,而且由于不会将除水剂引入反应体系,因此通过本方法获得的二氯丙醇可以不经任何处理就直接和碱环化生成环氧氯丙烷,产品绿色环保,可广泛应用于精细化学品和化工原料等的行业中 ;

[0025] (2) 本发明设计的装填除水剂的外循环系统,可以根据反应器的生产能力任意设计除水柱的尺寸、数量和组合方式,并选择不同的除水剂,以满足连续、高效地除去反应体系生成的水的要求 ;

[0026] (3) 本发明方法直接使用了反应热在收集罐中收集二氯丙醇粗产品,实现了连续生产,而且本发明避免了现有技术中的蒸馏过程,降低了能耗,操作简单,成本相对较低,易工业化生产 ;

[0027] (4) 本发明由于及时高效地除去了水,因此氯化氢气体和易挥发催化剂可以以气体的状态继续返回反应体系,不仅进一步降低了生产成本,大大提高了氯化氢的利用率,而且将反应体系控制在微正压状态,提高了反应速率,加大了产品收率。

[0028] 图 1 本发明结构示意图

[0029] 图 1 中的标记为 :①氯化氢气源,②甘油和催化剂混合物,③反应釜,④泵,⑤外循环除水系统,⑥冷凝器,⑦收集罐,⑧通气阀。

[0030] 实施例 1

[0031] 本实施例的外循环除水系统为单支装填除水剂的除水柱,除水柱的尺寸为 1m×0.12m,除水剂的装填率为 80%。

[0032] 反应底物及产物定性定量检测方法为 :KR-9(30m×0.32mm×1 μ m) 石英毛细管柱 ;气化室温度 200℃ ;柱温 :190℃ ;FID 检测器温度 :280℃ ;载气 :高纯 N₂ ;柱流速 :0.77mL/min ;分流比 :60 : 1。

[0033] 甘油和催化剂己二酸以 8.3 : 1 的摩尔比混合配制成反应底物备用。将 2.25kg 混合反应底物泵入 3 升的反应釜中,加热至 110℃,氯化氢气体以 43.5mol/h 的流量通入反应釜中,并由气体分散器鼓泡分散,伴随反应釜的强烈搅拌使气液相充分接触反应 ;反应过程中将反应料液以 15mol/h 的流量通入装填无水硫酸钠的外循环除水系统再回到反应釜中 ;

由于本实施例中的催化剂己二酸不挥发,因此回收的气体均为未反应的氯化氢气体;通过通气阀来控制回收气体的流量使反应体系的压力保持微正压状态。

[0034] 当反应釜中产生的二氯丙醇蒸汽上升到达冷凝器中被冷却,开始有液体流入收集罐中,检测二氯丙醇、一氯丙二醇和甘油的摩尔含量分别为 95.3%、4.2%以及 0.5%;每 5 分钟测定一次收集罐中二氯丙醇含量,当其含量稳定后,计算二氯丙醇的流出摩尔速率为 2.78mol/h,泵入新鲜的混合底物以补充反应体系的料液量,调节泵的流速为 2.78mol/h 以保持收集罐中二氯丙醇的流出摩尔速率与补充的新鲜甘油的流入摩尔速率为 1 : 1。连续反应 8h 后停止。

[0035] 二氯丙醇收率为 93.2%。

[0036]

实施例 2

[0037] 本实施例的外循环除水系统为两支装填除水剂的除水柱串联的组合,其中每支除水柱尺寸 0.8m×0.12m,除水剂的装填率为 80%。

[0038] 反应底物及产物定性定量检测方法以及操作均与实施例 1 相同,改变催化剂除水剂及各操作参数的实施步骤如下:

[0039] 甘油和催化剂丁二酸以 25 : 1 的摩尔比混合配制成反应底物备用。将 2.25kg 混合反应底物泵入 3 升的反应釜中,加热至 90℃,氯化氢气体以 24mol/h 的流量通入反应釜中,并由气体分散器鼓泡分散,伴随反应釜的强烈搅拌使气液相充分接触反应;反应过程中将反应料液以 3mol/h 的流量通入装填分子筛的外循环除水系统再回到反应釜中;通过通气阀来控制回收未反应的氯化氢气体和挥发的催化剂气体的流量使反应体系的压力保持常状态。

[0040] 当反应釜中产生的二氯丙醇蒸汽上升到达冷凝器中被冷却,开始有液体流入收集罐中,检测二氯丙醇、一氯丙二醇和甘油的摩尔含量分别为 90.4%、8.3%以及 1.3%;每 5 分钟测定一次收集罐中二氯丙醇含量,当其含量稳定后,计算二氯丙醇的流出摩尔速率为 1.56mol/h,泵入新鲜的混合底物以补充反应体系的料液量,调节泵的流速为 1.56mol/h 以保持收集罐中二氯丙醇的流出摩尔速率与补充的新鲜甘油的流入摩尔速率为 1 : 1。连续反应 10h 后停止。

[0041] 二氯丙醇收率为 87.7%。

[0042]

实施例 3

[0043] 本实施例的外循环除水系统为两支装填除水剂的除水柱并联的组合,其中每支除水柱尺寸 0.8m×0.12m,除水剂的装填率为 80%。

[0044] 反应底物及产物定性定量检测方法以及操作均与实施例 1 相同,改变催化剂、除水剂及各操作参数的实施步骤如下:

[0045] 甘油和催化剂辛酸以 6 : 1 的摩尔比混合配制成反应底物备用。将 2.25kg 混合反应底物泵入 3 升的反应釜中,加热至 130℃,氯化氢气体以 48mol/h 的流量通入反应釜中,并由气体分散器鼓泡分散,伴随反应釜的强烈搅拌使气液相充分接触反应;反应过程中将反应料液以 18mol/h 的流量通入装填无水氯化钙的外循环除水系统再回到反应釜中;通过通气阀来控制回收未反应的氯化氢气体和挥发的催化剂气体的流量使反应体系的压力保持常压状态。

[0046] 当反应釜中产生的二氯丙醇蒸汽上升到达冷凝器中被冷却,开始有液体流入收集

罐中,检测二氯丙醇、一氯丙二醇和甘油的摩尔含量分别为 94.1%、5.7%以及 0.2%;每 5 分钟测定一次收集罐中二氯丙醇含量,当其含量稳定后,计算二氯丙醇的流出摩尔速率为 1.79mol/h,泵入新鲜的混合底物以补充反应体系的料液量,调节泵的流速为 1.79mol/h 以保持收集罐中二氯丙醇的流出摩尔速率与补充的新鲜甘油的流入摩尔速率为 1 : 1。连续反应 8h 后停止。

[0047] 二氯丙醇收率为 93.4%。

[0048] 实施例 4

[0049] 本实施例的外循环除水系统为三支装填除水剂的除水柱并联的组合,其中每支除水柱尺寸 0.8m×0.12m,除水剂的装填率为 80%。

[0050] 反应底物及产物定性定量检测方法以及操作均与实施例 1 相同,改变催化剂、除水剂及各操作参数的实施步骤如下:

[0051] 甘油和催化剂丁酸以 10 : 1 的摩尔比混合配制成反应底物备用。将 2.25kg 混合反应底物泵入 3 升的反应釜中,加热至 100℃,氯化氢气体以 32mol/h 的流量通入反应釜中,并由气体分散器鼓泡分散,伴随反应釜的强烈搅拌使气液相充分接触反应;反应过程中将反应料液以 13mol/h 的流量通入装填无水硫酸镁的外循环除水系统再回到反应釜中;通过通气阀来控制回收未反应的氯化氢气体和挥发的催化剂气体的流量使反应体系的压力保持微正压状态。

[0052] 当反应釜中产生的二氯丙醇蒸汽上升到达冷凝器中被冷却,开始有液体流入收集罐中,检测二氯丙醇、一氯丙二醇和甘油的摩尔含量分别为 93.3%、3.7%以及 3.0%;每 5 分钟测定一次收集罐中二氯丙醇含量,当其含量稳定后,计算二氯丙醇的流出摩尔速率为 1.84mol/h,泵入新鲜的混合底物以补充反应体系的料液量,调节泵的流速为 1.84mol/h 以保持收集罐中二氯丙醇的流出摩尔速率与补充的新鲜甘油的流入摩尔速率为 1 : 1。连续反应 8h 后停止。

[0053] 二氯丙醇收率为 95.8%。

[0054] 实施例 5

[0055] 本实施例的外循环除水系统为三支装填除水剂的除水柱串联的组合,其中每支除水柱尺寸 1m×0.12m,除水剂的装填率为 80%。

[0056] 反应底物及产物定性定量检测方法以及操作均与实施例 1 相同,改变催化剂、除水剂及各操作参数的实施步骤如下:

[0057] 甘油和催化剂丙酸以 12 : 1 的摩尔比混合配制成反应底物备用。将 2.25kg 混合反应底物泵入 3 升的反应釜中,加热至 120℃,氯化氢气体以 28mol/h 的流量通入反应釜中,并由气体分散器鼓泡分散,伴随反应釜的强烈搅拌使气液相充分接触反应;反应过程中将反应料液以 15mol/h 的流量通入装填无水硫酸钠的外循环除水系统再回到反应釜中;通过通气阀来控制回收未反应的氯化氢气体和挥发的催化剂气体的流量使反应体系的压力保持微正压状态。

[0058] 当反应釜中产生的二氯丙醇蒸汽上升到达冷凝器中被冷却,开始有液体流入收集罐中,检测二氯丙醇、一氯丙二醇和甘油的摩尔含量分别为 96.3%、3.1%以及 0.6%;每 5 分钟测定一次收集罐中二氯丙醇含量,当其含量稳定后,计算二氯丙醇的流出摩尔速率为 1.32mol/h,泵入新鲜的混合底物以补充反应体系的料液量,调节泵的流速为 1.32mol/h 以

保持收集罐中二氯丙醇的流出摩尔速率与补充的新鲜甘油的流入摩尔速率为 1 : 1。连续反应 10h 后停止。

[0059] 二氯丙醇收率为 90.2%。

[0060]

实施例 6

[0061] 本实施例的外循环除水系统为两支装填除水剂的除水柱串联的组合,其中每支除水柱尺寸 0.8m×0.12m,除水剂的装填率为 80%。

[0062] 反应底物及产物定性定量检测方法以及操作均与实施例 1 相同,改变催化剂、除水剂及各操作参数的实施步骤如下:

[0063] 甘油和催化剂乙酸以 20 : 1 的摩尔比混合配制成反应底物备用。将 2.25kg 混合反应底物泵入 3 升的反应釜中,加热至 90℃,氯化氢气体以 24mol/h 的流量通入反应釜中,并由气体分散器鼓泡分散,伴随反应釜的强烈搅拌使气液相充分接触反应;反应过程中将反应料液以 6mol/h 的流量通入装填分子筛的外循环除水系统再回到反应釜中;通过通气阀来控制回收未反应的氯化氢气体和挥发的催化剂气体的流量使反应体系的压力保持常压状态。

[0064] 当反应釜中产生的二氯丙醇蒸汽上升到达冷凝器中被冷却,开始有液体流入收集罐中,检测二氯丙醇、一氯丙二醇和甘油的摩尔含量分别为 91.3%、7.1%以及 2.6%;每 5 分钟测定一次收集罐中二氯丙醇含量,当其含量稳定后,计算二氯丙醇的流出摩尔速率为 1.15mol/h,泵入新鲜的混合底物以补充反应体系的料液量,调节泵的流速为 1.15mol/h 以保持收集罐中二氯丙醇的流出摩尔速率与补充的新鲜甘油的流入摩尔速率为 1 : 1。连续反应 10h 后停止。

[0065] 二氯丙醇收率为 87.6%。

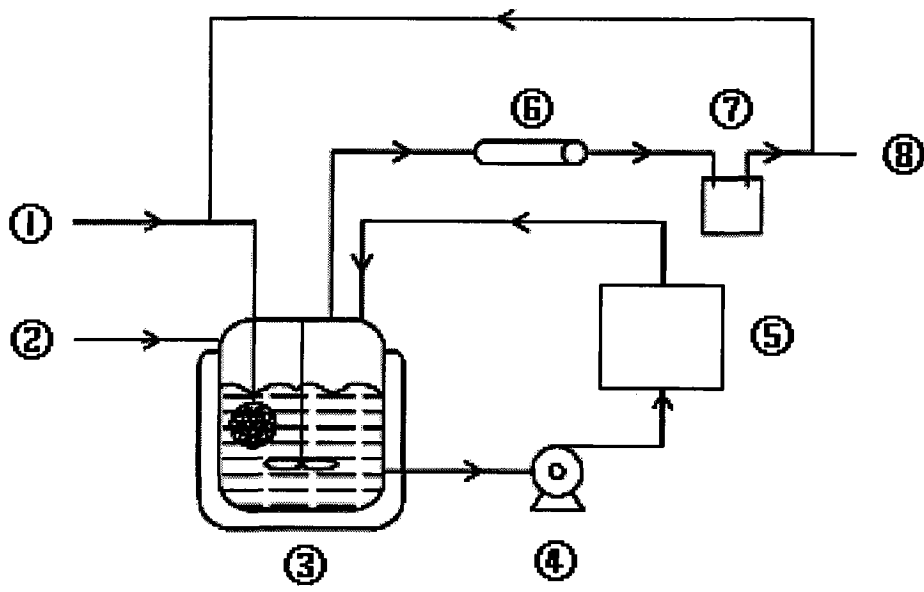


图 1