



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81971 (13) C2
(51) МПК (2006)
C07C 29/62 (2006.01)
C07C 31/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ТА ПРИСТРІЙ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ДИХЛОРПРОПАНОЛІВ З ГЛІЦЕРИНУ

1

(21) a200603528
(22) 23.08.2004
(24) 25.02.2008
(86) PCT/CZ2004/000049, 23.08.2004
(31) PV 2003-2346
(32) 01.09.2003
(33) CZ
(72) КУБІЧЕК ПАВЕЛ, СЛАДЕК ПЕТР, БУРІЦОВА ІВАНА
(73) СПОЛЕК ПРО ХЕМІЦКОУ А ГУТНІ ВИРОБУ, АКЦІОВА СПОЛЕЧНОСТЬ
(56) US, 2144612, A, 24.01.1939
JP, 3056430, A, 12.03.1991
WO, 0250014, A1, 27.06.2002
EP, 0781760, A1, 02.07.1997
US, 6072076, A, 06.06.2000
US, 2198600, A, 30.04.1940
(57) 1. Спосіб одержання дихлорпропанолів - 1,3-дихлор-2-пропанолу і 2,3-дихлор-1-пропанолу, шляхом гідрохлорування гліцерину і/або монохлорпропандіолів газоподібним гідрохлоридом у присутності карбонової кислоти як каталізатора, який **відрізняється** тим, що вказане гідрохлорування проводять без розчинника в принаймні одній безперервній реакційній зоні при реакційній температурі у межах 70-140 °C і з постійним видаленням реакційної води шляхом дистиляції при зниженому тиску, де рідка порція містить принаймні 50 мас.% гліцерину і/або монохлорпропандіолів.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що рідка порція містить 80-100 мас.% гліцерину.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що рідка порція як монохлорпропандіолі містить 3-хлор-1,2-пропандіол і/або 2-хлор-1,3-пропандіол.
4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що каталізатором є оцтова кислота.
5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що реакцію проводять при температурі 100-110 °C.
6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що дистиляцію при зниженому тиску проводять в ректифікаційній зоні, з'єднаній з реакційною зоною.
7. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що разом з видаленням реакційної води шляхом

2

дистиляції проводять збір принаймні частини первинної порції дихлорпропанолів.
8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що проводять вторинний збір, з якого дихлорпропанолі і монохлорпропандіолі повертають в процес.
9. Спосіб за п. 8, який **відрізняється** тим, що вторинно зібраний залишковий баланс реакційної суміші піддають дистиляції при зниженому тиску для відділення висококиплячих відхідних продуктів як дистиляційного залишку і дихлорпропанолів і монохлорпропандіолів, які повертають в реактор як дистилят.
10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що його проводять в каскаді реакційних зон безперервного потоку, в якому збирають реакційну воду разом із частковим збором дихлорпропанолів, шляхом дистиляції при зниженому тиску, що завжди знаходиться внизу за течією окремих реакційних зон каскаду, і дистиляційний залишок завантажують в наступну зону каскаду.
11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що реакційну суміш, одержану на останній стадії каскаду, піддають дистиляції у дві стадії, де на першій стадії реакційну воду відділяють разом із дихлорпропанольним продуктом реакції як дистилят і на другій стадії висококиплячі відхідні продукти відділяють як дистиляційний залишок, дихлорпропанолі і монохлорпропандіолі відділяють як дистилят і знову повертають в обробку, переважно на першу стадію каскаду.
12. Пристрій для проведення способу за будь-яким з пп. 1-9, де пристрій містить циркуляційний реактор, який складається з вертикального циліндра із зовнішньою циркуляцією, в якому знаходиться вакуумна ректифікаційна колонка внизу за течією в реакторі, для безперервного повернення дистиляційного залишку з вакуумної ректифікаційної колонки у реактор і для безперервного збору суміші дихлорпропанольного продукту, реакційної води і залишкового гідрохлориду як дистиляту.
13. Пристрій за п. 12, в якому пристрій також містить вакуумний дистиляційний пристрій для постійного видалення небажаних висококиплячих відхідних продуктів як дистиляційного залишку і

(19) UA (11) 81971 (13) C2

повернення в реактор для повторної обробки дихлорпропанолів і монохлорпропандіолів як дистилату, що знаходиться внизу за течією вакуумної ректифікаційної колонки.

14. Пристрій для проведення способу за п. 10 або 11, де пристрій містить каскад реакторів безперервного потоку, в яких знаходяться вакуумні дистильційні пристрої, що розташовані внизу за течією окремих елементів каскаду для

відгону реакційної води і частини дихлорпропанольного продукту, причому дистильційний залишок переносять у наступний елемент каскаду.

15. Пристрій за п. 14, в якому кількість елементів каскаду складає від 1 до 5.

16. Пристрій за п. 14 або 15, в якому кількість елементів каскаду складає 3.

Цей винахід стосується способу одержання епіхлоргідрину в галузі хімічної інженерії. Епіхлоргідрин є важливою сировиною для одержання епоксидних смол, синтетичних еластомерів, клеючих агентів для цілей виробництва паперу і подібних.

Передумови створення винаходу

При промисловому одержанні епіхлоргідрину, найбільш широко вживаного в світі є технологія, яка включає:

- хлорування пропену при високих температурах і заміщенням радикалу з одержанням алілхлориду;
- одержання дихлорпропанолів шляхом додавання гіпохлористої кислоти до алілхлориду; і
- дегідрохлорування дихлорпропанолів лужним водним розчином з одержанням епіхлоргідрину.

В цілому, основними ознаками цієї технології є наступні:

- відносно середній загальний вихід в результаті синтезування на основі вихідного пропілену, який становить приблизно 73%;
- низький вихід в результаті синтезування на основі хлору, що становить приблизно 38 %;
- високе споживання енергії;
- великий об'єм відхідних вод при бл. 35м³/ч. епіхлоргідрину, забруднення AOX (органічними галідами, які адсорбуються), DIS (розчиненими неорганічними солями) і COD (хімічна потреба в кисні); і використання небезпечного пропену і хлору, що випарувався, в способі. Методика Шова-Денко [наприклад, патент США 5 011 980, патент США 5 227 541 або патент США 4,634,784], яка включає:

- каталізоване паладієм окислення пропену оцтовою кислотою з одержанням ацетату алілу;
- катекс-каталізований гідроліз алілацетату з одержанням алільного спирту;
- каталітичне хлорування алільного спирту з утворенням дихлорпропанолу; і
- лужне дегідрохлорування дихлорпропанолу з утворенням епіхлоргідрину, використовується в світі не часто.

В обох випадках, основним вихідним матеріалом є пропен, хлор і луг, наприклад гідроксид кальцію або гідроксид натрію.

Відповідно, для економічних цілей, для захисту оточуючого середовища і для цілей безпечності ведеться пошук нових шляхів синтезу у всьому світі. Декілька років робились спроби застосувати процес безпосереднього

каталітичного окислення алілхлориду в епіхлоргідрин із використанням пероксиду водню, або органічних гідрпероксидів, із застосуванням каталізаторів на основі силікатів титану [наприклад, патент США 5 466 835, патент США 6 187 935, патент США 6 288 248, або патент США 6 103 915], але який на сьогодні не використовується на практиці.

Один із наступних можливих способів синтезу відомий з початку 20 сторіччя; в його основі лежить каталітичне гідрохлорування гліцерину водним гідрохлоридом відповідно до [німецького патенту на ім'я Boehringer, C.F. und Sohne, Waldhof b. Mannheim: Verfahren zur Darstellung von Mono- und Dichlorhydrin aus Glycerin und gasformiger Salzsäure, патент Німеччини № 197308. 1906].

Основною є реакція гліцерину з гідрохлоридом в присутності карбонових кислот у якості каталізаторів з одержанням 1,3-дихлор-2-пропанолу і води. Вказану реакцію проводять в рідкій фазі при температурі приблизно 100°C. Тиск може бути атмосферним, або підвищеним для покращення розчинності газоподібного HCl в реакційній суміші. Оптимальна концентрація гомогенної оцтової кислоти, каталізатора, складає при бл. 1-2ваг.%; при вищій концентрації утворюються небажані побічні продукти у більшій кількості, що знижує основний вихід. Окрім оцтової кислоти в патенті вказані інші карбонові кислоти, причому досліди проводились із пропіоною кислотою. Заявлений вихід продукту партії без відділення води складає при контрольному перерахунку приблизно 75%. Для підвищення виходу і зменшення втрати гідрохлориду основною перешкодою є видалення води з реакційної суміші для зсуву рівноваги в сторону дихлорпропанолу, який утворюється.

В [патенті США № 2 144 612] були спроби вирішити проблему видалення води реакційної суміші в достатній кількості при придатній реакційній температурі шляхом використання різних інертних, нерозчинних в воді розчинників, таких як ди-н-бутиловий етер, етилендихлорид, пропілендихлорид або хлорбензол, що дозволяло видалити воду з реакційної суміші як кислотний дистилат. В патенті зазначається, що утворюється лише невелика кількість осаду, реакцію можна легко завершити, розчин гліцерин-дихлоргідрин, одержаний як продукт реакції, був в цілому вільний від води, а також було зведено до мінімуму втрату розчину гліцерин-дихлоргідрин в водно-кислотному розчині, які важко розділити.

Також вказували на збільшений вміст каталізатора близько 5 % на основі гліцерину.

В [патенті США № 2 198 600] намагались вирішити проблему очищення і виділення дихлорпропанолу з кислотного дистилату шляхом екстрагування із використанням органічного розчинника, придатного для дихлорпропанолу, переважно ди-н-бутилового етеру.

Всі вищевказані способи, описані у відповідних патентах, були розроблені як перервні технологічні методики.

Ці способи не придатні для застосування у промисловості через великі втрати гідрохлориду, необхідності в проведенні декількох стадій реакцій в технологічній методиці з великим проміжком часу утримання порядку години до десятків годин, і тому високими вимогами до розмірів пристроїв, забезпечення сировиною, очищення вихідних вод, дотримання гігієни праці і т.д. Окрім того, використання інертних розчинників в значних кількостях, які вимагаються для досягнення бажаних результатів, які є придатними на промисловому рівні, значно збільшує об'єм реактора і потребує багато додаткового обладнання для зберігання, обробки, виділення і т.п.

З огляду на ці аспекти був розроблений спосіб безперервного одержання суміші 1,3-дихлор-2-пропанолу і/або 2,3-дихлор-1-пропанолу, який характеризується високим рівнем перетворення вихідних матеріалів, високим рівнем виходу продуктів і високою селективністю реакційної системи.

Цей винахід стосується способу одержання дихлорпропанолів, 1,3-дихлор-2-пропанолу і 2,3-дихлор-1-пропанолу, шляхом гідрохлорування гліцерину і/або монохлорпропандіолів газоподібним гідрохлоридом з каталізом карбонової кислоти, в якому вказане гідрохлорування проводять у принаймні одній безперервній реакційній зоні при реакційній температурі у межах 70 - 140°C і при постійному виділенні води з реакційної суміші, рідка фаза містить принаймні 50ваг. % гліцерину і/або монохлорпропандіолів.

Для цього способу не потрібні додаткові сполуки, такі як розчинники, для досягнення придатного для промисловості виходу. Суміш продуктів, яка крім дихлорпропанолів також містить реакційну воду і невелику кількість каталізуючої оцтової кислоти і гідрохлорид, який не прореагував, можна беззастережно використовувати без подальшої обробки у наступній стадії реакції при синтезуванні епіхлоргідрину, наприклад для лужного дегідрохлорування.

Переважно, подана рідина містить 80 - 100ваг.% гліцерину, і каталізатором на основі карбонової кислоти є переважно оцтова кислота.

Реакційна температура переважно складає 100-110°C.

Гідрохлорування можна проводити в безперервному одностадійному циркуляційному реакторі або в каскаді реакторів безперервного потоку рідинно-газового типу.

Для досягнення бажаних перетворень вихідного гліцерину в дихлорпропанол також є важливим, окрім присутності каталізатора, видалити воду з реакційної суміші для цілей хімічної рівноваги, переважно шляхом дистиляції під зниженим тиском.

У випадку реактора з циркуляцією, сировинні гліцерин, гідрохлорид і каталізатор на основі оцтової кислоти можна завантажувати вверху за потоком зовнішньої циркуляції реактора і, для первинного збору дихлорпропанолу і реакційної води, дистиляційний пристрій може знаходитись на циркуляційній, переважно дистиляційній колонці, що працює при зниженому тиску. Залишковий баланс реакційної суміші також можна додатково зібрати з циркуляції і, після виділення дихлорпропанолу і реактивної проміжної сполуки, монохлорпропандіолу, які повертають для повторної обробки в реакційну суміш, залишок, який містить суміш небажаних продуктів оброблюють далі. Відновлення переважно проводять шляхом дистиляції під зниженим тиском, в ході якої небажані вищекиплячі відходи залишаються як дистиляційний залишок.

Шляхом підгонки набору параметрів реактора з циркуляцією, таких як співвідношення між кількістю циркуляції в реакторі і гліцерину, співвідношення між кількістю додаткового збору і споживанням гліцерину, температури реактора, показники зниженого тиску при безперервній основній дистиляції в циркуляційному реакторі і т.д., можна досягти удосконалення способу і підвищення виходу.

У випадку каскаду реакторів безперервного потоку, кількість елементів каскаду може варіюватись від одного до п'яти, переважно складатиме три. Сировинні гліцерин, гідрохлорид і каталізатор оцтової кислоти завантажують у перший елемент каскаду; гідрохлорид і допоміжні речовини для виділення каталізатора в свою чергу завантажують в інші елементи. Дистиляцію реакційної води завжди проводять між окремими елементами каскаду. Після виділення води і частини дихлорпропанолу шляхом дистиляції, дистиляційний залишок піддають гідрохлоруванню у наступному елементі каскаду. Для збільшення загального виходу є переважним відновити дихлорпропанол і реактивні проміжні сполуки монохлорпропандіолу з дистиляційного залишку після відділення реакційної води і дихлорпропанолу шляхом дистиляції в останньому елементі каскаду. Відновлення переважно проводять шляхом дистилювання під зниженим тиском, де вищекиплячі відхідні продукти виділяють як дистиляційний залишок і дистилат складають дихлорпропанол і монохлорпропандіолу, які повторно оброблюють в реакторі, переважно в першому елементі каскаду.

В цілому, безпосередньо для реакції можна вибрати будь-який реактор для реакцій рідинно-газового типу, такий як реактор з мішалкою, ректифікаційна колонна, різні модифікації колон для рідинно-газової взаємодії, ежекторний реактор і подібні.

Для розпилення газоподібного гідрохлориду можна використати будь-які засоби для розпилювання, такі як сопла, перфоровані пластини або труби, мікропористі пластини, ежектори і подібні.

Тиск в реакторах може бути атмосферним, або підвищеним для кращої розчинності гідрохлориду в реакційній суміші. Температура в реакторах може бути у межах між 70 і 140°C, переважно 100-110°C.

Загальний середній час утримання системи можна вибрати у межах 5-40 годин відповідно до необхідного загального перетворення гліцерину і загального виходу дихлорпропанолу.

Для дистиляції під зниженим тиском для виділення реакційної води, можна використати будь-який дистиляційний пристрій, такі як випарювачі різних конструкцій з або без джерела нагрівання, ректифікаційні колони з різними деталями, такими як лотки, структуровані насадки, невпорядковані насадки і подібні.

Як пристрої для відновної дистиляції можна використати звичайні відомі пристрої для дистиляції, такі як різні випарювачі або дистиляційні системи.

Вихідний гліцерин може бути різної якості із різним вмістом гліцерину і різними домішками. Можна використати дистильований гліцерин із різним вмістом гліцерину; вміст 90,0 - 99,9% є переважним. Також можна використати неочищений гліцерин із різним вмістом гліцерину; вміст 80,0 - 90,0% є переважним.

Альтернативно, поданий гліцерин можна, частково або повністю, замінити монохлорпропандіолом (зокрема 3-хлор-1,2-пропандіолом і/або 2-хлор-1,3-пропандіолом), необов'язково одержаним іншими способами, такими як гідрохлорування гліцерину розчином соляної кислоти.

Приклади

Приклад 1

Відповідно до наведеного опису винаходу проводили наступний дослід. В реактор з циркуляційною колонкою, який складається з вертикального циліндра з зовнішньою циркуляцією реакційної суміші, суміш гліцерину із вмістом 97,5% гліцерину, 2% оцтової кислоти і 0,5% води, завантажували в верх за течією зовнішньої циркуляції реактора в кількості 5,0кг/год. Газоподібний гідрохлорид завантажували безпосередньо на дно реактора через класичні диспергуючі пристрої в кількості 4,6кг/год. У зовнішню циркуляцію вводили вакуумну ректифікаційну колонку вниз за течією в реакторі; суміш дихлорпропанолу, реакційної води і залишкового гідрохлориду збирали як дистилят в кількості 9,3кг/год. Дистиляційний залишок знову закачували в реактор. Залишковий баланс реакційної суміші також збирали в низ за течією циркуляції в ректифікаційній колонні в кількості 1,4кг/год, який піддавали вакуумній дистиляції у випарювачі для відновлення дихлорпропанолу і монохлорпропандіольної реактивної проміжної сполуки, яку повертали в реакційну суміш в кількості 1,2кг/год разом із порцією гліцерину

Дистиляційний залишок після відновлення, який містив суміш небажаних продуктів, збирали як вихід в бак. Основні параметри і вихід наведені у наступній Таблиці

Параметр	
Реакційна температура	106 °C
Тиск в реакторі	101 кПа
Перетворення гліцерину	99,8 %
Вихід 1,3-дихлор-2-пропанолу + 2,3-дихлор-1-пропанолу	95,6 %

Приклад 2

Відповідно до наведеного опису винаходу проводили наступний дослід. Послідовно з'єднували каскад реакторів безперервного потоку із 3 реакторами в каскаді без заключного відновлення монохлорпропандіольної реактивної проміжної сполуки. Порцію гліцерину, що містив 97,5% гліцерину, 2% оцтової кислоти і 0,5% води, безперервно завантажували у перший елемент каскаду - баштовий реактор рідинно-газового типу в той час як гідрохлорид - через класичні диспергуючі пристрої. Продукт, який містив суміш дихлорпропанолів, монохлорпропандіолів і інших побічних продуктів, збирали в бак. Через вибраний проміжок часу безперервної обробки, реакцію переривали, продукт піддавали рівноважній вакуумній дистиляції в одну стадію для відгону реакційної води, частини дихлорпропанолу і надлишкового гідрохлориду. Дистиляційний залишок потім додавали шляхом впорскування у наступний елемент послідовного каскаду. Дистиляти разом з реакційною сумішшю з останнього елемента каскаду складали вихід всієї системи. Основні параметри і продукти 3-членного каскаду наведені у наступній Таблиці

Параметр	
Реакційна температура	95 °C
Тиск	101 кПа
Перетворення гліцерину	99,9 %
Вихід 1,3-дихлор-2-пропанолу + 2,3-дихлор-1-пропанолу	83,1%

Приклад 3

Відповідно до наведеного опису винаходу проводили наступний дослід. В реактор з циркуляційною колонкою, який складається з вертикального циліндра з зовнішньою циркуляцією реакційної суміші, завантажували порцію гліцерину, що містив 88,7% гліцерину, 2% оцтової кислоти і 9,3% води в верх по потоку зовнішньої циркуляції реактора в кількості 5,4кг/год. Газоподібний гідрохлорид завантажували безпосередньо на дно реактора через класичні диспергуючі пристрої в кількості 4,3кг/год. У зовнішню циркуляцію вводили вакуумну ректифікаційну колонку вниз за течією в реакторі; суміш дихлорпропанолу, реакційної води і залишкового гідрохлориду збирали як дистилят в кількості 9,3кг/год. Дистиляційний залишок знову закачували в реактор. Залишковий баланс реакційної суміші також збирали в низ за течією циркуляції в ректифікаційній колонці в кількості 1,4кг/год, яку піддавали вакуумній дистиляції у випарювачі для відновлення дихлорпропанолу і

монохлорпропандіольної реактивної проміжної сполуки, яку повертали в реакційну суміш в кількості 1,1кг/год. разом із порцією гліцерину.

Дистиляційний залишок після відновлення, який містив суміш небажаних продуктів, збирали як відходи в бак. Основні параметри і результати наведені у наступній Таблиці:

Параметр	
Реакційна температура	107 °C
Тиск в реакторі	101 кПа
Перетворення гліцерину	99,6 %
Вихід 1,3-дихлор-2-пропанолу + 2,3-дихлор-1-пропанолу	90,9 %

Приклад 4

Відповідно до наведеного опису винаходу проводили наступний дослід. В реактор з циркуляційною колонкою, який складається з вертикального циліндра з зовнішньою циркуляцією реакційної суміші, порцію неочищеного гліцерину, який містив 84,9% гліцерину, 2% оцтової кислоти, 4,7% води і 8,4% сполук, яких неможливо уникнути, завантажували в верх за течією зовнішньої циркуляції в реакторі в кількості 5,5кг/год. Газоподібний гідрохлорид завантажували безпосередньо на дно реактора через класичні диспергуючі пристрої в кількості 4,5кг/год. У зовнішню циркуляцію вводили вниз за течією вакуумної ректифікаційної колонки реактора; суміш дихлорпропанолу, реакційної води і залишкового гідрохлориду збирали як дистилят в кількості 8,9кг/год. Дистиляційний залишок знову закачували в реактор. Залишковий баланс реакційної суміші також збирали вниз за течією циркуляції в ректифікаційній колонці в кількості 2,0кг/год., який піддавали вакуумній дистиляції у випарювачі для відновлення дихлорпропанольного продукту і монохлорпропандіольної реактивної проміжної сполуки, яку повертали в реакційну суміш в кількості 1,0кг/год, разом із порцією гліцерину. Дистиляційний залишок після відновлення, який містив суміш небажаних продуктів, збирали як відходи в бак. Основні параметри і результати наведені у наступній Таблиці:

Параметр	
Реакційна температура	103 °C
Тиск в реакторі	101 кПа
Перетворення гліцерину	99,5 %
Вихід 1,3-дихлор-2-пропанолу + 2,3-дихлор-1-пропанолу	89,3%