

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95117963

※申請日期：95年05月19日

※IPC分類：C07C 21/62, 31/36, 31/42

## 一、發明名稱：

(2006.01) (2006.01) (2006.01)

(中) 用以製造液相狀態之氯醇的方法

(英) Process for manufacturing a chlorhydrin in a liquid phase

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 首威公司

(英) SOLVAY S.A.

代表人：(中) 1. 安 凡迪古契

(英) 1. GUCHT, A. VANDE

地 址：(中) 比利時布魯塞爾 B-1050 · 普林斯亞伯特路三十三號

(英) 33, Rue du Prince Albert, B-1050 Brussels, Belgium

國籍：(中英) 比利時 BELGIUM

## 三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 派崔克 吉爾貝

(英) GILBEAU, PATRICK

國 籍：(中) 比利時

(英) BELGIUM

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

- |       |   |            |   |            |  |
|-------|---|------------|---|------------|--|
| 1. 法國 | ； | 2005/05/20 | ； | 0505120    | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 2. 歐洲 | ； | 2005/05/20 | ； | 05104321.4 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 3. 美國 | ； | 2005/11/08 | ； | 60/734,627 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 4. 美國 | ； | 2005/11/08 | ； | 60/734,634 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 5. 美國 | ； | 2005/11/08 | ； | 60/734,635 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 6. 美國 | ； | 2005/11/08 | ； | 60/734,636 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 7. 美國 | ； | 2005/11/08 | ； | 60/734,637 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 8. 美國 | ； | 2005/11/08 | ； | 60/734,657 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95117963

※申請日期：95年05月19日

※IPC分類：C07C 21/62, 31/36, 31/42

## 一、發明名稱：

(2006.01) (2006.01) (2006.01)

(中) 用以製造液相狀態之氯醇的方法

(英) Process for manufacturing a chlorhydrin in a liquid phase

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 首威公司

(英) SOLVAY S.A.

代表人：(中) 1. 安 凡迪古契

(英) 1. GUCHT, A. VANDE

地 址：(中) 比利時布魯塞爾 B-1050 · 普林斯亞伯特路三十三號

(英) 33, Rue du Prince Albert, B-1050 Brussels, Belgium

國籍：(中英) 比利時 BELGIUM

## 三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 派崔克 吉爾貝

(英) GILBEAU, PATRICK

國 籍：(中) 比利時

(英) BELGIUM

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

- |       |              |              |  |
|-------|--------------|--------------|--|
| 1. 法國 | ； 2005/05/20 | ； 0505120    | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 2. 歐洲 | ； 2005/05/20 | ； 05104321.4 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 3. 美國 | ； 2005/11/08 | ； 60/734,627 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 4. 美國 | ； 2005/11/08 | ； 60/734,634 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 5. 美國 | ； 2005/11/08 | ； 60/734,635 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 6. 美國 | ； 2005/11/08 | ； 60/734,636 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 7. 美國 | ； 2005/11/08 | ； 60/734,637 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 8. 美國 | ； 2005/11/08 | ； 60/734,657 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |

- 9. 美國 ; 2005/11/08 ; 60/734,658 有主張優先權
- 10. 美國 ; 2005/11/08 ; 60/734,659 有主張優先權

(1)

## 九、發明說明

本案主張專利申請案 FR 05.05120 及 EP 05104321.4 之權益，二者皆於 2005 年 5 月 20 日申請，以及主張美國臨時申請案第 60/734659、60/734627、60/734657、60/734658、60/734635、60/734634、60/734637 及 60/734636 之權益，該等申請案皆於 2005 年 11 月 8 日申請。這些申請案內容全部併入本文中供參考。

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製造氯醇之方法，更特定係關於藉由將多羥基脂族烴在有一液相（其包含重化合物）存在下氯化以製造氯醇之方法。

### 【先前技術】

氯醇為在製造環氧化物期間之反應中間物。例如，二氯丙醇為在製造表氯醇及環氧樹脂期間之反應中間物（Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版，1992, Vol.2, p.156, John Wiley & Sons, Inc.）。

依照已知方法可能製得二氯丙醇，尤其是藉著將氯丙烯次氯化、將烯丙醇氯化、及將甘油氫氯化可達成。該後者方法之優點為二氯丙醇可由使用石化原料或可再生之原料開始而製得，且已知天然石化資源（石化物質係由彼製得），例如石油、天然氣或煤，被其陸地可取得性所限制住。

(2)

國際申請案 WO 2005/021476 敘述一種製造二氯丙醇之方法，係使甘油與氣態氯化氫在無溶劑存在下反應。其中二氯丙醇以連續蒸餾操作法分離出，而這些操作之最終重殘留物作為廢棄物被放在貯存容器內。申請案 US 2,144,612 敘述一種製造二氯丙醇之方法，係使甘油與氣態氯化氫在有與水不互溶之溶劑存在下反應。此種外來溶劑之存在使得反應產物之分離操作變得複雜。SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 敘述一種在有機酸存在下使甘油與氯化氫反應以製造二氯丙醇之方法。此方法中，二氯丙醇常由反應之其他產物中分離出，後者再循環入使甘油氯化之反應器中。此其他反應產物可含有重化合物，其有積聚於該甘油氯化反應器中之傾向。可經由清洗以移出這些其他反應產物中一部分，使其於可能之丟棄前先受不同之處理。以環保觀點來看，直接丟棄為不可接受之解決方案。此外，以此方法之經濟考量，丟棄前之處理所伴隨之額外成本可能為過高的。在此方法中，未反應之甘油造成選擇率降低。

### 【發明內容】

本發明之目標為提供一種使多羥基脂族烴被氯化以製造氯醇之方法，其不具有上述之缺點。

本發明因此提供一種製造氯醇之方法，其中使一多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑在有一液相（其包含與該多羥基脂族烴不同之重化合物，其在 1

(3)

巴絕對壓力下之沸點為，比在 1 巴絕對壓力下氯醇之沸點高至少 15 °C) 存在下進行反應。

令人驚奇地，本發明人發現，藉著在氯化步驟中有存在少量重化合物，可增進此方法之產率。雖不欲被任何特別理論解釋所限制，但咸信該無利用性之副產物的形成主要係源自多羥基脂族烴及／或酯本身之寡聚反應，且氯化步驟中重化合物之存在及／或保持使得未反應之多羥基脂族烴在反應混合物中被稀釋，但不會對反應產率有負面影響。咸信這些化合物之存在同時使得反應可在較高溫度中進行，因此補償了多羥基脂族烴之稀釋對反應產率及方法生產率的影響。

#### 【實施方式】

術語「多羥基脂族烴」係指含有連接至 2 個不同飽和碳原子之至少 2 個羥基的烴。多羥基脂族烴可含有（但不限於）2 至 60 個碳原子。

多羥基脂族烴之帶有羥基官能基（OH）的每個碳原子不能具有超過一個 OH 基，且必須具有  $sp^3$  混成軌域。帶有 OH 基的碳原子可為一級、二級或三級。本發明中使用之多羥基脂族烴必須含有至少兩個  $sp^3$  混成之帶有 OH 基的碳原子。多羥基脂族烴包括任何含有鄰位二醇（1,2-二醇）或鄰位三醇（1,2,3-三醇）之烴，包括這些重複單元之較高、附近或連續順序。多羥基脂族烴之定義亦包括，例如，一或多個 1,3-、1,4-、1,5- 及 1,6- 二醇官能

(4)

基。多羥基脂族烴亦可為聚合物，例如聚乙烯醇。此類多羥基脂族烴中不包括例如同碳二醇。

多羥基脂族烴可包括芳族部分或雜原子，包括例如鹵素、硫、磷、氮、氧、矽及硼類之雜原子及其混合物。

本發明中可使用之多羥基脂族烴包含例如 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1-氯-2,3-丙二醇（氯丙二醇）、2-氯-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、環己二醇、1,2-丁二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,2,3-丙三醇（亦稱為甘油）、及其混合物。本發明中使用之多羥基脂族烴較佳包括例如 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、氯丙二醇、1,2,3-丙三醇、及其中至少二者之混合物。本發明中使用之多羥基脂族烴更佳包括例如 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、氯丙二醇、1,2,3-丙三醇、及其中至少二者之混合物。1,2,3-丙三醇或甘油為最佳者。

多羥基脂族烴之酯可存在於多羥基脂族烴中，及／或可在製造氯醇之方法中製造，及／或可在製造氯醇之方法之前製造。多羥基脂族烴之酯的例子包括單乙酸乙二醇酯、單乙酸丙二醇酯、單乙酸甘油酯、單硬脂酸甘油酯、二乙酸甘油酯、及其混合物。

此處用術語「氯醇」來敘述一化合物，其含有連接至不同飽和碳原子之至少一個羥基及至少一個氯原子。含有至少 2 個羥基的氯醇亦為多羥基脂族烴。因此，反應之起始物質及產物可各為氯醇。此時，「產物」氯醇比起始物質氯醇更被氯化，亦即，其比起始物質氯醇具有較多氯原

(5)

子及較少羥基。較佳之氯醇為氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇、二氯丙醇、及其中至少二者之混合物。特佳者為二氯丙醇。特別較佳之氯醇為 2-氯乙醇、1-氯丙-2-醇、2-氯丙-1-醇、1-氯丙-2,3-二醇、2-氯丙-1,3-二醇、1,3-二氯丙-2-醇、2,3-二氯丙-1-醇、及其中至少二者之混合物。

本發明方法中反應可以連續或不連續（批次）模式進行。連續模式為較佳。

本發明方法中之多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯、或其混合物，可由使用石化原料或可再生之原料開始而製得，較佳為由可再生之原料開始。

石化原料係指將石化天然資源（例如石油、天然氣或煤）加工製得之物質。這些物質中較佳者為含有 2 與 3 個碳原子之有機化合物。當多羥基脂族烴為甘油時，較佳者為氯丙烯、烯丙醇及「合成」甘油。「合成」甘油係指一般由石化資源製得之甘油。當多羥基脂族烴為乙二醇時，較佳者為乙烯及「合成」乙二醇。「合成」乙二醇係指一般由石化資源製得之乙二醇。當多羥基脂族烴為丙二醇時，較佳者為丙烯及「合成」丙二醇。「合成」丙二醇係指一般由石化資源製得之丙二醇。

可再生之原料係指將可再生之天然資源加工製得之物質。這些物質中較佳者為「天然」乙二醇、「天然」丙二醇及「天然」甘油。「天然」乙二醇、丙二醇及甘油係例如由糖類經熱化學法轉化製得，而這些糖類可由生物物質起始製得，如“Industrial Bioproducts: Today and

(6)

Tomorrow”, Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, p. 49, 52~56, 中所述的。這些方法之一者為例如山梨糖醇之觸媒催化氫解法，而山梨糖醇係由葡萄糖經熱化學法轉化製得。另一方法為例如木糖醇之觸媒催化氫解法，而木糖醇係由木糖經氫化製得。木糖可例如由存在於玉米纖維中之半纖維素經水解製得。「天然甘油」或「由可再生之原料製得之甘油」特別係指在製造生化柴油期間獲得之甘油，或在動物或植物油或脂肪之轉化（例如皂化、酯基轉移反應或水解反應）期間獲得之甘油。

可被用於本發明方法中之油可所有一般油類，例如棕櫚油、棕櫚仁油、乾椰肉之油、巴巴蘇（babassu）油、舊或新的（低芥子酸）菜子油、葵花油、玉米油、蓖麻油及棉花油、花生油、大豆油、亞麻仁油及包心菜（crambe）油、及所有由例如經基因改良或混種之向日葵植物或大油菜植物所得之油。

亦可以使用經用過之炸油、各種動物油，例如魚油、牛油、豬油、及甚至是切方之油脂（squaring greases）。

在眾多油中亦可使用已被藉著例如聚合或寡聚而部分改質之油，例如亞麻仁油及葵花油之熟油，及吹煉蔬菜油。

特別適合之甘油可在動物油脂之轉化期間獲得。另一特別適合之甘油可在製造生化柴油期間獲得。第三種且極

(7)

適合之甘油，係可在動物或蔬菜油或脂之在不勻觸媒存在下的酯基轉移反應轉化期間獲得，如文件 FR 2752242、FR 2869612 及 FR 2869613 中所述的。更特定地，不勻觸媒為選自鋁與鋅之混合氧化物、鋅與鈦之混合氧化物、鋅、鈦與鋁之混合氧化物、及鈹與鋁之混合氧化物，且不勻觸媒係以混合床之形式被使用。此後者方法可為製造生化柴油之方法。

在本發明之製造氫醇之方法中，多羥基脂族烴可為如 SOLVAY SA 於與本案同日申請之名稱為「藉由將多羥基化脂族烴轉化以製備氫醇之方法」之專利申請案中所述者。此案之內容在此併入作為參考。

特別可提及一種製造氫醇之方法，其中使具有大於或等於  $0.1 \mu\text{g}/\text{kg}$  且小於或等於  $1000 \text{ mg}/\text{kg}$  之總金屬（以元素形式表示）含量之多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物，與氯化劑反應。

在本發明方法中，較佳為使用可再生之原料開始而製得之多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物。

在本發明方法中，較佳為使用可再生之原料開始而製得之甘油、甘油酯、或其混合物。

在本發明之製造氫醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物可為粗產物或經純化產物，例如為 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 2 頁第 8 行至第 4 頁第 2 行中詳細揭示者。

在本發明之製造氫醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥

(8)

基脂族烴之酯或其混合物之鹼金屬及／或鹼土金屬含量為小於或等於 5 g/kg，如 SOLVAY SA 於與本案同日申請之名稱為「藉由多羥基脂族烴之氯化作用以製造氫醇之方法」之專利申請案中所述者。此案之內容在此併入作為參考。鹼金屬可選自鋰、鈉、鉀及銫，鹼土金屬可選自鎂、鈣、鋇及鋇。

在本發明之製造氫醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之鹼金屬及／或鹼土金屬含量為小於或等於 5 g/kg，通常小於或等於 1 g/kg，更特別是小於或等於 0.5 g/kg，且在某些情況中為小於或等於 0.01 g/kg。甘油之鹼金屬及／或鹼土金屬含量一般是大於或等於 0.1 μg/kg。

在本發明之製造氫醇之方法中，鹼金屬通常為鋰、鈉、鉀及銫，通常為鈉及鋰，更常為鈉。

在本發明之製造氫醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之鋰含量一般是小於或等於 1 g/kg，通常是小於或等於 0.1 g/kg，且更特別是為小於或等於 2 mg/kg。此含量一般是大於或等於 0.1 μg/kg。

在本發明之製造氫醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之鈉含量一般是小於或等於 1 g/kg，通常是小於或等於 0.1 g/kg，且更特別是為小於或等於 2 mg/kg。此含量一般是大於或等於 0.1 μg/kg。

在本發明之製造氫醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之鉀含量一般是小於或等於 1

(9)

g/kg，通常是小於或等於 0.1 g/kg，且更特別是為小於或等於 2 mg/kg。此含量一般是大於或等於 0.1  $\mu$ g/kg。

在本發明之製造氫醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之鉦含量一般是小於或等於 1 g/kg，通常是小於或等於 0.1 g/kg，且更特別是為小於或等於 2 mg/kg。此含量一般是大於或等於 0.1  $\mu$ g/kg。

在本發明之製造氫醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之鉍含量一般是小於或等於 1 g/kg，通常是小於或等於 0.1 g/kg，且更特別是為小於或等於 2 mg/kg。此含量一般是大於或等於 0.1  $\mu$ g/kg。

在本發明之製造氫醇之方法中，鹼土金屬通常為鎂、鈣、鋇及鋇，通常為鎂及鈣，更常為鈣。

在本發明之製造氫醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之鎂含量一般是小於或等於 1 g/kg，通常是小於或等於 0.1 g/kg，且更特別是為小於或等於 2 mg/kg。此含量一般是大於或等於 0.1  $\mu$ g/kg。

在本發明之製造氫醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之鈣含量一般是小於或等於 1 g/kg，通常是小於或等於 0.1 g/kg，且更特別是為小於或等於 2 mg/kg。此含量一般是大於或等於 0.1  $\mu$ g/kg。

在本發明之製造氫醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之鋇含量一般是小於或等於 1 g/kg，通常是小於或等於 0.1 g/kg，且更特別是為小於或等於 2 mg/kg。此含量一般是大於或等於 0.1  $\mu$ g/kg。

(10)

在本發明之製造氨醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之銀含量一般是小於或等於 1 g/kg，通常是小於或等於 0.1 g/kg，且更特別是為小於或等於 2 mg/kg。此含量一般是大於或等於 0.1 μg/kg。

在本發明之製造氨醇之方法中，鹼金屬及／或鹼土金屬一般是以鹽之形式存在，更常是以氯鹽、硫酸鹽及其混合物之形式存在。最常見的為氯化鈉。

在本發明之製造氨醇之方法中，氯化劑可為如 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 4 頁第 25 行至第 6 頁第 2 行所述者。

在本發明之製造氨醇之方法中，氯化劑可為氯化氫，如 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 4 頁第 30 行至第 6 頁第 2 行所述者。

特別可提及之氯化劑可為水性氫氯酸或氯化氫，其較佳為無水物。氯化氫可源自熱解有機氯化物之方法，例如源自氯乙烯之製法、源自製造 4,4-二異氰酸二苯甲烷（MDI）或二異氰酸甲苯（TDI）之方法、源自金屬酸洗法或源自無機酸（例如硫酸或磷酸）與金屬氯化物（例如氯化鈉、氯化鉀或氯化鈣）之反應。

在本發明之製造氨醇之方法的一有利體系中，氯化劑為氣態氯化氫或氯化氫之水溶液，或此二種之組合。

在本發明之製造氨醇之方法中，氯化劑可為氯化氫之水溶液或可較佳為無水氯化氫，係由製造丙烯氯及／或製造氯甲烷之設備獲得，及／或由氯解之設備獲得，及／或

(11)

由高溫氧化氯化合物之設備獲得，如 SOLVAY SA 於與本案同日申請之名稱爲「藉由多羥基脂族烴和氯化劑之間反應而製造氯醇的方法」之專利申請案中所述者。此案之內容在此併入作爲參考。

特別可提及一種由使用多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑以製造氯醇之方法，其中氯化劑包含以下化合物中之至少一者：氯、氧、氫、氯、有機烴化合物、有機氯化合物、有機氧化化合物及金屬。

特別可提及之有機烴化合物爲選自飽和或不飽和脂族及芳族烴及其混合物。

特別可提及之不飽和脂族烴爲選自乙炔、乙烯、丙烯、丁烯、丙二烯、甲基乙炔及其混合物。特別可提及之飽和脂族烴爲選自甲烷、乙烷、丙烷、丁烷及其混合物。特別可提及之芳族烴爲苯。

特別可提及之有機鹵化合物爲有機氯化合物，選自氯甲烷、氯乙烷、氯丙烷、氯丁烷、氯乙烯、偏二氯乙烯、一氯丙烯、全氯乙烯、三氯乙烯、氯丁二烯、氯苯及其混合物。

特別可提及之有機氟化合物爲有機氟化合物，選自氟甲烷、氟乙烷、氟乙烯、偏二氟乙烯及其混合物。

特別可提及之有機氧化化合物爲選自醇類、氯醇類、氯醚類及其混合物。

特別可提及之金屬爲選自鹼金屬、鹼土金屬、鐵、鎳、銅、鉛、砷、鈷、鈦、鎳、錫、汞、鋅、硒、鋁、鉍及

(12)

其混合物。

更特別可提及一方法，其中氯化劑至少部分係得自製造丙烯氯之方法，及／或製造氯甲烷之方法，及／或氯解之方法，及／或在高於或等於 800 °C 之溫度中氧化氯化化合物之方法。

在本發明之製造氯醇之方法的一特別有利體系中，氯化劑為氯化氫之水溶液且不含氣態氯化氫。

在本發明之製造氯醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑間之反應可在一反應器內進行，如 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 6 頁第 3~23 行中所述者。

特別可提及一設備，其由在反應條件下對氯化劑（特別是氯化氫）具耐抗性之材料所製造或覆蓋。更特別可提及一由經塗覆之鋼或由鈹製造之設備。

在本發明之製造氯醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑間之反應可在一設備內進行，其由對氯化劑具耐抗性之材料所製造或覆蓋，如 SOLVAY SA 於與本案同日申請之名稱為「在抗腐蝕的設備中製造氯醇之方法」之專利申請案中所述者。此案之內容在此併入作為參考。

特別可提及一製造氯醇之方法，其包括一步驟，其中多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與含有氯化氫之氯化劑反應，且進行至少一其他步驟，其於一設備中進行，該設備由在步驟實行所需條件下對氯化劑具耐抗性

(13)

之材料所製造或覆蓋。特別可提及金屬材料，例如經塗覆之鋼、金及鈿，及非金屬材料，例如高密度聚乙烯、聚丙烯、聚（偏二氟乙烯）、聚四氟乙烯、全氟烷氧基烷類及聚（全氟丙基乙烯醚）、聚砜類及聚硫化物類，及未經浸漬及經浸漬的石墨。

在本發明之製造氫醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑間之反應可在一反應介質中進行，如 SOLVAY SA 於與本案同日申請之名稱為「製造氫醇的連續法」之專利申請案中所述者。此案之內容在此併入作為參考。

特別可提及一製造氫醇之連續方法，其中多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑及一有機酸在一液態反應介質中進行，其之穩態組成物包含多羥基脂族烴及多羥基脂族烴之酯，其以多羥基脂族烴之莫耳數表示之總量為大於 1.1 莫耳%且小於或等於 30 莫耳%，此百分率係以液態反應介質之有機部分為基準。

液態反應介質之有機部分由液態反應介質之全部有機化合物構成，亦即為在分子中含有至少一個碳原子之化合物。

在本發明之製造氫醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑間之反應可在有觸媒存在下進行，如 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 6 頁第 28 行第 8 頁至第 5 行中所述者。

特別可提及為以羧酸或羧酸衍生物為主之觸媒，其具

(14)

有在大氣壓力下高於或等於 200 °C 之沸點，尤其是己二酸及己二酸衍生物。

本發明之製造氯醇之方法可在有一有機酸存在下進行。

有機酸可為由製造多羥基脂族烴之方法中所得產物，或非由此方法所得之產物。當為後者時，該產物可為用來催化多羥基脂族烴與氯化劑間反應之有機酸，及／或在製造氯醇之方法中所產生之酸。可考慮例如由存在於多羥基脂族烴中之醇起始所產生之酸，或在製造氯醇之方法中所形成之酸。該有機酸亦可為一混合物，由來自製造多羥基脂族烴之方法中所得有機酸與非來自製造多羥基脂族烴之方法中所得有機酸所組成。

在本發明方法中，多羥基脂族烴之酯可為來自多羥基脂族烴與有機酸間之反應，此反應係在與氯化劑間反應後之步驟的前、後或當中所發生。

在本發明之製造氯醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑間之反應可在如 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 8 頁第 6 行第 10 頁至第 10 行中所述之觸媒濃度、溫度及壓力及駐留時間下進行。

特別可提及至少 20 °C 且不超過 160 °C 之溫度，至少 0.3 巴且不超過 100 巴之壓力，及至少 1 小時且不超過 50 小時之駐留時間。

在本發明之製造氯醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥

(15)

基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑間之反應可在有溶劑之存在下進行，如 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 11 頁第 12~36 行中所述者。

特別可提及有機溶劑，例如氯化之有機溶劑、醇、酮、酯或醚，與多羥基脂族烴可互溶之非水性溶劑，例如氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇、二氯丙醇、二噁烷、苯酚、甲苯酚、及氯丙二醇與二氯丙醇之混合物，或反應之重產物，例如多羥基脂族烴之至少部分氯化及／或酯化之寡聚物。

在本發明之製造氯醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑之反應較佳在一液態反應介質中進行。液態反應介質可為單相或多相介質。

液態反應介質係由以下物質組成：全部之在反應溫度中為已溶解或已分散之固體化合物、已溶解或已分散之液體化合物、及已溶解或已分散之氣體化合物。

反應介質包含反應物、觸媒、溶劑、存在於反應物、觸媒與溶劑中之雜質、反應中間體、反應之產物及副產物。

反應物係指多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯與氯化劑。

關於存在於多羥基脂族烴中之雜質，可被提及者為羧酸、羧酸鹽、脂肪酸與多羥基脂族烴形成之酯、脂肪酸與酯基轉移反應中使用之醇所形成之酯、及無機鹽諸如鹼金屬或鹼土金屬之硫酸鹽及氯化物。

(16)

當多羥基脂族烴為甘油時，甘油中之雜質可被提及者包括羧酸、羧酸鹽、脂肪酸酯諸如單、雙及三甘油酯，脂肪酸與酯基轉移反應中使用之醇所形成之酯、及無機鹽諸如鹼金屬或鹼土金屬之硫酸鹽及氯化物。

關於反應中間體，可被提及者為多羥基脂族烴之單氯醇及其酯及／或多元酯、多羥基脂族烴之酯及／或多元酯、及多氯醇之酯。

當氯醇為二氯丙醇時，可被提及之反應中間體包括甘油單氯醇及其酯及／或多元酯、甘油之酯及／或多元酯、及二氯醇之酯。

多羥基脂族烴之酯因此在每一例子中可為反應物、多羥基脂族烴之雜質、或反應中間體。

反應之產物係指氯醇及水。水可為在氯醇反應中形成之水，及／或被例如經由多羥基脂族烴及／或氯化劑而導入程序中之水，如 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 2 頁第 22~28 行至第 3 頁第 20~25 行、第 5 頁第 7~31 行及第 12 頁第 14~19 行中所述者。

關於副產物，可被提及者為例如多羥基脂族烴之至少部分氯化及／或酯化之寡聚物。

無利用性之副產物係指由多羥基脂族烴或其衍生物製得之產物，且其在反應條件下無法產生氯醇。多羥基脂族烴之部分氯化及／或酯化之寡聚物為無利用性之副產物的例子。

當多羥基脂族烴為甘油時，無利用性之副產物可被提

(17)

及者包括例如甘油之至少部分氯化及／或酯化之寡聚物。

反應中間體與副產物可在方法之不同步驟中形成，例如在製造氯醇之步驟期間及在分離出氯醇之步驟期間形成。

液態反應介質因此可包含多羥基脂族烴、在溶液中之氯化劑或在呈泡沫形態之分散物中之氯化劑、觸媒、溶劑、存在於反應物、溶劑與觸媒中之雜質（例如為溶解或固體之鹽類）、反應中間體、反應產物與副產物。

本發明方法可以批次模式或連續模式進行。較佳為連續模式。

當氯醇為氯乙醇時，重化合物在 1 巴壓力下之沸點為高於或等於 145 °C，較佳為高於或等於 165 °C，更佳為高於或等於 185 °C，極佳為高於或等於 195 °C。

當氯醇為氯丙醇時，重化合物在 1 巴壓力下之沸點為高於或等於 150 °C，較佳為高於或等於 170 °C，更佳為高於或等於 190 °C，極佳為高於或等於 200 °C。

當氯醇為氯丙二醇時，重化合物在 1 巴壓力下之沸點為高於或等於 235 °C，較佳為高於或等於 255 °C，更佳為高於或等於 275 °C，極佳為高於或等於 285 °C。

當氯醇為二氯丙醇時，重化合物在 1 巴壓力下之沸點為高於或等於 200 °C，較佳為高於或等於 220 °C，更佳為高於或等於 240 °C，極佳為高於或等於 250 °C。

在例如有水與氯醇存在之蒸餾分離操作中，這些重化合物出現在蒸餾塔之底部，而水與氯醇出現在蒸餾塔之頂

(18)

部。

液相中重化合物之含量一般為高於或等於液相之 10 重量%，較佳為高於或等於 15 重量%，特別佳為高於或等於 20 重量%。該含量一般為低於或等於液相之 90 重量%，較佳為低於或等於 80 重量%，特別佳為低於或等於 75 重量%。

重化合物對本發明方法可為「外來的」或「內部的」。「外來的」係指並非本發明方法所製出之重化合物；例如，重溶劑。「內部的」係指本發明方法所製出之重化合物產物。這些產物可來自於多羥基脂族烴、氯化劑、氯化反應產物與酸（其存在於多羥基脂族烴中及／或被使用作為反應觸媒）之間的二次反應。重化合物可被認為溶劑中之一組份。方法中使用這些「內部」重化合物有一額外優點，亦即限制了方法中外來溶劑之存在，因而使分離步驟簡化。

重化合物較佳係選自多羥基脂族烴之單氯醇及其酯及／或多元酯、多羥基脂族烴之部分氯化及／或酯化之寡聚物及其混合物中，特別佳為選自多羥基脂族烴之部分氯化及／或酯化之寡聚物及其混合物中。多羥基脂族烴之這些寡聚物可為線狀或環狀。

當多羥基脂族烴為乙二醇時，重化合物為例如乙酸 2-氯乙酯。

當多羥基脂族烴為丙二醇時，重化合物為例如乙酸氯丙酯。

(19)

當多羥基脂族烴為甘油時，重化合物為例如 3-乙醯氧基丙烷-1,2-二醇，2-乙醯氧基丙烷-1,3-二醇，2,3-乙醯氧基丙烷-1-醇，1,3-乙醯氧基丙烷-2-醇，1,2,3-三乙醯氧基丙烷，乙酸 3-氯-2-羥丙酯，乙酸 2-氯-1-羥丙酯，1,2-二乙醯氧基-3-氯丙烷，乙酸 2-氯-3-羥丙酯，1,3-二乙醯氧基-2-氯丙烷，乙酸 1,3-二氯-2-丙酯，及乙酸 2,3-二氯-1-丙酯。

本發明方法中，重化合物之至少一部分由反應混合物中與其他產物，尤其是氯醇，分離出來，接著再循環入多羥基脂族烴與氯化劑之反應中。

在本發明方法的第一種體系中，使用對本發明方法為外來的重化合物。

在本發明方法的第二種體系（較佳體系）中，使用對本發明方法為內部的重化合物。

在本發明方法的第三種體系中，使用對本發明方法為內部的與外來的諸重化合物之混合物。

在本發明方法中，氯醇與來自反應混合物之其他化合物之分離，可依照 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 12 頁第 1 行至第 16 頁第 35 行及第 18 頁第 6~13 行中所述方法進行。這些其他化合物為如上述者，且包括未被用掉之反應物、存在於反應物、觸媒與溶劑中之雜質、反應中間體、水及反應之副產物。

特別可提及的分離法為，於能使氯化劑之損失最小化之條件下，使用水／氯醇／氯化劑混合物之共沸蒸餾，接

(20)

著以相分離法分離出氯醇。

在本發明之製造氯醇之方法中，氯醇與其他化合物由反應混合物中分離出之方法可依照如 SOLVAY SA 於 2005 年 5 月 20 日申請之專利申請案 EP 05104321.4 所述者，此案之內容在此併入作為參考。特別佳的分離法為包括至少一個用以由液相中移出鹽之分離操作者。

特別可提及一種藉著使多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑反應，以製造氯醇之方法，其中所使用之多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物包含至少一種固態或溶解之金屬鹽，此方法包括一用以移出部分金屬鹽之分離操作。特別可提及一種藉著使多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑反應，以製造氯醇之方法，其中所使用之多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物包含至少一種硫酸氯及／或鈉及／或鉀，且其中用以移出部分金屬鹽之分離操作為過濾操作。特別可提及一種製造氯醇之方法，其中 (a) 多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑在反應混合物中反應，(b) 將至少含有水與氯醇之反應混合物流分以連續或分段方式移出，(c) 將步驟 (b) 所得之流分之至少一部分導入一蒸餾步驟中，及 (d) 藉著供給水至該蒸餾步驟中以控制蒸餾步驟之迴流比。極特別可提及一種製造氯醇之方法，其中 (a) 多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化氫在反應混合物中反應，(b) 將至少含有水與氯醇之反應混合物流分以連續或分段方式移出

(21)

，（c）將步驟（b）所得之流分之至少一部分導入一蒸餾步驟中，其中被導入蒸餾步驟之流分中氯化氫濃度對水濃度之比值，為比在蒸餾溫度與壓力中之氯化氫／水二元共沸組合物中氯化氫／水濃度比值較小。

在本發明之製造氯醇之方法中，氯醇與其他化合物（其來自該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之氯化作用的所得反應混合物中）之分離方法，可依照如 SOLVAY SA 於與本案同日申請之名稱為「氯醇之製造方法」之專利申請案中所述者進行。此案之內容在此併入作為參考。

特別可提及一種用於製造氯醇之方法，其包括下列步驟：（a）使多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑及有機酸反應，以產生含有該氯醇與該氯醇之酯的混合物，（b）在步驟（a）之後將至少一部分（a）中獲得之混合物進行一或多種處理，及（c）在步驟（a）之後的至少一個步驟當中添加該多羥基脂族烴，以便在高於或等於 20 °C 之溫度與該氯醇的酯反應，如此至少部分形成該多羥基脂族烴之酯。更特別可提及一種方法，其中該多羥基脂族烴係甘油，該氯醇係二氯丙醇。

在本發明用以製造氯醇之方法中，該氯醇與其他化合物（其來自該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之氯化作用所得反應混合物中）的分離方法，可依照如 SOLVAY SA 於與本案同日申請之名稱為「由多羥化脂族烴起始製備氯醇的方法」之專利申請案中所述者進行。此

(22)

案之內容在此併入作為參考。

特別可提及一種用以製備氯醇之方法，其係在一反應器中使多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑反應，其中相對於導入該反應器之液體流整體重量，對該反應器供應以一或多道含有低於 50 重量%該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物的液體流。更特別之方法包括下列步驟：(a) 使多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑反應，以產生至少一種含有該氯醇、水與該氯化劑之混合物，(b) 移出步驟(a)中所形成之混合物之至少一流分，及(c) 對於步驟(b)所移出之流分進行蒸餾及/或汽提操作，其中添加多羥基化脂族烴以便自步驟(b)所移出之流分中分離出包含水與該氯醇之混合物，且其所顯示的氯化劑含量比步驟(b)所移出之流分較低。

本發明之製造氯醇之方法中，氯醇與其他化合物(其來自該多羥基脂族烴之氯化作用的所得反應混合物中)之分離方法，可依照如 SOLVAY SA 於與本案同日申請之名稱為「將多羥基化脂族烴轉化為氯醇之方法」之專利申請案中所述者進行。此案之內容在此併入作為參考。

特別可提及一種用於製造氯醇之方法，其包括下列步驟：(a) 使多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑反應，以產生含有該氯醇與該氯醇之酯的混合物，(b) 在步驟(a)之後將步驟(a)中獲得之混合物之至少一流分進行蒸餾及/或汽提處理，以產生富含水、

(23)

氯醇與氯醇酯之部分，及（c）於有至少一種添加劑存在下，對步驟（b）中所得之部分之至少一流分進行分離操作，以產生富含氯醇與氯醇酯之部分且其含有低於40重量%的水。

該分離操作更佳為傾析法。

在本發明用以製造氯醇之方法中，其他化合物的分離與處理方法，可依照如 SOLVAY SA 於與本案同日申請之名稱為「藉由多羥基脂族烴之氯化作用以製造氯醇之方法」之專利申請案中所述者進行。較佳之處理方法為使反應副產物之一流分受到高溫氧化處理。

特別可提及一種用於製造氯醇之方法，其包括下列步驟：（a）使具有低於或等於5 g/kg 之鹼金屬及／或鹼土金屬含量之多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑及有機酸反應，以產生至少含有該氯醇與副產物的混合物，（b）在步驟（a）之後將至少一部分（a）中獲得之混合物進行一或多種處理，及（c）在步驟（a）之後的至少一個步驟，其由在高於或等於800 °C 之溫度中之氧化作用所構成。特別可提及一種方法，其中在後續步驟中，步驟（a）中所得混合物之一部分被移出，且此部分在移出過程中以高於或等於800 °C 之溫度進行氧化作用。亦特別可提及一種方法，其中步驟（b）之處理可為分離操作，選自相分離、過濾、離心分離、萃取、清洗、蒸發、汽提、蒸餾、及吸附操作、或此等操作中至少二者的組合。

(24)

本發明之方法中，當該氯醇係單氯丙醇時，通常以呈包括 1-氯丙-2-醇與 2-氯丙-1-醇之異構物的化合物混合物形式使用。該混合物通常包含多於 1 重量%之此二異構物，較佳係多於 5 重量%，特別是多於 50 重量%之此二異構物。該混合物一般包含少於 99.9 重量%之此二異構物，較佳係少於 95 重量%，更特別係少於 90 重量%之此二異構物。該混合物的其他成份可為源自用以製備該氯丙醇之方法的化合物，諸如剩餘反應物、反應副產物、溶劑，以及特別是水。

該等異構物，亦即 1-氯丙-2-醇與 2-氯丙-1-醇，的質量比通常大於或等於 0.01，較佳係大於或等於 0.4。該比值通常小於或等於 99，較佳係小於或等於 25。

本發明方法中，當該氯醇係單氯乙醇時，通常係以包括該 1-氯乙-2-醇異構物之化合物混合物形式使用。該混合物通常包含多於 1 重量%之該異構物，較佳係多於 5 重量%，特別係多於 50 重量%該異構物。該混合物通常包含少於 99.9 重量%該異構物，較佳係少於 95 重量%，更特別是少於 90 重量%該異構物。該混合物的其他成份可為源自用以製備該氯乙醇之方法的化合物，諸如剩餘反應物、反應副產物、溶劑，以及特別是水。

本發明方法中，當該氯醇係氯丙二醇時，通常係以包括該 1-氯丙-2,3-二醇與 2-氯丙-1,3-二醇之異構物的化合物混合物形式使用。該混合物通常包含多於 1 重量%之此二異構物，較佳係多於 5 重量%，特別是多於 50 重量%之

(25)

此二異構物。該混合物一般包含少於 99.9 重量%之此二異構物，較佳係少於 95 重量%，更特別係少於 90 重量%之此二異構物。該混合物的其他成份可為源自用以製備該氯丙二醇之方法的化合物，諸如剩餘反應物、反應副產物、溶劑，以及特別是水。

該等異構物，亦即 1-氯丙-2,3-二醇與 2-氯丙-1,3-二醇，的質量比通常大於或等於 0.01，較佳係大於或等於 0.4。該比值通常小於或等於 99，較佳係小於或等於 25。本發明方法中，當該氯醇係二氯丙醇時，通常係以包括該 1,3-二氯丙-2-醇與 2,3-二氯丙-1-醇之異構物的化合物混合物形式使用。該混合物通常包含多於 1 重量%之此二異構物，較佳係多於 5 重量%，特別是多於 50 重量%之此二異構物。該混合物一般包含少於 99.9 重量%之此二異構物，較佳係少於 95 重量%，更特別係少於 90 重量%之此二異構物。該混合物的其他成份可為源自用以製備該二氯丙醇之方法的化合物，諸如剩餘反應物、反應副產物、溶劑，以及特別是水。

該 1,3-二氯丙-2-醇與 2,3-二氯丙-1-醇異構物間的質量比一般係大於或等於 0.01，通常係大於或等於 0.4，經常係大於或等於 1.5，較佳係大於或等於 3.0，更佳係大於或等於 7.0，特佳狀況係大於或等於 20.0。該比值通常小於或等於 99，較佳係小於或等於 25。

本發明方法獲得之氯醇可包括增加數量之鹵化酮，特別是氯丙酮，如以本案申請人之名於 2005 年 5 月 20 日申

(26)

請之專利申請案 FR 05.05120 所述，此案之內容在此併入作為參考。藉由於水存在下對本發明方法獲得之氯醇進行共沸蒸餾，或是對該氯醇進行如該申請案第 4 頁第 1 行至第 6 頁第 35 行所述之脫氯化氫處理，可降低該鹵化酮含量。

特別可提及一種用以製備環氧化物之方法，其中形成鹵化酮為副產物，且其包括移出至少一部分所形成之鹵化酮的至少一種處理。更特別可提及的是藉由使氯醇脫氯化氫以製備環氧化物的方法，該氯醇中至少一部分係藉由氯化多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物、脫氯化氫之處理以及藉由共沸蒸餾水／鹵化酮混合物之處理（其係用以移除至少一部分所形成之鹵化酮）所製備，以及用以製備表氯醇之方法，其中所形成之鹵化酮係氯丙酮。

可對本發明方法獲得之氯醇進行脫氯化氫反應以便製造環氧化物，如專利申請案 WO 2005/054167 與 FR 05.05120 所述，此二申請案均為 SOLVAY SA 所申請的。

此處所使用之「環氧化物」一辭係描述一種化合物，其包含至少一個橋接於碳-碳鍵上的氧。一般而言，該碳-碳鍵上的碳原子係相鄰，且該化合物可包含碳原子與氧原子以外之原子，諸如氫原子與鹵素。較佳之環氧化物係環氧乙烷、環氧丙烷與表氯醇。

氯醇之脫氯化氫法之進行係如 SOLVAY SA 於與本案同日申請之名稱為「從多羥基脂族烴和氯化劑製造環氧化物的方法」之專利申請案中所述者。此案之內容在此併入

(27)

作為參考。

特別可提及一種用以製備環氧化物之方法，其中在沒有中間處理的情況下，將由多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑之反應所形成的反應混合物（其中每公斤該反應混合物包含至少 10g 氯醇）進行後續化學反應。

亦可提及一種環氧化物之製備方法，其包括下列步驟：

(a) 使多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑及有機酸反應，因而在包含該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物、水、該氯化劑及該有機酸的反應混合物中形成該氯醇與氯醇酯，其中每公斤該反應混合物包含至少 10g 氯醇，

(b) 在步驟 (a) 後的步驟當中，對於步驟 (a) 中獲得之反應混合物中至少一流分進行一或多種處理，其中該流分具有與步驟 (a) 所獲得之反應混合物相同組成，

(c) 於步驟 (a) 之後至少一個步驟當中添加鹼性化合物，使其與該氯醇、該氯醇酯與該氯化劑及該有機酸至少部分反應，以形成該環氧化物與鹽類。

本發明之用以製造氯醇之方法可整合入一用以製造環氧化物的整體計劃，如 SOLVAY SA 於與本案同日申請之名稱為「由氯醇製造環氧化物的方法」之專利申請案中所述者。此案之內容在此併入作為參考。

特別可提及一種用於製備環氧化物之方法，其包括至

(28)

少一個純化所形成環氧化物的步驟，該環氧化物係至少部分由對氯醇加以脫氯化氫之方法所製備，該氯醇係至少部分藉由對多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物加以氯化之方法所製備。

在本發明方法中，多羥基脂族烴較佳為甘油，氯醇較佳為二氯丙醇。

當氯醇為二氯丙醇時，本發明方法之後可進行二氯丙醇之脫氯化氫作用以製造表氯醇，且該表氯醇可被用於環氧樹脂之製造中。

圖 1 顯示可用以進行本發明中分離方法之設備的特定示意圖。

以連續模式或分批模式經由管路（1）對反應器（4）供應多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物並經由管路（2）供應觸媒；該氯化劑係經由管路（3）以連續模式或分批模式供應；經由管路（5）對蒸餾塔（6）供應反應器（4）中所產生的蒸氣；經由管路（7）自塔（6）取出一物流，並導入冷凝器（8）；經由管路（9）將自該冷凝器所獲得之物流導入相分離器（10），於其中分成水相與有機相。視情況經由管路（11）將該分離之水相部分再循環至該塔的頂部，以維持該迴流。可經由管路（12）將新的水導入管路（11）。製造的氯醇分佈在經由管路（14）取出之有機相與經由管路（13）取出之水相之間。可經由管路（15）將來自塔（6）的殘留物再循環至反應器（4）。經由清除管（16）自反應器（4）取出該重產物流分

(29)

，並經由管路（17）導入蒸發器（18），於其中例如藉由加熱或藉由以氮氣或水蒸氣之氣體清除進行部分蒸發操作；經由管路（19）將包含來自物流（17）之大部分氯化劑的氣相再循環至塔（6），或經由管路（20）再循環至反應器（4）；經由管路（21）對蒸餾或汽提塔（22）供應來自該汽提裝置（18）的液相；以及經由管路（23）在塔（22）的頂部回收大部分該氯醇。殘留物經由管路（24）導入過濾塔（25），於其中分成液相與固相；經由管路（26）將該液相再循環至反應器（4）。經由管路（27）自該過濾單元（25）取出之固體係呈固體或溶液形式。可經由管路（28）與（29）對該過濾單元（25）添加溶劑以清洗及／或溶解該固體，並可經由管路（29）取出該等溶劑。視情況，自清除管（16）取出一物流並經由管路（30）導入該過濾塔（25）。在該狀況下該蒸發器（18）與蒸餾塔（22）係短路。

#### 實施例 1（依照本發明）

一反應器裝有 800 g 甘油、63 g 己二酸、及由 350 g 二氯化二甘油與 150 g 甘油單氯醇所構成之 500 g 混合物，其被保持在 120 °C 之溫度及大氣壓力。將氣態氯化氫以 1.26 克／分鐘之速率吹入該反應器中 10 小時。反應中之水以與 1,3-二氯丙醇形成之共沸物進行連續蒸餾法方式移出。此產生 1207 g 二氯丙醇、327 g 水及 69 g 氯化氫。損失量以寡聚合化合物（其主要為氯化之二甘油及氯化之

(30)

環狀二甘油) 測量為所使用甘油之 0.7%。

#### 實施例 2 (非依照本發明)

一反應器裝有 800 g 甘油及 63 g 己二酸，其被保持在 120 °C 之溫度及 1 巴之壓力，將氣態氯化氫以 1.26 克／分鐘之速率吹入該反應器中 10 小時。反應中之水以與 1,3-二氯丙醇形成之共沸物進行連續蒸餾法方式移出。此產生 998 g 二氯丙醇、296 g 水及 171 g 氯化氫。損失量以寡聚合化合物測量為所使用甘油之 3%。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 顯示可用以進行本發明中分離方法之設備的特定示意圖。

#### 【主要元件符號說明】

- 1：管路
- 2：管路
- 3：管路
- 4：反應器
- 5：管路
- 6：蒸餾塔
- 7：管路
- 8：冷凝器
- 9：管路

(31)

10 : 傾析器

11 : 管路

12 : 管路

13 : 管路

14 : 管路

15 : 管路

16 : 清除管

17 : 管路

18 : 蒸發器

19 : 管路

20 : 管路

21 : 管路

22 : 汽提塔

23 : 管路

24 : 管路

25 : 過濾單元

26 : 管路

27 : 管路

28 : 管路

29 : 管路

30 : 管路

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：用以製造液相狀態之氯醇的方法

本發明關於製造氯醇之方法，其中使一多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑在有一液相（其包含與該多羥基脂族烴不同之重化合物，其在 1 巴絕對壓力下之沸點為，比在 1 巴絕對壓力下氯醇之沸點高至少 15 °C）存在下進行反應。

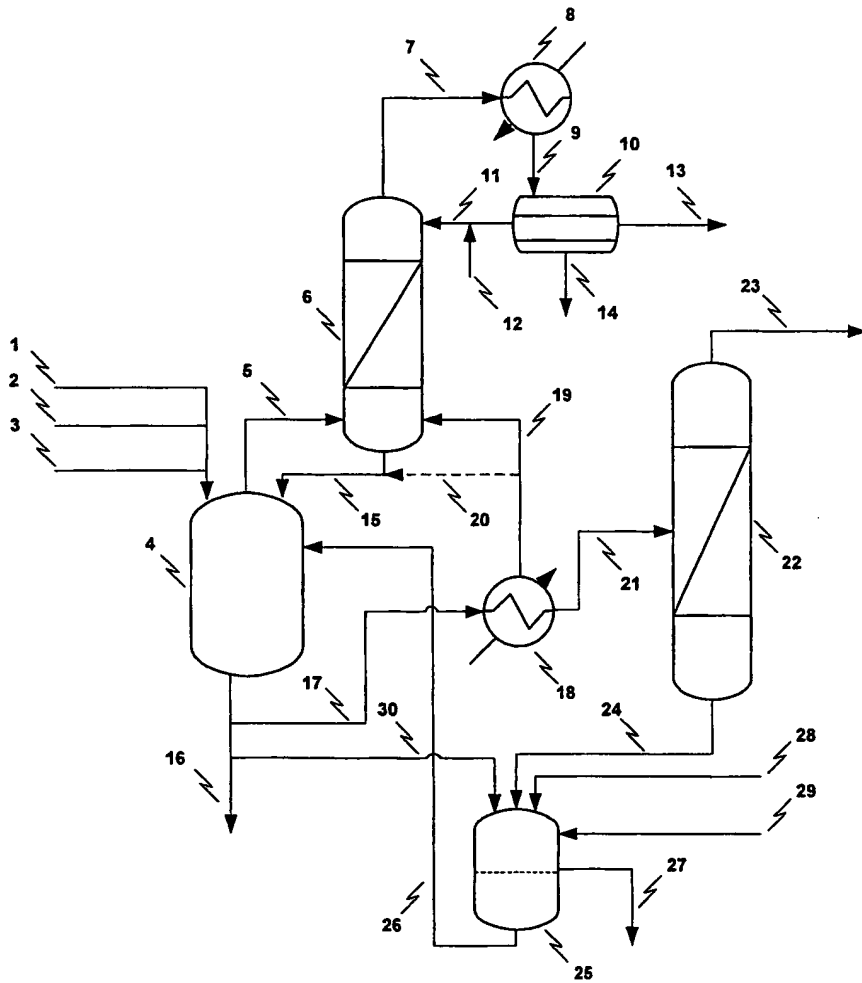
## 六、英文發明摘要

發明之名稱：

Process for manufacturing a chlorhydrin in a liquid phase

Process for preparing a chlorohydrin, wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and having a boiling temperature under a pressure of 1 bar absolute which is at least 15°C greater than the boiling temperature of the chlorohydrin under a pressure of 1 bar absolute.

圖 1



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 十、申請專利範圍

附件 3A: 第 95117963 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 98 年 7 月 20 日修正

1. 一種用以製造氫醇之方法，其中使一多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑在有一液相（其包含與該多羥基脂族烴不同之重化合物，其在 1 巴絕對壓力下之沸點為，比在 1 巴絕對壓力下氫醇之沸點高至少 15 °C）存在下進行反應，其中重化合物為選自多羥基脂族烴之至少部分氯化及／或酯化之寡聚物，且其中重化合物含量為高於或等於液相之 10 重量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑之反應在一液相中進行。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中反應係以連續方式進行。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用羧酸及／或羧酸衍生物作為觸媒。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中重化合物之一流分被與氫醇分離並再循環入多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑之反應。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中重化合物之一流分為在多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之

氯化反應期間形成。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物係由可再生之原料開始而製得。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該多羥基脂族烴係選自乙二醇、丙二醇、氯丙二醇、甘油、及其中至少二者之混合物。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氯醇係選自氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇、二氯丙醇、及其中至少二者之混合物。

10.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中氯醇為氯乙醇，且重化合物在 1 巴壓力下之沸點為高於或等於 145 °C。

11.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中氯醇為氯丙醇，且重化合物在 1 巴壓力下之沸點為高於或等於 150 °C。

12.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中氯醇為氯丙二醇，且重化合物在 1 巴壓力下之沸點為高於或等於 235 °C。

13.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中氯醇為二氯丙醇，且重化合物在 1 巴壓力下之沸點為高於或等於 200 °C。

14.如申請專利範圍第 8、9 或 13 項中任一項之方法，其中該多羥基脂族烴係甘油，且該氯醇係二氯丙醇。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其隨後藉由二氯丙醇之脫氯化氫製備表氯醇。

16.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該表氯醇係用以製造環氧樹脂。

17.如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之方法，其中該氯化劑為氣態氯化氫與氯化氫水溶液之組合物，或為氯化氫水溶液。

18.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該重化合物含量為高於或等於液相之 15 重量%。

19.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該重化合物含量為高於或等於液相之 20 重量%。