

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

850164

發明專利說明書

公告本

(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：95117948

※申請日期：95 年 05 月 19 日

※IPC 分類：C07C 29/62, 31/36, 31/42

一、發明名稱：

(2006.01) (2006.01) (2006.01)

(中) 製造氯醇的連續法

(英) Continuous process for preparing chlorohydrins

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 | ☒ 有主張優先權 |
| 2. 歐洲 | ； 2005/05/20 ； 05104321.4 | ☒ 有主張優先權 |
| 3. 美國 | ； 2005/11/08 ； 60/734,627 | ☒ 有主張優先權 |
| 4. 美國 | ； 2005/11/08 ； 60/734,634 | ☒ 有主張優先權 |
| 5. 美國 | ； 2005/11/08 ； 60/734,635 | ☒ 有主張優先權 |
| 6. 美國 | ； 2005/11/08 ； 60/734,636 | ☒ 有主張優先權 |
| 7. 美國 | ； 2005/11/08 ； 60/734,637 | ☒ 有主張優先權 |
| 8. 美國 | ； 2005/11/08 ； 60/734,657 | ☒ 有主張優先權 |

(S)

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

850164

發明專利說明書

公告本

(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：95117948

※申請日期：95 年 05 月 19 日

※IPC 分類：C07C 29/62, 31/36, 31/42

一、發明名稱：

(2006.01) (2006.01) (2006.01)

(中) 製造氯醇的連續法

(英) Continuous process for preparing chlorohydrins

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 | ☒ 有主張優先權 |
| 2. 歐洲 | ； 2005/05/20 ； 05104321.4 | ☒ 有主張優先權 |
| 3. 美國 | ； 2005/11/08 ； 60/734,627 | ☒ 有主張優先權 |
| 4. 美國 | ； 2005/11/08 ； 60/734,634 | ☒ 有主張優先權 |
| 5. 美國 | ； 2005/11/08 ； 60/734,635 | ☒ 有主張優先權 |
| 6. 美國 | ； 2005/11/08 ； 60/734,636 | ☒ 有主張優先權 |
| 7. 美國 | ； 2005/11/08 ； 60/734,637 | ☒ 有主張優先權 |
| 8. 美國 | ； 2005/11/08 ； 60/734,657 | ☒ 有主張優先權 |

(S)

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

本專利申請案之優先權文件為 FR 05.05120 及 EP 05104321.4 (均於 2005 年 5 月 20 日申請) 以及 US 專利臨時申請案號 60/734659、60/734627、60/734657、60/734658、60/734635、60/734634、60/734637 及 60/734636 (全部於 2005 年 11 月 8 日申請)，所有這些申請案全部併入本文為參考資料。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備氯醇的連續方法。

【先前技術】

氯醇為製備環氧化物之反應中間物。例如，二氯丙醇為製備表氯醇及環氧樹脂之反應中間物 (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第四版, 1992, Vol. 2, 第 156 頁, John Wiley & Sons, Inc.)。根據已知方法，可藉由特別是氯化烯丙醇及藉由氫氯化甘油而製得二氯丙醇。後者方法的優點為二氯丙醇可從化石原料或從可更新原料加以製得，且可得到化石原料之已知的天然石油化學資源，例如石油、天然氣或煤，係侷限在陸地上。

WO 2006/020234 描述一種將多羥基脂族烴或其酯轉化成氯醇的方法。所揭示組成物包括不超過 1% 之多羥基脂族烴及多羥基脂族烴之酯。此組成物並不適合用於連續操作之方法。

(2)

本發明目的係用於提供一種沒有這些缺點之製造氫醇的連續方法。

【發明內容】

本發明因此提供一種製造氫醇的連續方法，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有機酸在液態反應介質中反應，該液態反應介質之穩態組成物包括多羥基脂族烴及多羥基脂族烴之酯，其總和含量基於液態反應介質之有機部分計且以多羥基脂族烴之莫耳表示為大於 1.1 莫耳 % 及低於或等於 30 莫耳 %。

【實施方式】

名稱“多羥基脂族烴”係指包含至少兩個連接至兩個不同飽和碳原子之羥基的烴。多羥基脂族烴可包含，但不限於，2 至 60 碳原子。

多羥基脂族烴上帶有羥基官能基 (OH) 之每個碳不可具有超過 1 個 OH 基且必須具有 sp^3 混成化。帶有 OH 基之碳原子可為一級、二級或三級。用於本發明之多羥基脂族烴必須包含至少兩個帶有 OH 基之 sp^3 -混成化碳原子。多羥基脂族烴包括含有鄰位二醇 (1,2-二醇) 或鄰位三醇 (1,2,3-三醇) (包括這些重複單元之更高級、鄰近或連續排列者) 之任何烴。多羥基脂族烴之定義亦包括，例如，一或更多之 1,3-、1,4-、1,5-及 1,6-二醇官能基。多羥基脂族烴亦可為聚合物，如聚乙烯醇。例如，孿二醇 (

(3)

geminal diols) 並不在此多羥基脂族烴之類別。

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

用於本發明之多羥基脂族烴包括，例如，1,2-乙二醇（乙二醇）、1,2-丙二醇（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（氯丙二醇）、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、環己二醇、1,2-丁二醇、1,2-環己二甲醇、1,2,3-丙三醇（亦為“甘油（glycerol）”或“甘油（glycerin）”）及其混合物。用於本發明之多羥基脂族烴較佳者包括，例如，1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、氯丙二醇及1,2,3-丙三醇，及至少二者之混合物。用於本發明之多羥基脂族烴更佳者包括，例如，1,2-乙二醇，1,2-丙二醇，氯丙二醇及1,2,3-丙三醇，及至少二者之混合物。最佳為1,2,3-丙三醇或甘油。

多羥基脂族烴之酯可存在於多羥基脂族烴及/或可在製備氯醇之製程中加以製備及/或可在製備氯醇前加以製備。多羥基脂族烴之酯的實例包括乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯、甘油單乙酸酯、甘油單硬脂酸酯、甘油二乙酸酯及其混合物。

此處名稱“氯醇”係描述包含至少一羥基及至少一連結至不同飽合碳原子之氯原子的化合物。包含至少二羥基之氯醇亦為多羥基脂族烴。所以，起始物及反應產物可分別為氯醇。在此情況下，“產物”氯醇之氯化程度比起始物氯

(4)

醇之氯化程度高；換言之，相對於起始物氯醇，產物氯醇具有較多氯原子及較少羥基。較佳氯醇為氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇、二氯丙醇及至少二者之混合物。二氯丙醇係特別佳的。更特別佳之氯醇為 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-醇及至少二者之混合物。

在本發明製造氯醇之方法中，有機酸可為來自製備多羥基脂族烴之方法中所得之產物（即包含於多羥基脂族烴中之雜質），或者為非來自此方法之產物。在後者之情況下，所指產物可為用於催化多羥基脂族烴與氯化劑之反應的有機酸。有機酸亦可為製備多羥基脂族烴之方法中所得之有機酸及非製備多羥基脂族烴之方法中所得之有機酸的混合物。

本發明方法中，多羥基脂族烴之酯可來自多羥基脂族烴與有機酸間之反應，多羥基脂族烴與有機酸間之反應係在與氯化劑間之反應之前、期間或者隨後步驟中。

本發明方法中所用多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物可得自化石原料或得自可更新原料，較佳係得自可更新原料。

化石原料係指自處理石油化學資源，例如石油、天然氣及煤，所得之原料。在這些原料中，較佳為包含 2 及 3 碳原子之有機化合物。當多羥基脂族烴為甘油時，該原料特別佳為烯丙氯、烯丙醇及“合成”甘油。“合成”甘油一般係指得自石油化學資源之甘油。當多羥基脂族烴為乙二醇

(5)

，該原料特別佳為乙烯及“合成”乙二醇。“合成”乙二醇一般係指得自石油化學資源之乙二醇。當多羥基脂族烴為丙二醇時，該原料特別佳為丙烯及“合成”丙二醇。“合成”丙二醇一般係指得自石油化學資源之丙二醇。

可更新原料係指自處理可更新天然資料所得之原料。這些原料較佳為“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，藉由熱化學處理進行糖之轉化所得到的，而這些糖可從生物原料製得，述於“Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow”, Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, 第 49、52 至 56 頁。這些方法中之一者，例如，藉由葡萄糖之熱化學轉化所得之山梨糖醇的催化性氫解反應。另一方法為，例如，藉由木糖之氫化作用所得之木糖醇之催化性氫解反應。例如，藉由存在於玉蜀黍纖維中之半纖維素之水解可得到木糖。“得自可更新原料之甘油”特別地係指製造生物柴油期間所得之甘油或者在動物或植物油或脂肪一般之轉化作用，如皂化、轉酯化或水解反應，所得之甘油。

可用於本發明方法之油為所有一般之油，如棕櫚油、棕仁油、椰子油、巴巴蘇油（babassu oil）、舊型或新型（低芥酸）菜籽油、向日葵油、玉米油、蓖麻油及棉花油、花生油、大豆油、亞麻籽油及海甘藍油（crambe oil）

(6)

、以及得自，例如，基因改變或雜交所得之向日葵或菜籽之所有油。

亦可使用油炸油、不同之動物油，如魚油、牛油、豬油甚至削方油（squaring greases）。

在所提及可使用之油亦可為藉由，例如，聚合作用或寡聚合作用而部分改質之油，例如，亞麻籽油及向日葵油之“熟油（stand oils）”及吹製之植物油。

特別適合之甘油可從動物脂肪之轉化而得到。另一特別適合之甘油可從製造生物柴油而得到。第三種非常適合之甘油可在多相催化劑之存在下藉由轉酯化進行動物或植物油之轉化作用而製得，述於 FR 2752242、FR 2869612 及 FR 2869613。更明確地，多相催化劑係選自鋁及鋅之混合氧化物、鋅及鈦之混合氧化物、鋅、鈦及鋁之混合氧化物、及鈹及鋁之混合氧化物，及多相催化劑係以固定床之形式使用。此後者方法可為用於製造生物柴油之方法。

在本發明製造氯醇的方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物可為如下專利申請案中所述者：“Process for preparing chlorohydrin by converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons”，申請人為 SOLVAY SA，申請日與本申請案相同，其之內文併入本文為參考資料。

特別提及一種製造氯醇的方法，其中以元素形式表示，總金屬含量大於或等於 $0.1 \mu\text{g/kg}$ 及小於或等於 1000 mg/kg 之多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與

(7)

氯化劑反應。

在本發明製造氯醇的方法中，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，如 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 2 頁第 8 行至第 4 頁第 2 行中所明確揭示者。

在本發明製造氯醇的方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物可有含量低於或等於 5 g/kg 之鹼金屬及 / 或鹼土金屬，如同如下申請案中所述：名稱 “Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons”，申請人為 SOLVAY SA，申請日與本申請案相同，其之內文併入本文為參考資料。鹼金屬可選自鋰、鈉、鉀、銣及鉍，而鹼土金屬可選自鎂、鈣、鋇及鋇。

本發明方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之鹼金屬及 / 或鹼土金屬含量係低於或等於 5 g/kg，通常低於或等於 1 g/kg，更特別係低於或等於 0.5 g/kg，及在一些情況下係低於或等於 0.01 g/kg。甘油之鹼金屬及 / 或鹼土金屬含量一般大於或等於 0.1 μ g/kg。

本發明方法中，鹼金屬一般為鋰、鈉、鉀及鉍，常常為鈉及鉀，及更常為鈉。

在本發明製備氯醇的方法中，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低於或等於 1 g/kg，常常低於或等於 0.1 g/kg，更特別係低於或等於 2 mg/kg。此含量一般大於或等於 0.1 μ g/kg。

(8)

本發明方法中，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低於或等於 1 g/kg ，常常低於或等於 0.1 g/kg ，更特別係低於或等於 2 mg/kg 。此含量一般大於或等於 $0.1 \text{ }\mu\text{g/kg}$ 。

本發明方法中，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低於或等於 1 g/kg ，常常低於或等於 0.1 g/kg ，更特別係低於或等於 2 mg/kg 。此含量一般大於或等於 $0.1 \text{ }\mu\text{g/kg}$ 。

本發明方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之銣含量一般低於或等於 1 g/kg ，常常低於或等於 0.1 g/kg ，更特別係低於或等於 2 mg/kg 。此含量一般大於或等於 $0.1 \text{ }\mu\text{g/kg}$ 。

本發明方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之銻含量一般低於或等於 1 g/kg ，常常低於或等於 0.1 g/kg ，更特別係低於或等於 2 mg/kg 。此含量一般大於或等於 $0.1 \text{ }\mu\text{g/kg}$ 。

本發明方法中，鹼土金屬元素一般為鎂、鈣、鋇及鋇，常常為鎂及鈣，更常為鈣。

本發明方法中，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低於或等於 1 g/kg ，常常低於或等於 0.1 g/kg ，更特別係低於或等於 2 mg/kg 。此含量一般大於或等於 $0.1 \text{ }\mu\text{g/kg}$ 。

本發明方法中，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低於或等於 1 g/kg ，常常低於或等

(9)

於 0.1 g/kg，更特別係低於或等於 2 mg/kg。此含量一般大於或等於 0.1 µg/kg。

本發明方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之鋁含量一般低於或等於 1 g/kg，常常低於或等於 0.1 g/kg，更特別係低於或等於 2 mg/kg。此含量一般大於或等於 0.1 µg/kg。

本發明方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之鋁含量一般低於或等於 1 g/kg，常常低於或等於 0.1 g/kg，更特別係低於或等於 2 mg/kg。此含量一般大於或等於 0.1 µg/kg。

本發明方法中，鹼金屬及/或鹼土金屬一般係以鹽類的形式存在，經常為氯化物、硫酸鹽類及其混合物的形成。最常用的為氯化鈉。

在本發明製造氯醇的方法中，氯化劑可為如下申請案所述者：WO 2005/054167（申請人 SOLVAY SA），第 4 頁第 25 行至第 6 頁第 2 行。

在本發明製造氯醇的方法中，氯化劑可為氯化氫，如同如下申請案中所述者：WO 2005/054167（申請人 SOLVAY SA），第 4 頁第 30 行至第 6 頁第 2 行。

特別提及一種氯化劑，其可為氫氯酸水溶液或氯化氫（較佳係無水的）。

氯化氫可得自有機氯化化合物之熱解，例如，從製造氯乙烯中製得，從製備 4,4'-伸甲基二苯基二異氰酸酯（MDI）或甲苯二異氰酸酯（TDI）之方法中製得，從金屬酸洗

(10)

中製得或從無機酸（如硫酸或磷酸）與金屬氯化物（如氯化鈉、氯化鉀或氯化鈣）之反應製得。

在本發明製造氯醇的方法之一有利具體例中，氯化劑為氣態氯化氫或氯化氫水溶液，或二者之組合物。

在本發明製造氯醇的方法中，氯化氫可為氯化氫水溶液或較佳為氣態氯化氫，其係得自用於製造烯丙氯及/或用於製造氯甲烷之設備及/或得自氯解之設備及/或得自用於氯化化合物之高溫氧化反應的設備，如同如下申請案中所述：名稱“Process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent”，申請人為 SOLVAY SA，申請日與本申請案相同，其之內文併入本文為參考資料。

特別提及一種係從多羥基脂族烴、從多羥基脂族烴之酯或從其混合物及從氯化劑製備氯醇的方法，該氯化劑包括至少下列化合物之一者：氮、氧、氫、氯、有機烴化合物、有機鹵素化合物、有機氧化化合物及金屬。

特別提及一種有機烴化合物係選自飽和或不飽和脂族及芳族烴及其混合物。

特別提及一種不飽和脂族烴，其係選自乙炔、乙烯、丙烯、丁烯、丙二烯、甲基乙炔及其混合物，及一種飽和脂族烴，其係選自係選自甲烷、乙烷、丙烷、丁烷及其混合物，及芳族烴為苯。

特別提及一種有機鹵素化合物為有機氯化化合物，其係選自氯甲烷、氯乙烷、氯丙烷、氯丁烷、氯乙烯、偏二氯

(11)

乙烯、單氯丙烯、過氯乙烯、三氯乙烯、氯丁二烯、氯苯類及其混合物。

特別提及一種有機鹵素化合物為有機氟化合物，其係選自氟甲烷、氟乙烷、氟乙烯、偏二氟乙烯及其混合物。

特別提及一種有機氧化合物，其係選自醇、氯醇、氯醚及其混合物。特別提及選自鹼金屬、鹼土金屬、鐵、鎳、銅、鉛、砷、鈷、鈦、鎘、銻、汞、鋅、硒、鋁、鉍及其混合物的金屬。

提及更特別之一種方法，其中氯化劑係至少部分地得自一種用於製備烯丙氯之方法及/或一種用於製備氯甲烷之方法及/或一種氯解之方法及/或一種用於氧化氯化化合物之方法，在溫度大於或等於 800°C 下進行。

在本發明方法之一特別有利的具體例中，氯化氫為氯化氫水溶液且不包含氣態氯化氫。

在本發明製造氯醇的方法中，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可在述於如下申請案之反應器中進行：WO 2005/054167（申請人 SOLVAY SA），第 6 頁第 3 至 23 行。

提及一種特別之設備，其係由在反應條件下可抵抗氯化劑（特別是氯化氫）之材料製成或經該材料包覆。所用設備特別係由搪瓷鋼或鈹所製成。

在本發明製造氯醇的方法中，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可在可抵抗氯化劑之材料製成之裝置或經該材料包覆之裝置中進行，如同如

(12)

下專利申請案所述：“Process for preparing a chlorohydrin in corrosion-resistant apparatus”，申請人爲 SOLVAY SA，申請日與本申請案相同，其之內文併入本文爲參考資料。

特別提及一種製備氯醇之方法，其包括多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與包含氯化氫之氯化劑反應的步驟及進行一個其他的步驟，係於由抗氯化劑材料製成或包覆該材料之裝置中在可達成所述步驟之條件下進行。提及的更特別爲金屬材料，如搪瓷鋼、金及鉭，及非金屬材料，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（全氟丙基乙烯基醚）、聚砜及多硫化物、及未經浸漬及經浸漬石墨。

在本發明製造氯醇的方法中，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可在催化劑之存在下進行，如同如下申請案中所述：WO 2005/054167（申請人 SOLVAY SA），第 6 頁第 28 行至第 8 頁第 5 行。

提及特別是一種以羧酸或羧酸衍生物（具有常壓沸點大於或等於 200℃）爲基礎之催化劑，該羧酸或羧酸衍生物特別是己二酸及己二酸之衍生物。

在本發明製造氯醇的方法中，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可在 WO 2005/054167（申請人 SOLVAY SA）第 8 頁第 6 行至第 10 頁第 10 行中所述之催化劑濃度、溫度、壓力及停留時間之條件下進行。

(13)

提及特別是溫度至少 20℃ 且不超過 160℃，壓力至少 0.3 巴且不超過 100 巴，停留時間至少 1 小時且不超過 50 小時。

在本發明製造氯醇之方法中，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可在溶劑之存在下進行，如同如下申請案中所述：WO 2005/054167（申請人 SOLVAY SA），第 11 頁第 12 至 36 行。

提及的特別是有機溶劑，如氯化之有機溶劑、醇、酮、酯或醚、與多羥基脂族烴互溶之非水性溶劑，如氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇、二氯丙醇、二噁烷、苯酚、甲酚、及氯丙二醇與二氯丙醇之混合物，或者反應之重質產物，如至少部分氯化及/或酯化之多羥基脂族烴的寡聚物。

在本發明製造氯醇的方法中，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可在包括不為多羥基脂族烴之重化合物的液相存在下進行，如同如下申請案中所述：名稱“Process for preparing chlorohydrin in a liquid phase”，申請人 SOLVAY SA，申請日與本申請案相同，其之內文併入本文為參考資料。

特別提及一種製備氯醇的方法，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包括不為多羥基脂族烴之重化合物的液相存在下進行，該重化合物在絕對壓力 1 巴下之沸點高於氯醇在絕對壓力 1 巴下之沸點至少 15℃。

在本發明製造氯醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基

(14)

脂族烴之酯或其混合物與氯化劑之反應係在液態反應介質中進行。液態反應介質可為單相或多相介質。

液態反應介質係由在反應溫度下溶解或分散之固態化合物、溶解或分散之液態化合物、及溶解或分散之氣態化合物所組成。

反應介質包括反應物、催化劑、溶劑、存在於反應物中、溶劑中及催化劑中之雜質、反應中間物、產物及反應之副產物。

反應物係指多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯及氯化劑。

存在於多羥基脂族烴中之雜質可為羧酸、羧酸之鹽類、脂肪酸與多羥基脂族烴之酯、脂肪酸與用於轉酯化之醇的酯、及無機鹽類（如鹼金屬或鹼土金屬之硫酸鹽類及氯化物）。

當多羥基脂族烴為甘油時，甘油中之雜質包括羧酸、羧酸之鹽類、脂肪酸酯（如單-、二-及三甘油酯、脂肪酸與用於轉酯化之醇的酯、及無機鹽類（如鹼金屬或鹼土金屬之硫酸鹽類及氯化物）。

反應中間物可為多羥基脂族烴之單氯醇及其酯及/或聚酯、多羥基脂族烴之酯及/或聚酯、及聚氯醇之酯。

當氯醇為二氯丙醇時，反應中間物可包括甘油單氯醇及其酯及/或聚酯、甘油之酯及/或聚酯、及二氯丙醇之酯。

。

(15)

因此，多羥基脂族烴之酯在各次情況下可為反應物、多羥基脂族烴之雜質或反應中間物。

反應之產物係指氯醇及水。水可為在氯化反應中所形成之水及/或加至製程中之水，例如經由多羥基脂族烴及/或氯化劑所加入之水，如同如下申請案中所述：WO 2005/054167（申請人：SOLVAY SA），第 2 頁第 22 至 28 行至第 3 頁第 20 至 25 行、第 5 頁第 7 至 31 行及第 12 頁第 14 至 19 行。

所提及之副產物可為，例如，多羥基脂族烴之部分氯化及/或酯化寡聚物。

當多羥基脂族烴為甘油時，副產物可包括，例如，甘油之部分氯化及/或酯化寡聚物。

反應中間物及副產物可在方法製程中之不同步驟中形成，例如，在製造氯醇的步驟中及將氯醇分離出之步驟中。

所以，液態反應介質可包含溶液中或以氣泡形式存在於分散液中之多羥基脂族烴、氯化劑、催化劑、溶劑、存在於反應物中、溶劑中及催化劑中之雜質，如經溶解或固態鹽類，例如，反應中間物、反應之產物及副產物。

本發明製造氯醇之方法為連續方法。連續方法通常有一操作期間（稱為變化相（transitory phase）），在其中反應混合物之組份濃度隨著時間改變，之後有一操作期間（稱之為穩態），在期間反應混合物之組份濃度實質上不隨著時間進一步改變。

(16)

在本發明製造氫醇之連續方法中，液態反應介質具有穩態組成物，其包括多羥基脂族烴及多羥基脂族烴之酯，其總和含量基於液態反應介質之有機部分計且以多羥基脂族烴之莫耳表示為大於 1.1 莫耳 % 及低於或等於 30 莫耳 %。此總和通常大於 2.0 莫耳 %，及經常大於或等於 5 莫耳 %。此總和通常低於或等於液態反應介質之 25 莫耳 %，及經常低於或等於 15 莫耳 %，特別是低於或等於 10 莫耳 %。

液態反應介質之有機部分係由液態反應介質中所有有機化合物（即其分子包含至少一個碳原子之化合物）所組成。

在本發明製造氫醇之連續方法中，液態反應介質具有穩態組成物，其包括氫醇及氫醇之酯，其總和含量基於液態反應介質之有機部分計且以氫醇之莫耳表示為大於或等於 10 莫耳 % 及低於或等於 98 莫耳 %。此總和通常大於或等於 50 莫耳 %，及經常大於或等於 25 莫耳 %。此總和通常低於或等於 80 莫耳 %，經常低於或等於 75 莫耳 %，特別是低於或等於 65 莫耳 %，更特別是低於或等於 55 莫耳 %。

在本發明製造氫醇之連續方法中，反應介質具有穩態組成物，其包括多羥基脂族烴之氯化寡聚物及多羥基脂族烴之氯化寡聚物之酯，其總和含量基於液態反應混合物之有機部分計且以多羥基脂族烴之莫耳表示為大於或等於 0.1 莫耳 % 及低於或等於 20 莫耳 %。此總和通常大於或等

(17)

於 1 莫耳%，及特別是大於或等於 5 莫耳%。此總和通常低於或等於液態反應介質之 15 莫耳%，經常低於或等於 10 莫耳%，特別是低於或等於 8 莫耳%。

在本發明製造氯醇之連續方法中，氯醇可為單氯醇及二氯醇之混合物。氯醇較佳為單氯丙二醇及二氯丙醇之混合物。

在本發明製造氯醇之連續方法中，當氯醇為單氯醇及二氯醇之混合物時，在穩態下之液態反應介質的組成包括單氯醇及單氯醇之酯，其總和含量基於液態反應介質之有機部分計且以單氯醇之莫耳表示為大於或等於 11 莫耳%及低於或等於 85 莫耳%。此總和經常大於或等於 15 莫耳%，及特別是大於或等於 25 莫耳%。此總和通常低於或等於液態反應介質之 75 莫耳%，經常低於或等於 60 莫耳%，特別是低於或等於 45 莫耳%。

在本發明製造氯醇之連續方法中，當氯醇為單氯醇及二氯醇之混合物時，在穩態下之液態反應介質的組成包括二氯醇及二氯醇之酯，其總和含量基於液態反應介質之有機部分計且以二氯醇之莫耳表示為大於或等於 0.5 莫耳%及低於或等於 79 莫耳%。此總和經常大於或等於二氯醇及其酯之 1 莫耳%，及特別是大於或等於 5 莫耳%。此總和通常低於或等於液態反應介質之 55 莫耳%，經常低於或等於 45 莫耳%，特別是低於或等於 35 莫耳%。

在本發明製造氯醇之連續方法中，該酯可源自在製備氯醇之步驟期間，氯醇、甘油、多羥基烴之氯化寡聚物及

(18)

有機酸之反應。有機酸係如上所定義。

本發明另外提供一種液態組成物，其包括氯醇、氯醇之酯、多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯、多羥基脂族烴之氯化寡聚物及多羥基脂族烴之氯化寡聚物之酯，其中

(a) 在液態組成物之有機部分中，多羥基脂族烴及多羥基脂族烴之酯的總合含量以多羥基脂族烴之莫耳表示係大於 1.1 莫耳 % 及低於或等於 30 莫耳 %，

(b) 在液態組成物之有機部分中，氯醇及氯醇之酯的總合含量以氯醇之莫耳表示係大於或等於 10 莫耳 % 及低於 98 莫耳 %，

(c) 在液態組成物之有機部分中，多羥基脂族烴之氯化寡聚物及多羥基脂族烴之氯化寡聚物之酯的總合含量以多羥基脂族烴之莫耳表示係大於或等於 0.1 莫耳 % 及低於 20 莫耳 %。

本發明另外提供一種組成物，其包括 1,3-二氯丙-2-醇及 2,3-二氯丙-1-醇且 1,3-二氯丙-2-醇及 2,3-二氯丙-1-醇之總含量基於有機部分計為大於或等於 800 g/kg。

有機部分係如上所定義。

液態組成物可包含水及氯化氫。

本發明方法中，自反應混合物分離氯醇與其他化合物可根據如下申請所述方法進行：WO 2005/054167（申請人 SOLVAY SA），第 12 頁第 1 行至第 16 頁第 35 行及第 18 頁第 6 至 13 行。這些其他化合物係如上所述，且係包括未反應之反應物、存在於反應物中之雜質、催化劑、溶

(19)

劑、反應中間物、水及反應之副產物。

特別提及水/氯醇/氯化劑混合物在損失氯化劑最少之條件下進行共沸蒸餾，接著藉由傾析單離氯醇。

在本發明製造氯醇的方法中，自反應混合物將氯醇單離而與其他化合物分離可根據如下申請案所述方法進行：EP 05104321.4，SOLVAY SA 於 2005 年 5 月 20 日申請，其之全文並入本案為參考資料。包括至少一種自液相移除鹽之分離方法的分離方法係特別佳的。

特別提及係一種藉由多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑反應以製備氯醇的方法，其中所用多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物係包括至少一種溶解之金屬鹽，該方法包括用於移除部分金屬鹽之分離方法。所提及特別係一種藉由多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯化劑反應以製備氯醇的方法，其中所用多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物係包括至少一種氯化物及/或硫酸鈉及/或鉀，其中用於移除部分金屬鹽之分離方法為過濾操作。特別提及一種製備氯醇的方法，其中（a）多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物係與反應混合物中之氯化劑反應，（b）連續地或定期地移除包含至少水及氯醇之反應混合物的部分，（c）得自步驟（b）之部分的至少一部分進行蒸餾步驟，及（d）蒸餾步驟之回流比係藉由提供水至該蒸餾步驟而加以控制。所提及特別是一種製備氯醇的方法，其中（a）多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與反應混合

(20)

物中之氯化氫反應，(b)連續地或定期地移除包含至少水及氯醇之反應混合物的部分，(c)得自步驟(b)之部分的至少一部分進行蒸餾步驟，其中在加至蒸餾步驟之部分中之氯化氫濃度與水濃度之比係小於在蒸餾溫度及壓力下於氯化氫/水組成物之二組份共沸中氯化氫/水之濃度比。

在本發明製備氯醇的方法中，自多羥基脂族烴之氯化反應之反應混合物中將氯醇與其他化合物分離係根據如下申請案中所述方法進行：名稱“Process for preparing a chlorohydrin”，SOLVAY SA 於本申請案之相同申請日申請，其之全文並入本文為參考資料。

特別提及為一種製備氯醇之方法，其包括下列步驟：
 (a)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，以產生包含氯醇及氯醇之酯的混合物，
 (b)得自步驟(a)之混合物的至少一部分於步驟(a)之後進行一或多種處理，及
 (c)多羥基脂族烴係加至步驟(a)之後的至少一步驟以於大於或等於 20℃ 之溫度下與氯醇之酯反應，因而形成至少部分的多羥基脂族烴之酯。所提及特別是該方法中多羥基脂族烴為甘油，及氯醇為二氯丙醇。

在本發明製備氯醇的方法中，自多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之氯化反應之反應混合物中將氯醇與其他化合物分離可根據如下申請案中所述方法進行：
 “Process for preparing a chlorohydrin starting from a

(21)

polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon”，SOLVAY SA 於本申請案之相同申請日申請，其之全文並入本文為參考資料。

特別提及為一種藉由在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以製得氯醇之方法，其中包含相對於加至反應器中液態流份之總重為低於 50 重量 % 之多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之一或多種液態流份供至反應器中。更特別提及為一種包括下列步驟之方法：（a）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，產生至少一種包含氯醇、水及氯化劑之混合物，（b）移除步驟（a）所形成混合物之至少一部分，及（c）步驟（b）所移除之部分進行蒸餾及 / 或氣提之操作，其中加入多羥基脂族烴，以自步驟（b）所移除部分單離出包含水及氯醇及減少量之氯化劑（相對於步驟（b）所移除部分之氯化劑含量為減少量之氯化劑）之混合物。

在本發明製備氯醇的方法中，自多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之氯化反應之反應混合物中將氯醇與其他化合物分離可根據如下申請案中所述方法進行：

“Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into chlorohydrins”，SOLVAY SA 於本申請案之相同申請日申請，其之全文並入本文為參考資料。特別提及為一種包括下列步驟之製備氯醇的方法：

（a）多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物

(22)

與氯化劑反應，以產生包含氯醇、氯醇之酯及水之混合物。

(b) 得自步驟 (a) 之混合物的至少一部分進行蒸餾及/或氣提處理，以產生含有濃度較高之水、氯醇及氯醇之酯的部分。

(c) 得自步驟 (b) 之部分的至少一部份在至少一添加劑之存在下進行分離操作，以製得氯醇及氯醇之酯之濃度較高且包含低於 40 重量 % 水之部分。

該分離操作特別是傾析。

在本發明製造氯醇之方法中，反應混合物之其他化合物之單離及處理可根據如下申請案中所述方法進行：
“Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon”，SOLVAY SA 於本申請案之相同申請日申請。較佳處理為使反應之副產物部分進行高溫氧化反應。

特別提及為一種包括下列步驟之製備氯醇的方法：(a) 使鹼金屬及/或鹼土金屬含量低於或等於 5 g/kg 之多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物、氯化劑及有機酸反應，以產生包含至少氯醇及副產物之混合物，(b) 得自步驟 (a) 之混合物的至少一部份於步驟 (a) 之後進行至少一或多種處理，及 (c) 步驟 (a) 之後之至少一步驟係由在溫度大於或等於 800°C 進行氧化反應所組成。更特別提及在該方法中，於後續步驟，移除得自步驟 (a) 之混合物的一部份，且此部份在移除期間於溫度大於或等

(23)

於 800℃ 進行氧化反應。特別提及為該方法中，步驟（b）之處理係選自相分離、過濾、離心、萃取、清洗、蒸發、氣提、蒸餾及吸附操作或至少這些操作中之二者的組合。

本發明方法中，當氯醇為單氯丙醇時，所製得者通常為包括 1-氯丙-2-醇及 2-氯丙-1-醇之異構物之化合物的混合物形式。此混合物通常包含超過 1 重量%之二異構物，較佳超過 5 重量%及特別是超過 50 重量%。此混合物一般包含低於 99.9 重量%之二異構物，較佳低於 95 重量%，更特別係低於 90 重量%。混合物中之其他組份可為源自製備氯丙醇之化合物，如殘餘反應物、反應之副產物、溶劑（特別是水）。

異構物（1-氯丙-2-醇及 2-氯丙-1-醇）之質量比一般為大於或等於 0.01，較佳大於或等於 0.4。此比一般低於或等於 99 及較佳低於或等於 25。

本發明方法中，當氯醇為單氯乙醇時，所製得者通常為包括 2-氯乙醇異構物之化合物的混合物形式。此混合物通常包含超過 1 重量%之異構物，較佳超過 5 重量%，及更佳超過 50 重量%。此混合物一般包含低於 99.9 重量%之異構物，較佳低於 95 重量%，更特別係低於 90 重量%。混合物中之其他組份可為源自製備氯乙醇之化合物，如殘餘反應物、反應之副產物、溶劑（特別是水）。

本發明方法中，當氯醇為單氯丙二醇時，所製得者通常為包括 1-氯丙-2,3-二醇及 2-氯丙-1,3-二醇之異構物之

(24)

化合物的混合物形式。此混合物通常包含超過 1 重量%之二異構物，較佳超過 5 重量%，特別是超過 50 重量%。此混合物一般包含低於 99.9 重量%之二異構物，較佳低於 95 重量%，更特別係低於 90 重量%。混合物中之其他組份可為源自製備氯丙二醇之化合物，如殘餘反應物、反應之副產物、溶劑（特別是水）。

1-氯丙-2,3-二醇及 2-氯丙-1,3-二醇異構物間之質量比一般大於或等於 0.01，較佳大於或等於 0.4。此比一般低於或等於 99 及較佳低於或等於 25。

本發明方法中，當氯醇為二氯丙醇時，所製得者通常為包括 1,3-二氯丙-2-醇及 2,3-二氯丙-1-醇之異構物之化合物的混合物形式。此混合物通常包含超過 1 重量%之二異構物，較佳超過 5 重量%，及特別是超過 50 重量%。此混合物一般包含低於 99.9 重量%之二異構物。混合物中之其他組份可為源自製備二氯丙醇之化合物，如殘餘反應物、反應之副產物、溶劑（特別是水）。

1,3-二氯丙-2-醇及 2,3-二氯丙-1-醇異構物間之質量比一般係大於或等於 0.01，通常大於或等於 0.4，經常大於或等於 1.5，較佳大於或等於 3.0，更佳大於或等於 7.0，及非常特別佳係大於或等於 20.0。此比一般低於或等於 99 及較佳低於或等於 25。

本發明亦提供一種組成物，其包括 1,3-二氯丙-2-醇及 2,3-二氯丙-1-醇及其他有機化合物，且 1,3-二氯丙-2-醇及 2,3-二氯丙-1-醇之總含量基於有機化合物之總含量計

(25)

為大於或等於 800 g/kg。該含量通常大於或等於 850 g/kg，經常大於或等於 900 g/kg，特別是大於或等於 950 g/kg，更特別是大於或等於 975 g/kg，非常特別是大於或等於 985 g/kg。此組成物亦可包含水及氯化氫。

本發明方法中所製得氯醇可包括量增加之鹵化酮，特別是氯丙酮，如同如下申請案之中所述：FR 05.05120，本案相同申請人於 2005 年 5 月 20 日申請，其之全文並入本文為參考資料。可藉由使本發明方法中所製得氯醇在水之存在下進行共沸蒸餾或使氯醇進行脫氫氯處理以使得鹵化酮之含量降低，如此申請案第 4 頁第 1 行至第 6 頁第 35 行中所述。

特別提及一種製備環氧化物之方法，其中所形成鹵化酮為副產物，且該方法包括至少一種移除所形成鹵化酮之處理。所提及更特別是一種製備環氧化物之方法，該方法中係使氯醇（其中一部分之氯醇係藉由使多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物進行氯化反應而製得）進行脫氫氯，脫氫氯之處理及水/酮混合物之共沸蒸餾係用於移除所形成鹵化酮之至少一部分，以及提及一種製備表氯醇的方法，其中所形成鹵化酮為氯丙酮。

本發明方法所製得氯醇可進行脫氫氯反應以製造環氧化物，如同如下專利申請案中所述：WO 2005/054167 及 FR 05.05120，申請人均為 SOLVAY SA。

此處所用名稱“環氧化物”係說明在碳-碳鍵上包含至少一氧橋之化合物。一般而言，碳-碳鍵之碳原子係相鄰

(26)

的且該化合物可包含不為碳原子及氧原子之其他原子，如
氫原子及鹵素。較佳環氧化物為環氧乙烷、環氧丙烷、縮
水甘油、表氯醇及至少二者之混合物。

氯醇之脫氯反應可在如下申請案中所述般進行：名
稱“Process for preparing an epoxide starting from a
polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and a chlorinating
agent”，SOLVAY SA 於本申請案之相同申請日申請，其
之全文並入本文為參考資料。

特別提及一種製備環氧化物之方法，其中一反應混合
物係由多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物與氯
化劑間之反應所產生，該反應混合物在無中間處理下進行
後續化學反應，其中該反應混合物之每公斤反應混合物中
包含至少 10 克氯醇。

提及製備環氧化物的方法，其包括下列步驟：

(a) 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，以形成氯醇及氯醇之酯，在包含
多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯、水、氯化劑及有機酸
之反應混合物中，該反應混合物於每公斤反應混合物中包
含至少 10 克氯醇。

(b) 得自步驟 (a) 之反應混合物之至少一部分（此
部份具有與得自步驟 (a) 之反應混合物相同之組成）於
步驟 (a) 之後進行一或多種處理。

(c) 一種鹼性化合物加至步驟 (a) 後續步驟之至少
一者，以部分地與氯醇、氯醇之酯、氯化劑及有機酸反應

(27)

，以形成環氧化物及鹽類。

本發明製造氯醇之方法可與製備環氧化物之整個設備整合，如同如下申請案中所述：名稱“Process for preparing an epoxide starting from a chlorohydrin”，SOLVAY SA 於本申請案之相同申請日申請，其之全文並入本文為參考資料。

特別提及一種製備環氧化物之方法，其包括至少一純化所形成環氧化物之步驟，該環氧化物係部分地經由一種使氯醇脫氫氯之方法製備，該氯醇至少部分第經由氯化多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物之方法製備。

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，本發明方法後可藉由二氯丙醇之脫氫氯反應而製備表氯醇，該表氯醇可用於環氧樹脂之製造上。

下文之實例係用於說明本發明，而非限制本發明。

單一實例

用圖 1 之設備進行根據本發明之實例。連續地將 20 kg/h 之甘油流份（1）及 47.2 kg/h 之 33%濃鹽酸流份（2）供至配備攪拌裝置之反應器（4）中。作為催化劑之己二酸經由管線（3）加至反應器。具有反應-液態體積 625 升之反應器在溫度 125℃ 及大氣壓力下操作。經由管線（5）將反應器（4）所產生之蒸氣供至蒸餾管柱（6）。經

(28)

由管線（7）將一流份自管柱（6）移除及加至冷凝器（8）。來自冷凝器（8）之流份經由管線（9）加至相分離器（10），在分離器中分成水相及有機相。分離出之水相部分經由管線（11）再循環至管柱（6）之頂部，以維持用於分離之足夠回流。較不揮發之化合物在管柱中冷凝及經由管線（12）再循環至反應器（4）。所得之由二氯丙醇-飽合水相所組成之二氯丙醇係經由管線（13）移出，而水-飽合有機相係經由管線（14）移出。所製得二氯丙醇（包含少量氯化氫）之總量中，有機純度為99.6重量%。

在固定間隔經由管線（15）將反應混合物移出，以維持反應器（4）中之固定液態體積。

每公斤反應混合物中，全部穩態催化劑量為1.87莫耳之弱酸及與己二酸結合之酯官能基。

反應混合物之有機部分包括35.5莫耳%之二氯丙醇及其酯、48.5莫耳%之單氯丙二醇及其酯、5.5莫耳%之甘油及其酯、9.1莫耳%之二甘油及氯化之二甘油、及1.4莫耳%之酸。

【圖式簡單說明】

圖1示進行本發明實例之設備。

【主要元件符號說明】

1：甘油流份

2：33%濃鹽縮流份

(29)

- 3 : 管 線
- 4 : 反 應 器
- 5 : 管 線
- 6 : 管 柱
- 7 : 管 線
- 8 : 冷 凝 器
- 9 : 管 線
- 10 : 分 離 器
- 11-15 : 管 線



五、中文發明摘要

發明之名稱：製造氯醇的連續法

提供一種製造氯醇的連續法，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有機酸在液態反應介質中反應，該液態反應介質之穩態組成物包括多羥基脂族烴及多羥基脂族烴之酯，其總和含量基於液態反應介質之有機部分計且以多羥基脂族烴之莫耳表示為大於 1.1 莫耳%及低於或等於 30 莫耳%。

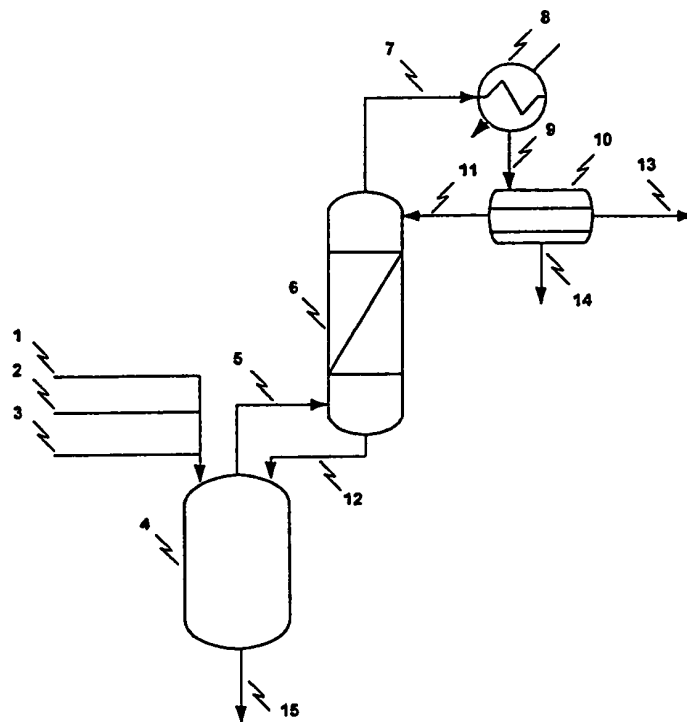
六、英文發明摘要

發明之名稱：

Continuous process for preparing chlorohydrins

Continuous process for producing a chlorohydrin, wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid in a liquid reaction medium whose steady-state composition comprises the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon whose sum content, expressed as moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, is greater than 1.1 mol % and less than or equal to 30 mol %, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium.

圖 1



七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：甘油流份

2：33%濃鹽縮流份

3：管線

4：反應器

5：管線

6：管柱

7：管線

8：冷凝器

9：管線

10：分離器

11-15：管線

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 3： 第 95117948 號專利申請案
中文申請專利範圍替換本

民國 98 年 9 月 30 日修正

1.一種製造氯醇的連續方法，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有機酸在至少 20℃ 及不大於 160℃ 之溫度下於液態反應介質中反應，該液態反應介質之穩態組成物包括多羥基脂族烴及多羥基脂族烴之酯，其總和含量基於液態反應介質之有機部分計且以多羥基脂族烴之莫耳表示為大於 2 莫耳%及低於或等於 30 莫耳%。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該穩態組成物包括多羥基脂族烴及多羥基脂族烴之酯，其總和含量基於液態反應介質之有機部分計且以多羥基脂族烴之莫耳表示為大於 5 莫耳%。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，液態反應介質之穩態組成物包含氯醇及氯醇之酯，其總和含量基於液態反應介質之有機部分計且以氯醇之莫耳表示為大於或等於 10 莫耳%及低於或等於 98 莫耳%。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中，液態反應介質之穩態組成物包含多羥基脂族烴之氯化寡聚物及多羥基脂族烴之氯化寡聚物之酯，其總和含量基於液態反應介質之有機部分計且以多羥基脂族烴之莫耳表示

為大於或等於 0.1 莫耳 % 及低於或等於 20 莫耳 %。

5.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中，氯醇為單氯醇及二氯醇之混合物。

6.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中，液態反應介質之穩態組成物包含單氯醇及單氯醇之酯，其總和含量基於液態反應介質之有機部分計且以單氯醇之莫耳表示為大於或等於 11 莫耳 % 及低於或等於 85 莫耳 %。

7.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中，液態反應介質之穩態組成物包含二氯醇及二氯醇之酯，其總和含量基於液態反應介質之有機部分計且以二氯醇之莫耳表示為大於或等於 0.5 莫耳 % 及低於或等於 79 莫耳 %。

8.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物係從可更新原料開始而製得。

9.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中，氯化劑為氣態氯化氫及氯化氫水溶液之組合物，或者氯化氫水溶液。

10.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中，有機酸為存在於多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯或其混合物中之雜質。

11.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中，有機酸係用作氯化反應之催化劑。

12.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，多羥基脂族烴之酯、氯醇之酯及多羥基脂族烴之氯化寡聚物之酯係

由有機酸與多羥基脂族烴、氯醇及多羥基脂族烴之氯化寡聚物的反應所產生。

13.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中，多羥基脂族烴係選自乙二醇、丙二醇、氯丙二醇、甘油及其至少二者之混合物。

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

15.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，多羥基脂族烴為甘油，氯醇為氯丙二醇及/或二氯丙醇。

16.如申請專利範圍第 14 或 15 項之方法，接著藉由二氯丙醇之脫氫氯反應而製備表氯醇。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中，表氯醇係用於環氧樹脂之製造上。

18.一種包括氯醇、氯醇之酯、多羥基脂族烴、多羥基脂族烴之酯、多羥基脂族烴之氯化寡聚物及多羥基脂族烴之氯化寡聚物之酯的液態組成物，其中：

(a) 在液態組成物之有機部分中，多羥基脂族烴及多羥基脂族烴之酯的總和含量以多羥基脂族烴之莫耳表示為大於 2 莫耳%及低於或等於 30 莫耳%，

(b) 在液態組成物之有機部分中，氯醇及氯醇之酯的總和含量以氯醇之莫耳表示為大於或等於 10 莫耳%及低於 98 莫耳%，

(c) 在液態組成物之有機部分中，多羥基脂族烴之

氯化寡聚物及多羥基脂族烴之氯化寡聚物之酯的總和含量以多羥基脂族烴之莫耳表示為大於或等於 0.1 莫耳%及低於 20 莫耳%。

19. 一種包括 1,3-二氯丙-2-醇、2,3-二氯丙-1-醇、水及氯化氫之組成物，其具有 1,3-二氯丙-2-醇及 2,3-二氯丙-1-醇總含量基於有機部分計為大於或等於 900 g/kg。

20. 一種包括 1,3-二氯丙-2-醇及 2,3-二氯丙-1-醇之組成物，其具有 1,3-二氯丙-2-醇及 2,3-二氯丙-1-醇總含量基於有機部分計為大於或等於 900 g/kg，且其中 2,3-二氯丙-1-醇含量基於 1,3-二氯丙-2-醇及 2,3-二氯丙-1-醇之總含量計係大於或等於 1 重量%且低於或等於 4.8 重量%。