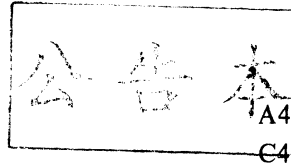


|      |                                |
|------|--------------------------------|
| 申請日期 | 88.2.22                        |
| 案號   | 88102557                       |
| 類別   | C07C 2/12, 3/36, 67/287, 69/63 |



593237

(以上各欄由本局填註)

| 發 明 專 利 說 明 書 |               |   |
|---------------|---------------|---|
| 一、發明<br>名稱    | 中 文           | 二氯乙醯氧基丙烷及其衍生物之製法  |
|               | 英 文           | <u>PROCESS FOR PRODUCING DICHLOROACETOXYPROPANE<br/>AND DERIVATIVES THEREOF</u> |
| 二、發明<br>人     | 姓 名           | 1. 青木隆典<br>2. 大江孝美<br>3. 石上春樹<br>4. 內藤威敏<br>5. 新井龍晴                             |
|               | 國 籍           | 1.-5. 皆屬日本  |
| 住、居所          | 住、居所          | 1. 神奈川縣川崎市川崎區扇町5-1<br>昭和電工株式會社 川崎工場內<br>2. 同上<br>3. 同上<br>4. 同上<br>5. 同上        |
|               | 住、居所          |   |
| 三、申請人         | 姓 名<br>(名稱)   | 昭和電工股份有限公司<br>(昭和電工株式會社)  |
|               | 國 籍           | 日本  |
| 住、居所<br>(事務所) | 住、居所<br>(事務所) | 東京都港區芝大門一丁目13番9號  |
|               | 代 表 人<br>姓 名  | 大橋光夫  |

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

|        |
|--------|
| 承辦人代碼： |
| 大類：    |
| IPC分類： |

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權

日本 1998年3月31日特願平10-85657  
1998年11月20日特願平10-330851

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

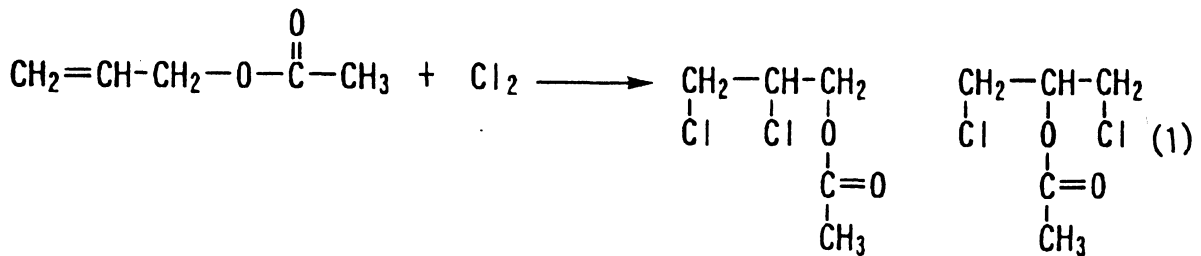
發明所屬之技術領域

本發明係關於一種可成為有用之有機產品原料之二氯乙醯氧基丙烷及其衍生物之製法。

既有之技術

本發明所稱之二氯乙醯氧基丙烷，係表示2,3-二氯-1-乙醯氧基丙烷，1,3-二氯-2-乙醯氧基丙烷，或為其兩者之混合物。又，本發明所指之二氯丙醇，即為2,3-二氯-1-丙醇，1,3-二氯-2-丙醇，或其兩者之混合物。

以液相使醋酸烯丙酯與氯反應而製造二氯乙醯氧基丙烷之方法係屬習知，例如Khim. prom. No. 5 277~280 (1981)，Khim. Prom. No.6 328~335(1982)，特公昭52-16091號公報等已有揭示。



該等既有技術，均屬於液相反應，使用金屬鹵化物等之金屬鹽做為觸媒。惟使用金屬鹽做為觸媒時，在反應後需將觸媒分離及回收。又，當金屬鹽溶出在反應液時，即產生分離與回收等問題。其中，關於特公昭52-16091號公報，因需抑制金屬鹽之溶出，而提議將此等金屬鹽載持在載體之載持型觸媒，總之從載體上抑制金屬鹽之溶出確屬有困難。

## 五、發明說明( > )

又，上述之既有技術，均係在有機溶劑之存在下使醋酸烯丙酯與氯反應。但使用有機溶劑時，則有必要備設回收步驟或於回收時發生有機溶劑損失之問題。

況且，醋酸烯丙酯與氯之反應製造二氯乙醯氧基丙烷乃為發熱反應，如欲以良好效率獲得二氯乙醯氧基丙烷，既有必要從外部施加以冷卻等，因而有導致能量損失等問題。

其中，有關於解決氯化步驟問題之一種方法，係考慮使醋酸烯丙酯與氯在氣相加以反應之方法。但，在氣相附加氯之既有技術，已知有乙烯與氯之反應(例如美國專利第2099231號)等，惟在氣相中使醋酸烯丙酯與氯反應而製造二氯乙醯氧基丙烷之方法，則迄今尚未有文獻報告。

### 發明所欲解決之課題

本發明旨在於解決既有之以液相法製造二氯乙醯氧基丙烷方法之缺失，亦即需要分離觸媒與回收步驟，因使用有機溶劑而有必要回收有機溶劑步驟，以及回收有機溶劑所產生之損失，從外部冷卻所引起之能量損失等，提供一種在工業上更為有利之二氯乙醯氧基丙烷之製法，以及因使用此方法，在工業上有利於製造其衍生物，例如二氯丙醇，表氯醇等方法為其目的者。

### 解決問題所需之手段

本發明者旨在於解決以上之課題，經由刻意反復研究結果，發現在觸媒之存在下，使醋酸烯丙酯與氯，經由

## 五、發明說明( )

氣相予以反應為特徵之二氯乙醯氧基丙烷之製法頗適合於達成其目的，逐而完成本發明。亦即，本發明係在觸媒之存在下，將醋酸烯丙酯與氯以氣相加以反應為特徵之二氯乙醯氧基丙烷之製法。

又，本發明係以氣相使醋酸烯丙酯與氯反應而有效率地製造二氯乙醯氧基丙烷，其次可有效率地製造其衍生物之方法，例如從所得之二氯乙醯氧基丙烷有效率地製造二氯丙醇之方法，或製造表氯醇之方法。

以下，就本發明詳加說明之。本發明所使用之醋酸烯丙酯，無論為市售產品或工業上製成物之任何一種，並無特別之限制。又，本發明所用之氯，則可採用一般市售或工業上的產品，並不受任何之限制。

製造本發明之二氯乙醯氧基丙烷所用之觸媒，適用者係選自長周期表第1~15群之至少一種以上金屬或由此金屬所構成之金屬化合物(以下簡稱為「金屬化合物」)所包含之觸媒。此等金屬或金屬化合物之金屬元素，例如包括有，如長周期表第1族有Na, K, Cs, 第2族為Mg, Ca, 第3族為Sc, 銻元素, 錒元素, 第4族為Ti, Zr, 第5族為V, Nb, 第6族為Cr, W, 第7族為Mn, Re, 第8族為Fe, Ru, 第9族為Co, Rh, 第10族為Ni, Pd, 第11族為Cu, Ag, 第12族為Zn, Cd, 第13族為Al, Ga, 第14族為Si, Sn, 第15族為Sb, Bi等，惟並不受其限制。

又，金屬化合物之具體例為，包括有以上金屬之鹵化

## 五、發明說明(4)

物，氧化物，碳酸鹽，磷酸鹽，硝酸鹽，硫酸鹽，鹵氧化物，鹼性碳酸鹽，氫氧化物，羧酸鹽，以及有機金屬絡合體等，惟並不受此限制，最好為鹵化物或氧化物。

更且，以上之鹵化物，鹵氧化物之鹵素，則包括有氟，氯，溴，碘，其中以氯最具適用。

本發明之觸媒，可使用習知之任何形態，無有特別之限制。宜為載持型，其沈型，離子交換型，較好者為將從長週期表第1~15族所選取之至少1種以上金屬，或金屬化合物載持在載體，而適用載持型。當然可直接使用選自長週期表第1~15族之至少1種金屬，或金屬化合物本身做為觸媒使用。

可供做為本發明使用之觸媒，從長週期表1~15族所選取之至少1種金屬，或金屬化合物之濃度，如對整體觸媒，以重量%計，則為0.01重量%~100重量%，而較具適用者為0.1重量%~50重量%。

將觸媒做為載持型時載體之具體例，則包括有氧化鋁，氧化銻，二氧化鈦，氧化鋰，二氧化矽，氧化鎂等之單獨氧化物，二氧化矽氧化鋁等之複合氧化物，沸石，雜多酸，活性碳或聚合物等，無有特別限制。又，包含有相同於選自本發明長週期表1~15族之至少1種以上之相同元素之金屬，或金屬化合物，亦能毫無問題地逕予使用。

本發明之載持型觸媒，得由習知之方法，例如，在載體含浸以金屬化合物方法等加以調製。具體而言，將金

## 五、發明說明(5)

屬化合物載持時，首先以金屬化合物可被載體吸收之量，用適當之溶劑，例如水，醇，鹽酸，氨水等予以溶解。其次，在此溶液加入適當粒徑之載體，經含浸後，再予以乾燥。可在常壓或減壓下施加乾燥。例如，在減壓下乾燥時，則以 $20^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之真空乾燥器，有可能令其乾燥。乾燥時最好進行至使觸媒達成恆量為止。

經由上述所乾燥之載持型觸媒，有可能直接參與反應。又，亦有可能經燒結後再予使用。關於燒結之氛圍氣，即包括有氮，碳酸氣體，空氣，氧氣，氫等，只要能達成目的，任何一種均屬可行，並無特別之限制。例如包含有選自長週期表1~15族之至少1種以上金屬化合物做為觸媒時，即有對觸媒在惰性氛圍下加以燒結，最好在氮氛圍下燒結則最為適當。

又，選自長週期表1~15族之含有至少1種以上金屬之觸媒調製方法，可由任何已知之方法實施。例如，從長週期表1~15族所選取之含有至少1種以上金屬化合物之觸媒，在含有氫，石蠟，烯烴等還原劑氛圍下予以燒結還原，而可逕予製造，惟並不受此限制。

燒結溫度，並無特別限制。適用者乃為較高於反應溫度所應用之溫度。又，燒結時間，亦無特別限制，適宜者係將觸媒燒結至形成恆量為止。

本發明之觸媒形狀，含有錠，環，球，微小球狀，擠壓產品等任何形狀，而無有特別之限制，成形方法可由習知之壓縮成形，擠壓成形，噴霧乾燥造粒等任何方法

## 五、發明說明 ( b )

。再者，本發明之觸媒亦有可能混合惰性之填充劑使用。

本發明之填充劑，如為惰性之固體物質並無特別限制，例如，包括有玻璃珠，碳化矽，氮化矽等，惟不受此限制。

進行本發明之反應時，即使外部溫度一定但藉由觸媒層之部分所引起之反應，可認為因局部性之發熱而產生局部之溫度上升。結果，有引起增加副產物以及縮短觸媒壽命等問題之可能性。此種情形，如將觸媒與上述填充劑混合稀釋則能抑制局部性發熱。

關於觸媒與填充劑之混合方法，可採用均勻之混合方法或面對反應氣體之流動方向，改變觸媒與填充劑混合比之方法等，可依由任何習知之方法進行，惟不受此限制。

又，上述填充劑之形狀，可為錠型，環型，球形，微球型，擠壓品等任何形狀，並無特別限制。又，可和觸媒相同或不同形狀，不受任何限制。

關於本發明所生成之二氯乙醯氧基丙烷(2,3-二氯-1-乙醯氧基丙烷(沸點 $191\sim 192^{\circ}\text{C} / 100.7\text{kPa}$ ), 1,3-二氯-2-乙醯氧基丙烷(沸點 $195^{\circ}\text{C} / 101.3\text{kPa}$ )係呈氣體狀態之條件，得使氣相反應順利進行。因此，如考慮及反應成績，去除反應熱，分離反應後之生成物與原料以及實施形態時，最好係添加以稀釋劑。

如對二氯乙醯氧基丙烷之製造無有妨礙，關於稀釋劑則無特別之限制。最好者，則以惰性氣體為適宜。惰性

## 五、發明說明(7)

氣體，並無特別限制，例如可使用氮，二氧化碳，氬，氫等，但不受此限定。最宜適用者為氮。

使用以製造本發明二氯乙醯氧基丙烷原料氣體之組成，可選擇醋酸烯丙酯0.01莫耳%~99.99莫耳%，氮為0.0001莫耳%~60莫耳%，稀釋劑為0莫耳%~99.99莫耳%組成所界定之任何範圍。

以上原料氣體之組成，係將所生成之二氯乙醯氧基丙烷設定為可保持氣體狀態，而宜於順利進行氣相反應。亦即，所生成二氯乙醯氧基丙烷之分壓，比較在反應溫度中之二氯乙醯氧基丙烷之飽和蒸氣壓為低之情況下，設定原料氣體之組成。

本發明之氮與醋酸烯丙酯之莫耳比，適合者為氮/醋酸烯丙酯=0.001~1.5，最好為0.01~1.0。如氮/醋酸烯丙酯之莫耳比大於1.5時，則因多餘之氮而引起取代反應等之副反應，進而導致需要回收大量未反應氮素之問題。又，氮/醋酸烯丙酯之莫耳比小於0.001時，則有可能發生有必要回收大量醋酸烯丙酯等問題。

本發明之稀釋劑與氮之莫耳比，適宜者為稀釋劑/氮=0~2000，最好為0~1000，惟不受此限制。又製造本發明二氯乙醯氧基丙烷時所用原料氣體之空間速度為 $100\text{hr}^{-1} \sim 12000\text{hr}^{-1}$ ，宜為 $300\text{hr}^{-1} \sim 8000\text{hr}^{-1}$ ，惟不受此限制。

在本發明中，製造二氯乙醯氧基丙烷時之反應溫度為 $70^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，最好為 $80^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 。如反應溫度高於 $300^{\circ}\text{C}$ 時，則會增加因氮素所產生之取代反應生成物以

## 五、發明說明( 8 )

及副產有高沸點化合物或因積蓄而縮短觸媒壽命等問題之可能性。另一方面，如反應溫度低於70℃時，則為了保持氣相狀態而增加稀釋劑之使用量，而有必要做大量稀釋劑之再循環，而招致降低生產性，並有可能產生無法以安定之氣相進行反應之問題。

隨著醋酸烯丙酯與氯之反應所發生之熱，係以溫水或熱媒而排放於反應系外，而有可能使反應溫度保持在一定範圍。又，取自於溫水或熱媒之熱量有可能供其他設備之熱源利用，在產業上頗有裨益。

關於本發明方法，在製造二氯乙醯氧基丙烷時之壓力，為10kPa~1000kPa，宜為50kPa~500kPa。如反應壓力低於10kPa，或高於1000kPa時，很難實施工業化生產，故不宜適用。

實施本發明醋酸烯丙酯與氯之氣相反應的反應方式，有可能依習知之任何方式進行，並無特別限制，最具適宜者係採用連續流通方式。

至於本發明反應器之形態，並無特別限制。最具適用者為固定床反應器或流動床反應器等。

又，將本發明之原料氣體導入於反應器之方法，有可能採用習知之任何方法，而無有特別之限制。例如，有可能將醋酸烯丙酯係預先在氯化器內予以氯化然後再予以導入之方法。又，氯素之導入方法，則預先併合醋酸烯丙酯再導入於反應器之方法，亦有可能將其導入於各別反應基之任何方法。例如，包括有以靜止式混合機（

## 五、發明說明( 9 )

化學裝置，5月號，74~78(1994))，預先混合以醋酸烯丙酯與氯，然後導入觸媒之方法等一般，使醋酸烯丙酯與氯以高效率接觸而導入之方法，惟並不受此限制。

添加本發明稀釋劑以形式，無論係添加醋酸烯丙酯之形式，僅添加氯之形式，抑或為添加醋酸烯丙酯及氯兩種之形式，無有特別之限制，而可由習知之任何方法進行。

從以上反應器所生成之含有二氯乙醯氧基丙烷，捕集二氯乙醯氧基丙烷之方法，可依習知之任何方法進行。例如，將反應器出口予以冷卻，而有可能分離含有屬於氣體成分與生成物之二氯乙醯氧基丙烷之液體成分。將含有二氯乙醯氧基丙烷之液體成分經由蒸餾，精製等，則有可能獲得二氯乙醯氧基丙烷。

又，使用惰性氣體做為稀釋劑，則直接循環分離二氯乙醯氧基丙烷之惰性氣體，或有可能經精製以後再行使用。如醋酸烯丙酯對氯過剩使用時，經由冷卻溫度在液體成分中含有醋酸烯丙酯之未反應成分，如此即藉由蒸餾而分離二氯乙醯氧基丙烷，而有可能再行使用。又，將冷卻溫度設定成很高，並凝縮標的物之二氯乙醯氧基丙烷，即未反應之醋酸烯丙酯，係以氣體狀態而循環，或者，有可能經由精製後而再行使用。

又，由本發明所製造之二氯乙醯氧基丙烷，乃為2,3-二氯-1-乙醯氧基丙烷與1,3-二氯-2-乙醯氧基丙烷之混合物。所製造二氯乙醯氧基丙烷之組成比，如以莫耳%

## 五、發明說明(10)

為計，2,3-二氯-1-乙醯氧基丙烷為5莫耳%~100莫耳%，而1,3-二氯-1-乙醯氧基丙烷，即在0莫耳%~95莫耳%之範圍。此2種異構物，得由習知之方法予以分離，藉精餾等予以分離，但其分離方法，並不受到任何之限制。

又，依照二氯乙醯氧基丙烷之用途，例如其衍生物，即製造二氯丙醇或表氯醇之用時，則不必將2種異構體分離，可將由以上反應所獲得之二氯乙醯丙烷直接充當作為以下反應步驟之原料使用。

其次，茲針對使用由本發明所製造之二氯乙醯氧基丙烷，以製造二氯丙醇及表氯醇之方法逕加說明。二氯丙醇，表氯醇乃為各種化合物製造用原料，溶劑，環氧樹脂原料，合成橡膠原料，或氯化橡膠安定劑之有用化合物。

二氯丙醇之製造，得由以下之第1步驟~第2步驟所生成，而表氯醇之製法，則由以下第1步驟~第3步驟所生成。

### 第1步驟

在觸媒之存在下，使醋酸烯丙酯與氯以氣相加以反應，而製造二氯乙醯氧基丙烷之步驟。

### 第2步驟

從第1步驟所獲得之二氯乙醯氧基丙烷經由加水分解，或經由加醇分解，以製造二氯丙醇之步驟。

### 第3步驟

## 五、發明說明( )

將第2步驟所獲得之二氯丙醇經由脫氯化氫，而製造表氯醇之步驟。

關於第1步驟，即在前述之二氯乙醯氧基丙烷之製法中已有詳細之敘述，以下茲將第2步驟，第3步驟詳加說明之。

第2步驟係，將由本發明所製造之二氯乙醯氧基丙烷經由加水分解或加醇分解，以製造二氯丙醇之步驟。

以上二氯乙醯氧基丙烷之加水分解或加醇分解，可由已知之方法逕予實施，並無特別之限制。例如宜採用 Khim. Prom. No.6 328~335(1982)所例示揭載之方法，由鹽酸，硫酸，陽離子交換樹脂等之酸觸媒進行二氯乙醯氧基丙烷之加水分解或加醇分解，而可製造二氯丙醇。

加水分解時水和二氯乙醯氧基丙烷之莫耳比，即水/二氯乙醯氧基丙烷 = 0.5~20之範圍，而最好為1.0~10。

加醇分解時醇與二氯乙醯氧基丙烷之莫耳比，即醇/二氯乙醯氧基丙烷 = 0.5~20之範圍，而最好為10.~10。

又，加醇分解時所使用醇之具體例，包括有甲醇，乙醇，正丙醇，異丙醇，正丁醇，異丁醇，第三丁醇，烯丙醇等之醇，惟不受此限制，而最為適用者為烯丙醇。

在加醇分解時如使用烯丙醇時，即與二氯丙醇一起生成醋酸烯丙酯。此二氯丙醇在第3步驟可轉換成為表氯醇。另一方面，醋酸烯丙酯即恢復至第1步驟，而可做為二氯乙醯氧基丙烷之原料再行被使用。將烯丙醇以外之醇使用於加醇分解時即因同時併產有二氯丙醇或表氯醇而有導致醋酸乙酯之供需平衡之虞。例如使用丁醇時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 1 > )

，即會發生二氯丙醇或表氯醇與醋酸丁酯之供需平衡之問題，然使用烯丙醇時即能避免此種問題。

本發明加醇分解所用之烯丙醇，可為無水之烯丙醇或含水烯丙醇之任何一種，並無特別限制。

以含水烯丙醇進行加水分解時，所生成之醋酸烯丙酯，係可形成醋酸烯丙酯，未反應之烯丙醇以及水數種共沸成分。又，藉含水烯丙醇中之水，引起二氯乙醯氧基丙烷之加水分解，而生成醋酸。醋酸烯丙酯，未反應烯丙醇，水以及醋酸，即由蒸餾，由反應系之輕沸點成分，而可以從二氯丙醇以及未反應之二氯乙醯氧基丙烷分離。是以，可依習知之任何方法從輕沸點成分進行醋酸烯丙酯，含水烯丙醇以及醋酸之分離與精製。例如，依照特公平 1-20137 號公報所記載之蒸餾以及 2 相分離等，而可分離和精製。被分離和精製之醋酸烯丙酯，即可循回至第 1 步驟，而含水烯丙醇及醋酸即返回至第 2 步驟。

第 2 步驟之反應溫度，並無特別限制，宜在  $40^{\circ}\text{C}$  ~  $200^{\circ}\text{C}$  之範圍，較好者，即以  $60^{\circ}\text{C}$  ~  $180^{\circ}\text{C}$  為適合。

第 2 步驟之反應形式，可由已知之任何形式遂加實施，具體上最好係包括有批次式，半連續式，連續式等，惟並不受此限制。

又，由第 2 步驟所製造二氯丙醇之分離和精製，可依習知之任何方法進行，例如，宜由特公平 7-25711 號公報所記載之方法進行相同之蒸餾，惟不受此限制。

## 五、發明說明(一)

第3步驟係將以上第2步驟所獲得之二氯丙醇，藉脫氯化氫而製造表氯醇。

此第3步驟，可採用任何已知之方法。例如宜由特開昭60-258172號公報所記載之相同方法，令二氯丙醇與鹼水溶液或鹼懸浮液反應，而可製造表氯醇，但不受此限制。

第3步驟所用之鹼性化合物，無有特別限制。例如包括有氫氧化鈣，氫氧化鈉，氫氧化鉀，碳酸鈉，碳酸鉀等水溶液或懸浮液，但並不受此限制。

以上鹼性化合物之使用量，無有特別限制。宜為對1莫耳之二氯丙醇，使用1.0~1.5當量之鹼性化合物，較好者使用1.03~1.3當量。

又，第3步驟之反應形式，可依習知之任何方法遂加進行，例如，宜為

(1)從棚式之蒸餾塔上部供應以二氯丙醇及鹼性水溶液或鹼性懸浮液，並從下方吹進以蒸氣經由反應所生成之表氯醇和水共沸後加以汽提之方法。此方法除蒸氣外，尚可伴隨以氮等惰性氣體再加以汽提時則更能提高其效果。

(2)在液相中將二氯丙醇或其水溶液與鹼性水溶液或鹼性懸浮液混合，經由攪拌使之反應之方法。

(3)在水中本質上與不溶性之惰性溶劑共存，將所生成之表氯醇在溶劑中萃取使之反應之方法。

關於(2)，(3)之方法，可依批次式或連續式進行反應

## 五、發明說明(14)

。如為連續式時，即可採用混合槽型反應，塔型反應器之流通式反應等。如為塔型反應器之流通式反應之情形，即可使二氯丙醇或其溶液，與鹼性水溶液或鹼性懸浮液並流而流動，亦可經由向流接觸而反應。(2)，(3)項之反應，經由任何1項方法之某種程度之反應後，亦能以其他方法進一步反應等而組合。

由第3步驟所生成之表氯醇在汽提時所用之蒸氣量，塔頂之餾出組成，以重量比為計，宜為水/表氯醇 = 0.5 ~ 3.5，較好者為1.0 ~ 2.5。蒸氣量愈多表氯醇之選擇率愈高，但過量時蒸氣原單位會變差，故有實際使用量之限度，又，如蒸氣量愈少時，則汽提效果愈差，而有降低表氯醇選擇率之虞。

第3步驟之反應溫度，無有特別限制，宜為40℃ ~ 110℃，較好者為60℃ ~ 100℃。反應溫度愈低，則表氯醇之選擇率愈高，而反應速度愈小則反應時間愈長。

又，第3步驟之反應壓力，無有特別限制，宜為10kPa ~ 200kPa。

### [實施例]

以下茲由實施例及比較例具體說明本發明，惟本發明並不受此等實施例之限制。

### (觸媒調製法1)

將5克之金屬化合物溶解在25克甲醇，添加95克載體，在室溫下含浸30分鐘。然後在150℃真空乾燥3小時。乾燥物在氮氣流下於500℃燒結3小時所獲得之觸媒即

## 五、發明說明(15)

為金屬化合物(5重量%) / 載體(95重量%)。

## (觸媒調製法2)

將5克金屬化合物溶解在22克水，添加95克載體，在室溫含浸3小時，然後，於150℃真空乾燥3小時。乾燥物於氮氣流下在500℃燒結3小時所獲得之觸媒即為金屬化合物(5重量%) / 載體(95重量%)。

## (觸媒調製法3)

將5克金屬化合物溶解在25克甲醇，並添加95克載體，在室溫下含浸3小時。然後，於150℃真空乾燥3小時。乾燥物在氮氣流下於200℃燒結3小時所得之觸媒即為金屬化合物(5重量%) / 載體(95重量%)。

## (觸媒調製法4)

將5克金屬化合物溶解於25克甲醇，並添加95克載體，在室溫下含浸30分鐘，然後，在150℃真空乾燥3小時。乾燥物在氮氣流下於270℃燒結3小時，所得之觸媒即為金屬化合物(5重量%) / 載體(95重量%)。

## (觸媒調製法5)

將5克金屬化合物溶解於38克之28重量%氨水，並添加95克載體，在室溫下含浸30分鐘。然後，於150℃真空乾燥3小時。乾燥物在氮氣流下於400℃燒結3小時所得之觸媒即為金屬化合物(5重量%) / 載體(95重量%)。

## (觸媒調製法6)

將5克金屬化合物A與5克金屬化合物B溶解在24克

## 五、發明說明 ( 16 )

甲醇，並添加 95 克載體，在室溫下含浸 30 分鐘。然後，於 150℃ 真空乾燥 3 小時。將乾燥物在氮氣流下於 200℃ 燒結 3 小時所得之觸媒即為金屬化合物 A (5 重量%) + 金屬化合物 B (5 重量%) / 載體 (90 重量%)。

### (觸媒調製法 7)

將 5 克金屬化合物 A 與 1 克金屬化合物 B 溶解在 24 克甲醇，並添加 90 克載體，在室溫下含浸 30 分鐘。然後，在 150℃ 真空乾燥 3 小時。乾燥物以氮氣流下於 200℃ 燒結 3 小時所得之觸媒即為金屬化合物 A (5.2 重量%) + 金屬化合物 B (1.0 重量%) / 載體 (93.8 重量%)。

### (實施例 1)

以  $MnCl_2$  為金屬化合物， $ZrO_2$  為載體 (粒徑 0.5~2.0 mm)，由觸媒調製方法 1 調製為觸媒。

將 17 ml 觸媒填充在具有測定溫度用玻璃細管之內徑 14 mm，長度 15 cm 之直立玻璃製反應器。

上述反應器以熱媒加熱至 90℃，將壓力設成為 101.3 kPa，將由 3.2 莫耳% 醋酸烯丙酯，96.0 莫耳% 氮所形成之原料氣體以  $3671 h^{-1}$  空間速度導入於反應器，令其反應，醋酸烯丙酯則通過設定在 90℃ 之氣化器，預先加以氣化。

然後，冷卻反應器出口，再將未反應氮氣體以硫代硫酸鈉水溶液予以驟冷，經由冷卻而捕集凝縮之餾出物。以氣體層析法分析餾出物，求出二氯乙醯氧基丙烷之收率 (以原料氮為基準) 與其組成比 (莫耳%)。測定反應器觸媒層之最高溫度為反應溫度。結果如表 1 所示。

## 五、發明說明(17)

【表1】

|        | 觸媒   | 反應溫度<br>(°C) | 二氯乙醯氯基<br>丙烷收率(%) | 組成比(莫耳%)            |                     |
|--------|--|--------------|-------------------|---------------------|---------------------|
|        |  |              |                   | 2,3-二氯-1-<br>乙醯氯基丙烷 | 1,3-二氯-2-<br>乙醯氯基丙烷 |
| 實施例 1  | MnCl <sub>2</sub> (5重量%) / ZrO <sub>2</sub> (9.5重量%) | 101          | 91.94             | 78.06               | 21.94               |
| 實施例 2  | CuCl <sub>2</sub> (5重量%) / ZrO <sub>2</sub> (9.5重量%) | 104          | 90.49             | 67.89               | 32.11               |
| 實施例 3  | FeCl <sub>2</sub> (5重量%) / ZrO <sub>2</sub> (9.5重量%) | 103          | 81.39             | 74.69               | 25.31               |
| 實施例 4  | CoCl <sub>2</sub> (5重量%) / ZrO <sub>2</sub> (9.5重量%) | 102          | 88.44             | 72.09               | 27.81               |
| 實施例 5  | CaCl <sub>2</sub> (5重量%) / ZrO <sub>2</sub> (9.5重量%) | 102          | 84.12             | 86.25               | 13.75               |
| 實施例 6  | CrCl <sub>2</sub> (5重量%) / ZrO <sub>2</sub> (9.5重量%) | 99           | 70.51             | 73.18               | 26.82               |
| 實施例 7  | CsCl (5重量%) / ZrO <sub>2</sub> (9.5重量%)              | 105          | 86.51             | 90.30               | 9.70                |
| 實施例 8  | NiCl <sub>2</sub> (5重量%) / ZrO <sub>2</sub> (9.5重量%) | 105          | 90.50             | 65.12               | 34.88               |
| 實施例 9  | LaCl <sub>3</sub> (5重量%) / ZrO <sub>2</sub> (9.5重量%) | 103          | 87.68             | 86.48               | 13.52               |
| 實施例 10 | SnCl <sub>2</sub> (5重量%) / ZrO <sub>2</sub> (9.5重量%) | 100          | 62.07             | 69.49               | 31.51               |
| 實施例 11 | ZnCl <sub>2</sub> (5重量%) / ZrO <sub>2</sub> (9.5重量%) | 105          | 98.76             | 79.93               | 20.07               |

## 五、發明說明 ( 18 )

【表 1】

|        | 觸媒   | 反應溫度<br>(°C) | 二氯乙醯氯基<br>丙烷收率 (%) | 組成比 (莫耳%)           |                     |
|--------|--|--------------|--------------------|---------------------|---------------------|
|        |  |              |                    | 2,3-二氯-1-<br>乙醯氯基丙烷 | 1,3-二氯-2-<br>乙醯氯基丙烷 |
| 實施例 12 | $\text{BiCl}_3$ (5 重量%) / $\text{ZrO}_2$ (95 重量%)          | 108          | 95.68              | 84.21               | 15.79               |
| 實施例 13 | $\text{FeCl}_3$ (5 重量%) / $\text{ZrO}_2$ (95 重量%)          | 106          | 80.74              | 81.41               | 18.59               |
| 實施例 14 | $\text{CuCl}$ (5 重量%) / $\text{ZrO}_2$ (95 重量%)            | 103          | 81.21              | 68.44               | 31.56               |
| 實施例 15 | $\text{MnCl}_2$ (5 重量%) / $\text{Al}_2\text{O}_3$ (95 重量%) | 105          | 87.29              | 76.47               | 23.53               |
| 實施例 16 | $\text{ZrO}_2$   | 99           | 67.86              | 75.16               | 24.84               |
| 實施例 17 | $\text{Al}_2\text{O}_3$                                    | 102          | 60.12              | 73.12               | 26.88               |
| 實施例 18 | $\text{Nb}_2\text{O}_5$                                    | 102          | 66.18              | 75.01               | 24.99               |
| 實施例 19 | $\text{MnCl}_2$ (5 重量%) / $\text{ZrO}_2$ (95 重量%)          | 124          | 91.63              | 79.74               | 20.26               |
| 實施例 20 | $\text{MnCl}_2$ (5 重量%) / $\text{ZrO}_2$ (95 重量%)          | 144          | 91.26              | 79.89               | 20.11               |
| 實施例 21 | $\text{MnCl}_2$ (5 重量%) / $\text{ZrO}_2$ (95 重量%)          | 108          | 90.23              | 78.21               | 21.79               |
| 實施例 22 | $\text{MnCl}_2$ (5 重量%) / $\text{ZrO}_2$ (95 重量%)          | 145          | 90.02              | 79.03               | 20.97               |

## 五、發明說明(19)

【表1】

|        | 觸媒   | 反應溫度<br>(°C) | 二氯乙醯氯基<br>丙烷收率(%) | 組成比(莫耳%)            |                     |
|--------|--|--------------|-------------------|---------------------|---------------------|
|        |  |              |                   | 2,3-二氯-1-<br>乙醯氯基丙烷 | 1,3-二氯-2-<br>乙醯氯基丙烷 |
| 實施例 23 | $ZnCl_2$ (5重量%) + $MnCl_2$ (5重量%)<br>/ $ZrO_2$ (90重量%)       | 113          | 99.21             | 83.11               | 16.89               |
| 實施例 24 | $ZnCl_2$ (5.2重量%) + $MnCl_2$ (1.0重量%)<br>/ $ZrO_2$ (93.8重量%) | 115          | 98.92             | 83.74               | 16.26               |
| 實施例 25 | $ZnCl_2$ (5重量%) / $ZrO_2$ (95重量%)                            | 117          | 96.81             | 79.50               | 20.50               |
| 實施例 26 | $ZnCl_2$ (5重量%) + $MnCl_2$ (5重量%)<br>/ $ZrO_2$ (90重量%)       | 127          | 98.54             | 83.77               | 16.23               |
| 實施例 27 | $ZnCl_2$ (5重量%) + $MnCl_2$ (5重量%)<br>/ $Al_2O_3$ (90重量%)     | 114          | 99.12             | 83.37               | 16.63               |
| 實施例 28 | $ZnCl_2$ (5重量%) + $MnCl_2$ (5重量%)<br>/ $ZrO_2$ (90重量%)       | 161          | 95.30             | 73.19               | 26.82               |
| 實施例 29 | $ZnCl_2$ (5重量%) + $MnCl_2$ (5重量%)<br>/ $ZrO_2$ (90重量%)       | 160          | 93.00             | 71.63               | 28.37               |
| 實施例 30 | $ZnCl_2$ (5重量%) + $MnCl_2$ (5重量%)<br>/ $Al_2O_3$ (90重量%)     | 157          | 95.96             | 75.86               | 24.14               |
| 實施例 31 | $ZnCl_2$ (5重量%) + $MnCl_2$ (5重量%)<br>/ $Al_2O_3$ (90重量%)     | 148          | 97.51             | 80.02               | 19.98               |
| 實施例 32 | $ZnCl_2$ (5重量%) + $MnCl_2$ (5重量%)<br>/ $Al_2O_3$ (90重量%)     | 148          | 98.40             | 79.49               | 20.51               |
| 比較例 1  | 玻璃珠  | 90           | 20.35             | 95.74               | 4.26                |

## 五、發明說明(20)

### (實施例 2)

除以  $\text{CuCl}_2$  做為金屬化合物以外，進行與實施例 1 相同之反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 3)

除以  $\text{FeCl}_2$  做為金屬化合物以外，進行與實施例 1 相同之反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 4)

除以  $\text{CoCl}_2$  做為金屬化合物以外，進行與實施例 1 相同之反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 5)

除以  $\text{CaCl}_2$  做為金屬化合物以外，進行與實施例 1 相同之反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 6)

除以  $\text{CrCl}_2$  做為金屬化合物以外，進行與實施例 1 相同之反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 7)

除以  $\text{CsCl}$  做為金屬化合物以外，進行與實施例 1 相同之反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 8)

以  $\text{NiCl}_2$  為金屬化合物以外，以  $\text{ZrO}_2$  (粒徑  $0.5 \sim 2.0 \text{ mm}$ ) 為載體，除使用以觸媒調製方法 2 所調製之觸媒以外，進行與實施例 1 相同之反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 9)

除以  $\text{LaCl}_3$  做為金屬化合物以外，進行與實施例 8 相

## 五、發明說明(一)

同之反應。結果如表1所示。

(實施例10)

以  $\text{SnCl}_2$  為金屬化合物以外，以  $\text{ZrO}_2$  (粒徑  $0.5 \sim 2.0 \text{mm}$ ) 為載體，除使用以觸媒調製法3所調製之觸媒外，進行與實施例1相同之反應。結果如表1所示。

(實施例11)

除以  $\text{ZnCl}_2$  做為金屬化合物以外，進行與實施例10相同之反應。結果如表1所示。

(實施例12)

除以  $\text{BiCl}_3$  做為金屬化合物以外，進行與實施例10相同之反應。結果如表1所示。

(實施例13)

以  $\text{FeCl}_3$  為金屬化合物，以  $\text{ZrO}_2$  (粒徑  $0.5 \sim 2.0 \text{mm}$ ) 為載體，除使用以觸媒調製法4所調製之觸媒以外，進行與實施例1相同之反應。結果如表1所示。

(實施例14)

以  $\text{CuCl}$  為金屬化合物，以  $\text{ZrO}_2$  (粒徑  $0.5 \sim 2.0 \text{mm}$ ) 為載體，除使用以觸媒調製法5所調製之觸媒以外，進行與實施例1相同之反應。結果如表1所示。

(實施例15)

將5克之  $\text{MnCl}_2$  金屬化合物溶解於90克甲醇，除使用95克  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (粒徑  $1.6 \text{mm}$ ) 做為載體之外，同觸媒調製法1一樣調製成觸媒。除使用此觸媒以外，進行與實施例1相同之反應。結果如表1所示。

## 五、發明說明 (>>)

### (實施例 16)

除以  $ZrO_2$  (粒徑 0.5~2.0mm) 做為觸媒以外，進行與實施例 1 相同之反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 17)

除以  $Al_2O_3$  (粒徑 1.6mm) 做為觸媒以外，進行與實施例 1 相同之反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 18)

除以  $Nb_2O_5$  (粒徑 0.5~2.0mm) 做為觸媒以外，進行與實施例 1 相同之反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 19)

將反應器以熱媒加熱至 110℃，設定氣化器為 110℃ 之外，進行與實施例 1 相同之反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 20)

將反應器以熱媒加熱至 130℃，將氣化器設定在 130℃ 以外，進行與實施例 1 相同之反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 21)

除以 5 莫耳% 之氣，5 莫耳% 醋酸烯丙酯，90 莫耳% 之氣所形成之原料氣體以  $600h^{-1}$  空間速度導入於反應器外，進行與實施例 1 相同之反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 22)

以由 1 莫耳% 氣，99 莫耳% 醋酸烯丙酯所形成之原料氣體以  $3000h^{-1}$  空間速度導入於反應器，以熱媒將反應器加熱至 130℃，將氣化器設定在 130℃ 以外，進行與實施例 1 相同之反應。結果如表 1 所示。

## 五、發明說明(→)

### (實施例 23)

以  $ZnCl_2$  為金屬化合物 A,  $MnCl_2$  為金屬化合物,  $ZrO_2$  (粒徑 0.5~2.0mm) 為載體, 使用觸媒調製法 6 所調製之觸媒以外, 仿實施例 1 之方法進行反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 24)

以  $ZnCl_2$  為金屬化合物 A, 以  $MnCl_2$  為金屬化合物 B, 以  $ZrO_2$  (粒徑 0.5~2.0mm) 為載體, 使用觸媒調製法 7 所調製之觸媒以外, 仿實施例 1 之方法進行反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 25)

以  $ZnCl_2$  為金屬化合物,  $ZrO_2$  (粒徑 0.5~2.0mm) 做為載體, 填充在以觸媒調製法 3 所調製觸媒之反應器, 將由 1.2 莫耳 % 氮, 3.1 莫耳 % 醋酸烯丙酯, 95.7 莫耳 % 氮所生成之原料氣體, 以  $3688h^{-1}$  空間速度導入於反應器, 仿實施例 1 之方法進行反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 26)

以  $ZnCl_2$  為金屬化合物 A,  $MnCl_2$  為金屬化合物 B,  $ZrO_2$  (粒徑 0.5~2.0mm) 為載體, 裝填在以觸媒調製法 6 所調製成觸媒之反應器內, 仿實施例 25 之方法進行反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 27)

以  $ZnCl_2$  為金屬化合物 A,  $MnCl_2$  為金屬化合物 B,  $Al_2O_3$  (粒徑 1.6mm) 為載體, 除使用以觸媒調製法 6 所

## 五、發明說明 (>4)

調製之觸媒以外，仿實施例 25 之方法進行反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 28)

將以實施例 26 所調製成之觸媒裝填在反應器，以熱媒加熱反應器至  $120^{\circ}\text{C}$ ，並設定氣化器為  $120^{\circ}\text{C}$ 。將由 2.3 莫耳 % 之氮，5.9 莫耳 % 之醋酸烯丙酯，91.8 莫耳 % 氮所形成之原料氣體以  $1923\text{h}^{-1}$  空間速度導入於反應器以外，仿實施例 1 之方法進行反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 29)

將以實施例 26 所調製成之觸媒裝填在反應器，以熱媒加熱反應器至  $120^{\circ}\text{C}$ ，並設定氣化器為  $120^{\circ}\text{C}$ 。將由 4.3 莫耳 % 之氮，10.9 莫耳 % 醋酸烯丙酯，84.8 莫耳 % 氮所形成之原料氣體，以  $1040\text{h}^{-1}$  之空間速度導入於反應器以外，仿實施例 1 之方法進行反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 30)

除使用由實施例 27 所調製成之觸媒以外，仿實施例 29 之方法進行反應。結果如表 1 所示。

### (實施例 31)

以 5.7 ml 由實施例 27 所調製成之觸媒做為填充劑盡可能與 11.3 ml 之玻璃珠 (粒徑  $0.99\sim 1.4\text{mm}$ ) 均勻混合，將其裝填在反應器，將由 4.3 莫耳 % 氮，10.9 莫耳 % 醋酸烯丙酯，84.8 莫耳 % 氮所形成之原料氣體，對觸媒與填充劑 (計 17 ml)，以  $1040\text{h}^{-1}$  空間速度導入於反應器以外，仿實施例 29 之方法進行反應。結果如表 1 所示。

## 五、發明說明 ( ㄨ )

### (實施例 32)

除使用 11.7ml 之碳化矽 (粒徑 2.0mm) 做為填充劑以外，仿實施例 31 之方法進行反應。結果如表 1 所示。

(實施例 33) 製造二氯丙醇：由二氯乙醯氧基丙烷之加水分解製造二氯丙醇。

由實施例 1 所製造之二氯乙醯氧基丙烷 400 克 (2.34mol)，水 126 克 (7.02mol)，7.4 克之 35 重量 % 鹽酸裝入於玻璃製反應器，在 90℃ 常壓下加熱 5 小時。此反應液由蒸餾塔予以蒸餾，並從塔頂餾出水和二氯丙醇之共沸成分，水及醋餾，從塔液回收含有二氯丙醇之塔底液。再將塔底液蒸餾，得 212 克 (1.64mol) 二氯丙醇。二氯丙醇之收率為 70.3%，其組成比為含有 3.42 莫耳 % 之 2,3-二氯-1-丙醇，26.58 莫耳 % 之 2,3-二氯-1-丙醇。

(實施例 34) 製造二氯丙醇：使用二氯乙醯氧基丙烷之正丁醇由加醇分解製造二氯丙醇。

由實施例 1 所製造之二氯乙醯氧基丙烷 400 克 (2.34mol)，520 克 (7.02mol) 正丁醇，7.4 克之 35 重量 % 鹽酸裝填在玻璃製反應器，在 90℃ 常壓下加熱 5 小時。此反應液以蒸餾塔予以蒸餾，得 272 克 (2.11mol) 二氯丙醇。二氯丙醇之收率為 90.2%，其組成比係含有 4.36 莫耳 % 之 2,3-二氯-1-丙醇，25.64 莫耳 % 之 2,3-二氯-1-丙醇。

(實施例 35) 製造二氯丙醇：使用二氯乙醯氧基丙烷之 70 重量 % 烯丙醇水溶液由加醇分解製造二氯丙醇。

由實施例 1 所製造之 75.0 克二氯乙醯氧基丙烷，50.9

## 五、發明說明 ( > b )

克烯丙醇 (市售品), 21.8克水 (相當於70重量%烯丙醇水溶液, 烯丙醇 / 二氯乙醯氧基丙烷之莫耳比 = 2.0), 以及1.39克35重量%鹽酸為觸媒, 裝入於具有迪姆羅回流冷凝器之燒瓶, 一面攪拌, 一面加熱至105℃使之還流, 進行反應3小時。反應後的反應液經由氣體層析法加以分析。即生成組成係含有5.35克未反應之二氯乙醯氧基丙烷, 52.12克生成之二氯丙醇, 24.41克生成之醋酸烯丙酯, 35.31克未反應之烯丙醇及22.8克水。又, 認為有8.80克由醋酸烯丙酯之加水分解所生成之醋酸。依此結果二氯乙醯氧基丙烷之轉化率為92.9%, 二氯丙醇之收率為92.2%, 選擇率為99.4% (依原料二氯乙醯氧基丙烷為基準), 又醋酸烯丙酯之收率為55.6%, 選擇率為59.9% (依二氯乙醯氧基丙烷原料為標準)。

### (實施例 36)

除將烯丙醇 / 二氯乙醯氧基丙烷之重量比設成為1.0以外, 仿實施例35進行相同之反應。反應3小時後之反應液經由氣體層析法分析結果, 二氯乙醯氧基丙烷之轉化率為83.9%, 二氯丙醇收率為82.2%, 選擇率為98.0% (以二氯乙醯氧基丙烷為基準)。

### (實施例 37)

除以濃硫酸做為觸媒以外仿實施例36進行相同之反應。反應3小時後之反應液經由氣體層析法分析結果, 二氯乙醯氧基丙烷之轉化率為83.4% 二氯丙醇之收率為82.9%, 選擇率為99.4% (以二氯乙醯氧基丙烷之原料為基準)。

## 五、發明說明 ( > )

(實施例 38) 製造二氯丙醇：使用二氯乙醯氧基丙烷之無水烯丙醇由加醇分解製造二氯丙醇。

以無水烯丙醇 / 二氯乙醯氧基丙烷之莫耳比為 1.0 由以下方法進行加醇分解反應。

由實施例 1 所製造之 40.0 克二氯乙醯氧基丙烷，13.6 克無水烯丙醇及 15ml 粒徑為 0.42~0.57mm 之粒狀陽離子交換樹脂 (Amberlite IR-118(H) 型) 裝填在具設有迪姆羅回流冷凝器 (Dimroth Condenser) 之燒瓶，一面攪拌一面加熱至 80℃，進行反應 3 小時。由反應液之氣體層析法分析結果，未反應之二氯乙醯氧基丙烷為 12.38 克，所生成之二氯丙醇為 20.56 克，生成之醋酸烯丙酯為 15.96 克，未反應之烯丙醇為 3.92 克。由於反應系為無水，故不認為有生成醋酸。依此結果，二氯乙醯氧基丙烷之轉化率為 69.0%，二氯丙醇之收率為 68.1%，選擇率為 98.7% (以二氯乙醯氧基丙烷之原料為基準)，又，醋酸烯丙酯收率為 68.1%，選擇率為 98.7% (以二氯乙醯氧基丙烷原料為基準)。

(實施例 39) 製造二氯丙醇：使用二氯乙醯氧基丙烷之 70 重量% 烯丙醇水溶液由連續加醇分解製造二氯丙醇。

由以下方式進行烯丙醇 / 二氯乙醯氧基丙烷之莫耳比為 1.0 固定床式連續加醇分解反應。

將 10ml 陽離子交換樹脂 (Amberlite IR-118(H) 型) 裝填在內徑 14mm，長度 15cm，容量約 18ml 之附有上部側管之直立式玻璃管，將該管使用油浴加熱至 85℃。又，反

## 五、發明說明 ( > 8 )

應器出口係設置成外出在油浴外。

約以 1 小時之時間由定量泵，將 3.27 克 70 重量 % 之烯丙醇水溶液，6.73 克二氯乙醯氧基丙烷，由以上反應器之上部側管導入。在反應器出口接續以鐵弗龍管，將流出反應液導入於承接器之燒杯中。此時，將鐵弗龍管前端部的高度設定在反應管中液面相同之高度，使反應管液面保持一定。

承接器之反應液於每 1 小時前以氣體層析法經時加以分析。在平常狀態下每 1 小時之流出液重量為 9.95 克，含有 1.37 克未反應二氯乙醯氧基丙烷，3.75 克所生成二氯丙醇之組成。依此結果，二氯乙醯氧基丙烷之轉化率為 79.6%，二氯丙醇之收率為 73.9%，選擇率為 92.8% (以二氯乙醯氧基丙烷之原料為基準)。

(實施例 40) 製造二氯丙醇：使用 70 重量 % 烯丙醇水溶液之加醇分解反應液之蒸餾

實施例 35 按比例增加所獲得之反應液進行以下之蒸餾。在附裝有調節滴下流量拷克，備具有回流冷凝裝置分餾塔之 500 ml 三向口燒瓶裝入以由實施例 35 按比例增加所獲得之 297 克反應液，以全回流狀態進行減壓蒸餾。

蒸餾即在 2.4 ~ 22 kPa 之減壓下從塔頂拔出低沸點成分，在餾出消失之後即告完成。

對於此低沸點成分與高沸點成分(燒瓶殘留液)，可由氣體層析法以及卡爾-費歇(Karl Fischer)水量計加以分析。低沸點成分以醋酸烯丙酯，烯丙醇，水及醋酸為

## 五、發明說明 ( >9 )

主，僅有微量之二氯丙醇及二氯乙醯氧基丙烷。

另一方面，殘留液即以二氯丙醇與未反應之二氯乙醯氧基丙烷為止，併合兩種成分時即為殘留液之99.6重量%。

(實施例41)製造二氯丙醇：使用無水烯丙醇由加醇分解製造二氯丙醇及其分離

將實施例38按比例增加，於過濾觸媒之陽離子交換樹脂後，由以下方法進行從反應液分離二氯丙醇。

將2000克約相當於實施例38組成之反應液使用實施例40相同之裝置，在減壓下，從塔頂扳出低沸點成分。低沸點成分為725.7克之均勻溶液，殘餘液(高沸點成分)為1232.4克。至於，回收率即為97.9%。

對於此兩成分，經由氣體層析法之分析，低沸點成分為，含有極微量之二氯丙醇之醋酸烯丙酯及未反應之烯丙醇。

另一方面，殘餘液(高沸點成分)即含有極微量之醋酸烯丙酯之二氯丙醇及未反應之二氯乙醯氧基丙烷。

將所獲得之683.6克奧爾德尚(Oldenshow)型蒸餾裝置，在常壓下進行蒸餾。從塔頂扳出之低沸點成分為，239.5克之醋酸烯丙酯與烯丙醇之共沸成分。可返回至第2步驟。一方面，低沸點成分之殘餘液為436.4克之醋酸烯丙酯，可返回至第1步驟，回收率為98.9%。

更且高沸點成分之殘餘液1109.2克即使用奧爾德尚型蒸餾裝置在13.3kPa之減壓下進行蒸餾。

餾出液為含有極微量醋酸烯丙酯之687.2克二氯丙醇

## 五、發明說明(20)

，可送回至第3步驟。一方面，殘餘液為410.9克之未反應之二氯乙醯氧基丙烷。即返回至第1步驟。至於其回收率為99.0%。

### (實施例42)表氯醇之製造

將二氯丙醇之脫氯化氫反應所生成之表氯醇直接從反應加以分離而使用以下方法進行所謂之脫氯化氫塔之汽提。

脫氯化氫塔本體為內徑55mm $\phi$ ，高度1500mm之玻璃製器，在每100mm間隔分10段設以具有直徑1mm之280個孔穴之多孔板，於各該多孔板則具有深度5mm之溢流管。在最下段之下側設有吹進蒸氣之噴嘴，通過流量計可將定量之蒸氣輸入。在最上段之上側具設有液體之輸入噴嘴，可輸入二氯丙醇與鹼性之水溶液。二氯丙醇溶液與鹼性溶液，係由定量泵輸應，係在液體輸入噴嘴之前混合。並從塔頂通過冷卻器而捕集餾出液。在塔底即裝設有500ml之圓底燒瓶，經由定量泵，定量拔出使塔底液變成為40ml。

使用以上裝置，將以上由加醇分解(實施例34)所獲得之二氯丙醇83 g/h，9.5重量%之Ca(OH)<sub>2</sub>淤漿水溶液323 g/h經由液體輸出噴嘴而供應，並由蒸氣吹送噴嘴吹進蒸氣。在供應中之二氯丙醇濃度為20重量%。從塔底拔出廢液後，約連續運轉2小時，使反應系獲致安定化。在1小時以後，採取塔頂餾出液與塔底液試樣，經分析其組成結果，二氯丙醇之轉化率為89.1%，表氯醇

## 五、發明說明(之)

之選擇率為97.0%。至於塔中段之溫度則為100℃。

### (實施例43)表氯醇之製造

除使用由實施例41所獲得之二氯丙醇以外，仿實施例42相同之反應。結果，二氯丙醇之轉化率為88.8%，表氯醇之選擇為97.3%。

### (比較例1)

除以17ml之玻璃珠(粒徑0.99~1.4mm)代替觸媒裝填在反應器以外進行相同於實施例1之反應。結果如表1所示。

### [發明之功效]

依照本發明可獲得高收率及高選擇率之二氯乙醯氧基丙烷，而無有如以往液相反應所需要之分離及回收觸媒步驟，在冷卻時所引起之能量損失，有必要回收有機溶劑之步驟以及回收時所導致之有機溶劑損失等問題之缺失而可製造二氯乙醯氧基丙烷。

又依照本發明得以氣相使醋酸烯丙酯與氯反應而以高級率，高選擇率製造二氯乙醯氧基丙烷，其次由所獲得之二氯乙醯氧基丙烷製造其衍生物，並可從醋酸烯丙酯有效率地製造相關之衍生物。例如，從所獲得之二氯乙醯氧基丙烷有效地製造二氯丙醇以及表氯醇。

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：二氯乙醯氧基丙烷及其衍生物之製法 )

[ 課題 ] 提供一種可解決在以往之液相反應所需要之分離、回收觸媒之步驟，在冷卻時所伴隨之能量損失，因需回收有機溶劑步驟以及回收有機溶媒所導致之損失等各種問題之二氯乙醯氧基丙烷及其衍生物之二氯丙醇，表氯醇之新穎製法。

[ 解決手段 ] 在選自長周期表第1~15族中含有至少1種以上金屬或金屬化合物觸媒之存在下，藉由醋酸烯丙酯與氯以氣相加以反應，可高效率製造二氯乙醯丙烷，或以此方法為第1步驟，製造其衍生物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：PROCESS FOR PRODUCING DICHLOROACETOXYPROPANE  
AND DERIVATIVES THEREOF)

訂

A process for producing dichloroacetoxypropane comprising reacting allyl acetate with chlorine in a gaseous phase in the presence of a catalyst. The dichloroacetoxypropane obtained may be converted to dichloropropanol and epichlorohydrin.

線

公告本

修正  
補充  
92年8月18日

## 六、申請專利範圍

第 88102557 號「二氯乙醯氧基丙烷及其衍生物之製法」  
專利案

(92年8月18日修正)

## 六申請專利範圍：

1. 一種二氯乙醯氧基丙烷之製法，其特徵為，反應溫度在  $70^{\circ}\text{C}$  ~  $300^{\circ}\text{C}$  的範圍內，且反應壓力在  $10\text{kPa}$  ~  $100\text{kPa}$  的範圍內，氯與醋酸烯丙酯之莫耳比，即氯 / 醋酸烯丙酯 =  $0.001$  ~  $1.5$  的範圍內，在觸媒之存在下，使醋酸烯丙酯與氯以氣相加以反應者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之二氯乙醯氧基丙烷之製法，其中以進一步添加稀釋劑為特徵者。
3. 如申請專利範圍第 1 項之二氯乙醯氧基丙烷之製法，其中觸媒係含有選自長週期表第 1~15 族之金屬，或金屬鹵化物，或金屬氧化物者。
4. 如申請專利範圍第 1 或 3 項之二氯乙醯氧基丙烷之製法，其中之觸媒乃為載持型觸媒者。
5. 如申請專利範圍第 1 或 3 項之二氯乙醯氧基丙烷之製法，其中係將觸媒與填充劑混合使用為特徵者。
6. 一種二氯丙醇之製法，其特徵為包含以下第 1 步驟至第 2 步驟  
第 1 步驟  
在觸媒之存在下，令醋酸烯丙酯與氯以氣相使之

## 六、申請專利範圍

反應，而製造二氯乙醯氧基丙烷之步驟，

### 第 2 步驟

由第 1 步驟所獲得之二氯乙醯氧基丙烷之加水分解，或加醇分解製造二氯丙醇之步驟。

7. 如申請專利範圍第 6 項之二氯丙醇之製法，其中由第 2 步驟在加水醇分解所用之醇，乃為烯丙醇者。

8. 一種表氯醇之製法，其特徵為包含以下第 1 步驟~第 3 步驟：

### 第 1 步驟

在觸媒之存在下，令醋酸烯丙酯與氯以氣相使之反應，而製造二氯乙醯氧基丙烷之步驟，

### 第 2 步驟

由第 1 步驟所獲得之二氯乙醯氧基丙烷之加水分解，或經由加醇分解製造二氯丙醇之步驟，

### 第 3 步驟

以第 2 步驟所獲得之二氯丙醇經由脫氯化氫，而製造表氯醇之步驟。

9. 如申請專利範圍第 8 項之表氯醇之製法，其中第 2 步驟加醇分解時所用之醇，乃為烯丙醇者。