I712579

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本　**(11)證書號數：TW I712579 B**

(45)公告日： 中華民國 109 (2020) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：104133849　(22)申請日： 中華民國 104 (2015) 年 10 月 15 日

(51)Int. Cl.：　*C07C17/272 (2006.01)*　*C07C17/35 (2006.01)*

B01J31/22 (2006.01)　*C07C17/38 (2006.01)*

C07C19/01 (2006.01)

(30)優先權：2014/10/16　捷克　PV 2014-707

(71)申請人：捷克商史波克專業化學杭尼維洛普合股公司 (捷克) SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNI VYROBU, AKCIOVA SPOLECNOST　(CZ)
捷克

(72)發明人：飛雷思　卡瑞爾 FILAS, KAREL (CZ)；庫比思克　帕維爾 KUBICEK, PAVEL (CZ)；昂德斯　利迪尼克 ONDRUS, ZDENEK (CZ)；史萊德克　佩特爾 SLADEK, PETR (CZ)

(74)代理人：惲軼群

(56)參考文獻：

CN	101558031A	CN	102177116A
EP	0131561B1	US	2003/0149316A1

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：30 項　圖式數：4　共 68 頁

(54)名稱

用於製造氯化Ｃ３－６烷烴的方法

(57)摘要

本揭示係一種用以製造氯化 C_{3-6} 烷烴的方法，其包括在一原則烷基化區域中提供一包含烯烴及四氯化碳的反應混合物，以在該反應混合物中製造氯化 C_{3-6} 烷烴，及從該原則烷基化區域中萃取出一部分的該反應混合物，其中：a)在該原則烷基化區域的反應混合物中之氯化 C_{3-6} 烷烴的濃度係維持在一水平，如此當該原則烷基化區域係呈連續操作時，在從該烷基化區域萃取出的反應混合物中之氯化 C_{3-6} 烷烴：四氯化碳的莫耳比率不超過 95：5；及/或 b)從該原則烷基化區域中萃取出的反應混合物額外包含烯烴，及讓該反應混合物接受一去烯基化步驟，其中由彼萃取出至少約 50 重量%或更多存在於該反應混合物中的烯烴，及將該經萃取的烯烴之至少約 50%回饋進提供在該原則烷基化區域的反應混合物中；及/或 c)存在於該原則烷基化區域中及從該原則烷基化區域中萃取出的反應混合物額外包含一觸媒，及讓從該原則烷基化區域萃取出的反應混合物接受一水性處理步驟，其中該反應混合物係在一水性處理區域中與一水性媒質接觸，形成二相性混合物及從該二相性混合物萃取出包含觸媒的有機相。

Disclosed is a process for producing a chlorinated C_{3-6} alkane comprising providing a reaction mixture comprising an alkene and carbon tetrachloride in a principal alkylation zone to produce chlorinated C_{3-6} alkane in the reaction mixture, and extracting a portion of the reaction mixture from the principal alkylation zone, wherein: a) the concentration of the chlorinated C_{3-6} alkane in the reaction mixture in the principal alkylation zone is maintained at a level such that the molar ratio of chlorinated C_{3-6} alkane: carbon

tetrachloride in the reaction mixture extracted from the alkylation zone does not exceed95:5 when the principal alkylation zone is in continuous operation; and / or b) the reaction mixture extracted from the principal alkylation zone additionally comprises alkene and the reaction mixture is subjected to a dealkenation step in which at least about 50% or more by weight of the alkene present in the reaction mixture is extracted therefrom and at least about 50% of the extracted alkene is fed back into the reaction mixture provided in the principal alkylation zone; and / or c) the reaction mixture present in the principal alkylation zone and extracted from the principal alkylation zone additionally comprises a catalyst, and the reaction mixture extracted from the principal alkylation zone is subjected to an aqueous treatment step in which the reaction mixture is contacted with an aqueous medium in an aqueous treatment zone, a biphasic mixture is formed and an organic phase comprising catalyst is extracted from the biphasic mixture.

指定代表圖：

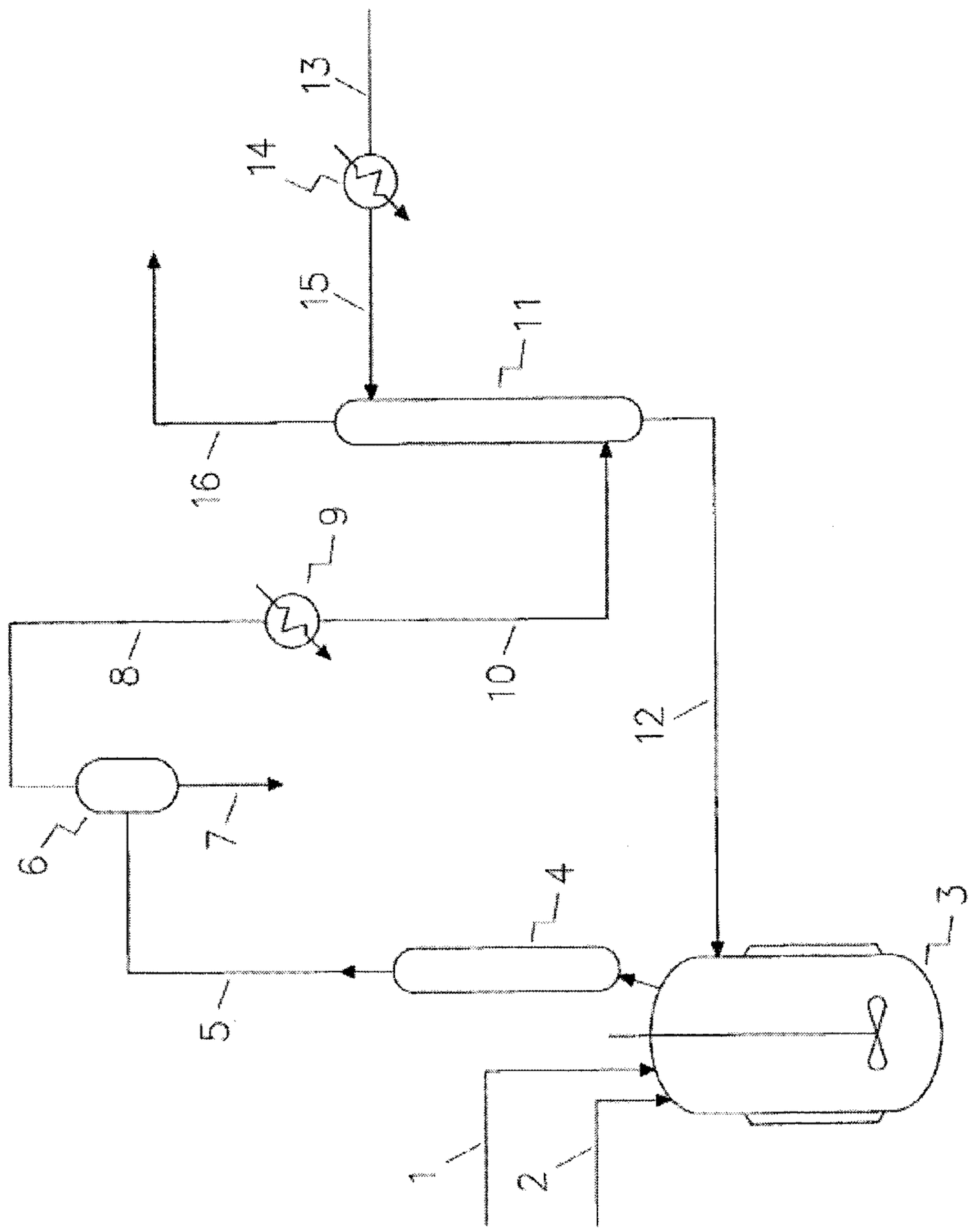

圖1

符號簡單說明：

1・・・乙烯進料流

2・・・微粒狀鐵進料流

3・・・連續攪拌式槽式反應器

4・・・塞/流反應器

5・・・反應混合物流

6・・・閃蒸容器

7・・・富含 1,1,1,3-四氯丙烷的混合物流

8・・・蒸發的乙烯流

9・・・凝結器

10・・・乙烯流

11・・・吸附塔

12・・・四氯化碳及磷酸三丁酯/氯化鐵觸媒進料流

13・・・回收的觸媒(磷酸三丁酯/氯化鐵)、新鮮的觸媒及四氯化碳流

14・・・冷卻器

15・・・回收的觸媒(磷酸三丁酯/氯化鐵)、新鮮的觸媒及四氯化碳之冷卻流

16・・・廢氣

公告本

發明摘要

I712579

※ 申請案號：104133849

※ 申請日：104.10.15　　※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

用於製造氯化C_{3-6}烷烴的方法

A PROCESS FOR PRODUCING A CHLORINATED C_{3-6} ALKANE

【中文】

本揭示係一種用以製造氯化C_{3-6}烷烴的方法，其包括在一原則烷基化區域中提供一包含烯烴及四氯化碳的反應混合物，以在該反應混合物中製造氯化C_{3-6}烷烴，及從該原則烷基化區域中萃取出一部分的該反應混合物，其中：

a)在該原則烷基化區域的反應混合物中之氯化C_{3-6}烷烴的濃度係維持在一水平，如此當該原則烷基化區域係呈連續操作時，在從該烷基化區域萃取出的反應混合物中之氯化C_{3-6}烷烴：四氯化碳的莫耳比率不超過95：5；及/或

b)從該原則烷基化區域中萃取出的反應混合物額外包含烯烴，及讓該反應混合物接受一去烯基化步驟，其中由彼萃取出至少約50重量%或更多存在於該反應混合物中的烯烴，及將該經萃取的烯烴之至少約50%回饋進提供在該原則烷基化區域的反應混合物中；及/或

c)存在於該原則烷基化區域中及從該原則烷基化區域中萃取出的反應混合物額外包含一觸媒，及讓從該原則烷基化區域萃取出的反應混合物接受一水性處理步驟，其中該反應混合物係在一水性處理區域中與一水性媒質接觸，形成二相性混合物及從該二相性混合物萃取出包含觸媒的有機相。

【英文】

Disclosed is a process for producing a chlorinated C_{3-6} alkane comprising providing a reaction mixture comprising an alkene and carbon tetrachloride in a principal alkylation zone to produce chlorinated C_{3-6} alkane in the reaction mixture, and extracting a portion of the reaction mixture from the principal alkylation zone, wherein:

a) the concentration of the chlorinated C_{3-6} alkane in the reaction mixture in the principal alkylation zone is maintained at a level such that the molar ratio of chlorinated C_{3-6} alkane : carbon tetrachloride in the reaction mixture extracted from the alkylation zone does not exceed95:5 when the principal alkylation zone is in continuous operation; and / or

b) the reaction mixture extracted from the principal alkylation zone additionally comprises alkene and the reaction mixture is subjected to a dealkenation step in which at least about 50% or more by weight of the alkene present in the reaction mixture is extracted therefrom and at least about 50% of the extracted alkene is fed back into the reaction mixture provided in the principal alkylation zone; and / or

c) the reaction mixture present in the principal alkylation zone and extracted from the principal alkylation zone additionally comprises a catalyst, and the reaction mixture extracted from the principal alkylation zone is subjected to an aqueous treatment step in which the reaction mixture is contacted with an aqueous medium in an aqueous treatment zone, a biphasic mixture is formed and an organic phase comprising catalyst is extracted from the biphasic mixture.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1...乙烯進料流
2...微粒狀鐵進料流
3...連續攪拌式槽式反應器
4...塞/流反應器
5...反應混合物流
6...閃蒸容器
7...富含1,1,1,3-四氯丙烷的混合物流
8...蒸發的乙烯流
9...凝結器
10...乙烯流
11...吸附塔
12...四氯化碳及磷酸三丁酯/氯化鐵觸媒進料流
13...回收的觸媒(磷酸三丁酯/氯化鐵)、新鮮的觸媒及四氯化碳流
14...冷卻器
15...回收的觸媒(磷酸三丁酯/氯化鐵)、新鮮的觸媒及四氯化碳之冷卻流
16...廢氣

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

用於製造氯化C_{3-6}烷烴的方法

A PROCESS FOR PRODUCING A CHLORINATED C_{3-6} ALKANE

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係關於一種用於製造高純度氯化C_{3-6}烷烴化合物之方法，諸如四氯丙烷、五氯丙烷、五氯丁烷及七氯己烷；及亦關於包含此等化合物之組成物。

【先前技術】

發明背景

[0002]鹵烷烴在一定應用範圍中找到用途。例如，鹵碳化物廣泛使用作爲冷凍劑、吹泡劑及發泡劑。遍及二十世紀的後半段，氟氯烷烴之使用呈指數增加直到1980年代，當對其環境衝擊之關心，特別考慮到臭氧層耗損提高時。

[0003]隨後，已經使用氟化烴諸如全氟碳化物及氫氟碳化物取代氟氯烷烴，然而更近期，關於使用此種類的化合物之環境關心已經提高及在EU及別處已經頒布法規減少其使用。

[0004]新種類環境友善的鹵碳化物已顯露出且已經進行調查，及在某些情況中，其係包括在一些應用中，特別作爲在汽車及家庭領域中的冷凍劑。此等化合物的實施例包括1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯

(HFO-1233xf)、1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze)、3,3,3-三氟丙烯(HFO-1243zf)及2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、1,2,3,3,3-五氟丙烯(HFO-1225ye)、1-氯-3,3,3-三氟丙烯(HFO-1233zd)、3,3,4,4,4-五氟丁烯(HFO-1345zf)、1,1,1,4,4,4-六氟丁烯(HFO-1336mzz)、3,3,4,4,5,5,5-七氟戊烯(HFO1447fz)、2,4,4,4-四氟丁-1-烯(HFO-1354mfy)及1,1,1,4,4,5,5,5-八氟戊烯(HFO-1438mzz)。

[0005]雖然相對來說，這些化合物在化學上不複雜，但其以工業規模合成至所需要的純度水平具挑戰性。已建議用於此等化合物的許多合成途徑漸漸使用氯化烷烴或烯烴作爲起始材料或中間物。歷史上，許多爲了製造此等化合物所發展出的方法包括將氯化烷烴加入至氟化烯烴。但是，已發現此等方法不具有可接受的效率且導致產生許多雜質。更近期所發展出的方法典型上更直接，及包括使用氟化氫及過渡金屬觸媒例如鉻基底觸媒，將該氯化烷烴或烯烴起始材料或進料轉換成氟化的標的化合物。

[0006]已經了解當從多步驟方法獲得該氯化進料，特別是若此等步驟係經連結及連續進行以達成工業可接受的產物體積時，則防止在每個製程步驟處之產生不能接受的雜質之累積性側反應的需求係非常重要。

[0007]該氯化起始材料之純度將在該等用以製備想要的氟化產物之方法(特別是連續方法)的成功及可行性上具有實質效應。某些雜質之存在將產生側反應而減少標的化合物之產率。甚至使用密集的蒸餾步驟來移除這些雜質亦

具挑戰性。額外的是，某些雜質之存在將例如讓觸媒中毒而危及觸媒壽命。

[0008]此外，對用以製備高純度氯化烷烴之有效率、可信賴性及高選擇性方法有需求，其中該氯化烷烴係使用在上述提及的氟化化合物和其它專業化合物之合成中。已經在技藝中提出數種用以製造經純化的氯化化合物之方法，例如，US 6187978、US 6313360、US 2008/091053、US 6552238、US 6720466、JP 2013-189402 及 US 2014/0171698。

[0009]雖然有這些發展，透過使用從上述討論的方法所獲得之氯化化合物仍然可發生問題。特別是，該雜質，特別是無法容易地與有興趣的化合物分離或會減低在下游方法中所使用的觸媒之效率或操作壽命的那些(例如由於類似沸點)之存在會發生問題。

[0010]爲了最小化此缺點，仍然需要高純度氯化烷烴化合物，及亦需要有效率、可信賴及高選擇性用以製備此等化合物之方法。

【發明內容】

發明概要

[0011]因此，根據本發明的一個態樣，有提供一種用以製造氯化C_{3-6}烷烴之方法，其包括在一原則烷基化區域中提供一包含烯烴及四氯化碳的反應混合物，以在該反應混合物中製造出氯化C_{3-6}烷烴，及從該原則烷基化區域萃取出該反應混合物之一部分，其中：

a)將在該原則烷基化區域之反應混合物中的氯化C_{3-6}烷烴之濃度維持在一水平，如此在從該原則烷基化區域萃取出之反應混合物中的氯化C_{3-6}烷烴：四氯化碳之莫耳比率不超過：

• 95：5，其中該原則烷基化區域係呈連續操作，或

• 99：1，其中該原則烷基化區域係呈批次操作；及/或

b)從該原則烷基化區域萃取出的反應混合物額外包含烯烴，及讓該反應混合物接受一去烯基化步驟，其中由彼萃取出至少約50重量%或更多存在於該反應混合物中的烯烴，及將該至少約50%萃取出的烯烴回饋回提供在該原則烷基化區域的反應混合物中；及/或

c)存在於該原則烷基化區域中及從該原則烷基化區域萃取出之反應混合物額外包含一觸媒，及讓從該原則烷基化區域萃取出之反應混合物接受一水性處理步驟，於此該反應混合物係在一水性處理區域中與一水性媒質接觸，形成二相混合物，及從該二相混合物萃取出包含觸媒的有機相。

[0012]本發明的方法集中在該原則烷基化區域中部分或完全發生之高選擇性調聚反應。在該反應中，四氯化碳係與烯烴反應以製造C_{3-6}氯化烷烴。雖然製造C_{3-6}氯化烷烴之調聚反應已在技藝中知曉，此等方法的一個問題爲產生不想要的雜質；對以工業體積及理想爲以連續爲基礎來製造高純度C_{3-6}氯化烷烴之方法仍然有需求。

[0013]已未預期及有利地發現，當從烯烴及四氯化碳來製備氯化C_{3-6}烷烴時，進行如上述概述的步驟a)至c)之一、一些或全部會改良效率(包括減少能量消耗)及/或最小化雜質之形成，其中該雜質否則會難以從有興趣的氯化C_{3-6}烷烴移除及/或會在可使用該氯化C_{3-6}烷烴之下游反應中出現問題。再者，驚人的是，本發明之方法平衡這些優點且具有高選擇性及高產率。

[0014]該反應混合物係藉由讓烯烴與四氯化碳接觸而形成。此可在該原則烷基化區域中發生，例如藉由將烯烴及四氯化碳二者饋入該區域中。額外或此外，該烯烴可在該原則烷基化區域之上游區域中與四氯化碳接觸，然後饋入該原則烷基化區域中。

[0015]在本發明的具體實例中，將在該反應混合物中的氯化C_{3-6}烷烴：四氯化碳之莫耳比率控制在某些定義出極限的數值內。如將由熟習該項技術者察知，在此等具體實例中，雖然於本文中就在四氯化碳起始材料與C_{3-6}氯化烷烴產物間之莫耳比率來標出在該方法上的控制特徵，其亦可視爲在起始材料轉換成產物上的控制，因此95:5之起始材料：產物莫耳比率相等於5%的轉換。本發明家已發現如上述概述般限制起始材料之轉換會減少不想要的雜質之形成。額外地，若參照的起始材料：產物之莫耳比率係大於所提供的值時，此意謂著較大的起始材料轉換成產物程度，即，如此該產物之比例增加，同時該起始材料的比例減少。

[0016]例如，在本發明的具體實例中，可在該原則烷基

化區域的上游處使用一主要烷基化區域。可藉由將四氯化碳及烯烴饋入該主要烷基化區域中來形成該反應混合物，然後將所形成的反應混合物饋入該原則烷基化區域中。在此具體實例中，可在該主要烷基化區域中發生四氯化碳部分轉換成有興趣的C_{3-6}氯化烷烴，如此形成該烷烴及其係與四氯化碳一起被包含在該已饋入該原則烷基化區域之反應混合物中。在額外或可替代的具體實例中，可限制饋入該主要烷基化區域中的烯烴量，以延緩四氯化碳在該主要烷基化區域中轉換成有興趣的C_{3-6}氯化烷烴，如此由彼饋入該原則烷基化區域中的反應混合物包含四氯化碳及C_{3-6}氯化烷烴，但是烯烴水平低或實質上無烯烴。

[0017]在本發明之方法中，所使用的烯烴及四氯化碳可在一區域(例如，主要烷基化區域或原則烷基化區域)中，藉由使用已由熟習該項技術者知曉的任何技術或設備，例如經由分散裝置諸如浸泡管、噴嘴、噴射器、靜態混合裝置及/或噴灑器饋入該區域中而接觸。在此等具體實例中，該烯烴及/或四氯化碳之進料可係連續或間歇式。該作爲進料供應進形成該反應混合物之區域中的烯烴可係液體及/或氣體形式。同樣地，該四氯化碳可係液體及/或氣體形式。

[0018]在本發明的具體實例中，存在於該原則烷基化區域(及/或可使用的任何其它烷基化區域)中之反應混合物(包含四氯化碳、C_{3-6}氯化烷烴產物及選擇性觸媒及/或未反應的烯烴)可係均相，即，呈單相，例如液體或氣相。此甚至可使用該反應混合物的組分之一係與其它組分不同相，

且將其引進該系統中而達成。例如，在具體實例中，氣體烯烴可與液體四氯化碳接觸而造成烯烴溶解，因此形成一均勻的液相反應混合物。再者，該反應混合物可係非均相。

[0019]因此，根據本發明的一個態樣，有提供一種用以製造氯化C_{3-6}烷烴的方法，其包括在一主要烷基化區域中提供一包含烯烴及四氯化碳的反應混合物以在該反應混合物中製造氯化C_{3-6}烷烴，及從該主要烷基化區域萃取出一部分的反應混合物及將該反應混合物之萃取部分饋入一原則反應區域中，及從該原則反應區域萃取出一部分的反應混合物，其中在從該原則烷基化區域萃取出的反應混合物中之氯化C_{3-6}烷烴：四氯化碳的莫耳比率係高於在從該主要烷基化區域萃取出的反應混合物中之氯化C_{3-6}烷烴：四氯化碳的莫耳比率。

[0020]在本發明之方法中所使用的烯烴可係C_{2-5}烯烴，例如，乙烯(即，C_2烯烴)、丙烯、丁烯或戊烯。該烯烴可經或可未經鹵化，例如氯化及/或取代。在該烯烴係經氯化的安排中，其較佳包含1、2、3、4或5個氯原子。在本發明的具體實例中，該氯烯烴具有通式：CH_aX_b=R，其中a係1或2；b係0或1；X係鹵素(例如氯)；及R係經取代或未經取代的C_{1-4}烷基。

[0021]可使用在本發明之方法中的烯烴材料之實施例包括乙烯、氯乙烯、丙烯、2-氯丙烯、3-氯丙烯、2,3,3,3-四氯丙烯、1,1-二氯乙烯、三氯乙烯、氟氯乙烯、1,2-二氯乙烯、1,1-二氯-二氟乙烯、1-氯丙烯、1-氯丁烯及/或在US

5902914及EP 131561中所揭示的任何其它烯烴，其內容係以參考方式併入本文。

[0022]在本發明之方法中所使用的四氯化碳及烯烴起始材料可具有高純度程度，例如，那些材料的任一者或二者可係至少約95%純，至少約97%純，至少約99%純，至少約99.5%純，至少約99.7%純或至少約99.9%純。

[0023]在本發明的具體實例中，該四氯化碳起始材料包含少於約2000 ppm，少於約1000 ppm，少於約500 ppm，少於約200 ppm，少於約100 ppm，少於約50 ppm或少於約20 ppm的溴化物或溴化有機化合物。

[0024]更甚者(Additionally or alternatively)，該四氯化碳起始材料可具有水分含量約200 ppm或較少，約100 ppm或較少，約50 ppm或較少或約35ppm或較少。

[0025]在本發明之方法中，較佳爲使用四氯化碳作爲該鹵烷烴進料。但是，在本發明之可替代的具體實例中，可使用除了四氯化碳外的鹵烷烴進料，例如，1,1-二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、二氯氟甲烷、1,1,1-三氯三氟乙烷、1,1,2-三氯三氟乙烷、四氯乙烷、五氯乙烷、六氯乙烷及/或在US 5902914中所揭示的任何其它氯烷，其內容係併入本文。

[0026]該四氯化碳來源可位於與用以操作本發明之方法的設備相同之位置上。在具體實例中，該四氯化碳的來源可與氯鹼設施與例如薄膜電解工廠毗連，從此處將可獲得使用來產生四氯化碳的高純度氯。該位置亦可包括用以製造表氯醇(例如，來自甘油進料)、縮水甘油及/或環氧樹

脂的工廠，如此亦有效地使用在任何相關步驟或方法中產生如爲副產物的氯化氫氣體。因此，爲了氯鹼設施有最好的經濟使用，預見一具有用於氯反應及氯化氫之捕捉/再使用的工廠之整合設施。

[0027]可以連續或間歇基礎從該原則烷基化區域(及/或若使用時，主要烷基化區域)萃取出該反應混合物。爲了避免引起懷疑，若在本申請案中參照從在本發明之方法中所使用的區域來連續萃取材料時，此應該不屬於純粹字面意義。熟習該項技術者將了解，在此具體實例中，當所討論的區域係在操作條件下及若其目的爲建立一穩定反應狀態(例如，烷基化)時，一旦在其中的反應混合物已達到所需要之穩定狀態時，可以實質上連續基礎來移除材料。

[0028]本發明的優點之一爲可容忍典型在商業供應的烯烴中所觀察到之某些雜質(諸如某些有機雜質，例如，如爲醇類、醚類、酯類及醛類)存在，及/或可使用於本文中概述的製程步驟移除。此優點在該烯烴係乙烯的安排下特別有益，該乙烯可起源於生質酒精、乙醇或原油。

[0029]本發明之方法的額外優點爲i)連續製造氯化烷烴及ii)可達成該烯烴起始材料之實質上完全使用而無烯烴漏出流入廢氣系統中。

[0030]該氯化C_{3-6}烷烴可係氯丙烷、氯丁烷、氯戊烷或氯己烷。該氯化C_{3-6}烷烴可包含4、5、6、7、8或更多個氯原子。可根據本發明之方法以高純度製造的氯化C_{3-6}烷烴化合物之實施例包括四氯丙烷，例如，1,1,1,3-四氯丙烷；四

氯丁烷、六氯丁烷、七氯丁烷、八氯丁烷、五氯丙烷；五氯丁烷，例如，1,1,1,3,3-五氯丁烷；及七氯己烷。

[0031]本發明之方法的優點之一爲它們可准許以高異構選擇性製造出標的C_{3-6}氯化烷烴。因此，在本發明的此具體實例中，所製造出的C_{3-6}氯化烷烴產物具有異構選擇性係至少約95%，至少約97%，至少約98%，至少約99%，至少約99.5%，至少約99.7%，至少約99.8%或至少約99.9%。

[0032]可透過使用觸媒來加速在本發明之方法中所進行來製造氯化C_{3-6}烷烴的烷基化反應。如於本文中所使用，用語"觸媒"習慣上不僅包括使用具有催化效應的單一化合物或材料，例如固體金屬或金屬鹽，而且包括可額外包含催化材料及共觸媒或促進劑諸如配位基的觸媒系統。

[0033]可使用由熟習該項技術者已知已發現使用在從四氯化碳及烯烴形成氯化C_{3-6}烷烴中的任何觸媒。

[0034]在本發明的具體實例中，該觸媒係金屬。可使用可在本發明之烷基化反應中作用爲觸媒的任何金屬，包括但不限於銅及/或鐵。該金屬觸媒可以其固體形式(例如，在銅或鐵的情況中，呈微粒形式(例如，粉末或屑狀物)、線及/或篩網或其類似形式)呈現；及/或如爲鹽，其中該金屬可呈任何氧化狀態(例如，亞銅鹽，諸如氯化亞銅、溴化亞銅、氰化亞銅、硫酸亞銅、亞銅苯基；及/或亞鐵及/或鐵鹽，諸如氯化亞鐵及氯化鐵)。

[0035]若使用金屬鹽作爲在本發明之方法中的觸媒時，可將這些加入至該烷基化區域及/或在其中就地形成。在後

者情況中，可將固體金屬加進該烷基化區域中，及由於在其中的條件，可形成鹽。例如，若將固體鐵加進氯化反應混合物中時，存在的氯可與元素鐵結合而就地形成氯化鐵或亞鐵。若就地形成金屬鹽時，仍然會想要將在該反應混合物中之元素金屬觸媒維持預定的水平(例如，過量元素金屬，如與該金屬鹽及/或配位基之水平比較)，因此，當該反應進行時可連續或間歇地加入額外的元素金屬觸媒。

[0036]如上述提及，在本發明的具體實例中，該觸媒亦可包含配位基，較佳爲可與該金屬觸媒形成錯合物之有機配位基。合適的配位基包括胺類、亞硝酸酯、醯胺類、磷酸酯及亞磷酸酯。在本發明的具體實例中，所使用的配位基係磷酸烷酯，諸如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯及磷酸三苯酯。

[0037]額外的金屬觸媒及配位基已由熟習該項技術者知曉及在先述技藝中揭示出，例如，US 6187978，其內容會以參考方式併入本文。

[0038]若使用時，可將該觸媒系統的組分連續或間歇地饋入該烷基化區域(例如，該原則烷基化區域，及/或若使用時，該主要烷基化區域)中。更甚者，它們可在該烷基化反應開始前及/或期間引進烷基化區域(例如，該原則烷基化區域，及/或若使用時，該主要烷基化區域)。

[0039]更甚者，可將該觸媒(或該觸媒的組分，例如，配位基)與該反應混合物例如在四氯化碳及/或乙烯之進料中的其它組分一起饋入該烷基化區域(例如，該原則烷基化

區域，或若使用時，該主要烷基化區域)中。

[0040]在本發明之該觸媒包含金屬觸媒及促進劑諸如配位基的具體實例中，將存在於該原則烷基化區域，及/或若使用時，主要烷基化區域中，在該反應混合物中之促進劑：金屬觸媒的莫耳比率維持在大於1：1之比率，更佳的比率爲大於2：1、5：1或10：1。

[0041]若將固體金屬觸媒加入至該反應混合物時，此可加進該若有使用時的主要烷基化區域中，及/或加進該原則烷基化區域中。在本發明的具體實例中，將固體金屬觸媒加進該若有使用時的主要烷基化區域中，及/或加進該原則烷基化區域中，以將其量維持在約該反應混合物的0.1至4%，約0.5至3%或約1至2重量%之水平。

[0042]更甚者，若使用金屬觸媒時，加入這些以建立溶解的金屬含量係約該反應混合物之0.1%，約0.15%或約0.2%至約1.0，約0.5或約0.3重量%。

[0043]在本發明之所使用的觸媒系統包含金屬觸媒及促進劑的具體實例中，可將該金屬觸媒及促進劑同步加入至該反應混合物及/或在該設備的相同部分中，例如，在該主要烷基化區域(若使用時)及/或該原則烷基化區域中。

[0044]再者，可在該設備的不同場所處，或相繼或分別地加入該金屬觸媒及促進劑。例如，可將固體金屬觸媒加入至該主要烷基化區域且從一再循環回路將促進劑饋入該區域中，亦可加入額外新鮮的促進劑。

[0045]在本發明的具體實例中，該主要及/或原則烷基

化區域係在大氣或超大氣壓力下操作，即，在壓力大於約100 kPa，大於約200 kPa，大於約300 kPa，大於約400 kPa，大於約500 kPa，大於約600 kPa，大於約700 kPa，或大於約800 kPa下。典型來說，在該主要及/或原則烷基化區域中的壓力將等於或低於約2000 kPa，約1700 kPa，約1500 kPa，約1300 kPa，約1200 kPa或約1000 kPa。

[0046]更甚者，在本發明的具體實例中，該主要及/或原則烷基化區域係在高溫下操作，即，溫度等於或高於約30℃，約40℃，約50℃，約60℃，約70℃，約80℃，約90℃或約100℃。典型來說，該主要及/或原則烷基化區域將在溫度等於或低於約200℃，約180℃，約160℃，約140℃，約130℃，約120℃，或約115℃下操作。

[0047]已經有利地發現使用在這些範圍內的溫度及壓力與本發明之方法的其它特徵結合可最大化有興趣的氯化C_{3-6}烷烴之產率及/或選擇性，同時最小化有問題的副產物形成。

[0048]在本發明之方法中，可使用複數個烷基化區域。可使用任何數目的烷基化區域，例如1、2、3、4、5、6、7、8、9或10或更多個。在使用複數個主要及/或原則烷基化區域之具體實例中，可存在有任何數目(例如，1、2、3、4、5、6、7、8、9或10或更多)的主要及/或原則烷基化區域。

[0049]爲了避免引起懷疑，在本發明的具體實例所關心包含複數個主要及/或原則烷基化區域之範圍內，若參照烷基化區域(主要及/或原則)的性質，例如，其操作條件、其

操作方法、其性質等等時，那些區域之一、一些或全部可具有所討論的性質。例如，爲了簡便起見，在關心包括複數個原則烷基化區域的具體實例之範圍內，若參照具有具體指定的操作溫度之原則烷基化區域時，則應該採用那些原則烷基化區域之一、一些或全部在該具體指定的溫度下操作作爲參照。

[0050]在使用複數個主要及/或原則烷基化區域之安排中，那些烷基化區域可呈並列及/或呈串列操作。

[0051]在使用主要及原則烷基化區域之安排中，可控制在烯烴與四氯化碳間的烷基化反應以防止其在該主要烷基化區域中繼續進行超過某些完成程度，例如，如此在從該主要烷基化區域萃取出及/或饋入該原則烷基化區域的反應混合物中之氯化C_{3-6}烷烴：四氯化碳的莫耳比率不超過85：15、90：10、93：7或95：5，然而此非爲基本。更甚者，該反應可准許運轉至完成的相對後期，如此在從該主要烷基化區域萃取出及/或饋入該原則烷基化區域的反應混合物中之氯化C_{3-6}烷烴：四氯化碳的莫耳比率係大於50：50、60：40、70：30、75：25或80：20。

[0052]可透過使用不利於四氯化碳全部轉換成1,1,1,3-四氯丙烷的反應條件達成控制在該主要烷基化區域中的烷基化反應之發展。更甚者，可透過小心地選擇該反應混合物在該主要烷基化區域中之停留時間達成控制在該主要烷基化區域中的烷基化反應之發展，例如約20至300分鐘，約40至250分鐘，約60至約200分鐘或約90至約180分鐘。在本

發明的具體實例中，可藉由限制饋入該主要及/或原則烷基化區域中的烯烴量來控制該莫耳比率。例如，饋入該主要及/或原則烷基化區域中的四氯化碳：烯烴之莫耳比率範圍可係約50：50至約55：45，約60：40，約65：35，約70：30，約75：25，約80：20約85：15或約90：10。

[0053]在使用主要及原則烷基化區域的具體實例中，可在該主要烷基化區域中產生大量氯化C_{3-6}烷烴。在此具體實例中，於該原則反應區域中所產生之C_{3-6}烷烴比例可明顯較低，例如，如此在該反應混合物中之氯化C_{3-6}烷烴：四氯化碳的莫耳比率增加1至10、2至8或3至5。

[0054]例如，若在從該主要烷基化區域萃取出及饋入該原則烷基化區域中的反應混合物之氯化C_{3-6}烷烴：四氯化碳的莫耳比率係90：10時，在該原則烷基化區域中之莫耳比率可增加2、3或5，以便存在於從該原則烷基化區域萃取出的混合物中之氯化C_{3-6}烷烴：四氯化碳的莫耳比率可係92：8，93：7或95：5。

[0055]但是，本發明之方法的可行性不與在該主要反應區域中發生之主要部分的四氯化碳轉換成有興趣的氯化C_{3-6}烷烴相依。因此，在可替代的具體實例中，可在該主要與原則烷基化區域間平衡四氯化碳轉換成有興趣的氯化C_{3-6}烷烴之程度，或在該原則烷基化區域中可大於在該主要烷基化區域中。

[0056]然後，可從該主要烷基化區域取出(連續或間歇地)該反應混合物及將其饋入該原則烷基化區域中，於此，

存在於該反應混合物中的殘餘四氯化碳比例係轉換成有興趣的氯化C_{3-6}烷烴。在此等具體實例中，可有利地完全(或至少幾乎完全地)使用存在於該反應混合物中之任何未反應的烯烴起始材料。

[0057]在本發明之方法中，若使用時，該主要及原則烷基化區域可在不同條件下操作。該原則烷基化區域可在比該主要烷基化區域大的壓力下操作，例如在壓力係至少約10 kPa較高，約20 kPa較高，約50 kPa較高，約100 kPa較高，約150 kPa較高，約200 kPa較高，約300 kPa或約500 kPa較高下。

[0058]在本發明的具體實例中，可不將烯烴饋入該原則烷基化區域中，進料至那些區域的唯一烯烴來源可係在饋入該原則烷基化區域中的反應混合物。

[0059]額外的是，在四氯化碳與烯烴間之烷基化反應係藉由金屬觸媒(選擇性包括配位基)催化的具體實例中，可不將該金屬觸媒及/或配位基饋入該原則烷基化區域中。在此等具體實例中，該觸媒的單獨來源可係饋入該原則烷基化區域中的反應混合物。更甚者，該原則烷基化區域可具備一觸媒床。

[0060]在本發明之使用主要及原則烷基化區域且固體金屬觸媒係存在於該主要烷基化區域的反應混合物中之方法(例如，藉由直接向那裏加入)中，當該反應混合物係從該主要烷基化區域萃取出而饋入該原則烷基化區域中時，可進行從該主要烷基化區域萃取出該反應混合物，如此若有

的話，非常些微的固體金屬觸媒係存在於該反應混合物中，例如少於每升反應混合物約5毫克，約2毫克，約1毫克，約0.5毫克，約0.2毫克，約0.1毫克的固體金屬觸媒。

[0061]此可透過使用由熟習該項技術者已知的任何技術及/或設備達成，例如在合適場所處延伸進該主要烷基化區域中且具備過濾篩網及/或具有合適直徑之管子。

[0062]若使用時，該主要及原則烷基化區域可在相同或不同反應器中，其可係相同或不同的反應器型式。再者，在使用複數個主要烷基化區域的具體實例中，這些可在相同或不同反應器中。同樣地，在使用複數個原則烷基化區域的具體實例中，這些可在相同或不同反應器中。

[0063]可在本發明的方法中使用由熟習該項技術者已知之任何型式的反應器。可使用來提供烷基化區域的反應器之特定實施例有塔式反應器(例如，塔式氣液反應器)、管式反應器、泡柱反應、塞/流反應器(例如，管式塞/流反應器)及攪拌式槽式反應器(例如，連續攪拌式槽式反應器)。

[0064]該主要烷基化區域係存在於連續攪拌式槽式反應器(CSTR)中及該原則烷基化區域係存在於塞/流反應器中的安排已提供優良的結果。

[0065]本發明之方法的一個優點爲不論該烷基化區域(例如，該主要烷基化區域及/或該原則烷基化區域)係以連續(穩定狀態)或批次方法操作皆可獲得想要的結果。用語”連續方法”及”批次方法”將由熟習該項技術者了解。

[0066]在具體實例中，若使用時，該主要烷基化區域係

以連續或批次方法操作。更甚者，若使用時，該第二烷基化區域係以連續或批次方法操作。

[0067]在本發明之方法中，該氯化C_{3-6}烷烴在該原則烷基化區域之反應混合物中的濃度係維持在一水平，使得在從該原則烷基化區域萃取出之反應混合物中的氯化C_{3-6}烷烴：四氯化碳之莫耳比率不超過：i)95：5，其中該原則烷基化區域係呈連續操作，或ii)99：1，其中該原則烷基化區域係呈批次操作。

[0068]在本發明之該原則烷基化區域係呈連續操作的某些具體實例中，該氯化C_{3-6}烷烴的含量可經控制，使得在從該原則烷基化區域萃取出的反應混合物中，該化合物：四氯化碳的比率不超過約94：6，約92：8，或約90：10。

[0069]在本發明的該原則烷基化區域係呈批次操作之可替代的具體實例中，該氯化C_{3-6}烷烴之含量可經控制，使得在從該原則烷基化區域萃取出的反應混合物中，該化合物：四氯化碳的比率係不超過約97：3，約95：5，或約90：10。

[0070]不管該原則烷基化區域係呈連續或批次方法，該氯化C_{3-6}烷烴的含量可經控制，使得在從該原則烷基化區域萃取出的反應混合物中之該化合物：四氯化碳的比率係等於或大於約70：30，約80：20，約85：15，或約90：10。

[0071]已驚人地發現，藉由控制四氯化碳轉換成有興趣的氯化C_{3-6}烷烴之程度及防止該反應繼續進行至完成能有利地減少雜質之形成。例如，在本發明之方法中所使用的

烯烴進料係乙烯之具體實例中，最小化不想要的副產物諸如戊烷類(否則其將形成)之產生。

[0072]因此，在本發明的具體實例中，從該原則反應區域萃取出的反應混合物包含少於約5%，少於約2%，少於約1%，少於約0.5%，少於約0.2%，少於約0.1%，少於約0.05%或少於約0.02%之序列反應產物，即，包含碳原子數比C_{3-6}氯化烷烴產物大的化合物。

[0073]可藉由阻礙該烷基化方法發展及/或藉由將額外的四氯化碳引進該原則烷基化區域中達成控制該氯化C_{3-6}烷烴之含量。

[0074]在該氯化C_{3-6}烷烴之含量係藉由阻礙該烷基化方法來控制的具體實例中，此可透過使用不利於四氯化碳全部轉換成1,1,1,3-四氯丙烷的反應條件達成。例如，此可透過讓該反應混合物或至少其一部分曝露至減速或停止該烷基化反應發展的條件而達成。在此等具體實例中，該反應混合物於該烷基化區域(例如，該原則烷基化區域，若使用時)中的曝露壓力可明顯減低例如至少約500 kPa，至少約700 kPa，至少約1000 kPa。

[0075]更甚者，該反應混合物的曝露壓力可減低至大氣或次大氣壓力。可在一或多個烷基化區域(例如，該原則烷基化區域若使用時之一、一些或全部)中發生該壓力減低。更甚者，可在從該烷基化區域萃取出反應混合物後發生壓力減低。

[0076]更甚者，在藉由阻礙該烷基化方法來控制該氯化

C_{3-6}烷烴之含量的具體實例中，此可透過限制存在於該反應混合物中之烯烴水平達成。

[0077]在本發明的具體實例中，可透過小心地選擇該反應混合物於該烷基化區域中的停留時間達成控制在該烷基化區域中的烷基化反應之發展。例如，在使用一或多個原則烷基化區域的具體實例中，該反應混合物於那些區域中之停留時間可係例如約1至120分鐘，約5至100分鐘，約15至約60分鐘，或約20至約40分鐘。

[0078]在該氯化C_{3-6}烷烴的含量係藉由阻礙該烷基化方法來控制之具體實例中，更甚者，此可藉由減低該原則烷基化區域的操作溫度達成，例如約5℃或更多，約10℃或更多，約20℃或更多，約50℃或更多，或約100℃或更多。更甚者，該原則轉換區域的操作溫度可減低至約20℃、約10℃或約0℃。

[0079]更甚者，該烷基化方法可藉由限制存在於該反應混合物中的觸媒量，或從該原則烷基化區域移除觸媒床(若存在時)來阻礙。

[0080]亦可減低該原則烷基化區域的攪動或攪拌速率來阻礙該烷基化方法。

[0081]如上述提及，從該原則烷基化區域萃取出的反應混合物包含四氯化碳及氯化C_{3-6}烷烴。但是，在本發明的具體實例中，依所使用的條件及設備而定，從該原則烷基化區域萃取出的反應混合物可額外包含未反應的烯烴起始材料、觸媒及/或雜質(例如，氯化烷烴雜質、氯化烯烴雜質及

/或氧化的有機化合物)。

[0082]鑑於未反應的烯烴與氯化C_{3-6}烷烴並存之呈現會發生問題，特別是對使用氯化C_{3-6}烷烴的下游方法來說，在本發明的具體實例中，讓從該原則烷基化區域萃取出的反應混合物接受一去烯基化步驟，其中由彼萃取出至少約50重量%或更多存在於該反應混合物中之烯烴，及將該經萃取的烯烴之至少約50%回饋回提供在該原則烷基化區域中的反應混合物。

[0083]此等具體實例特別優良，因爲它們能夠實質上(若非全部時)使用在本發明之方法中所使用的烯烴進料。

[0084]在本發明的具體實例中，在該去烯基化步驟期間，移除至少約60%，至少約70%，至少約80%，至少約90%，至少約95%，至少約97%，或至少約99%存在於從該原則烷基化區域萃取出的反應混合物中之烯烴。

[0085]可使用由熟習該項技術者已知之任何技術達成從該反應混合物移除未反應的烯烴。在本發明的具體實例中，可使用造成獲得富含烯烴流之蒸餾技術例如閃蒸達成從該反應混合物萃取出烯烴，其中該技術可合宜地運用在該烯烴的沸點係實質上低於存在於該反應混合物中的其它化合物之沸點的具體實例中，如乙烯(-103.7℃)對四氯化碳(76.6℃)及1,1,1,3-四氯丙烷(159℃)的情況。

[0086]該反應混合物之去烯基化可具選擇性。換句話說，該烯烴係經選擇性萃取而沒有實質上從該反應混合物移除其它化合物。在此等具體實例中，從該反應混合物萃取出

的烯烴可包含少於約10%，少於約5%，少於約2%，或少於約1%除了烯烴起始材料外之化合物。

[0087]可透過由熟習該項技術者已知的任何技術或使用任何設備達成蒸餾該反應混合物。例如，可使用習知的蒸餾設備(例如，蒸餾塔)。更甚者，在本發明的具體實例中，若在萃取出該反應混合物之原則烷基化區域中的壓力係超大氣壓時，達成蒸發來自該反應混合物的烯烴可藉由在從該原則烷基化區域萃取出後，將該反應混合物維持在超大氣壓的壓力下及將其饋入一發生從該反應混合物蒸發出烯烴之蒸發區域中。

[0088]在本發明的具體實例中，可藉由洩壓達成在該蒸發區域中從該反應混合物蒸發出烯烴，例如，藉由明顯減低該反應混合物所在的壓力，例如，至少約500 kPa，至少約700 kPa，至少約1000 kPa，及/或減低至大氣或次大氣壓力。合宜地，在使用洩壓來部分或全部減速或停止四氯化碳轉換成有興趣的氯化C_{3-6}烷烴及亦從該反應混合物分離出烯烴之具體實例中，這些目標可在單一洩壓步驟中同步達成。

[0089]該蒸發區域可係在可達成蒸發存在於該反應混合物中的烯烴之任何設備中，例如，閃蒸設備，諸如聚沸筒。

[0090]從該反應混合物蒸餾出例如藉由閃蒸出的烯烴較佳爲從該蒸餾設備以液體或氣體形式萃取出。

[0091]在本發明之方法中，將至少約50%，至少約70%，

至少約80%，至少約90%，至少約95%，至少約97%或至少約99重量%從該蒸發區域萃取出的烯烴回饋(即，再循環)至該主要及/或原則烷基化區域。

[0092]爲了避免引起懷疑，在本發明的具體實例中，該經蒸餾的烯烴若呈氣體形式時，其於饋入提供在該原則烷基化區域中的反應混合物中之前可或可不轉換回液體。例如，可藉由通過一凝結器及/或被捕捉在四氯化碳液體流(較佳爲冷卻)中達成氣體烯烴轉換成液體烯烴，然後，可將其饋入該烷基化區域中。該氣體烯烴可使用由熟習該項技術者已知的任何技術或設備例如吸附塔而被捕捉在四氯化碳液體流中。此安排係優良的，因爲其輔助工業上完全使用在該烷基化方法中所使用的化合物。

[0093]如上述提及，在本發明的具體實例中，可在存在於烷基化區域之反應混合物中使用一觸媒，例如，一包含固體金屬及/或金屬鹽觸媒與促進劑諸如配位基的觸媒系統。在此等具體實例中，從該烷基化區域萃取出的反應混合物可包含觸媒。鑑於觸媒之存在可於使用該氯化C_{3-6}烷烴的下游反應中發生問題，從該反應混合物移除該觸媒可較佳。

[0094]額外的是，對使用上述提及的昂貴觸媒及/或促進劑諸如磷酸烷酯及亞磷酸烷酯配位基之觸媒系統來說，回收可再使用的觸媒系統及/或其組分亦較佳，以便減少必需使用的新鮮觸媒量，因此減低操作成本。

[0095]雖然過去已經解決從反應混合物中移除在本發

明之方法中所使用的型式之觸媒的挑戰，使用來進行此移除的技術及條件(典型包括使用侵蝕性條件蒸餾)可損害該觸媒系統及可減低其催化能力。此係特別情況，其中該觸媒系統具溫度敏感性，因爲該系統的情況包括某些有機配位基作爲促進劑，諸如磷酸烷酯及亞磷酸烷酯。

[0096]因此，在本發明的具體實例中，讓從該原則烷基化區域萃取出的反應混合物接受一水性處理步驟，其中該反應混合物係在一水性處理區域中與一水性媒質接觸，形成二相性混合物及從該二相性混合物中萃取出包含觸媒的有機相。

[0097]在本發明之該反應混合物係接受水性處理步驟的具體實例中，該反應混合物可包含未反應的四氯化碳及C_{3-6}氯化烷烴產物。額外的是，該反應混合物可包含觸媒(例如，金屬觸媒與觸媒配位基之錯合物，或自由態觸媒配位基)及/或未反應的烯烴起始材料。

[0098]透過使用該水性處理步驟，可避免在先述技藝中所描述出的損害條件(例如，高溫、高觸媒濃度及/或鐵化合物以無水形式存在)，此意謂著所回收的觸媒及/或其組分(例如，配位基或促進劑)可再使用(例如，其可再循環回提供在該烷基化區域中之反應混合物)而在催化能力上沒有任何實質上損失。在本發明的具體實例中，蒸氣汽提該二相性水性處理的混合物係較佳，因爲可避免鍋爐溫度超過100℃及可使用大氣壓。

[0099]該水性處理步驟的進一步優點爲其導致從該反

應混合物中移除雜質，例如，氧化的有機產物，若存在時。更特別是，當該方法包括烯烴作爲前驅物，例如乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-己烯、3-己烯、1-苯基-3-己烯、丁二烯、乙烯基鹵化物及其類似物時，其可潛在地形成氧化的有機化合物(例如，此等氧化化合物之烷醇、烷醯胺及氯化的類似物)。有利的是，在該反應混合物中的此等材料之水平藉由該水性處理步驟若未消除亦明顯減低至可接受的水平。

[0100]在本發明之進行水性處理步驟的具體實例中，提供在該水性處理區域中之反應混合物可包含有興趣的氯化C_{3-6}烷烴(例如，量約50%或較大)、觸媒及選擇性四氯化碳及/或雜質，例如，有機氧化化合物、氯化烷烴化合物(除了有興趣的氯化C_{3-6}烷烴外)及或氯化烯烴化合物。

[0101]此催化回收方法包括讓該反應混合物接受一水性處理步驟，其中該反應混合物係在一水性處理區域中與一水性媒質接觸。在具體實例中，該水性媒質係水(如爲液體及/或蒸氣)。額外的是，該水性媒質可額外包含其它化合物，諸如酸。可使用無機酸，諸如鹽酸、硫酸及/或磷酸。

[0102]若饋入該水性處理區域中的水性媒質係部分或全部呈液體形式時，在該液體水性媒質與該反應混合物接觸後將形成二相性混合物。

[0103]再者，若該水性媒質係呈氣體形式例如蒸氣時，可不立即形成二相性混合物，而是僅僅一旦該氣體水性媒質凝結時才形成。可進行在該水性處理步驟中所使用的設

備之組裝，使得該水性媒質凝結而在該水性處理區域中及/或遠離其發生形成該二相性混合物。

[0104]在本發明的具體實例中，可從在該水性處理區域所形成的混合物中萃取出該C_{3-6}氯化烷烴產物。可使用由熟習該項技術者已知的任何技術或設備，從在該水性處理區域中形成的混合物萃取出多數(例如，至少約50%，至少約60%，至少約70%，至少約80%，或至少約90%)存在於饋入該水性處理區域的反應混合物中之氯化C_{3-6}烷烴。

[0105]在本發明的具體實例中，使用蒸餾來從在該水性處理區域所形成的混合物中萃取出該C_{3-6}氯化烷烴產物。該蒸餾可產生一富含所獲得的C_{3-6}氯化烷烴產物流。

[0106]如遍及此專利說明書所使用，用語"富含"特定化合物"流"(或相應文字)之使用意謂著該流包含至少約90%，約95%，約97%，約98%或約99%的特定化合物。再者，該用語"流"應該不狹窄地解釋，而是包括經由任何方法從一混合物萃取出的組成物(包括餾分)。

[0107]例如，可例如從包含該烷烴及水蒸氣的氣體混合物蒸餾出C_{3-6}烷烴。可在富含C_{3-6}氯化烷烴流中蒸餾出該C_{3-6}氯化烷烴。在本發明之該水性媒質係部分或全部呈液體形式的具體實例中，可藉由煮沸現存的混合物來蒸發該氯化C_{3-6}烷烴及產生該氣體氯化C_{3-6}烷烴/水蒸氣混合物，可例如使用蒸氣蒸餾技術從其蒸餾出氯化C_{3-6}烷烴來達成該C_{3-6}氯化烷烴之蒸餾。

[0108]更甚者，若該水性媒質係部分或全部以氣體形式

提供時，此蒸發該氯化C_{3-6}烷烴會形成包含該烷烴及水蒸氣的氣體混合物，然後可讓其選擇性接受蒸餾例如蒸氣蒸餾來移除該氯化C_{3-6}烷烴。可在富含該化合物流中獲得該C_{3-6}氯化烷烴。

[0109]在從氯化C_{3-6}烷烴及水蒸氣的氣體混合物蒸餾出該氯化C_{3-6}烷烴之具體實例中，該蒸餾設備可與該水性處理區域耦合，以便該氣體氯化烷烴/水蒸氣混合物可直接通過該水性處理區域至該設備。再者，該蒸餾設備可設置在遠離該水性處理區域處，如此首先從該水性處理區域萃取出該氣體混合物，然後將其輸送至該蒸餾設備。在任一種安排中，可在富含該化合物流中獲得該C_{3-6}氯化烷烴。

[0110]在可替代的具體實例中，若該水性媒質及反應混合物係呈液體形式時，可使用由熟習該項技術者已知的習知蒸餾技術，從該液體混合物萃取出該氯化C_{3-6}烷烴。可在富含該化合物流中獲得該C_{3-6}氯化烷烴。

[0111]可在該水性處理區域中或遠離其處形成該二相性混合物。該二相性混合物包含水相(由於加入至該水性處理區域的水性媒質)及有機相(包含氯化C_{3-6}烷烴、選擇性未反應的四氯化碳及重要為觸媒)。

[0112]為了最大化有機相體積及因此使得從該二相性混合物萃取出該相容易，可使用由熟習該項技術者已知的技術及設備，將鹵烷烴萃取試劑(例如，四氯化碳及/或有興趣的氯化C_{3-6}烷烴)加入至該二相性混合物(例如，藉由連續或間歇性饋入該水性處理區域中)。

[0113]可使用由熟習該項技術者已知的任何技術例如傾析從該二相性殘餘物中萃取出該有機相。例如，可藉由從該水性處理區域或包含其之容器相繼地進行相萃取來萃取出該有機相。再者，可從該水性處理區域中萃取該二相性混合物及在遠離該水性處理區域處接受一相分離步驟。

[0114]在本發明的具體實例中，可過濾該二相性混合物及/或經萃取的有機相。在具體實例中，此將造成獲得濾餅，其可選擇性全部或部分使用作為鐵來源。

[0115]可在由彼萃取出有機相前及/或在從該混合物萃取出有機相後，進行從在水性處理步驟期間所形成之混合物萃取出該C_{3-6}氯化烷烴產物。上述概述出從在該水性處理步驟期間所形成之混合物萃取出該C_{3-6}氯化烷烴產物的某些範例性具體實例。

[0116]至於進一步實施例，可加熱該二相性混合物來形成一氣體混合物，可例如經由蒸餾從其萃取出C_{3-6}氯化烷烴產物(選擇性如為富含C_{3-6}氯化烷烴流)。然後，可從該二相性混合物萃取出具有減低的C_{3-6}氯化烷烴比例之有機相。

[0117]更甚者，可如上述討論般從該二相性混合物萃取出該有機相。然後，可例如經由蒸餾從該相萃取出C_{3-6}氯化烷烴(選擇性如為富含C_{3-6}氯化烷烴流)。在此等具體實例中，若該有機相包含觸媒時，該經選擇來萃取C_{3-6}氯化烷烴之蒸餾條件係溫和的，以便最小化該觸媒系統之去活化，例如在溫度約100℃或較低，約95℃或較低，約90℃或較低，約85℃或較低或約80℃或較低下，及/或在壓力約1至10 kPa

下。更甚者，可使用較低的壓力。

[0118]該經萃取出的有機相可包含四氯化碳及/或C_{3-6}氯化烷烴產物。額外的是，該反應混合物可包含觸媒(例如，金屬觸媒與觸媒配位基或自由態配位基之錯合物)及/或未反應的烯烴起始材料。一旦已經在該水性處理步驟中，從該混合物中形成萃取出一富含C_{3-6}氯化烷烴流(直接或在由彼萃取出有機相後)，該相之C_{3-6}氯化烷烴含量將低於在該反應混合物中者。

[0119]在本發明的安排中，特別是該有機相包含四氯化碳及/或觸媒的那些，該有機相可例如以液體形式回饋至該烷基化區域。在此等安排中，該烯烴起始材料(例如，呈氣體形式)可被捕捉在饋入該烷基化區域之有機相流中。

[0120]在本發明的具體實例中，除了上述討論的那些外，可選擇性在該方法的任何位置處進行一或多個蒸餾步驟，以獲得一富含特定產物流。例如，在水性處理步驟前，若進行的話，該反應混合物可接受一蒸餾步驟。在該反應混合物包括一溫度敏感的觸媒系統之具體實例中，例如包括有機配位基作爲促進劑的觸媒系統，該蒸餾步驟典型在避免觸媒去活化之條件下進行，例如在溫度約100℃或較低，約95℃或較低，約90℃或較低，約85℃或較低，或約80℃或較低下，及/或在壓力約1至10 kPa下。更甚者，可使用較低的壓力。

[0121]已額外地發現，可藉由不過度蒸餾該反應混合物來避免該溫度敏感的觸媒系統失活。因此，在本發明之蒸

餾該包括觸媒系統的反應混合物之具體實例中，該蒸餾可不准許造成在該蒸餾設備中的製程液體之體積減少，如此該觸媒系統在該製程液體中的濃度係比存在於提供在該原則烷基化區域之反應混合物中的觸媒系統之水平高約2X，約5X或約10X。

[0122]可使用由熟習該項技術者已知的技術及設備，例如，與真空蒸餾塔連通的蒸餾鍋爐(批次或連續)來進行在該水性處理步驟(若進行的話)前所進行之蒸餾步驟。在此具體實例中，該接受蒸餾的反應混合物可包含大於約50重量%之有興趣的氯化C_{3-6}烷烴、觸媒及選擇性四氯化碳及/或雜質，例如，有機氧化化合物、氯化烷烴化合物(除了有興趣的氯化C_{3-6}烷烴外)及或氯化烯烴化合物。

[0123]該蒸餾步驟典型造成從該反應混合物中移出氯化烷烴蒸餾液流，例如，未反應的四氯化碳、有興趣的C_{3-6}烷烴及/或氯化有機雜質(即，除了有興趣的C_{3-6}烷烴及四氯化碳外之氯化有機化合物)流(及選擇性富含)。該四氯化碳可再循環回該烷基化區域。來自此步驟的殘餘物典型包含一定量的氯化C_{3-6}烷烴、四氯化碳及/或觸媒，其可接受進一步處理步驟，例如，水性處理步驟及/或進一步蒸餾步驟。

[0124]在本發明的具體實例中，若該反應混合物在水性處理步驟(若進行的話)前接受蒸餾步驟時，在該蒸餾步驟中從該反應混合物移除至少約30%，至少約50%，至少約60%或至少約70%至至多約95%，至多約90%，至多約85%，或

至多約80重量%之有興趣的氯化C_{3-6}烷烴。

[0125]更甚者，可在水性處理步驟(若進行的話)後進行一或多個蒸餾步驟。例如，從饋入該水性處理區域的反應混合物中萃取出之氯化C_{3-6}烷烴可以混合物形式呈現，其包含該氯化C_{3-6}烷烴作爲主要構成物、鹵烷烴萃取試劑和氯化的有機雜質(即，除了有興趣的C_{3-6}烷烴及四氯化碳外之氯化的有機化合物)。可讓該混合物接受一或多個蒸餾步驟以移除氯化的有機雜質、獲得富含C_{3-6}氯化烷烴流及/或移除鹵烷烴萃取試劑。再次，可在此蒸餾步驟中使用由熟習該項技術者已知的任何設備或條件，例如與真空蒸餾塔連通的蒸餾鍋爐(批次或連續)。

[0126]在此蒸餾步驟中，該從提供在該水性處理區域的反應混合物中萃取出之氯化C_{3-6}烷烴可接受蒸餾以分離有興趣的氯化C_{3-6}烷烴與氯烷烴雜質。例如，在該有興趣的氯化C_{3-6}烷烴係1,1,1,3-四氯丙烷之具體實例中，已經發現純化從提供在該水性處理區域的反應混合物中萃取出之氯化C_{3-6}烷烴的蒸餾步驟在移除氯戊烷/氯戊烯雜質上特別有效。

[0127]在本發明之方法中，於任何階段處進行的蒸餾步驟中，從包含有興趣的氯化C_{3-6}烷烴之混合物中分離出之氯化的有機雜質可經回收及再使用於四氯化碳之製造。此可藉由讓該氯化的有機雜質接受高溫氯解方法達成。在此方法中，任何存在之氯化的有機化合物以高產率主要地再加工回純的四氯甲烷。因此，在本發明之方法中使用氯解步

驟係對最大化整體合成產率及標的氯烷烴的純度，同時最小化廢品有用。

[0128]不管有興趣的氯化C_{3-6}烷烴之同一性，在本發明的具體實例中，若在水性處理步驟後使用時，可在蒸餾鍋爐中形成"重質"殘餘物。典型從該系統萃取出該"重質"殘餘物，及例如以高溫氫解方法處理，較佳爲導致氯甲烷類產生。

[0129]本發明之方法特別優良，因爲它們能夠製造出高純度的氯化烷烴。儘管使用熟習該項技術者將熟悉之簡單及直截了當的技術及設備。

[0130]如可從於本文中所提供的揭示看見，本發明之發明方法可使用整合方法以完全連續模式操作，選擇性與其它方法組合。本發明之製程步驟可使用能轉換至高純度中間物的起始化合物，其中該中間物本身係進一步加工成所需要的標的氯化化合物。那些化合物具有使用在下游方法例如氫氟化轉換的範圍中作爲進料之必要純度。

[0131]本發明之方法能夠控制產物純度水平以在每個步驟達到該化合物的高純度水平。該方法有利地平衡高產率、高選擇性及高效率，而此特別具挑戰性，特別是在連續方法中。本發明之方法能夠以工業規模經濟地製造出高純度氯烷烴化合物，那些化合物具有非常低水平的雜質範圍，諸如鹵烷烴或鹵烯烴(特別是有興趣的化合物之異構物及/或具有較高分子量的那些，諸如序列反應的產物)、及/或氧化及/或溴化的類似物、和水及金屬物種。

[0132]在本發明的具體實例中，可使用本發明之方法來製造高純度的氯化烷烴組成物，其包含：

約99.0%或更多，約99.5%或更多，約99.7%或更多，約99.8%或更多，或約99.9%或更多的氯化烷烴；

少於約2000 ppm，少於約1000 ppm，少於約500 ppm，少於約200 ppm，或少於約100 ppm的氯化烷烴雜質(即，除了有興趣的氯化C_{3-6}烷烴外之氯化烷烴化合物)；

少於約2000 ppm，少於約1000 ppm，少於約500 ppm，少於約200 ppm，或少於約100 ppm的氯化烯烴化合物；

少於約2000 ppm，少於約1000 ppm，少於約500 ppm，少於約200 ppm，或少於約100 ppm之氧化的有機化合物；

少於約500 ppm，少於約200 ppm，少於約100 ppm，少於約50 ppm，或少於約20 ppm的金屬觸媒；

少於約500 ppm，少於約200 ppm，少於約100 ppm，少於約50 ppm，或少於約20 ppm的觸媒促進劑；

少於約2000 ppm，少於約1000 ppm，少於約500 ppm，少於約200 ppm，或少於約100 ppm之溴化物或溴化的有機化合物；及/或

少於約1000 ppm，少於約500 ppm，少於約200 ppm，少於約100 ppm，少於約50 ppm，或少於約20 ppm的水。

[0133]在該有興趣的氯化C_{3-6}烷烴係1,1,1,3-四氯丙烷之具體實例中，下列係特定雜質之實施例，其已在本發明之方法中最小化、未產生及/或移除：三氯甲烷、 1,2-二氯乙烷、 1-氯丁烷、 1,1,1-三氯丙烷、四氯乙烯、 1,1,3-三氯

丙-1-烯、 1,1,1,3,3-五氯丙烷、1,1,1,2,3-五氯丙烷、 六氯乙烷、 1,1,1,5-四氯戊烷、1,3,3,5-四氯戊烷、 磷酸三丁酯、氯化烷醇及氯化烷醚基化合物。

[0134]因此，在本發明的具體實例中，該1,1,1,3-四氯丙烷產物包含約500 ppm或較少，約200 ppm或較少，約100 ppm或較少，約50 ppm或較少，約20 ppm或較少，或約10 ppm或較少的一或多種那些化合物。

[0135]爲了避免引起懷疑，若該組成物或材料的純度係由百分比或ppm顯示時，除非其它方面有描述，否則此係以重量計的百分比/ppm。

[0136]如先前提到，先述技藝未能揭示或教導出用以製造具有此高純度程度之氯化烷烴的方法，若可能的雜質之整體範圍係經管理時。因此，根據本發明的進一步態樣，有提供高純度如上述提出的氯化烷烴組成物。

【圖式簡單說明】

[0137]圖1-烷基化步驟

1	乙烯進料流
2	微粒狀鐵進料流
3	連續攪拌式槽式反應器
4	塞/流反應器
5	反應混合物流
6	閃蒸容器
7	富含 1,1,1,3-四氯丙烷的混合物流
8	蒸發的乙烯流
9	凝結器
10	乙烯流
11	吸附塔
12	四氯化碳及磷酸三丁酯/氯化鐵觸媒進料流
13	回收的觸媒(磷酸三丁酯/氯化鐵)、新鮮的觸媒及四氯化碳流
14	冷卻器
15	回收的觸媒(磷酸三丁酯/氯化鐵)、新鮮的觸媒及四氯化碳

	之冷卻流
16	廢氣

圖2-第一蒸餾步驟

101	從圖 1 的閃蒸容器(6)萃取出之富含 1,1,1,3-四氯丙烷的混合物流
102	批次蒸餾鍋爐
103	包含觸媒之富含 1,1,1,3-四氯丙烷的混合物流
104	真空蒸餾塔
105	蒸餾液流
106	凝結器
107	中間物線
108	分餾頭(reflux divider)
109	回流
110.1	輕質尾餾分流
110.2	四氯化碳流
110.3	四氯乙烯流
110.4	純化的1,1,1,3-四氯丙烷產物流

圖3-水性觸媒回收步驟

201	弱鹽酸溶液流
202	包含觸媒之富含 1,1,1,3-四氯丙烷的混合物進料流
203	鹵烷烴萃取試劑進料流(1,1,1,3-四氯丙烷)
204	批次蒸餾鍋爐
205	批次蒸餾鍋爐排出口
206	過濾
207	濾餅移除
208	有機相萃取(在圖1中的進料流13之部分)
209	水相廢棄
210	用於1,1,1,3-四氯丙烷粗產物之蒸氣蒸餾的塔柱
211	1,1,1,3-四氯丙烷粗產物流
212	凝結器
213	凝結的 1,1,1,3-四氯丙烷粗產物流
214	回流式液液分離器
215	回流
216	用於進一步蒸餾之 1,1,1,3-四氯丙烷粗產物流

圖4-第二蒸餾步驟

301	1,1,1,3-四氯丙烷產物進料粗產物流
302	蒸餾鍋爐
303	重質尾餾分殘餘物
304	蒸餾塔
306	凝結器
308	分餾頭
310.1	純化的1,1,1,3-四氯丙烷產物流
310.2	氯化戊烷/戊烯流

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

實施例

[0138]現在，使用下列實施例進一步闡明本發明。

[0139]實施例1-使用水性處理回收的觸媒之催化能力之闡明。

[0140]於觸媒存在下，讓乙烯與四氯化碳反應以製造出1,1,1,3-四氯丙烷，其中該觸媒係i)使用習知蒸餾技術從一反應混合物回收；或ii)使用用於本文中所描述的觸媒之發明水性處理步驟從一反應混合物回收。該反應混合物額外包含1,1,1,3-四氯丙烷(存在於該再循環液流中)及四氯戊烷(氯化烷烴雜質，通常於調聚反應存在下，在四氯化碳與乙烯間形成如爲副產物)。

[0141]這些測試實施例顯示出使用該水性處理步驟來回收觸媒，如與使用習知蒸餾技術回收的觸媒比較，該觸媒之性能明顯較高。

[0142]爲了簡潔起見，在下列提出的實施例中使用下列用語：

TeCM：四氯甲烷

TeCPa：1,1,1,3-四氯丙烷

TeCPna：四氯戊烷

Bu_3PO_4：磷酸三丁酯

[0143]使用氣相層析法來監視該反應之發展。

批次安排

[0144]以下列描述出的反應混合物填入具有體積405毫升、裝備有攪拌器、用於溫度測量的熱套管及採樣管(具有閥)之不銹鋼壓力鍋及封閉。藉由放置在磁性(加熱)攪拌器上的油浴提供加熱。藉由銅毛細管從放置在秤上的10升圓柱進料乙烯。藉由乙烯湧流來置換在壓力鍋中的氣體氣氛。在以乙烯加壓至5巴後，將該壓力鍋加熱至最高105℃，然後打開加入至壓力鍋的乙烯供應。首先十分鐘手動地控制該乙烯供應(以將該反應溫度維持至112℃)，晚後維持在9巴的固定壓力。允許該反應進行反應一段定義的時間。然後，冷卻該反應器及在打開經除壓的反應器後移出反應混合物。

比較例1-1及1-3及實施例1-2、1-4及1-5

[0145]在第一實施例中，直接使用該蒸餾殘餘物作爲再循環觸媒(比較例1-1)。在第二實施例中，以5%鹽酸萃取該蒸餾殘餘物及使用經過濾的有機餾分作爲觸媒(實施例1-2)。

比較例1-1

[0146]讓 90.1 克 包 含 63.7%TeCPa 、 22.8%TeCPna 及 7.49%Bu_3PO_4的蒸餾殘餘物與400克TeCM混合。然後，將該混合物引進該壓力鍋中，於此加入5.0克鐵。在以乙烯湧流後，於該壓力鍋中將該混合物加熱至最高110℃。在此溫度下及於9巴乙烯壓力下，允許該反應混合物反應4.5小時。在3小時後，採取第一樣品。在實驗結束時，殘餘TeCM的濃度係19.7%(在3小時後33.0%)。

實施例1-2

[0147]以370克5% HCl萃取90.1克包含63.7%TeCPa、22.8%TeCPna及7.49%Bu_3PO_4之蒸餾殘餘物。過濾出底部有機層及與400克TeCM混合。然後，將該混合物引進壓力鍋中，於此加入5.0克鐵。在以乙烯湧流後，在該壓力鍋中將該混合物加熱至最高110℃。在此溫度下及於9巴乙烯壓力下，允許該反應混合物反應4.5小時。在3小時後，採取第一樣品。在實驗結束時，殘餘TeCM的濃度係5.5%(在3小時後24.6%)。

比較例1-3

[0148]使用與在比較例1-1中所使用的那些相同之條件來進行比較例1-3，除了使用不同濃度的四氯甲烷及磷酸三丁酯外。

實施例1-4及1-5

[0149]使用與在實施例1-2中所使用的那些相同之條件來進行實施例1-4及1-5，除了使用不同濃度的四氯甲烷及磷酸三丁酯外。

[0150]比較例1-1與實施例1-2，及比較例1-3與實施例1-4及1-5之結果係顯示在下列表中。如可看見，四氯甲烷轉換成1,1,1,3-四氯丙烷的百分比在實施例1-2，1-4及1-5中明顯比在比較例1-1及1-3中高，此闡明當回收該觸媒時，該水性處理步驟之性能在該系統上具有深遠的正效應。此係由於從該蒸餾液殘餘物回收觸媒的高可行性，及亦潛在地由於從該反應混合物移除雜質(例如，氧化的雜質)，否則其會阻礙該反應。

實施例	Bu_3PO_4	在進料中的 TeCM%	反應的 TeCM%	
			3 小時	4.5 小時
比較例 1-1	1.37 %	84.7 %	57.4 %	73.8 %
實施例 1-2	1.35 %	83.7 %	67.3 %	92.4 %
比較例 1-3	1.77 %	78.7 %	60.0 %	78.1 %
實施例 1-4	1.64 %	81.2 %	87.7 %	99.4 %
實施例 1-5	1.64 %	70.6 %	78.7 %	99.4 %

連續安排：

[0151]使用與如上所述用於批次實驗相同的不銹鋼壓力鍋作爲該攪拌流動式連續反應器。初始以大約455克反應

混合物填充該反應器。在以乙烯加壓至5巴後，將該壓力鍋加熱至最高105℃，然後打開加入至壓力鍋的乙烯供應，開始原料的連續進料及連續移出該反應混合物。

[0152]將含有溶解的觸媒之進料溶液從不銹鋼槽饋入該壓力鍋中。將該槽放置在反應器上，因此，不使用幫浦來進料至該反應器。該反應器及槽係在由銅毛細管從圓柱分配的乙烯氣氛下，選擇在該圓柱中的條件以便防止該反應開始。每五分鐘藉由採樣管進行該反應混合物的採樣。爲了監視該反應的進程，稱重該含有進料及溶解的觸媒之容器、乙烯的圓柱及移出的反應混合物。總是收集該反應混合物1小時及在此之後，置換該收集容器。

比較例1-6及1-8及實施例1-7及1-9

[0153]進行連續實驗，比較含及不含水性處理步驟之再循環的觸媒(即，蒸餾殘餘物)之活性的性能。在第一情況中，該蒸餾殘餘物直接使用作爲再循環的觸媒(比較例1-6)。在後者情況中，在以5%HCl水性處理該蒸餾殘餘物後，使用該反應混合物作爲包括再循環的觸媒之原料(實施例1-4及1-5)。

比較例1-6

[0154]讓587.5克包含63.7%TeCPa、22.8%TeCPna及7.49%Bu_3PO_4的蒸餾殘餘物與2200克TeCM混合。此混合物包含78.7%TeCM、11.8%TeCPa、5.8%TeCPna及使用作爲用

於連續安排的進料流。以反應混合物及8克新鮮的鐵填充該構成壓力鍋的反應容器。在110℃下與9巴乙烯壓力進行該反應。停留時間爲2.7小時。在反應期間，該反應的TeCM量之範圍係在75-76%間。

實施例1-7

[0155]將587.5克包含63.7%TeCPa、22.8%TeCPna、7.49%Bu_3PO_4之蒸餾殘餘物在1.5小時內逐滴加入1001.5克的沸騰5%HCl中。然後，汽提此混合物。從該塔頂產物收集有機相，及讓水相以回流返回。在1小時後，當加入全部的蒸餾殘餘物時，終止蒸餾。在汽提後，以200克TeCM稀釋該殘餘物，然後在分離漏斗中分離。過濾底部有機相及與蒸餾殘餘物一起與2000克TeCM混合。此混合物包含81.2%TeCM、10.8%TeCPa及5.3%TeCPna。其使用作爲用於該實驗的連續安排之進料流。以較舊的反應混合物及8克新鮮的鐵填充該反應容器(壓力鍋)。在110℃及9巴乙烯壓力下進行該反應。停留時間係2.7小時/流速。在反應時間期間，該反應的TeCM之量範圍係在83-85%間。

比較例1-8

[0156]使用與在比較例1-6中所使用的那些相同之條件進行比較例1-8，除了使用不同濃度的四氯甲烷及磷酸三丁酯外。

實施例1-9

[0157]使用與在實施例1-7中所使用的那些相同之條件進行實施例1-9，除了使用不同濃度的四氯甲烷及磷酸三丁酯外。

實施例(再循環的觸媒)	Bu_3PO_4	在進料中的TeCM%	反應的TeCM%
比較例 1-6	1.67 %	78.7 %	75.0 %
實施例 1-7	1.64 %	81.2 %	84 %
比較例 1-8	1.83 %	76.8 %	60 %
實施例 1-9	1.89 %	78.0 %	89 %

實施例2-高純度1,1,1,3-四氯丙烷之製備

[0158]可根據本發明之方法獲得高純度1,1,1,3-四氯丙烷，其中該方法包括烷基化步驟(圖1)，第一蒸餾步驟(圖2)，水性觸媒回收步驟(圖3)及第二蒸餾步驟(圖4)。但是，將要察知的是，不需要全部的這些步驟來獲得根據本發明之方法的高純度C_{3-6}烷烴。

[0159]在顯示於圖1的烷基化步驟中，經由線1及2將乙烯及微粒狀鐵饋入連續攪拌式槽式反應器3中。經由具備噴嘴的浸泡管，將呈氣體形式的乙烯引進該連續攪拌式槽式反應器3中。使用控制式進料將微粒狀鐵饋入該連續攪拌式槽式反應器3中。

[0160]使用控制式進料將微粒狀鐵間歇地饋入該連續攪拌式槽式反應器3中。使用不間斷地加入微粒狀鐵，因爲當該烷基化反應繼續進行時，該微粒狀鐵會溶解進該反應

混合物中。已發現藉由將微粒狀鐵維持存在於該反應混合物中會獲得最理想的結果，在此實施例中，於該主要烷基化區域中加入該反應混合物的1至2重量%。此產生從該主要烷基化區域萃取出的反應混合物具有溶解的鐵含量係該反應混合物之0.2至0.3重量%。

[0161]經由線12將呈液體形式的四氯化碳饋入該連續攪拌式槽式反應器3中。在闡明的具體實例中，使用該四氯化碳流來捕集從該反應混合物萃取出的氣體乙烯。但是，以此方式使用四氯化碳非爲本發明的基本；可單獨進料新鮮的四氯化碳或將主要的四氯化碳來源饋入該反應器3中。

[0162]亦經由線12將磷酸三丁酯/氯化鐵觸媒饋入該連續攪拌式槽式反應器3中。從在圖3(及在下列更詳細地討論)中闡明的水性處理方法部分獲得存在於該流中的磷酸三丁酯，其中當將新鮮的磷酸三丁酯加入該系統中時提供平衡。在線12中的流額外包含鹵烷烴萃取試劑。

[0163]在闡明的具體實例中，使用設置在該連續攪拌式槽式反應器3中的單一主要烷基化區域。當然，若需要時，可例如在一或多個連續攪拌式槽式反應器中使用複數個主要烷基化區域，其可呈並列及/或呈串列操作。

[0164]該主要烷基化區域係在超大氣壓(5至8巴錶)及高溫(105℃至110℃)下操作及停留時間係100-120分鐘。這些條件經選擇以使得該四氯化碳及乙烯在烷基化反應中形成1,1,1,3-四氯丙烷。但是，已發現不想要四氯化碳全部轉

換成1,1,1,3-四氯丙烷，因爲此亦造成形成不想要的雜質。因此，控制四氯化碳轉換成有興趣的氯化C_{3-6}烷烴之水平，及在本發明的此具體實例中，不准許繼續進行超過95%。該烷基化反應之發展部分透過使用不利於四氯化碳全部轉換成1,1,1,3-四氯丙烷之反應條件、透過控制該反應混合物在連續攪拌式槽式反應器中的停留時間達成控制。

[0165]從該主要烷基化區域(連續攪拌式槽式反應器3)萃取出包含i)未反應的四氯化碳與乙烯、ii)1,1,1,3-四氯丙烷(在此具體實例中，有興趣的氯化C_{3-6}烷烴)、及iii)磷酸三丁酯/氯化鐵觸媒的反應混合物，及將其饋入塞/流反應器4(於此設置該原則烷基化區域)。

[0166]萃取該反應混合物，使得不萃取出存在於該主要烷基化區域3中之微粒狀鐵觸媒，因此該反應混合物係實質上無微粒狀物質。再者，在闡明的具體實例中，未將額外的觸媒加入該塞/流反應器4中，然而該塞/流反應器4可提供一觸媒床。額外地，未將進一步乙烯加入該塞/流反應器4中。

[0167]在闡明的具體實例中，在該原則烷基化區域4中的操作壓力係與在該主要烷基化區域3中相同。該反應混合物的停留時間係約30分鐘，此在闡明的具體實例中係足以在該反應中造成實質上用完全部存在的乙烯。當然將要了解的是，對不同反應器型式及操作條件來說，不同停留時間可係最理想。

[0168]當已經到達該反應混合物在該原則烷基化區域

中之所決定的最理想停留時間時，經由線5由彼萃取出反應混合物，同時維持在提高的壓力及溫度下，及饋入閃蒸容器6中。在此容器中，讓該經萃取的反應混合物接受洩壓至大氣壓。此壓力降造成存在於該反應混合物中的乙烯蒸發。該富含1,1,1,3-四氯丙烷的混合物現在實質上無乙烯存在，經由線7從閃蒸容器萃取及讓其接受顯示在圖2中的蒸餾步驟，及在下列更詳細地討論。

[0169]經由線8從閃蒸容器6萃取出該經蒸發的乙烯及經由凝結器9進料。然後，經由線10將乙烯饋入吸附塔柱11中，於此讓其與從在顯示於圖3的水性處理步驟中之反應混合物回收的四氯化碳及磷酸三丁酯/氯化鐵觸媒流接觸，及在下列更詳細地討論。讓該經回收的觸媒/四氯化碳流13通過冷卻器14，然後經由線15饋入該吸附塔11中。

[0170]該流動通過吸附塔11之經冷卻的四氯化碳/觸媒具有將乙烯捕捉在其中的效應。然後，將所獲得的四氯化碳/觸媒/乙烯液體流回饋進該連續攪拌式槽式反應器3中。

[0171]如從圖1明瞭，所闡明的具體實例包括乙烯再循環回路，其因爲數個理由係優良的。首先，其達成幾乎使用全部的乙烯，因此從該系統損失的乙烯量非常低。額外的是，該乙烯再循環系統的構件之能量需求亦低。再者，從該系統損失的乙烯量亦非常低，此意謂著環境負擔減低。

[0172]現在轉至圖2，將從圖1以參考數字6顯示出的閃蒸容器中萃取出之富含1,1,1,3-四氯丙烷的混合物經由線

101饋入批次蒸餾鍋爐102中，其與真空蒸餾塔104連通操作。該蒸餾鍋爐係在溫度90℃至95℃下操作。蒸發存在於饋入該鍋爐102的混合物中之氯烷烴，及使用蒸餾塔104(及下游凝結器106及分餾頭108)分離進輕質尾餾分流110.1、四氯化碳流110.2、四氯乙烯流110.3及純化的1,1,1,3-四氯丙烷產物流110.4中。

[0173]可在四氯化碳之製造中使用輕質尾餾分及四氯乙烯流110.1、110.3，而有利地最小化廢料之產生。此可透過使用高溫氯解方法達成。

[0174]將四氯化碳流110.2再循環回進該連續攪拌式槽式反應器103中。從該系統中萃取出該經純化的1,1,1,3-四氯丙烷產物流110.4，及可進行貯存用於裝運或使用在需要純的1,1,1,3-四氯丙烷作爲起始材料之下游方法中。

[0175]經由線103從鍋爐102中萃取出亦包含觸媒之富含1,1,1,3-四氯丙烷的混合物如爲殘餘物，及讓其接受顯示在圖3中的觸媒回收步驟。

[0176]在該步驟中，經由線202，將該富含1,1,1,3-四氯丙烷的混合物，經由線201，與弱(1-5%)鹽酸溶液一起饋入批次蒸餾鍋爐204中。

[0177]有利的是，存在於該酸溶液中的水會去活化該觸媒系統及保護其不受熱損傷。此能夠從富含1,1,1,3-四氯丙烷的混合物中回收該觸媒系統，及其可容易地復活、後回收及再使用於該烷基化方法而沒有在催化活性上有任何明顯損失。

[0178]該批次蒸餾鍋爐係在溫度約100℃下操作，以產生一包含1,1,1,3-四氯丙烷及水蒸氣的氣體混合物。

[0179]然後，讓該在鍋爐204中所產生的氣體混合物在與鍋爐204耦合的塔柱210中接受1,1,1,3-四氯丙烷粗產物之蒸氣蒸餾(或蒸氣汽提)。經由線211，從蒸餾塔210中萃取出1,1,1,3-四氯丙烷粗產物，以凝結器212凝結，經由線213進料至回流式液液分離器214。經由線215，將來自該氣體混合物的水回饋至蒸餾塔210，及經由線216移出一部分用於進一步蒸餾步驟，在圖4中更詳細顯示出及在下列更詳細地討論。

[0180]然後，減低鍋爐204的操作溫度以停止蒸氣汽提，此造成存在於其中的水蒸氣凝結。此導致形成包括水相及包含觸媒系統的有機相之二相性混合物，其沒有接受蒸氣汽提。為了促進該有機相之萃取，經由線203將鹵烷烴萃取試劑(於此情況中，1,1,1,3-四氯丙烷)加入至該鍋爐204以增加該相的體積。

[0181]經由線205，藉由從該鍋爐204的相進行相繼萃取來達成從該二相性混合物中萃取出有機相。經由線205從鍋爐204中萃取出有機相及過濾206。經由線207從過濾器206移除濾餅。經由線208萃取出有機相，及在此具體實例中，回饋至如顯示在圖1中的主要烷基化區域，特別經由在圖1中的線13。經由線205萃取水相，過濾206及經由線209處置。

[0182]讓該經汽提的1,1,1,3-四氯丙烷粗產物接受顯示

在圖4中之進一步蒸餾步驟。在該步驟中，經由線301讓該粗產物饋入蒸餾鍋爐302中。該鍋爐302係與蒸餾塔304連通。在蒸餾塔304(及相關的下游設備、凝結器306及分餾頭308)中，將存在於1,1,1,3-四氯丙烷粗產物中之經蒸發的氯化的有機化合物分離進純化的1,1,1,3-四氯丙烷產物流310.1及氯化戊烷/戊烯流310.2中。

[0183]該氯化戊烷/戊烯流310.2可使用來製造四氯化碳，以有利地最小化廢料之產生。此可透過使用高溫氯解方法達成。

[0184]從該系統萃取出純化的1,1,1,3-四氯丙烷產物流310.1及可與該主要產物流(在圖2中以參考數字110.4鑑別)結合。該產物可進行貯存用於裝運或使用在需要純的1,1,1,3-四氯丙烷作為起始材料之下游方法中。

[0185]對從鍋爐302中經由線303萃取出的重質尾餾分殘餘物進行處置或進一步加工。

[0186]使用上述概述的設備及製程條件，以78.2公斤/小時的平均每小時負載連續加工2635公斤四氯化碳(CTC，純度99.97%)，以製造1,1,1,3-四氯丙烯(1113TeCPa)。根據實施例2進行之所揭示的方法之基本參數係如下列。

基本參數	
第一反應器平均停留時間(分鐘)	118
第一反應器溫度範圍(℃)	100-110
第一反應器壓力(kPa)	800
第二反應器平均停留時間(分鐘)	25
第二反應器溫度範圍(℃)	100-110
第二反應器壓力(kPa)	800
整體反應 CTC 轉換(%)	91.0
整體 1113TeCPa 反應產率(TeCPa 莫耳/CTC 轉換莫耳，以%計)	95.5
包括在實施例 2 中所描述的全部製程步驟之整體 1113TeCPa 產率	94.0

[0187]上述具體實例之經純化的產物之完整雜質數據表係顯現在下列表中。請注意，該等數字係以在圖2中的線110.4及在圖4中的線310.1所獲得之產物數據表的加權平均提供。

化合物	(重量%)
三氯甲烷	0
1,2-二氯乙烷	0
1-氯丁烷	0.023
四氯甲烷	0.008
1,1,1-三氯丙烷	0.001
四氯乙烯	0.006
1,1,3-三氯丙-1-烯	0.014
1,1,1,3-四氯丙烷	99.925
1,1,1,3,3-五氯丙烷	0.004
六氯乙烷	0.012
1,1,1,2,3-五氯丙烷	0.005
1,1,1,5-四氯戊烷	0
1,3,3,5-四氯戊烷	0
磷酸三丁酯	0
未知	0.007

實施例3：在反應混合物中之起始材料：產物的莫耳比率之選擇性上的效應。

[0188]除非其它方面有描述，否則使用上述在實施例1的"連續安排"中概述之設備及技術來進行這些實施例。主要藉由反應混合物在該烷基化區域中的停留時間，將在該反應混合物中的氯化C_{3-6}烷烴產物(於此實例中，1,1,1,3-四氯丙烷)：四氯化碳之莫耳比率控制在不同水平。將溫度維持在110℃下及壓力維持在9巴下。下表報導出朝向有興趣的產物之選擇性：

試驗編號	1113TeCPa：四氯甲烷之莫耳比率	四氯甲烷朝向 1113TeCPa 的選擇性

3-1	79.0 : 21.0	96.6
3-2	84.4 : 15.6	95.2
3-3	89.8 : 10.2	95.5
3-4	93.9 : 6.1	94.1
3-5	98.0 : 2.0	90.3

[0189]如可從此實施例中看見，當該產物：起始材料的莫耳比率超過95：5時，當以連續基礎操作該方法時，在朝向有興趣的產物之選擇性上有值得注意的減低。

[0190]實施例4：在反應混合物中之起始材料：產物的莫耳比率之選擇性上的效應。

[0191]除非其它方面有描述，否則使用如在圖1中闡明的設備及技術，參照在上述實施例2中伴隨的文字進行這些實施例。主要藉由控制乙烯起始材料的進料速率，將在該反應混合物中的氯化C_{3-6}烷烴產物(於此情況中，1,1,1,3-四氯丙烷)：四氯化碳之莫耳比率控制至不同水平。溫度固定爲110℃。下表報導出朝向有興趣的產物之選擇性：

試驗編號	1113TeCPa：四氯甲烷的莫耳比率	四氯甲烷朝向1113TeCPa的選擇性
4-1	91.5 : 8.5	95.6
4-2	95.3 : 4.7	94.8
4-3	96.4 : 3.6	93.3
4-4	97.0 : 3.0	92.9

[0192]如可從此實施例中看見，當該產物：起始材料的莫耳比率超過95：5時，當以連續基礎操作該方法時，在朝

向有興趣的產物之選擇性上有值得注意的減低。

實施例5：進料純度的效應

[0193]除非其它方面有描述，否則使用如在圖2中闡明的設備及技術，參照在上述實施例2中伴隨的文字進行這些實施例。試驗5-1係從圖2的流110.4獲得之流。試驗5-2-5-5係使用相同設備及技術，但是使用不同進料純度獲得之可替代的實施例。下列資料闡明，雖然在試驗5-2至5-5中使用較低的進料純度，當從本發明之方法獲得時，此有利地不明顯衝擊產物純度。

試驗編號	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5
化合物					
1-氯丁烷	0.004	0.028	0.032	0.011	0.002
TeCM	0.0004	0.007	0.004	0.014	0.006
1,1,1-三氯丙烷	0	0	0.0005	0.004	0.009
四氯乙烯	0.002	0.001	0.002	0.02	0.052
1,1,3-三氯丙烯	0.01	0.025	0.017	0.013	0.065
1,1,1,3-四氯丙烷	99.96	99.81	99.92	99.89	99.836
1,1,1,3,3-五氯丙烷	0.0002	0.017	ND	ND	ND
六氯乙烷	0.002	0.079	0.002	0.013	0.001
1,1,1,2,3-五氯丙烷	0.0004	0.003	0	0.004	ND
其它	0.023	0.033	0.022	0.031	0.028

實施例6：CSTR及塞流(plug flow)組合

[0194]除非其它方面有描述，否則使用如圖1闡明的設備及技術，參照在上述實施例2中伴隨的文字進行這些實施例。評估在該第二塞流式反應器(圖1的參考數字4)中的反應效率。在塞流式反應器的注入口處使用不同已溶解的乙烯量進行二種試驗，其在與主要CSTR反應器(圖1的參考數字3)相同的溫度110℃下操作。結果顯示在下列表中：

試驗編號	在塞流式反應器注入口處之乙烯含量(%)	在塞流式反應器注入口處之TeCM含量(%)	在塞流式反應器排出口處的乙烯含量(%)	在塞流式反應器排出口處的TeCM含量(%)
6-1	1.19	12.5	0.087	6.58
6-2	0.36	9.17	0.089	6.99

[0195]如可從此實施例中看見，於塞流式反應器中之乙

烯轉換在75-93%間。因此，若使用塞流式反應器時，於該反應部分中有更有效率的乙烯使用。該串列塞流式反應器允許在最理想的壓力下操作CSTR反應器而不需要複雜且不經濟的乙烯回收方法。因此，該串列塞式反應器以有效率的封閉回路來控制乙烯使用。

實施例7：觸媒配位基在習知蒸餾期間之降解問題。

[0196]建立一由裝備有凝結器、溫度計、加熱槽及真空幫浦系統之玻璃蒸餾四頸燒瓶組成的2升分餾設備。初始以1976克的反應混合物填充該蒸餾燒瓶，其中該反應混合物係使用在圖1中闡明且以在上述實施例2中伴隨的文字解釋之設備及技術獲得。

[0197]在蒸餾期間，該壓力從初始壓力100毫米汞柱逐漸減低至最後壓力6毫米汞柱。在此時期期間，萃取出1792克蒸餾液(在不同餾分中)。在蒸餾期間，有可看見的HCl氣體形成，及再者對該蒸餾液餾分來說，亦形成明顯量就是在1至19%間之氯丁烷(來自磷酸三丁酯配位基之分解產物)。在製得這些觀察後，中斷蒸餾，稱重及分析蒸餾殘餘物，及發現具有四氯丙烷含量16%。不再可能有不明顯的磷酸三丁酯配位基降解之連續蒸餾。

【符號說明】

1...乙烯進料流

2...微粒狀鐵進料流

3...連續攪拌式槽式反應器

4…塞/流反應器

5…反應混合物流

6…閃蒸容器

7…富含1,1,1,3-四氯丙烷的混合物流

8…蒸發的乙烯流

9…凝結器

10…乙烯流

11…吸附塔

12…四氯化碳及磷酸三丁酯/氯化鐵觸媒進料流

13…回收的觸媒(磷酸三丁酯/氯化鐵)、新鮮的觸媒及四氯化碳流

14…冷卻器

15…回收的觸媒(磷酸三丁酯/氯化鐵)、新鮮的觸媒及四氯化碳之冷卻流

16…廢氣

101…從圖1的閃蒸容器萃取出之富含1,1,1,3-四氯丙烷的混合物流

102…批次蒸餾鍋爐

103…包含觸媒之富含1,1,1,3-四氯丙烷的混合物流

104…真空蒸餾塔

105…蒸餾液流

106…凝結器

107…中間物線

108…分餾頭

109…回流

110.1…輕質尾餾分流

110.2…四氯化碳流

110.3…四氯乙烯流

110.4…純化的1,1,1,3-四氯丙烷產物流

201…弱鹽酸溶液流

202…包含觸媒之富含1,1,1,3-四氯丙烷的混合物進料流

203…鹵烷烴萃取試劑進料流204…批次蒸餾鍋爐

205…批次蒸餾鍋爐排出口

206…過濾

207…濾餅移除

208…有機相萃取

209…水相廢棄

210…用於1,1,1,3-四氯丙烷粗產物之蒸氣蒸餾的塔柱

211…1,1,1,3-四氯丙烷粗產物流

212…凝結器

213…凝結的1,1,1,3-四氯丙烷粗產物流

214…回流式液液分離器

215…回流

216…用於進一步蒸餾之1,1,1,3-四氯丙烷粗產物流

301…1,1,1,3-四氯丙烷產物進料粗產物流

302…蒸餾鍋爐

303…重質尾餾分殘餘物

304…蒸餾塔

306…凝結器

308...分餾頭

310.1...純化的1,1,1,3-四氯丙烷產物流

310.2...氯化戊烷/戊烯流

申請專利範圍

1. 一種用以製造氯化C_{3-6}烷烴的方法，其包括在一原則烷基化區域中提供一包含烯烴、四氯化碳及觸媒的反應混合物，以在該反應混合物中製造氯化C_{3-6}烷烴，及從該原則烷基化區域萃取出部分的反應混合物，其中：

該原則烷基化區域係以連續方法操作，及防止該反應繼續進行至完成，以將在該原則烷基化區域之反應混合物中的氯化C_{3-6}烷烴濃度維持在一水平，使得從該烷基化區域萃取出的反應混合物中之氯化C_{3-6}烷烴：四氯化碳的莫耳比率不超過95：5。

2. 如請求項1之方法，其中：

a)從該原則烷基化區域中萃取出的反應混合物額外包含烯烴，及使該反應混合物受到一去烯基化步驟，其中由該步驟萃取出至少50重量%或更多存在於該反應混合物中的烯烴，及將該經萃取的烯烴之至少50%回饋進提供在該原則烷基化區域之反應混合物中；及/或

b)從原則烷基化區域中萃取出的該反應混合物受到一水性處理步驟，其中該反應混合物係在一水性處理區域中與一水性媒質接觸，形成二相性混合物及從該二相性混合物萃取出包含觸媒的有機相。

3. 如請求項1或2之方法，其中該烯烴係乙烯、丙烯及/或氯化丙烯。

4. 如請求項1或2之方法，其中該氯化C_{3-6}烷烴係1,1,1,3-四氯丙烷。

5. 如請求項1或2之方法，其中該觸媒係一金屬觸媒。

6. 如請求項5之方法，其中該觸媒更包含一有機配位基。

7. 如請求項6之方法，其中該有機配位基係一磷酸烷酯。

8. 如請求項1或2之方法，其中該原則烷基化區域係在溫度30℃至160℃下操作。

9. 如請求項8之方法，其中該原則烷基化區域係在溫度80℃至120℃下操作。

10. 如請求項1或2之方法，其中該反應混合物係在該原則烷基化區域中形成。

11. 如請求項1或2之方法，其中該烯烴及四氯化碳係在一主要烷基化區域中接觸以形成該反應混合物，然後從該主要烷基化區域中萃取出該反應混合物並饋入該原則烷基化區域中，其中存在於從該原則烷基化區域萃取出的反應混合物中之氯化C_{3-6}烷烴：四氯化碳的比率係大於存在於從該主要烷基化區域取得的反應混合物中之氯化C_{3-6}烷烴：四氯化碳的比率。

12. 如請求項11之方法，其中該原則烷基化區域係在與該主要烷基化區域相同或不同的壓力下操作。

13. 如請求項11之方法，其中該主要烷基化區域係以連續方法操作。

14. 如請求項11之方法，其中除了存在於饋入該原則烷基化區域中的反應混合物外，無烯烴或固體金屬觸媒饋入該

原則烷基化區域中。

15. 如請求項11之方法，其中從該主要烷基化區域取得、及饋入該原則烷基化區域中之反應混合物不含固體金屬觸媒。

16. 如請求項2之方法，其中該去烯基化步驟包括將從該原則烷基化區域中萃取出的反應混合物進料至一蒸餾區域，於此烯烴係蒸餾自該反應混合物。

17. 如請求項16之方法，其中從該反應混合物蒸餾出的烯烴係在富含該烯烴的流中獲得。

18. 如請求項16或17之方法，其中該蒸餾區域係一蒸發區域，於此烯烴係蒸發自該反應混合物。

19. 如請求項2之方法，其中在該水性處理步驟前，從該反應混合物中移除30%至85重量%之氯化C_{3-6}烷烴，該氯化C_{3-6}烷烴係存在於萃取自該原則烷基化區域的反應混合物中。

20. 如請求項19之方法，其中在該水性處理步驟前，藉由蒸餾從該反應混合物中移除30%至85重量%之氯化C_{3-6}烷烴，該氯化C_{3-6}烷烴係存在於萃取自該原則烷基化區域的反應混合物中。

21. 如請求項2之方法，其中該水性媒質包含稀酸。

22. 如請求項21之方法，其中該水性媒質包含稀鹽酸。

23. 如請求項2之方法，其中存在於饋入該水性處理區域的反應混合物中之多數氯化C_{3-6}烷烴，係萃取自在該水性處理區域中所形成的混合物。

24. 如請求項23之方法，其中存在於饋入該水性處理區域的反應混合物中之多數氯化C_{3-6}烷烴，係藉由蒸餾萃取自在該水性處理區域中所形成的混合物。

25. 如請求項2之方法，更包括一將四氯化碳及/或氯化C_{3-6}烷烴饋入該水性處理區域中的步驟。

26. 如請求項2之方法，其中該二相性混合物係在該水性處理區域中形成。

27. 如請求項2之方法，其中該有機相係藉由相繼的相分離，萃取自該二相性混合物。

28. 如請求項2之方法，其中蒸氣被饋入該水性處理區域中、及/或藉由煮沸存在於該水性處理區域中的水而就地形成，以產生一包含氯化C_{3-6}烷烴及水蒸氣的氣體混合物，可從此混合物蒸餾出氯化C_{3-6}烷烴。

29. 如請求項1或2之方法，其中產物氯化C_{3-6}烷烴具有99.0%或更高的純度；

並包含：

少於2000 ppm的氯化烷烴雜質(即，除了有興趣的氯化C_{3-6}烷烴外之氯化烷烴化合物)；

少於2000 ppm的氯化烯烴化合物；

少於2000 ppm之氧化的有機化合物；

少於2000 ppm的溴化化合物；

少於1000 ppm的水；

少於500 ppm的金屬觸媒；及/或

少於500 ppm的觸媒促進劑。

30. 如請求項29之方法，其中該氯化C_{3-6}烷烴係1,1,1,3-四氯丙烷。

圖式

1/4

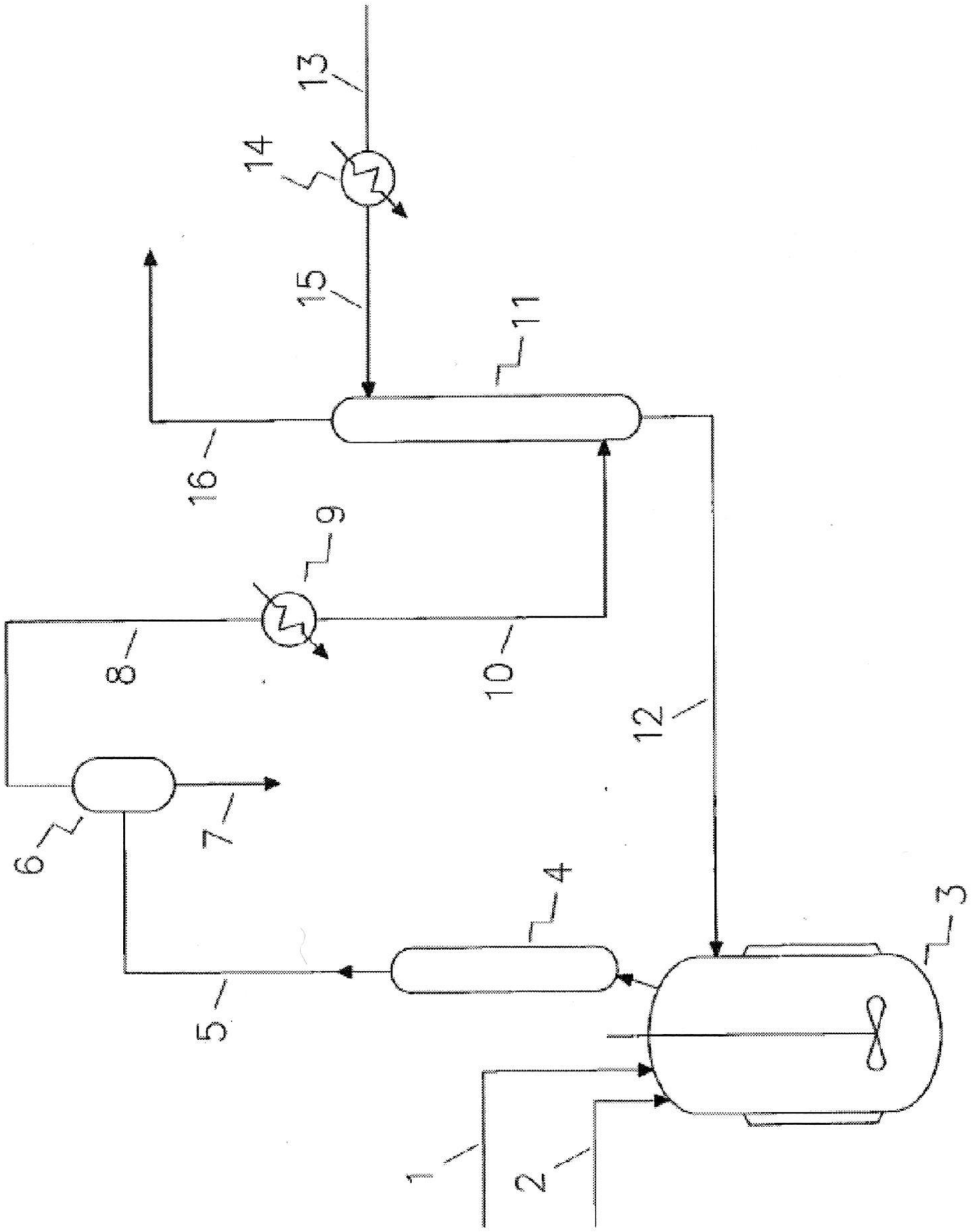

圖1

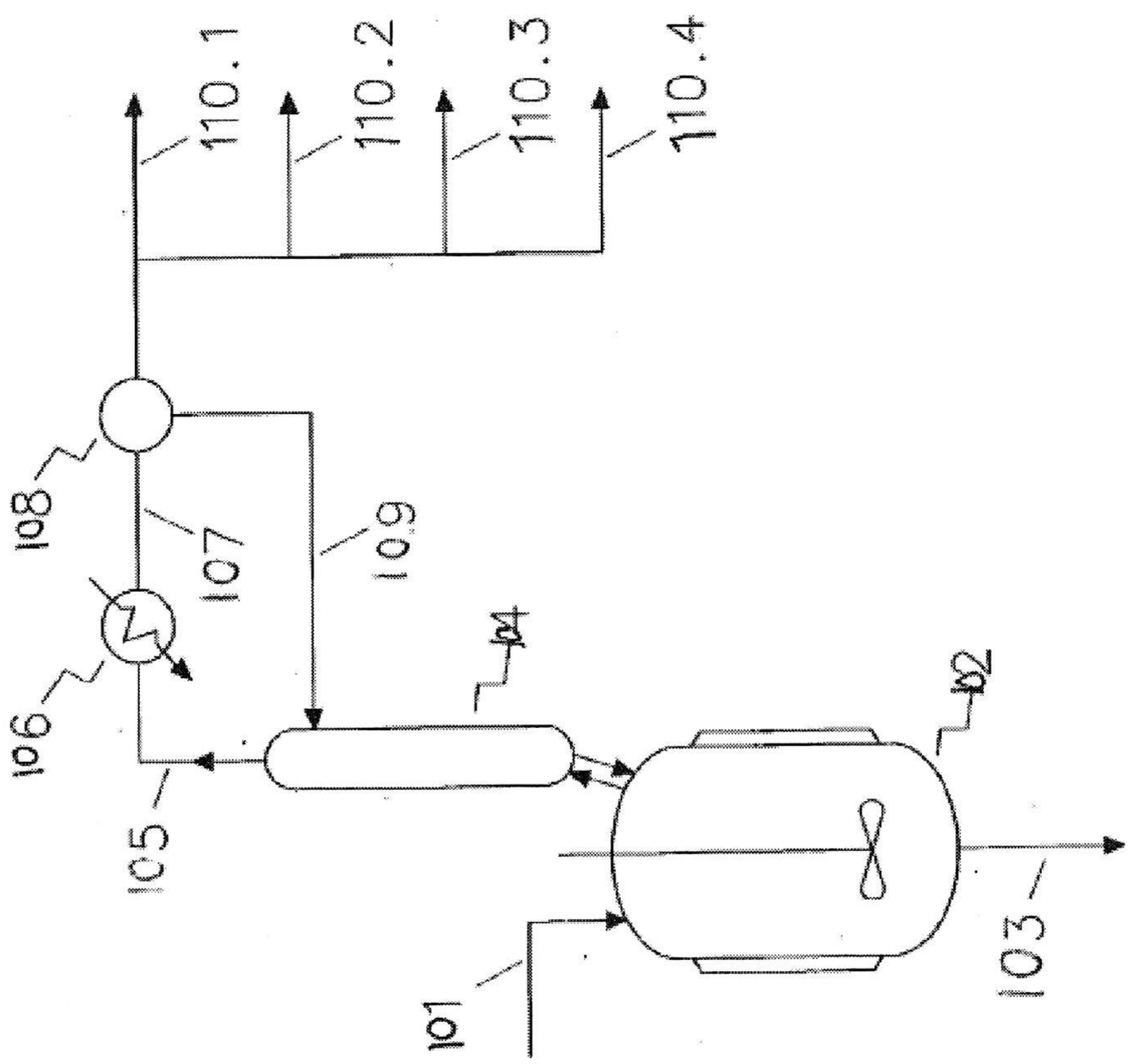

圖2

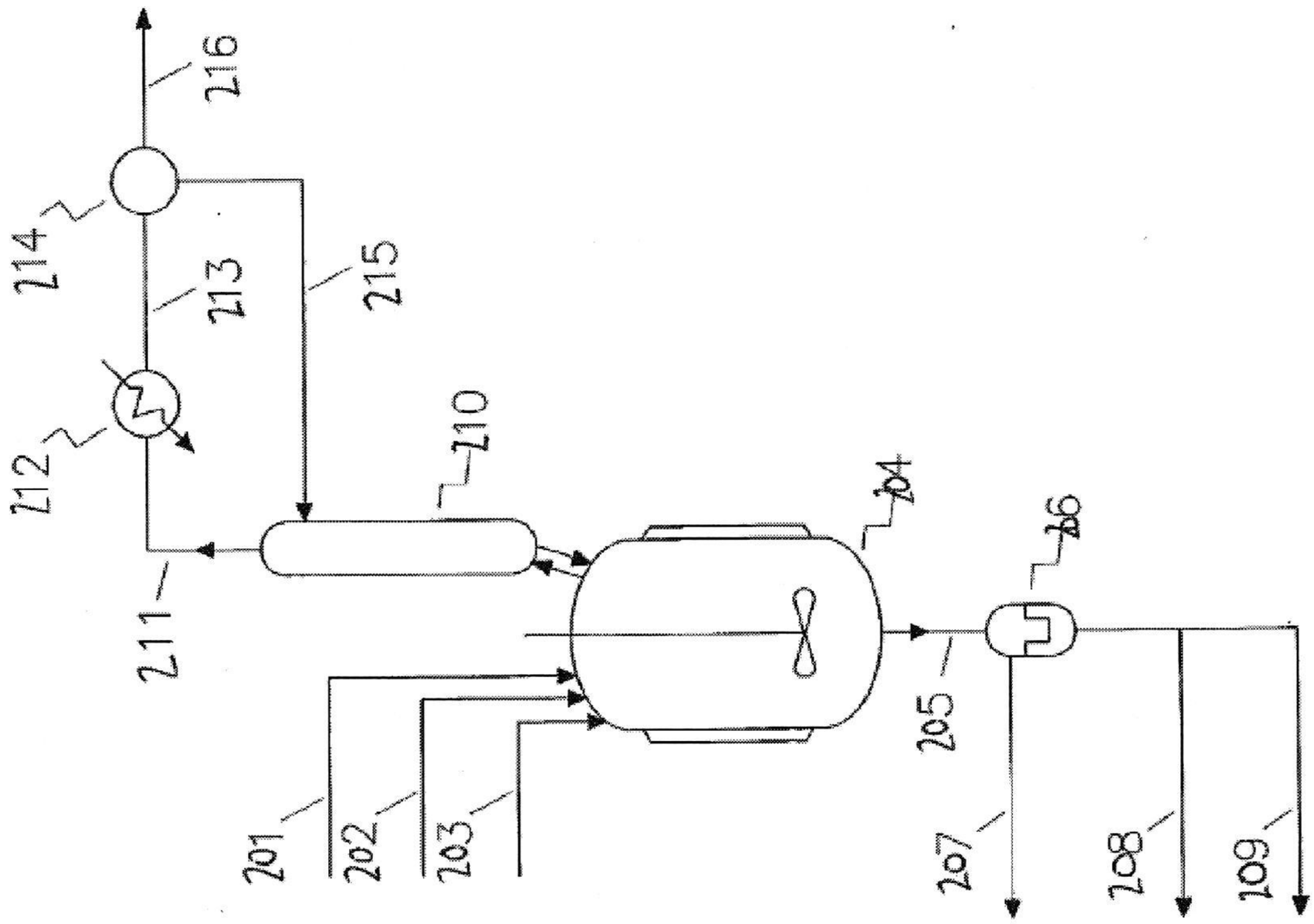

圖3

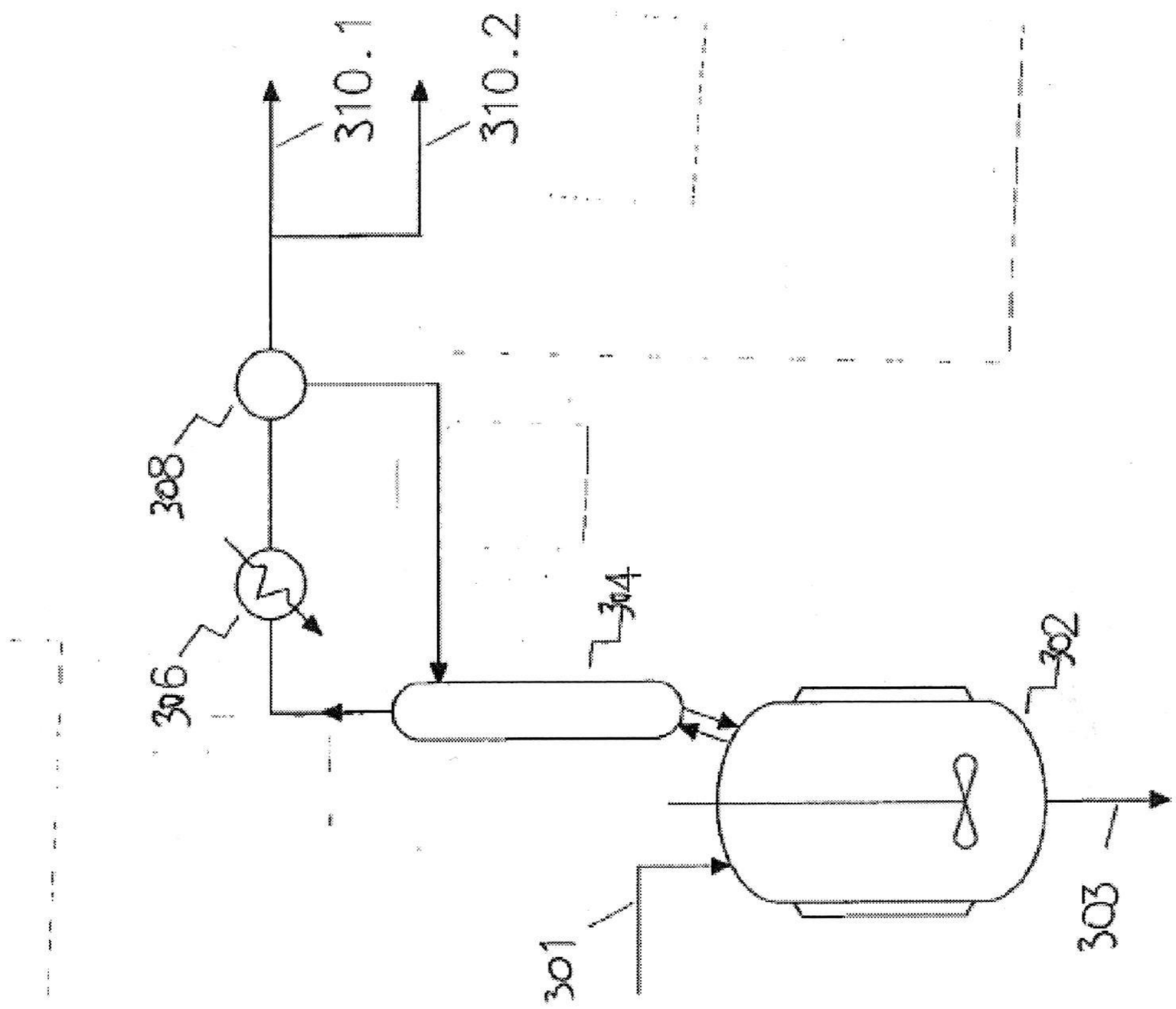

圖4