

公告本
-----

申請日期	91 年 4 月 25 日
案 號	91108584
類 別	C07C 29/62, 31/36, C07D 301/26

91108584

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、發明 新型名稱	中 文	2, 3-二氯-1-丙醇及環氧氯丙烷之製造方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 廣俊孝 (2) 櫻井和宏
	國 籍	(1) 日本                      (2) 日本
住、居所	(1)	日本國神奈川縣川崎市川崎區扇町五番一號 昭和電工股份有限公司氣體化成品事業部生產 技術統括部內
	(2)	日本國神奈川縣川崎市川崎區千鳥町二番三號 昭和電工株式會社特殊化學品事業部生產技術 統括部內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 昭和電工股份有限公司 昭和電工株式會社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
	代 表 人 姓 名	(1) 大橋光夫

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 2001年4月26日 2001-128670 有主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 1 )

〔發明所屬技術領域〕

本發明有關屬於作為溶劑、環氧樹脂原料、合成橡膠原料、氯化橡膠原料安定劑等使用的環氧氯丙烷之製造中間體的 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇 (以下, 簡稱為 2, 3 - D C H。 ) 之製造方法及從 2, 3 - D C H 製造環氧氯丙烷 (以下, 簡稱為 E C H。 ) 之製造方法, 特別是有關使烯丙醇在鹽酸溶液中與氯進行反應的 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法之改良。

〔習用技術〕

至今已有多數關於在鹽酸溶液中使用氯而使烯丙醇進行氯化的 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇 ( 2, 3 - D C H ) 之製造方法的提案, 特別是周知有在高濃度之鹽酸中使烯丙醇與氯反應即可以高收率製得 2, 3 - D C H 的事實 (日本專利特開昭 5 9 - 1 2 8 3 4 0 號、特開昭 5 9 - 1 2 8 3 4 1 號、特開平 3 - 7 4 3 4 2 號等)。

又, 作為連續性製造 2, 3 - D C H 的工業上有用的方法, 在例如, 特開昭 5 9 - 1 2 8 3 4 0 號、特開昭 6 0 - 2 5 8 1 7 1 號、特開平 3 - 7 4 3 4 2 號等中揭示有將在鹽酸溶液中使烯丙醇進行氯化所得的溶液導入脫氯塔中, 加熱使氯化氫發散, 並回收其氯化氫係反應器中的 2, 3 - D C H 之製造方法。在此等方法中, 對供給反應器的烯丙醇及氯之比例, 特開平 3 - 7 4 3 4 2 號中記載有對烯丙醇在 1 0 莫耳 % 以下之範圍內過剩供給氯的事

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 2 )

實，而在特開昭 5 9 - 1 2 8 3 4 0 號中則記載有所供給之氯係對烯丙醇為約 1 . 0 5 莫耳以下即足的事實。

然而，在將鹽酸溶液中使烯丙醇氯化所得的溶液導入脫氯塔中，加熱使氯化氫發散，並回收其氯化氫至反應器中的 2，3 - D C H 之連續性製造方法中，如將氯對烯丙醇按化學計算理論量以上之量繼續供給時，則所過剩供給的氯不僅是一種損失，氯氣將蓄集在脫氯塔中所回數的氯化氫中，而因氯化氫之吸收器、及 / 或反應器中之氣相氯化氫分壓之降低而招致作為反應溶媒的鹽酸濃度之低落，結果，有引起 2，3 - D C H 之收率低落的問題。相反地，如將氯對烯丙醇按化學計算理論量以下之量繼續供給時有未反應烯丙醇之損失之問題，以及由於在脫氯塔之加熱器中將蓄集聚合物並招致加熱器之堵塞之故，有不能進行長期間安定的連續運轉的問題。

又，特開平 3 - 7 4 3 4 2 號中記載有連續取出的反應混合物中之烯丙醇濃度必須作成實質上之零濃度之事實，惟對將烯丙醇濃度實質上作成零濃度的具體方法，則並無記載。

[ 發明所欲解決之課題 ]

因而，本發明之課題，係在於提供在鹽酸溶液中使烯丙醇進行氯化，將所得的溶液導入脫氯塔中，加熱使氯化氫發散，並回收其氯化氫至反應器中的 2，3 - D C H 之連續性製造方法中，將導入脫氯塔的反應液中所殘存的烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 3 )

丙醇濃度作成實質上之零濃度以能連續性地高收率且長期間安定地製造 2, 3 - D C H 及環氧氯丙烷之方法。

(用以解決課題之用段)

鑑於上述課題而專心研究之結果，發現在鹽酸溶液中使烯丙醇進行氯化，將所得的溶液導入脫氣塔中，加熱使氯化氫發散，並回收其氯化氫至反應器中的 2, 3 - D C H 之連續性製造方法中，如欲將導入脫氣塔的反應液中所殘存的烯丙醇濃度作成實質上之零濃度，且以高收率連續性製得 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇起見，需要將導入脫氣塔的反應液中所溶解的氯濃度控制在特定之濃度以下，以及 / 或將脫氣塔之前之反應器氣相部之氯氣分壓控制為特定之分壓以下之事實，再者，作為將脫氣塔之前之反應器之反應溶液中所溶解的氯濃度及 / 或將脫氣塔之前之反應器氣相部之氯氣分壓控制為必要的範圍之用段，確認設置測定脫氣塔之前之反應器之出口液中之氯濃度及 / 或氣相部所存在的氯氣濃度 ( 分壓 ) 的自動分析計，並依其分析計之指示值控制將導入脫氣塔之前之反應器的氯氣流量，係很重要的事實，終於完成本發明。

亦即，本發明係提供如下之 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法及環氧氯丙烷之製造方法者。

1) 在將含有使用反應器在鹽酸溶液中使烯丙醇氯化所得的 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇的溶液，導入脫氣塔內以使氯化氫發散並將其氯化氫送回反應器，從殘液中製得 2, 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

## 五、發明說明( 4)

— 二氯 — 1 — 丙醇的 2, 3 — 二氯 — 1 — 丙醇之製造方法中，其特徵為：將導入脫氯塔之前的反應器出口液中所溶解的氯濃度保持在  $0.015 \text{ g/ml}$  以下的 2, 3 — 二氯 — 1 — 丙醇之製造方法。

2) 在將含有使用反應器在鹽酸溶液中使烯丙醇氯化所得的 2, 3 — 二氯 — 1 — 丙醇的溶液，導入脫氯塔內以使氯化氫發散並將其氯化氫送回反應器，從殘液中製得 2, 3 — 二氯 — 1 — 丙醇的 2, 3 — 二氯 — 1 — 丙醇之製造方法中，其特徵為：在脫氯塔之前之反應器設置監視出口反應液中所溶解的氯濃度的分析計，並按能保持氯濃度為

$0.015 \text{ g/ml}$  以下之方式控制導入反應器中的氯氣流量的如前述 1 所記載之 2, 3 — 二氯 — 1 — 丙醇之製造方法。

3) 在將含有使用反應器在鹽酸溶液中使烯丙醇氯化所得的 2, 3 — 二氯 — 1 — 丙醇的溶液，導入脫氯塔內以使氯化氫發散並將其氯化氫送回反應器，從殘液中製得 2, 3 — 二氯 — 1 — 丙醇的 2, 3 — 二氯 — 1 — 丙醇之製造方法中，其特徵為：將脫氯塔之前之反應器中的氣相部之氯氣分壓保持在  $0.08 \text{ MPa}$  (絕對壓力) 以下的 2, 3 — 二氯 — 1 — 丙醇之製造方法。

4) 在將含有使用反應器在鹽酸溶液中使烯丙醇氯化所得的 2, 3 — 二氯 — 1 — 丙醇的溶液，導入脫氯塔內以使氯化氫發散並將其氯化氫送回反應器，從殘液中製得 2, 3 — 二氯 — 1 — 丙醇的 2, 3 — 二氯 — 1 — 丙醇之製造方法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 5 )

中，其特徵為：在脫氣塔之前之反應器設置監視氣相部之氯氣濃度的分析計，並按能將氯氣分壓保持在 0 . 0 8 M P a ( 絕對壓力 ) 以下之方式控制導入反應器的氯氣流量的前述 3 所記載之 2，3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法。

5 ) 使用含有以  $H C l / ( H _ 2 O + H C l )$  計為 4 0 至 7 5 質量 % 之氯化氫的鹽酸水溶液的前述 1 至 4 中之任一項所記載之 2，3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法。

6 ) 在 - 3 0 至 2 0 ° C 之溫度下進行烯丙醇之氯化反應的前述 1 至 4 中之任一項所記載之 2，3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法。

7 ) 以 1 M P a ( 表壓 ) 以下之壓力進行烯丙醇之氯化反應的前述 1 至 4 中之任一項所記載之 2，3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法。

8 ) 一種環氧氯丙烷之製造方法，其特徵為：使由前述 1 至 7 中之任一項所記載之方法所製造的 2，3 - 二氯 - 1 - 丙醇進行皂化反應者。

## 〔發明之實施形態〕

以下，就本發明再詳細加以說明。

本發明中作為反應溶媒所使用的鹽酸可使用：市售的 3 5 質量 % 濃鹽酸水溶液，將烯丙醇之氯化反應液脫氣後冷卻的液予以相分離所得的上層相之鹽酸水溶液，以及其等之混合物均可使用。原料烯丙醇，係無水物、水溶液均

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 6 )

可使用。氯氣可為使液化氯氣氯化者，亦可為含有氫氣及空氣其他者 1 至 3 % 程度者。

在脫氯塔所分離的氯化氫氣體，可回收至反應器內，亦可使用反應器前段所設置的氯化氫氣體吸收器回收之。如設置氯化氫氣體吸收器時，則可將反應溶媒及 / 或反應溶媒與原料烯丙醇之混合溶液用為吸收溶液以回收氯化氫氣體。如將原料烯丙醇供給反應器前段所設置的氯化氫氣體吸收器時，吸收溫度較佳為  $-30^{\circ}\text{C}$  至  $20^{\circ}\text{C}$ 。如超過  $20^{\circ}\text{C}$ ，則由 2 - 氯 - 1 - 丙醇等之氯化氫與烯丙醇之反應所起因的副生物將會增加。另一方面，較  $-30^{\circ}\text{C}$  為低的溫度雖對副生物之減少有利，惟由於反應液之粘度將增大以致冷卻所需成本會升高之故不佳。

用為烯丙醇與氯之反應的反應器，周知有經組合外部冷卻器的攪拌槽型反應器，同時進行反應與冷卻的濕牆反應器或者形成為環狀的管式反應管等。由於已知有氯在烯丙醇上之附加反應非常快速之快，如有 30 秒程度之滯留時間，反應即可完成。因此，作為本發明所用的反應器，祇要是能確保 30 秒鐘的滯留時間者即可，而可為前述之任一種反應器。又，反應器可為 1 段式或多段式者。

如以 1 段式實施反應時，反應器中將設置氯濃度分析計，依所設置的氯濃度分析計之指示值控制所供給的氯氣流量。

如以多段式實施反應時，將設置氯濃度分析計的反應器即因反應溶媒或氯化氫氣體吸收後之溶液對反應器之添

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

## 五、發明說明 ( 7 )

加方法而異。亦即，對  $n$  個反應器按並聯方式供給反應溶媒或氯化氫氣體吸收器後之液，而如將  $n$  個反應器出口液分別或混合後供給脫氣塔時，則需要在  $n$  個所有之反應器上設置氯濃度分析計，並必須依所設置的氯濃度分析計之指示值控制各別之反應器所供給的氯氣流量。又，如對  $n$  個反應器按串聯方式供給反應溶媒或氯化氫氣體吸收器後之液，而將第  $n$  個反應器出口液供給脫氣塔時，則僅對第  $n$  個反應器設置氯濃度分析計，並僅將供給第  $n$  個反應器的氯氣流量依所設置的氯濃度分析計之指示值控制即可。原料烯丙醇之添加方法可為對前述的氯化氫氣體吸收器一起供給之方法，亦可為在反應器之前進行分割供給的方法中的任一種。

在將複數個反應裝置按並聯方式連接的多段式之情形，需要在各別之反應裝置上設置氯濃度分析計，惟在所有之反應器中可將烯丙醇濃度實質上作成零濃度，而可抑制烯丙醇與氯化氫之副反應所起因的烯丙基氯或 2 - 氯 - 1 - 丙醇等之副生成物。相對於此，在將反應裝置串聯連接的多段式之情形，則由於可僅對最終段之反應器實施氯濃度分析計之設置及氯氣流量之控制之故，具有運轉操作簡便的利點。

作為 1 段式之反應及多段式反應例，參考圖面之下，就使用 2 個反應器的串聯方式及並聯方式之反應，加以具體說明如下。

第 1 圖，係使用 1 段式之反應器的本發明之烯丙醇之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 8 )

氯化反應之流程圖。此氯化反應裝置係由將附有攪拌機之反應器 1、熱交換器 3、循環泵 5 使用管子按環狀方式所連接的單元所構成。反應器 1 之氣相部上設置有為使氣相氣體放出系外之用之管子，並此等管子上設置有閥。在循環泵 5 之出口管分岐有往脫氣塔 6 供給的管子 13，而從反應器 1 對脫氣塔 16 供給液。氯濃度分析裝置 14 係經設置在反應器 1 之氣相氣體抽出管、或循環泵 5 抽出管上。反應裝置全體係充份予以保冷，對熱交換器則循環冷媒藉以冷卻。烯丙醇導入管 7、由脫氣塔所回收的氯化氫氣體導入管 8、鹽酸水溶液導入管 9 以及所回收的反應溶媒導入管 10 係經連接至氯化氫氣體吸收器 20，在吸收氯化氫氣體後，供給反應器 1。對氯化氫氣體吸收器則將冷媒予以循環藉以冷卻。氯氣導入管 11 係經配置為按能將氯氣供給反應器 1 之方式。

本發明所使用的氯濃度分析計 14，祇要是吸光度方式，滴定方式等在鹽酸存在下一段所用的分析方式，則可採用任何一種。

氣相部或液相部所設置的氯濃度分析計 14 之測定值，與從氯導入管 11 所供給的氯氣流量計係被級聯控制 (Coscade Control)，而作成按反應器 1 之氣相部之氯氣分壓，或反應液中之氯濃度能成為一定之方式控制供給反應器 1 之氯氣流量。脫氣塔 16，通常係蒸餾塔，塔頂氣體將通過冷凝器 17，冷凝液係使其回流，並將氯化氫氣體回收在氯化氫氣體吸收器 20。在塔底設置有加熱器以加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 9 )

熱反應液。脫氣塔塔底液在冷卻器 1 8 經冷卻後，導入分液槽 1 9。分液槽 1 9 具有液供給口、上相及下相抽出口，在靜置後分離為上相及下相。從經分液的上相抽出一定量，並從導入管 1 0 回收至氯化氫氣體吸收器 2 0。上相之剩餘量及下相，係作為 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之粗製品進行回收。

第 2 圖係將反應裝置按串聯 2 個之方式所用的本發明之烯丙醇之氯化反應之流程圖。

此氯化反應裝置係由將附有攪拌機之反應器 1, 2、熱交換器 3, 4、循環泵 5, 6 使用管子分別按環狀方式所連接的單元所構成。反應器 1 與 2 之氣相部係使用管子所連接，再者，在反應器 1 之氣相部上設置有為使氣相氣體放出系外之用之管子，並此等管子上設置有關。在循環泵 5 之出口管分岐有對反應器 2 供給的管子 1 3，而從反應器 1 對反應器 2 供給液。反應裝置全體係充份予以保冷，對熱交換器則循環冷媒藉以冷卻。烯丙醇（導入管 7），由脫氣塔所回收的氯化氫氣體（導入管 8）、鹽酸溶液（導入管 9）以及所回收的反應溶媒（導入管 1 0）係經供給至氯化氫氣體吸收器 2 0，在吸數氯化氫氣體後，供給反應器 1。對氯化氫氣體吸收器則將冷媒予以循環藉以冷卻。氯氣導入管 1 1, 1 2 係經配置為按能分別將氯氣供給反應器 1, 2 之方式。在循環泵 6 之出口管分岐有對脫氣塔 1 6 供給的管子 1 5，而從反應器 2 對脫氣塔 1 6 供給液。氯濃度分析計 1 4 係經設置在從反應器 2 之氣相

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 10 )

部往反應器 1 抽出氣相氣體管子，或循環泵 6 抽出管上。氯濃度分析計 1 4 可採用前述者。

氣相部或液相部所設置的氯濃度分析計 1 4 之測定值與從氯導入管 1 2 所供給的氯氣流量係被級聯控制，而作成反應器 2 之氣相部之氯氣分壓，或反應器 2 之反應液中之氯濃度能成爲一定之方式控制供給反應器 2 之氯氣流量。脫氣塔 1 6，通常係蒸餾塔，塔頂氣體將通過冷凝器 1 7，冷凝器係使其回流，並將氯化氫氣體回收至氯化氫氣體吸收器 2 0。在塔底設置有加熱器以加熱反應液。脫氣塔之塔底液在冷卻器 1 8 經冷卻後，導入分液槽 1 9。分液槽 1 9 具有液供給口，上相及下相抽出口，在靜置後分離爲上相及下相。從經分液的上相抽出一定量，並從導入管 1 0 回收至氯化氫氣體吸收器 2 0。上相之剩餘量及下相，係作爲 2，3 - 二氯 - 1 - 丙醇之粗製品進行回收。

第 3 圖係將反應裝置按並聯 2 個之方式所用的本發明之烯丙醇之氯化反應之流程圖。

此氯化反應裝置係由將附有攪拌機之反應器 1，2、熱交換器 3，4、循環泵 5，6 使用管子按環狀方式所連接的單元所構成。反應器 1，2 之氣相部上設置有爲使氣相氣體放出系外之用之管子，並此等管子上設置有閥。在循環泵 5，6 之出口管分歧有對各個脫氣塔 1 6 供給的管子 1 3，1 5，而從反應器 1，2 對脫氣塔 1 6 供給液。反應裝置全體係充份予以保冷，對熱交換器則循環冷媒藉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 1 )

以冷卻。烯丙醇 ( 導入管 7 )、由脫氣塔所回收的氯化氫氣體 ( 導入管 8 )、鹽酸溶液 ( 導入管 9 )、以及所回收反應溶媒 ( 導入管 10 ) 係經供給至氯化氫氣體吸收器

20，在吸收氯化氫氣體後，供給反應器 1，2。對氯化氫氣體吸收器則循環冷媒藉以冷卻。氯氣導入管 11，12 係經配置為按能分別將氯氣供給 1，2 之方式。氯濃度分析計 14 係分別經設置在反應器 1 之氣相氣體抽出管，或者循環泵 5 抽出管及反應器 2 之氣相氣體抽出管，或者循環泵 6 抽出管上。氯濃度分析計 14 可採用前述者。

反應器 1 之氣相部或液相部所設置的氯濃度分析計 14 之測定值與從氯導入管 11 所供給的氯氣流量係被級聯控制，而作成反應器 1 之氣相部之氯氣分壓，或反應器 1 之反應液中之氯濃度能成為一定之方式控制供給反應器 1 之氯氣流量。又，反應器 2 之氣相部或液相部所設置的氯濃度分析計 14 之測定值與從氯導入管 12 所供給的氯氣流量計係被級聯控制，而作成反應器 2 之氣相部之氯氣分壓，或反應器 2 之反應液中之氯濃度能成為一定之方式控制供給反應器 2 之氯氣流量。脫氣塔 16，通常係蒸餾塔，塔頂氣體將通過冷凝器 17，冷凝器係使其回流，並將氯化氫氣體回收至氯化氫氣體吸收器 20。在塔底設置有加熱器以加熱反應液。脫氣塔之塔底液在冷卻器 18 經冷卻後，導入分液槽 19。分液槽 19 具有液供給口，上相及下相抽出口，在靜置後分離為上相及下相。從經分液的上相抽出一定量，並從導入管 10 回收至氯化氫氣體吸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

收器 20。上相之剩餘量及下相，係作為 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之粗製品進行回收。

在本發明之方法中，在脫氣塔前面之反應器出口液中雖微少仍需要溶解有氯，但溶解有多量氯的狀態則不合適。氯溶解量較佳為 0 g / ml 以上至 0.015 g / ml 以下之濃度。如超過 0.015 g / ml 之濃度，則因反應液中所溶解的氯而被促進從醇變成醛之氧化反應之進行，以及因反應器內之壓力上升較大而不合適。更佳的氯濃度為 0.001 g / ml 至 0.005 g / ml。又，就脫氣塔前面之反應器中的氣相部之氯氣分壓而言，由於與上述同樣理由，氯氣雖微少，在氣相中仍需要存在有氯氣，惟較佳為存在有 0.08 MPa (絕對壓力) 以下之氯氣分壓，更佳為存在有 0.005 MPa 至 0.025 MPa (絕對壓力) 之氯氣分壓。

本發明中，在烯丙醇與氯之反應中作為反應溶媒使用的鹽酸，較佳為使用含有以  $\text{HCl} / (\text{H}_2\text{O} + \text{HCl})$  計為 40 至 75 質量% 之氯化氫的水溶液。在此所定義的氯化氫濃度中亦將由作為原料的烯丙醇而所帶入反應的水量考慮在內。如氯化氫濃度為以  $\text{HCl} / (\text{H}_2\text{O} + \text{HCl})$  計較 40 質量% 為小時，由於 3 - 氯 - 1, 2 - 丙二醇及醚等之副生物將會增加之故不合適。另一方面，如氯化氫濃度作為  $\text{HCl} / (\text{H}_2\text{O} + \text{HCl})$  而較 75 質量% 為大時，由於烯丙基氯、2 - 氯 - 1 - 丙醇、1, 2, 3 - 三氯丙烷等之副生物將會增加之故不合適。反應溫度而言，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 13 )

如超過 20 °C 時，則由於烯丙基氯、2-氯-1-丙醇、1, 2, 3-三氯丙烷等之副生物將會增加之故，較佳為 20 °C 以下。另一方面，較 -30 °C 為低的溫度雖對收率之提升有利，惟由於反應液之粘度將增大而冷卻所需成本將增高之故不佳。反應壓力而言，較佳為在 0 至 1 MPa (表壓) 之範圍進行反應。如反應壓力超過 1 MPa (表壓)，則將導致氯化氫濃度之上升，且烯丙基氯、2-氯-1-丙醇、1, 2, 3-三氯丙烷等之副生物將會增加之故不合適。

本發明之環氧氯丙烷 (ECH) 之製造方法之特徵為：使前述方法所得的 2, 3-二氯-1-丙醇 (2, 3-DCH) 進行皂化反應者。2, 3-DCH 之皂化反應，可在精製 2, 3-DCH 後進行。

皂化反應，係藉由 2, 3-DCH 與鹼之反應以製 ECH 者，而對 2, 3-DCH 使用 1.0 至 1.5 當量之鹼使之反應。皂化反應所使用的鹼，例如可將  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  等作成水溶液或料漿溶液使用之。

又，反應條件並無限制，例如可在 40 至 110 °C 之溫度而減壓下或加壓下進行反應。反應之方式可採用種種方法。

## 〔實施例〕

依實施例及比較例，具體說明本發明如下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

## 五、發明說明 ( 14 )

實施例 1：將氯氣供給量施加級聯控制的 2, 3 - D C H 之製造方法

使用第 4 圖所示的 2 系列之串聯式之反應裝置，以進行烯丙醇之氯化反應。

第 4 圖之裝置，係在先前所說明的第 2 圖所示的流程圖中，作成不設置氯化氫氣體吸收器 20 的構成者，烯丙醇導入管 7、從脫氣塔回數的氯化氫氣體導入管 8，鹽酸溶液導入管 9 以及所回收的反應溶媒導入管 10，係不經由氯化氫氣體吸收器 20，而直接供給反應器 1。

氯濃度分析計 14，僅係設置在循環泵 6 抽出管，而液相部之氯濃度之測定值與從氯導入管 12 供給的氯氣流量係被級聯控制，而按反應器 2 之反應液中之氯濃度能成爲一定之方式控制供給反應器 2 的氯氣流量。氣相部之氯氣分壓係以用動分析所測定者。

作爲反應器 1，2 分別使用容量 300 公升之玻璃內襯製附有攪拌機之反應器，作爲熱交換器 3，4 使用傳熱面積 20 m<sup>2</sup> 之石墨製熱交換器，作爲氯濃度分析計 14 使用依電流滴定法測定的電氣化學計測器 < 股 > 製 X T - 1315。

作爲脫氣塔 16 使用填充有陶瓷製短鞍性填料 ( Intalex saddle ) 的石墨製蒸餾塔，塔頂氣體將經過石墨製冷凝器 17，冷凝液係使其回流並將氯化氫回收至反應器 1。塔底係藉由石墨製加熱器之蒸氣進行加熱。脫氣塔之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

## 五、發明說明 ( 15 )

塔底液經以冷卻器 1 8 冷卻後，導入容量 3 0 0 公升之玻璃內襯容器分液槽 1 9。分液槽 1 9 具有液供給口，上相及下相抽出口，在此靜置後分離為上相及下相。從經分液的上相抽出一定量，並由導入管 1 0 回收到反應器 1，上相之殘餘液及下相，即作為 2，3 - 二氯 - 1 - 丙醇之粗製品。

使用上述之反應裝置，對反應器 1 從管 7 按 1 6 . 0 k g / 小時之速度供給 7 0 質量% 烯丙醇水溶液，從管 9 按 5 . 0 k g / 小時之速度供給 3 5 質量% 水溶液，從管 1 0 按 2 5 . 0 k g / 小時之速度供給 2 1 質量% 之 2，3 - 二氯 - 1 - 丙醇，6 0 質量% 之水以及含有 1 6 % 之氯化氫的回收反應溶媒，從管 8 按 2 2 . 4 k g / 小時之速度供給回收氯化氫氣體，從管 1 1 按 6 . 8 k g / 小時供給氯氣。供給反應器 1 的氯氣流量係對烯丙醇設定為 5 0 莫耳%。在反應器 1 則控制反應壓力為 0 . 1 0 M P a ( 表壓 )，反應溫度為 0 °C。從管 1 3 按 7 5 . 3 k g / 小時之速度抽出反應器 1 之反應溶液並供給反應器 2。此時，反應溶液中所含的氯化氫為 3 7 質量%、水為 3 1 質量%，而作為  $H C l / ( H C l + H _ 2 O )$  為約 5 5 質量%。對反應器 2 則從管 1 2 按氯濃度分析計 1 4 之指示值能成為 0 . 0 0 2 至 0 . 0 0 4 g / m l 之方式供給氯氣。此時，反應器 2 之氣相部之氯氣分壓為 0 . 0 1 至 0 . 0 2 M P a ( 絕對壓 )。在反應器 2 則控制反應壓力為 0 . 1 3 M P a ( 表壓 )，反應溫度為 0 °C。從管 1 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 16 )

按 82.1 kg / 小時抽出反應溶液並供給脫氣塔 16。脫氣塔 16 係按塔頂 0.11 MPa (表壓)，塔底溫度 130 °C 運轉，從塔頂按 22.4 kg / 小時之速度抽出實質上由氯化氫而成的氣體，經過管 8 而導入反應器 1。從塔底按 59.7 kg / 小時之速度抽出塔底成份，使用冷卻器 18 冷卻為約 25 °C，並導入分液槽 19。在分液槽靜置後，經分液的上相 (水相) 則按 28.1 kg / 小時之比例抽出，將其中的 25.0 kg / 小時導入反應器 1。殘餘之上相將與下相 (油相) 合流，按 36.6 kg / 小時之比例製得粗製品。使用液相色譜法分析粗製品之結果，粗製品中按 23.4 kg / 小時之比例生成有 2,3-二氯-1-丙醇，而以供給烯丙醇基準計，其收率為 94%。

按以上之反應條件繼續作 30 天之連續運轉，惟 2,3-二氯-1-丙醇之收率並未變化，亦未發生脫氣塔加熱器之堵塞。又，對供給反應器 1 的烯丙醇量之供給反應器 1 及 2 的氯氣之合計量之莫耳比，係以 0.99 至 1.01 之比例在變動。

實施例 2：將氯氣供給量施加級聯控制的 3-DCH 之製造方法

與實施例 1 同樣方式，使用第 4 圖之反應裝置以實施氯化反應。對反應器 1 從管 7 按 16.0 kg / 小時之速度供給 70 質量% 烯丙醇水溶液，從管 9 按 5.0 kg /

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紉

## 五、發明說明 ( 17 )

小時之速度供給 3.5 質量% 鹽酸水溶液，從管 10 按 25.0 kg / 小時之速度供給含有 2.1 質量% 之 2,3-二氯-1-丙醇，6.0 質量% 之水以及 1.6 質量% 之氯化氫的回收反應溶媒，從管 8 按 17.3 kg / 小時之速度供給回收氯化氫氣體，從管 11 按 6.8 kg / 小時之速度供給氯氣。供給反應器 1 的氯氣流量係對烯丙醇設定為 5.0 莫耳%。在反應器 1 則控制反應壓力為 0 MPa (表壓)，反應溫度為 0 °C。從管 13 按 70.1 kg / 小時之速度抽出反應器 1 之反應溶液並供給反應器 2。此時，反應溶液中所含的氯化氫為 3.3 質量%，水為 3.3 質量%，而以  $HCl / (HCl + H_2O)$  計為約 5.0 質量%。對反應器 2 則從管 12 按氯濃度分析計 1.4 之指示值能成為 0.002 至 0.004 g / ml 之方式供給氯氣。此時，反應器 2 之氣相部之氯氣分壓為 0.01 至 0.02 MPa (絕對壓)。在反應器 2 則控制反應壓力為 0.03 MPa (表壓)，反應溫度為 0 °C。從管 15 按 77.0 kg / 小時之速度抽出反應溶液並供給脫氣塔 16。脫氣塔 16 係按塔頂 0.01 MPa (表壓)，塔底溫度 120 °C 運轉，從塔頂按 17.3 kg / 小時之速度抽出實質上由氯化氫而成的氣體，經過管 8 而導入反應器 1。從塔底按 59.7 kg / 小時之速度抽出塔底成份，使用冷卻器 18 冷卻為約 25 °C，並導入分液槽 19。在分液槽靜置後，經分液的上相 (水相) 則按 28.1 kg / 小時之比例抽出，將其中的 25.0 kg / 小時導

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 18 )

入反應器 1，殘餘之上相將與下相（油相）合流，按 34.7 kg / 小時之比例製得粗製品。使用液相色譜法分析粗製品之結果，粗製品中按 23.4 kg / 小時之比例生成有 2,3-二氯-1-丙醇，而以供給烯丙醇基準計，其收率為 93.5%。

按以上之反應條件繼續作 30 天之連續運轉，惟 2,3-二氯-1-丙醇之收率並未變化，亦未發生脫氣塔加熱器之堵塞。又，對供給反應器 1 的烯丙醇量之供給反應器 1 及 2 的氯氣之合計量之莫耳比，係以 0.99 至 1.01 之比例在變動。

比較例 1：不實施級聯控制之下對烯丙醇供給稍過量的氯氣的 2,3-DCH 之製造方法

實施例 1 中，除不實施氯濃度分析計 14 之測定值與從管 12 所導入的氯氣流量之間之級聯控制以外，其餘則使用與實施例 1 同樣之反應裝置以實施氯化反應。供給反應器 1 及 2 的氯氣流量，係對烯丙醇之供給量按能成為約 1.02 莫耳等量之方式控制之。氯化反應，係按下述之條件開始反應。對反應器 1 從管 7 按 16.0 kg / 小時之速度供給 70 質量% 烯丙醇水溶液，從管 9 按 5.0 kg / 小時之速度供給 35 質量% 鹽酸水溶液，從管 10 按 25.0 kg / 小時之速度供給含有 21 質量% 之 2,3-二氯-1-丙醇，60 質量% 之水以及 16 質量% 之氯化氫的回收反應溶媒，從管 11 按 7.0 kg / 小時之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 19 )

速度供給氯氣，從管 8 將回收氯化氫氣體供給反應器 1。供給反應器 1 的氯氣流量係對氯氣體供給量之總量設定為 50 莫耳%。在反應器 1 則控制反應壓力為 0 MPa (表壓)、反應溫度為 0 °C。從管 13 按反應器 1 之液面能成爲一定之方式抽出反應溶液並供給反應器 2。對反應器 2 係與反應器 1 同樣方式按 7.0 kg / 小時之速度從管 12 供給氯氣。在反應器 2 則控制反應壓力為 0.03 MPa (表壓)，反應溫度為 0 °C。從管 15 按反應器 2 之液面能成爲一定之方式抽出反應溶液並供給脫氣塔 16。脫氣塔 16 係按塔頂 0.01 MPa (表壓)，塔底溫度 125 °C 運轉，從塔頂抽出實質上由氯化氫而成的氣體，經過管 8 而導入反應器 1，從塔底抽出塔底成份，使用冷卻器 18 冷卻爲約 25 °C，並導入分液槽 19。在分液槽靜置後，經分液的上相 (水相) 之中將 25.0 kg / 小時導入反應器 1。殘餘之上相將與下相 (油相) 合流，製得粗製品。

按上述條件繼續反應的結果，過剩供給的氯氣將從連結反應器 1 及 2 之氣相部的管及管 8 流入反應器 1，而反應條件安定後則氯氣將從由反應器 1 之氣相部放出系外的管按 0.2 kg / 小時之速度流出。此氯量係相當於供給在反應器內的氯量合計之 1.4%。此時，溶解在反應器 2 之反應液中的氯濃度爲 0.018 g / ml，氣相部內所存在的氯氣分壓爲 0.09 MPa (絕對壓)。又，使用液相色譜法分析粗製品的結果，粗製品中生成有 22.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

## 五、發明說明 ( 20 )

k g / 小時之 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇，而以供給烯丙醇基準時，其收率為 89 %。

比較例 2：不實施級聯控制之下對烯丙醇供給稍不足量的氯氣的 2, 3 - D C H 之製造方法

實施例 1 中，除不實施氯濃度分析計 14 之測定值與從管 12 所導入的氯流量之間之級聯控制以外，其餘則使用與實施例 1 同樣之反應裝置以實施氯化反應。供給反應器 1 及 2 的氯氣流量，係對烯丙醇之供給量按能成為約 0.98 莫耳等量之方式控制之。對反應器 1 從管 7 按 16.0 k g / 小時之速度供給 70 質量 % 烯丙醇水溶液，從管 9 按 5.0 k g / 小時之速度供給 35 質量 % 鹽酸水溶液，從管 10 按 25.0 k g / 小時之速度供給含有 21 質量 % 之 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇，60 質量 % 之水以及 16 質量 % 之氯化氫的回數反應溶媒，從管 8 按 17.3 k g / 小時之速度供給回收氯化氫氣體，從管 11 按 6.7 k g / 小時之速度供給氯氣。供給反應器 1 的氯氣流量係對氯氣供給量之總量設定為 50 莫耳 %。在反應器 1 則控制反應壓力之 0 M P a (表壓)，反應溫度為 0 °C，從管 13 按 70.0 k g / 小時之速度抽出反應器 1 之反應溶液並供給反應器 2。此時，反應溶液中所含的氯化氫為 33 質量 %，水為 33 質量 %，而以 HCl/(HCl+H<sub>2</sub>O) 計為約 50 質量 %。對反應器 2 則從管 12 按與反應器 1 同樣方式以 6.7 k g / 小時之速度供給氯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

號

## 五、發明說明 ( 21 )

氣。此時，反應器 2 之氣相部之氯氣分壓為 0 M P a ( 絕對壓 ) ，反應器 2 之反應溶液中之氯濃度為 0 . 0 g / m l 。在反應器 1 則控制反應壓力為 0 . 0 3 M P a ( 表壓 ) ，反應溫度為 0 ° C 。從管 1 5 按 7 6 . 7 k g / 小時之速度抽出反應溶液並供給脫氣塔 1 6 。在此供給液中所含的烯丙醇為 0 . 2 k g / 小時，而此量係相當於供給在反應器的烯丙醇量合計之 1 . 8 % 。脫氣塔 1 6 係按塔頂 0 . 0 1 M P a ( 表壓 ) ，塔底溫度 1 2 0 ° C 運轉，從塔頂按 1 7 . 3 k g / 小時之速度抽出實質上由氯化氫而成的氣體，經過管 8 而導入反應器 1 。從塔底按 5 9 . 4 k g / 小時之速度抽出塔底成份，使用冷卻器 1 8 冷卻為約 2 5 ° C ，並導入分液槽 1 9 。在分液槽靜置後，經分液的上相 ( 水相 ) 則按 2 8 . 9 k g / 小時之比例抽出，將此中的 2 5 . 0 k g / 小時導入反應器 1 。殘餘之上相將與下相 ( 油相 ) 合流，按 3 4 . 5 k g / 小時之比例製得粗製品。使用液相色譜法分析粗製品之結果，粗製品中生成有按 2 2 . 7 k g / 小時之 2 , 3 - 二氯 - 1 - 丙醇，而以供給烯丙醇基準計，其收率為 9 1 % 。

按以上之反應條件繼續進行連續運轉，惟從經過 1 0 天後脫氣塔 1 6 之加熱器之熱效率即開始下降，經過 2 0 天後停止反應並檢查加熱器的結果，發現加熱器之加熱管之約 6 0 % 即被聚合物所堵塞。

[ 發明之效果 ]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 22 )

本發明係在鹽酸溶液中使烯丙醇進行氯化，將所得的溶液導入脫氣塔，加熱以發散氯化氫並回收其氯化氫於反應器的 2, 3 - D C H 之連續性製造方法中，作為控制將導入脫氣塔的反應液中所溶解的氯濃度為特定之濃度 (  $0.015 \text{ g} / \text{ml}$  ) 以下；及 / 或控制脫氣塔前面之反應器氣相部之氯氣分壓為特定之分壓 (  $0.08 \text{ MPa}$  ) 絕對壓 ) 以下；再者，控制脫氣塔前面之反應器之反應液中所溶解的氯濃度及 / 或控制脫氣塔前面之反應器氣相部之氯氣分壓為所需範圍的用段，設置測定脫氣塔前面之反應器之出口液之氯濃度及 / 或存在在氣相部的氯氣濃度 ( 分壓 ) 的分析計，並依其分析計之指示值以控制將導入脫氣塔前面之反應器的氯氣流量，可藉以將導入脫氣塔的反應液中所殘存的烯丙醇濃度作成實質上的零濃度，並將 2, 3 - D C H，以及環氧氯丙烷連續性方式高收率且長期間安定地製造。

## 〔圖面之簡單說明〕

第 1 圖：係使用 1 段式反應器的本發明之 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法之 1 例之流程圖。

第 2 圖：係使用串聯方式所連接的 2 段式反應器的本發明之 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法之 1 例之流程圖。

第 3 圖：係使用並聯方式所連接的 2 段式反應器的本發明之 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法之 1 例之流程

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 23 )

圖。

第 4 圖：係使用串聯方式所連接的 2 段式反應器的依本發明之實施例之 2，3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法之流程圖。

[ 符號之說明 ]

- 1、2：反應器
- 3、4：熱交換器
- 5、6：循環泵
- 7：烯丙醇導入管
- 8：回數氯化氫氣體導入管
- 9：鹽酸水溶液導入管
- 10：回收反應溶媒導入管
- 11、12：氯氣導入管
- 13：反應器 1 之反應液抽出管
- 14：氯濃度分析計
- 15：反應器 2 之反應液抽出管
- 16：脫氣塔
- 17：脫氣塔塔頂冷凝器
- 18：脫氣塔出口液冷卻器
- 19：溶液分離器
- 20：氯化氫氣體吸收器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱: )

2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇及環氧氯  
丙烷之製造方法

本發明提供一種在鹽酸溶液中使烯丙醇氯化，以連續性、高效率且長期間安定地製造 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇(簡稱 2, 3 - D C H) 以及環氧氯丙烷之方法。詳言之，

在將含有在鹽酸溶液中使烯丙醇氯化所得的 2, 3 - D C H 的溶液，導入脫氣塔內以使氯化氫發散後，將其氯化氫送回反應器，而從殘渣回收 2, 3 - D C H 的 2, 3 - D C H 之製造方法中，其特徵為：為保持脫氣塔之前之反應器出口液中所溶解的氯濃度為  $0.015 \text{ g/ml}$  以下；脫氣塔之前之反應器中的氣相部之氯氣分壓為  $0.08 \text{ MPa}$  (絕對壓力) 以下，使用分析計測定脫氣塔之前之反應器之出口液之氯濃度及 / 或氣相部所存在的氯氣濃度(分壓)，以控制脫氣塔之前之氯氣流量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱: )

## 六、申請專利範圍 1

1. 一種 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法，係為使用反應器，在鹽酸溶液中使烯丙醇氯化所得的含有 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇的溶液，導入脫氣塔內以使氯化氫發散並將其氯化氫送回反應器，從殘液中製得 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇的 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法，其特徵為：使導入脫氣塔前的反應器出口液中所溶解的氯濃度保持在  $0.015 \text{ g/ml}$  以下者。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法，係為使用反應器，在鹽酸溶液中使烯丙醇氯化所得的含有 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇的溶液，導入脫氣塔內以使氯化氫發散並將其氯化氫送回反應器，從殘液中製得 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇的 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法，其中，在脫氣塔前之反應器設置監視出口反應液中所溶解的氯濃度的分析計，並按能保持氯濃度為  $0.015 \text{ g/ml}$  以下之方式控制導入反應器中的氯氣流量者。

3. 一種 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法，係為使用反應器，在鹽酸溶液中使烯丙醇氯化所得的含有 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇的溶液，導入脫氣塔內以使氯化氫發散並將其氯化氫送回反應器，從殘液中製得 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇的 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法，而其特徵為：將脫氣塔之前之反應器中的氣相部之氯氣分壓保持在  $0.08 \text{ MPa}$  (絕對壓力) 以下者。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之 2, 3 - 二氯 - 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍 2

一 丙醇之製造方法，係將使用反應器，在鹽酸溶液中使烯丙醇氯化所得的含有 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇的溶液，導入脫氯塔內以使氯化氫發散並將其氯化氫送回反應器，從殘液中製得 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇的 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法，其中，在脫氯塔之前之反應器設置監視氯氣相部之氯氣濃度的分析計，並按能將氯氣分壓保持在 0.08 MPa (絕對壓力) 以下之方式控制導入反應器的氯氣流量者。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中之任一項所述之 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法，其中使用含有以  $HCl / (H_2O + HCl)$  計為 40 至 75 質量% 之氯化氫的鹽酸水溶液者。

6. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中之任一項所述之 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法，其中在 -30 至 20 °C 之溫度下進行烯丙醇之氯化反應者。

7. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中之任一項所述之 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇之製造方法，其中以 1 MPa (表壓) 以下之壓力進行烯丙醇之氯化反應者。

8. 一種環氧氯丙烷之製造方法，其特徵為：使由申請專利範圍第 1 項至第 7 項中之任一項所述之方法所製造的 2, 3 - 二氯 - 1 - 丙醇進行皂化反應者。

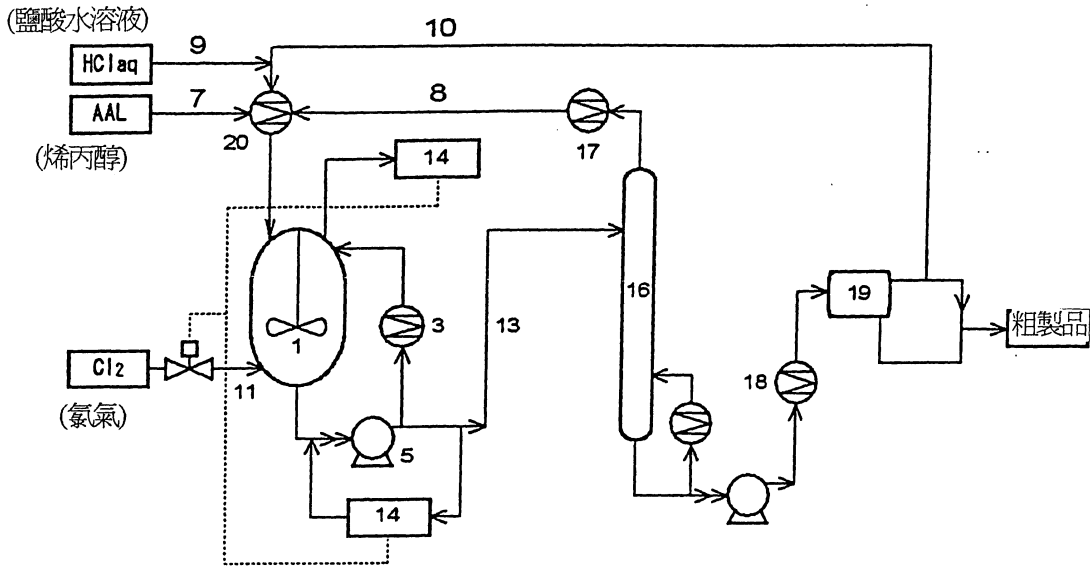
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

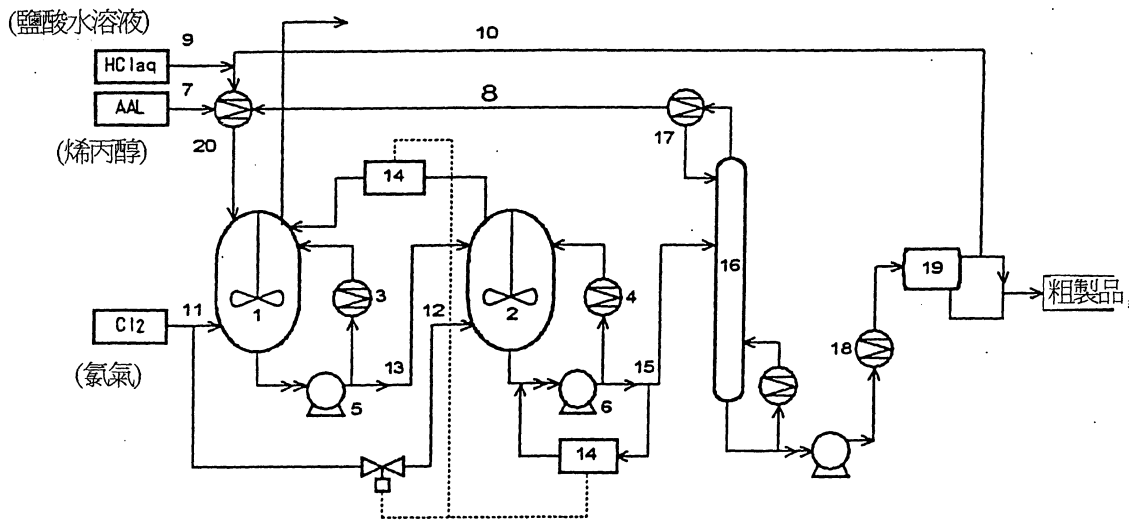
訂

線

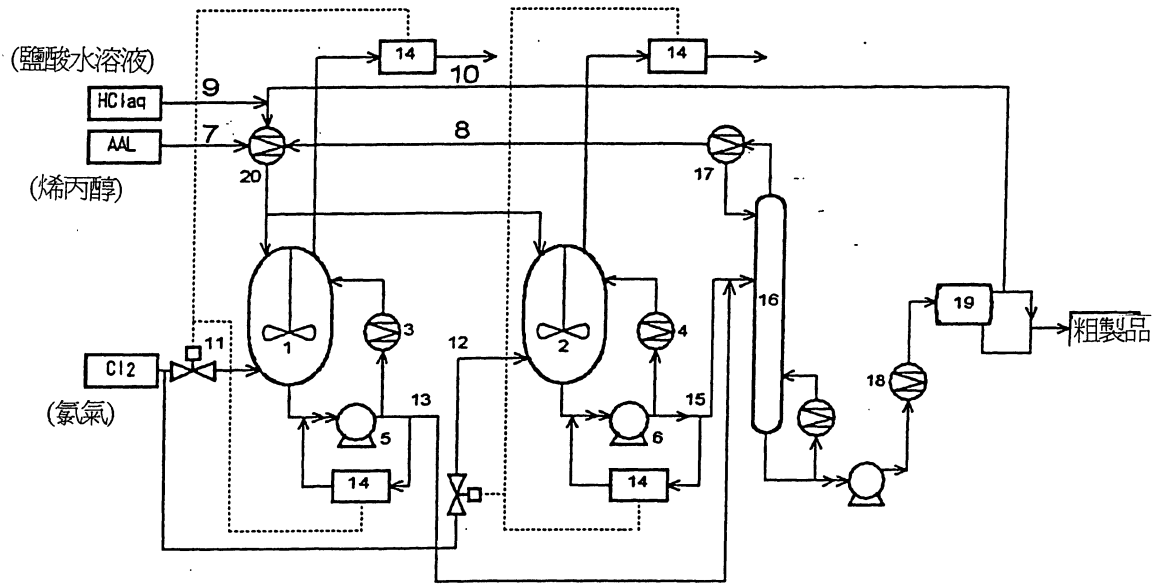
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

