

102年8月29日修(更)正本

102年8月29日修正替換頁

發明專利說明書

p1-42

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97113155

※申請日期：97.4.11.

※IPC分類：C07C 29/82, 31/42

一、發明名稱：(中文/英文)

用於二氯丙醇的共沸回收之方法與設備

PROCESS AND APPARATUS FOR AZEOTROPIC RECOVERY OF
DICHLOROHYDRINS**二、申請人：**(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏全球科技公司 / DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

代表人：(中文/英文)

約翰 B. 崔安根 / TREANGEN, JOHN B.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州 48674 密德蘭市陶氏中心 2040 號

2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, USA

國籍：(中文/英文)

美國 / USA

三、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1. 丹尼爾 提爾多威裘裘 / TIRTOWIDJOJO, DANIL

2. 安卓 S. 莫瑞若夫 / MERENOV, ANDREI S.

3. 克莉斯汀 D. 尼柏 / KNEUPPER, CHRISTIAN D.

4. 布魯斯 D. 虎克 / HOOK, BRUCE D.

5. 安尼爾 J. 瑪塔 / MEHTA, ANIL J.

國籍：(中文/英文)

1.~5. 美國 / USA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、2007.04.12、60/923,020

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於自混合物回收二氯丙醇之方法及設備，其中該混合物包含二氯丙醇，水，一或多種選自二氯丙醇之酯、單氯丙醇及/或其酯及多羥基化脂族烴化合物及/或其酯之化合物，及視情況一或多種包含氯化劑、催化劑及/或催化劑之酯的物質。在蒸餾或分餾該混合物以自該混合物分離二氯丙醇及水的同時將液體水相再循環至蒸餾塔中。優點包括對於給定蒸餾塔更有效回收二氯丙醇，由於避免有助於形成重副產物之條件而廢棄物較少，及回收設備資本投資減少。

六、英文發明摘要：

A process and apparatus for recovering dichlorohydrins from a mixture comprising dichlorohydrins, water, one or more compounds selected from esters of dichlorohydrins, monochlorohydrins and/or esters thereof, and multihydroxylated-aliphatic hydrocarbon compounds and/or esters thereof, and optionally one or more substances comprising chlorinating agents, catalysts and/or esters of catalysts is disclosed. A liquid aqueous phase is recycled to the distillation column while distilling or fractionating the mixture to separate dichlorohydrin(s) and water from the mixture. Advantages include more efficient recovery of dichlorohydrins for a given distillation column, less waste due to

avoiding the conditions conducive to the formation of heavy byproducts,
and reduced capital investment in recovery equipment.

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 | 反應器 |
| 2 | 分離裝置 |
| 3 | 液-液相分離器 |
| 4 | 第一進料流 |
| 5 | 第二進料流 |
| 6 | 流出物進料流 |
| 7 | 液相餾出流 |
| 8 | 液體水性再循環流 |
| 9 | 第一排出物 |
| 10 | 液體有機排出流 |
| 11 | 排氣口 |
| 12 | 汽提劑源 |
| 13 | 孔口 |
| 14 | 蒸餾殘餘物再循環進料流 |
| 15 | 蒸餾殘餘物再循環排出口 |

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)

九、發明說明：

發明背景

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於自包含二氯丙醇之混合物（諸如由將多羥基化脂族烴化合物及/或其酯轉化為氯醇之過程產生之流出物）回收二氯丙醇之方法及設備。

【先前技術】

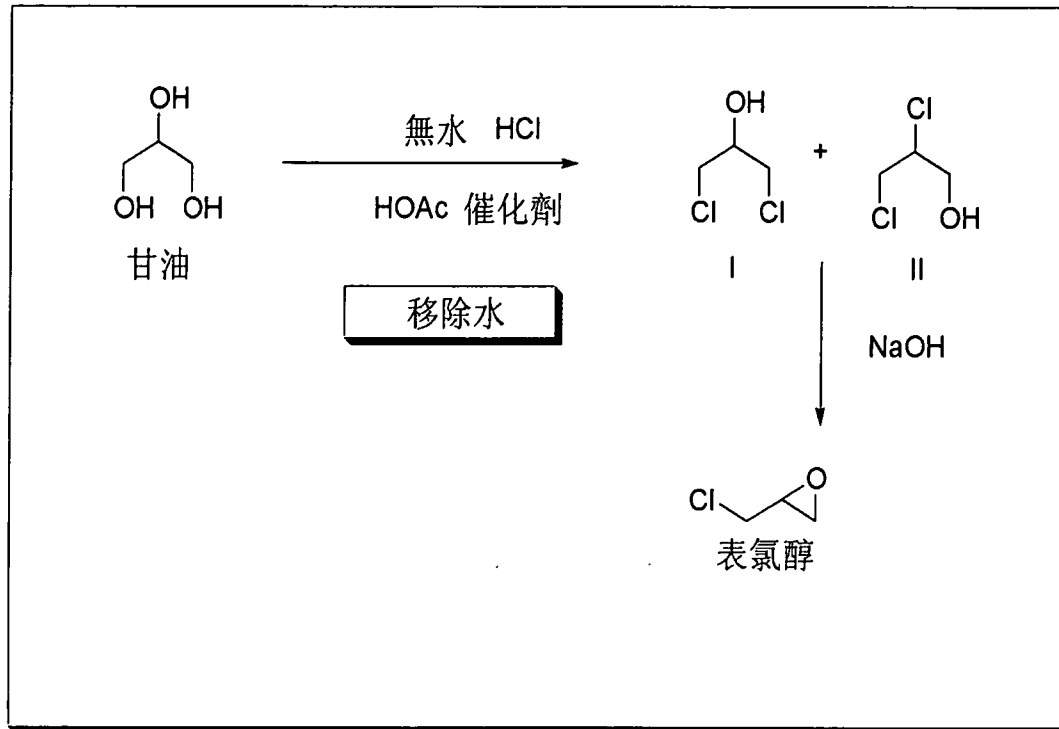
二氯丙醇適用於製備諸如表氯醇之環氧化物。表氯醇為廣泛使用之環氧樹脂前驅物。表氯醇為通常用於烷基化對雙酚 A 之單體。所得呈游離單體或寡聚二環氧化物形式之二環氧化物可進一步形成為用於（例如）電學層壓板、罐頭塗料、汽車面漆及清漆中之高分子量樹脂。

認為丙三醇為低成本、可再生原料，其為製備燃料之生物柴油過程之副產物。已知諸如果糖、葡萄糖及山梨糖醇之其他可再生原料可經氫解以產生諸如丙三醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇及其類似物之鄰二醇及鄰三醇之混合物。在豐富且低成本之丙三醇或混合二醇之情況下，需要經濟上有吸引力之方法以自以上過程產生之流出物中回收二氯丙醇。

已知一種將甘油（本文中亦稱為「丙三醇」）轉化為二氯丙醇（化合物 I 與化合物 II）之混合物的方法，如以下流程 1 中所示。該反應係在無水 HCl 及乙酸（HOAc）催化劑存在下在移除水的情況下進行。化合物 I 及化合物 II 隨

後可經由以苛性鹼或石灰處理轉化為表氯醇。

流程 1：甘油之氯氯化



先前技術中已報導使用以上流程 1 中之化學反應的各種方法。舉例而言，表氯醇可藉由使二氯丙醇（諸如 2,3-二氯-1-丙醇或 1,3-二氯-2-丙醇）與鹼反應來製備。二氯丙醇又可在大氣壓下，自甘油、無水氯化氫及酸催化劑製備。推薦使用大量過剩氯化氫（HCl）以促進在反應過程中形成之水的共沸移除。

WO 2006/020234 A1 描述將甘油或酯或其混合物轉化為氯醇之方法，其包含以下步驟：將多羥基化脂族烴化合物、多羥基化脂族烴之酯或其混合物在有機酸催化劑存在下與超大氣分壓之氯化氫源接觸以產生氯醇、氯醇之酯或其混合物。本文中該方法亦稱為「乾法」。在乾法中經由

大量過剩之氯化氫共沸移除水並非為獲得高氯醇產率所需。自反應混合物分離產物流可以合適分離容器進行，該分離容器諸如一或多個蒸餾塔、閃蒸器、萃取塔或吸附塔。WO 2006/020234 A1 並未描述特定蒸餾法或將重副產物形成減至最少之方法。

WO 2005/021476 A1 描述以下方法：使用大氣分壓之氯化氫，作為催化劑之乙酸，及串聯迴路，較佳三個迴路，各迴路由反應器及蒸餾塔組成，在該蒸餾塔中反應中之水、殘餘氯化氫及二氯丙醇自反應流出物中移除。該需要串聯反應器/蒸餾迴路之蒸餾方法極昂貴，因為該方法中需要若干反應器/塔。WO 2005/021476 A1 亦未描述特定蒸餾法或將重副產物形成減至最少之方法。此外，有用之乙酸隨餾出物損失，需要再添加乙酸來彌補蒸餾中之催化劑損失。

EP 1 752 435 A1 揭示產生氯醇之另一種方法，其係藉由多羥基化脂族烴及/或其酯與鹽酸水溶液在大氣條件下反應而產生氯醇、氯醇之酯或其混合物，其中將反應器底部之排出物饋入汽提器中，在該汽提器中自反應混合物部分汽提大多數未反應之氯化氫、來自鹽酸水溶液反應物之水及在反應過程中形成之水（本文中亦稱為「反應中之水」），且將來自汽提器之液相饋入蒸餾塔或汽提塔中。將來自汽提器之氣相（其含有大多數未反應之氯化氫、來自鹽酸水溶液反應物之過剩水及來自反應混合物之反應副產物水）引入饋有反應器所產生之蒸汽之蒸餾塔中或直接再循環至

反應器中。自蒸餾塔或汽提塔頂部收集主要二氯丙醇餾份。將塔殘餘物再循環至反應器中。該方法（本文中亦稱為「濕法」）不僅經由鹽酸水溶液反應物向該過程中添加水，而且在該過程中產生反應中之水。在濕法中經由汽提器移除大量過剩水能效較低且乾法不必進行此操作。在回收二氯丙醇過程中可達成汽提器之較佳利用。EP 1 752 435 A1 亦未描述將重副產物形成減至最少之特定蒸餾法。

CN 101007751A 描述另一種方法，其以串聯的兩個反應器將乾法及濕法組合，其中將管狀反應器用作第一反應器且將發泡-槽式反應器用作第二反應器。將鹽酸水溶液、丙三醇、羧酸催化劑混合且饋入第一反應器中，且將氣態氯化氫饋入第二反應器中。將惰性夾雜物添加至氣態氯化氫進料中以改良在發泡-槽式反應器中自反應混合物汽提水之效率。將所產生之水、二氯丙醇及氯化氫及部分催化劑之共沸組合物自發泡-槽式反應器之頂部蒸發。發泡-槽式反應器之液態底部產物進入精餾塔以進行分離。自精餾塔餾出物獲得二氯丙醇產物且將塔底殘餘物再循環至發泡-槽式反應器中。該方法展示低於乾法之氯化氫轉化率，產生過剩水，其中需要將水共沸移除，此暗示需要大於乾法之處理設備。CN 101007751A 亦未描述將重副產物之形成減至最少之特定蒸餾法。

仍可進一步改良可用於後續轉化（諸如轉化為表氯醇）之形式的二氯丙醇之回收。

【發明內容】

發明概要

本發明之一態樣為自液相混合物回收二氯丙醇之方法，其中該液相混合物包含二氯丙醇，水，一或多種選自氯醇之酯、單氯丙醇及多羥基化脂族烴化合物及/或其酯之化合物，及視情況一或多種包含氯化劑、催化劑、催化劑之酯及/或重副產物之物質，其中該方法包含：

(a) 提供液相混合物，其包含二氯丙醇，水，一或多種選自氯醇之酯、單氯丙醇及多羥基化脂族烴化合物及/或其酯之化合物，及視情況一或多種包含氯化劑、催化劑、催化劑之酯及/或重副產物之物質；

(b) 將步驟(a)之液相混合物在一或多個單元操作中蒸餾或分餾以自步驟(a)之液相混合物中分離包含二氯丙醇及水及液相混合物中所存在的其他較低沸點組份的汽相餾份；

(c) 將步驟(b)之汽相餾份冷凝以形成液體水相及包含二氯丙醇之液體有機相；

(d) 將步驟(c)之液體水相與步驟(c)之液體有機相分離；及

(e) 將步驟(d)之至少一些液體水相再循環至步驟(b)中。

本發明之另一態樣為產生二氯丙醇之方法，其中步驟(a)中所提供之混合物係產生或來源於單氯丙醇及/或其酯及/或多羥基化脂族烴化合物及/或其酯的氫氯化。

本發明之另一態樣為適合於自多羥基化脂族烴化合物及/或其酯產生二氯丙醇之設備，其包含：

(1) 至少一反應器；

(2) 至少一包含至少一液-汽接觸裝置的分離裝置，該液-汽接觸裝置具有一底端及一頂端用於向該液-汽接觸裝置內之物質施加自該底端至該頂端逐步降低之溫度梯度，

(3) 視情況一或多個冷卻裝置，用於將來自分離裝置(2)之液-汽接觸裝置的餾出流冷凝，及

(4) 至少一液-液相分離裝置，用於將液體有機相與液體水相分離，

其中

該至少一反應器(1)係直接或間接與該至少一分離裝置(2)連接以將來自至少一反應器(1)之液態反應器流出流引入至少一分離裝置(2)中之至少一液-汽接觸裝置中以進行蒸餾及/或分餾，

至少一液-汽接觸裝置係直接或經由可選用冷卻裝置(3)與至少一液-液相分離裝置(4)連接以將來自液-汽接觸裝置之包含二氯丙醇及水的冷凝餾出流引入液-液相分離裝置(4)中以分離為液體水相及液體有機相，且

該液-液相分離器(4)係直接或間接與該至少一分離裝置(2)之至少一液-汽接觸裝置連接以將來自液-液相分離器(4)之液體水相引入該液-汽接觸裝置中。

【實施方式】

發明詳述

定義：

如本文中所使用之術語「多羥基化脂族烴化合物」(下文中縮寫為「MAHC」)係指含有至少兩個羥基與兩個獨立鄰位碳原子共價鍵結且無醚鍵聯基團之化合物。其含有至少兩個 sp^3 雜化碳，該等碳各自帶有一個 OH 基團。該等 MAHC 包括任何含有鄰二醇(1,2-二醇)或鄰三醇(1,2,3-三醇)之烴，其包括較高階鄰接或鄰位重複單元。MAHC 之定義亦包括(例如)一或多個 1,3-二醇、1,4-二醇、1,5-二醇及 1,6-二醇官能基。該類 MAHC 中排除(例如)偕二醇。

MAHC 含有至少 2 個，較佳至少 3 個，至多約 60 個，較佳至多 20 個，更佳至多 10 個，甚至更佳至多 4 個，且更佳至多 3 個碳原子，且除脂族烴之外，可含有芳族部分或包括(例如)鹵素、硫、磷、氮、氧、矽及硼雜原子之雜原子；及其混合物。MAHC 亦可為諸如聚乙烯醇之聚合物。

術語「丙三醇」及「甘油」及其酯可用作化合物 1,2,3-三羥基丙烷及其酯之同義詞。

如本文中所使用之術語「氯醇」意謂含有至少一個羥基及至少一個氯原子與兩個獨立鄰位脂族碳原子共價鍵結且無醚鍵聯基團之化合物。氯醇可藉由以共價鍵結之氯原子經由氫氯化反應置換 MAHC 之一或多個羥基獲得。氯醇

含有至少 2 個，較佳至少 3 個，至多約 60 個，較佳至多 20 個，更佳至多 10 個，甚至更佳至多 4 個，且更佳至多 3 個碳原子，且除脂族煙之外，可含有芳族部分或包括（例如）鹵素、硫、磷、氮、氧、矽及硼雜原子之雜原子；及其混合物。含有至少兩個羥基之氯醇亦為 MAHC。

如本文中所使用之術語「單氯丙醇」意謂具有一個氯原子及至少兩個羥基之氯醇，其中該氯原子及至少一個羥基與兩個獨立鄰位脂族碳原子共價鍵結（下文以縮寫「MCH」提及）。由丙三醇或丙三醇酯之氫氯化反應產生之 MCH 包括（例如）3-氯-1,2-丙二醇及 2-氯-1,3-丙二醇。

如本文中所使用之術語「二氯丙醇」意謂具有兩個氯原子及至少一個羥基之氯醇，其中至少一個氯原子及至少一個羥基與兩個獨立鄰位脂族碳原子共價鍵結（下文以縮寫「DCH」提及）。由丙三醇或丙三醇酯產生之二氯丙醇包括 1,3-二氯-2-丙醇及 2,3-二氯-1-丙醇。

如本文中所使用之表述「在氫氯化條件下」意謂能夠將混合物及/或進料流中所存在的至少 1 重量%，較佳至少 5 重量%，更佳至少 10 重量% MAHC、MCH 及 MAHC 及 MCH 之酯轉化為 DCH 及/或其酯之條件。

如本文中所使用之術語「副產物」意謂不為氯醇及/或其酯及/或氯化劑且在根據本發明所選擇之氫氯化條件下不形成氯醇及/或其酯之化合物。

表述「重副產物」係指混合物（a）組份之寡聚物，諸如 MAHC 及/或其酯之寡聚物及氯醇及/或其酯之寡聚物，及

該等寡聚物之衍生物，諸如其酯，氯化寡聚物，及/或其氯化酯，其數量平均分子量等於或大於寡聚物之數量平均分子量，諸如氯化寡聚物。術語氯醇、MCH 及 DCH 及其酯不欲包括重副產物。

術語「環氧化物」意謂碳-碳鍵上含有至少一個氧橋之化合物。一般而言，碳-碳鍵之碳原子為鄰接的，且除碳及氧原子之外，該化合物可包括其他原子，（例如）如氫及鹵素。較佳環氧化物為環氧乙烷、環氧丙烷、縮水甘油及表氯醇。

如本文中所使用之表述「液相」係指氣相與固相之間的連續中間相，其可視情況包含少量氣體及/或固體離散相。液相可包含一或多種不互溶液相且可含有一或多種溶解固體，諸如一或多種酸、鹼或鹽。

如本文中所使用之表述「汽相」係指連續氣相，其可視情況包含少量液體及/或固體離散相（例如氣溶膠）。汽相可為單一氣體或混合物，諸如兩種或兩種以上氣體、兩種或兩種以上液體離散相及/或兩種或兩種以上固體離散相之混合物。

如本文中所使用之表述「液-汽接觸裝置」係指用以在該裝置中提供液體與蒸汽之間的接觸及至少一個界面表面的產生之裝置。液-汽接觸裝置之實例包括板式塔、填充塔、濕壁（降膜）塔、噴霧室、熱交換器或其任何組合。包含板式塔及填充塔之裝置的實例包括蒸餾塔、分餾塔及汽提塔。

如本文中所使用之術語「冷凝器」意謂用於自過程流體經由與該過程流體實體上分隔之二級流體移除熱之非絕熱系統。該過程流體及該二級流體可各自為蒸汽、液體或液體與蒸汽之組合。冷凝器通常與蒸餾或分餾塔之部分連接。其可為蒸餾塔外之單元操作或其可為蒸餾塔內之單元操作。該實體分隔可呈管之形式，且冷凝可在管內部或管外部進行。冷凝器可採用蒸餾塔分餾塔盤板上之冷卻元件的形式，或採用蒸餾塔填料床之間的冷卻元件形式。

混合物 (a)：

混合物 (a) 可直接或間接由此項技術中熟知之任何氫氯化方法獲得。舉例而言，德國專利第 197308 號教示由丙三醇藉助於無水氯化氫之催化氫氯化製備氯醇之方法。WO 2005/021476 揭示藉由以氣態氯化氫在羧酸催化下氫氯化丙三醇及 / 或單氯丙二醇製備二氯丙醇之連續方法。WO 2006/020234 A1 描述將甘油或其酯或混合物轉化為氯醇之方法，其包含以下步驟：將 MAHC、MAHC 之酯或其混合物在有機酸催化劑存在下大體上不移除水的情況下與超大氣分壓之氯化氫源接觸以產生氯醇、氯醇之酯或其混合物。以上參考文獻關於上述揭示內容以引用的方式併入本文中。

在一例示性氫氯化方法中，將 MAHC 及氫氯化催化劑饋入氫氯化反應器中。隨後將諸如氯化氫之氯化劑添加至反應器中。將反應器壓力調至所需壓力且將反應器內容物加熱至所需溫度歷時所需時段。完成氫氯化反應之後或在

進行氫氯化反應的同時，將呈反應流出流形式之反應器內容物自反應器排出且直接或間接經由另一反應器或其他介入步驟饋入包含本發明之 DCH 回收系統且視情況包括其他分離系統或設備（諸如閃蒸器及/或再煮器）之分離系統中。

上述氫氯化反應可在一或多個氫氯化反應容器中進行，該等氫氯化反應容器諸如單一或多個連續攪拌槽式反應器（下文以縮寫「CSTR」提及）、單一或多個管狀反應器、塞流反應器（下文以縮寫「PFR」提及）或其組合。氫氯化反應器可為（例如）一個反應器或彼此以串聯或並聯方式連接之多個反應器，包括（例如）一或多個 CSTR、一或多個管狀反應器、一或多個 PFR、一或多個氣泡塔反應器及其組合。

在一較佳具體實例中，部分或所有氫氯化流出流為來自 PFR 之進料流。PFR 為具有較高長度/直徑（L/D）比率且沿反應器長度具有組成分布的反應器。饋入 PFR 中之反應物濃度自進口至出口沿 PFR 流動路徑降低，且 DCH 濃度自進口至出口沿 PFR 流動路徑增加。在將甘油氫氯化之情況下，HCl 及甘油之濃度自 PFR 進口至 PFR 出口降低，而 1,3-二氯-2-丙醇及 2,3-二氯-1-丙醇之總濃度自 PFR 進口至 PFR 出口增加。

適用於進行氫氯化反應之設備可為此項技術中任何熟知設備，且應能夠含有在氫氯化條件下之反應混合物。合適設備可由對過程組份之腐蝕具有抗性之材料製造，且該等材料可包括（例如）諸如鈦之金屬，合適金屬合金（尤

其鎳鉬合金，諸如 Hastelloy C®) 或玻璃襯裏設備 (例如)。

混合物 (a) 包含水，諸如作為氫氯化反應副產物產生之水，存在於氫氯化反應原料中之水及/或作為汽提劑引入之水。混合物 (a) 可含有至少 1 重量%，更佳至少 5 重量%水，至多 90 重量%，更佳至多 50 重量%水。

一或多種 MAHC、MCH，一或多種 MAHC、MCH 之酯，及/或 DCH、氯化劑及/或催化劑可存在於混合物 (a) 中。再循環過程為較佳的，其中將一或多種 MAHC、MCH、MCH 酯、DCH 酯、氯化劑及/或催化劑再循環至該過程中之先前步驟中，諸如再循環至反應器中以進行進一步氫氯化。該再循環過程較佳為連續的。以此方式，原料效率得以最大化及/或催化劑得以再使用。

當催化劑在該方法流程中再使用時，可能需要使用濃度高於單程方法中所用之濃度的催化劑。此可能產生較快之反應或較小之處理設備，其使得所用設備之資本成本降低。

在連續再循環過程中，不為所需之雜質及/或反應副產物可能在該過程中積聚。因此，需要提供 (諸如) 經由一或多個排出物出口 (例如) 或藉由分離步驟自該過程移除該等雜質的構件。此外，排出流可經進一步處理以回收排出流中之有用部分。

可視情況存在於根據本發明處理之混合物中之氯化劑較佳為氯化氫或氯化氫源，且可為氣體、液體或溶液形式或其混合物。氯化氫較佳以氣態形式引入，且當氫氯化反

應混合物處於液相中時，至少一些氯化氫氣體較佳溶解於液體反應混合物中。然而，若需要，氯化氫可稀釋於諸如醇（例如甲醇）之溶劑或諸如氮氣之載氣中。

較佳地，本發明之氫氯化步驟在超大氣壓力條件下進行。本文中之「超大氣壓力」意謂氯化氫（HCl）分壓高於大氣壓力，亦即 15 psia（103 kPa）或高於 15 psia。一般而言，氫氯化方法中所用之氯化氫分壓為至少約 15 psia（103 kPa）或高於 15 psia。較佳地，氫氯化方法中所用之氯化氫分壓不低於約 25 psia（172 kPa），更佳不低於約 35 psia（241 kPa），且最佳不低於約 55 psia（379 kPa）；且較佳不高於約 1000 psia（6.9 MPa），更佳不高於約 600 psia（4.1 MPa），且最佳不高於約 150 psia（1.0 MPa）。

亦較佳地，在足以進行氫氯化反應，且亦低於反應混合物中對於氫氯化步驟中給定壓力條件具有最低沸點之氯醇之沸點的溫度下進行氫氯化步驟，以使氫氯化期間所產生及轉化之氯醇保持在反應混合物之液相中以在（b）及（c）步驟中回收。該較佳溫度範圍之上限可藉由調整壓力條件來調整。氫氯化期間可選擇較高壓力以提高反應混合物中氯醇之沸點溫度，因此使 DCH 保持在液相中之較佳溫度範圍可藉由提高壓力條件來提高。

較佳地，在步驟（b）之前自氫氯化流出物中移除之 DCH 低於氫氯化流出物中所存在之 DCH 之 50%，更佳低於 10%，甚至更佳低於 5%，且更佳低於 1%。

氫氯化流出物包含一或多種 DCH，一或多種包含 DCH

之酯、MCH 及/或其酯及 MAHC 及/或其酯之化合物，及視情況一或多種包含水、氯化劑、催化劑及/或催化劑之酯之物質。其他可選用組份亦可存在於流出物中，其視原料、反應條件及根據本發明介於氫氯化反應與 DCH 回收之間的任何處理步驟而定。當氫氯化流出物自氫氯化步驟及/或反應器撤離時氫氯化流出物較佳在液相中，且步驟（a）中所提供之混合物包含氫氯化步驟之至少部分液相流出物。

在一較佳具體實例中，至少一種 MAHC 及/或其酯存在於步驟（a）中所提供之混合物中。當 MAHC 及/或其酯存在於步驟（a）中所提供之混合物中時，相同 MAHC 及/或其酯亦可存在於步驟（b）之高沸點餾份中。

根據本發明處理之流出物中所見之 MAHC 可包括（例如）1,2-乙二醇；1,2-丙二醇；1,3-丙二醇；3-氯-1,2-丙二醇；2-氯-1,3-丙二醇；1,4-丁二醇；1,5-戊二醇；環己二醇；1,2-丁二醇；1,2-環己二甲醇；1,2,3-丙三醇（亦稱為「丙三醇」、「甘油」，且在本文中可與其互換使用）；及其混合物。較佳地，根據本發明處理之流出物中之 MAHC 包括（例如）1,2-乙二醇；1,2-丙二醇；1,3-丙二醇；及 1,2,3-丙三醇；其中 1,2,3-丙三醇為最佳。

根據本發明處理之流出物中所見之 MAHC 酯的實例包括（例如）乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯、丙三醇單乙酸酯、丙三醇單硬脂酸酯、丙三醇二乙酸酯及其混合物。在一具體實例中，該等酯可由 MAHC 與完全酯化之 MAHC 之混合物（例如甘油三乙酸酯與甘油之混合物）製備。

在同一或另一較佳具體實例中，至少一種 MCH 及/或其酯存在於 (a) 中所提供之混合物中。當 MCH 及/或其酯存在於步驟 (a) 中所提供之混合物中時，相同 MCH 及/或其酯亦可存在於步驟 (b) 之高沸點餾份中。

MCH 通常對應於氫氯化 MAHC，其中與兩個獨立鄰位碳原子共價鍵結之一對羥基中之一者經共價鍵結之氯原子置換。MCH 之酯可為將 MAHC 酯氫氯化所得，或 (例如) 與酸性催化劑反應所得。

DCH 通常對應於氫氯化 MAHC，其中與兩個獨立碳原子共價鍵結之兩個羥基各自經共價鍵結之氯原子置換，其中該等碳原子中之至少一者處於具有羥基之第三碳原子之鄰位。DCH 之酯可為將 MAHC 酯、MCH 酯氫氯化所得，或 (例如) 與酸催化劑反應所得。

在本發明中 MAHC 為饋入過程中之原料的具體實例中，與 MAHC 之酯或 MAHC 與其酯之混合物作為原料之具體實例相比，一般而言較佳氯醇之形成係由一或多種催化劑及/或其酯的存在促進。催化劑及/或其酯亦可在 MAHC 之酯或 MAHC 與其酯之混合物為原料時存在以進一步加速氫氯化反應。

羧酸 (RCOOH) 催化 MAHC 氫氯化為氯醇。特定羧酸催化劑之選擇可基於多種因素，包括 (例如) 其作為催化劑之功效、其成本、其對反應條件之穩定性及其物理特性。使用催化劑之特定方法及方法流程亦可能為選擇特定催化劑之因素。羧酸之「R」基團可獨立地選自氫或包括烷基、

芳基、芳烷基及烷芳基之烴基。烴基可為直鏈、支鏈或環狀的，且可經取代或未經取代。允許之取代基包括不會不利地干擾催化劑效能之任何官能基，且可包括雜原子。允許之官能基之非限制性實例包括氯、溴、碘、羥基、酚、醚、鹼胺、一級胺、二級胺、三級胺、四級銨、磺酸酯、磺酸、膦酸酯及膦酸。

適用作氫氯化催化劑之羧酸可為一元酸，諸如乙酸、甲酸、丙酸、丁酸、異丁酸、己酸、4-甲基戊酸、庚酸、油酸或硬脂酸；或多元酸，諸如丁二酸、己二酸或對苯二甲酸。芳烷基羧酸之實例包括苯基乙酸及 4-胺基苯基乙酸。經取代之羧酸之實例包括 4-胺基丁酸、4-二甲基胺基丁酸、6-胺基己酸、6-羥基己酸、6-氯己酸、6-胺基己酸、4-胺基苯基乙酸、4-羥基苯基乙酸、乳酸、乙醇酸、4-二甲基胺基丁酸及 4-三甲基銨丁酸。此外，在反應條件下可轉化為羧酸之物質亦可用於本發明中，該等物質包括（例如）羧醯鹵，諸如乙醯氯、6-氯己醯氯、6-羥基己醯氯、6-羥基己酸及 4-三甲基銨丁醯氯；羧酸酐，諸如乙酸酐及順丁烯二酸酐；羧酸酯，諸如乙酸甲酯、丙酸甲酯、特戊酸甲酯、丁酸甲酯、乙二醇單乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、丙二醇單乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙三醇單乙酸酯、丙三醇二乙酸酯、丙三醇三乙酸酯及羧酸之丙三醇酯（包括丙三醇單酯、二酯及三酯）；MAHC 乙酸酯，諸如甘油 1,2-二乙酸酯；羧醯胺，諸如 ϵ -己內醯胺及 γ -丁內醯胺；及羧酸內酯，諸如 γ -丁內酯、 δ -戊內酯及 ϵ -己內酯。乙酸鋅為金屬有機化合物之

實例。亦可使用上述催化劑及催化劑前驅物之混合物。

當超大氣壓力方法中使用催化劑時，該催化劑可為（例如）羧酸；酸酐；鹽；酯；內酯；內鹽胺；鹽胺；金屬有機化合物，諸如乙酸鈉；或其組合。亦可使用可在氫氯化反應條件下轉化為羧酸或官能化羧酸之任何化合物。用於超大氣壓力方法之較佳羧酸為具有由以下基團組成之官能基的酸：鹵素、胺、醇、烷基化胺、氫硫基、芳基或烷基，或其組合，其中該部分在空間上不阻礙羧基。

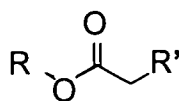
某些催化劑亦可在超大氣壓力、大氣壓力或次大氣壓力下，且尤其在連續或週期性地自反應混合物移除水以將轉化推進至理想較高程度的情況下有利地使用，如可能在根據本發明回收 DCH 之情況下。舉例而言，MAHC 氫氯化反應可藉由引入氯化氫氣體使其與 MAHC 與催化劑之混合物接觸，諸如藉由使氯化氫氣體噴射通過液相反應混合物來實踐。在該方法中，較佳使用不易揮發之催化劑，諸如 6-羥基己酸、4-胺基丁酸；二甲基 4-胺基丁酸；6-氯己酸；己內酯；羧鹽胺，諸如 ϵ -己內鹽胺及 γ -丁內鹽胺；羧酸內酯，諸如 γ -丁內酯、 δ -戊內酯及 ϵ -己內酯；己內鹽胺；4-羥基苯基乙酸；6-胺基-己酸；4-胺基苯基乙酸；乳酸；乙醇酸；4-二甲基胺基-丁酸；4-三甲基胺丁酸；及其組合；及其類似物。在該等大氣壓力或次大氣壓力條件下，最理想使用揮發性低於所產生及回收之 DCH 之催化劑。

本發明中所用之較佳催化劑包括羧酸、羧酸酯及其組合，尤其沸點高於反應混合物中所形成之所需最高沸點

DCH 的酯及酸（亦即催化劑之揮發性較佳低於混合物中之 DCH）以便在不移除催化劑的情況下移除 DCH。滿足此定義且適用於本發明中之催化劑包括（例如）聚丙烯酸、羧酸之丙三醇酯（包括丙三醇單酯、二酯及三酯）、與丙烯酸接枝之聚乙烯、二乙烯基苯/甲基丙烯酸共聚物、6-氯己酸、4-氯丁酸、己內酯、庚酸、4-羥基苯基乙酸、4-胺基苯基乙酸、6-羥基己酸、4-胺基丁酸、4-二甲基胺基丁酸、4-三甲基胺丁鹽氯、硬脂酸、5-氯戊酸、6-羥基己酸、4-胺基苯基乙酸及其混合物。羧基周圍在空間上不受阻礙之羧酸通常較佳。

此外，催化劑較佳可與所用之 MAHC 互溶。因此，催化劑可含有極性雜原子取代基，諸如羥基、胺基或經取代之胺基，或鹵素基團，該等基團使得催化劑可與反應混合物中之 MAHC（諸如甘油）互溶。

可能存在之催化劑之一具體實例通常由如下所示之式（a）表示，其中官能基「R'」包括包含以下基團之官能基：胺、醇、鹵素、氫硫基、醚；或具有 1 至約 20 個碳原子之含有該官能基之烷基、芳基或烷芳基；或其組合；且其中官能基「R」可包括氫、鹼金屬、鹼土金屬或過渡金屬或烴官能基。



式（a）

若催化劑經再循環且反覆使用，則該等再循環之催化劑以所存在 MAHC 之莫耳量計可以約 0.1 莫耳%，較佳約 1

莫耳%，更佳約 5 莫耳%，至多約 99.9 莫耳%，較佳至多約 70 莫耳%，且更佳至多 50 莫耳%之量存在。可理想地使用更高催化劑濃度以縮短反應時間且最小化處理設備之尺寸。

步驟 (a) 之混合物可為液相與汽相之組合。與氣相或汽相相比，較佳向分離步驟提供呈液相形式之步驟 (a) 之混合物。

在一具體實例中，藉由在步驟 (b) 之前將氫氯化反應流出流分離成汽相流出流及液相流出流，且將液相流出流或汽相流出流與液相流出流分別或組合引入步驟 (b) 中來向步驟 (b) 提供步驟 (a) 之混合物。反應流出流之分離可在 (例如) 獨立於步驟 (b) 或與步驟 (b) 整合之閃蒸器中進行。

自混合物 (a) 回收 DCH：

根據本發明，混合物 (a) 係在步驟 (b) 中蒸餾或分餾以自步驟 (a) 之液相混合物分離包含 DCH 及水之汽相餾份，根據步驟 (c) 將步驟 (b) 之汽相餾份冷凝以形成液體水相及包含 DCH 之液體有機相，根據步驟 (d) 使步驟 (c) 之液體水相與液體有機相分離，且將步驟 (d) 之至少一些液體水相再循環至蒸餾或分餾步驟 (b) 中。可自在步驟 (c) 中冷凝且在步驟 (d) 中分離之液態有機相中回收 DCH。

步驟 (d) 之液體水相不僅提供用於根據步驟 (b) 蒸餾或分餾期間回流之額外液體，且提供作為共沸劑以用於自步驟 (a) 中所提供之混合物中移除 DCH 之水。因此較佳

在步驟 (e) 中再循環多於所需最小量的液體水相以提供步驟 (b) 及/或步驟 (c) 中之額外回流活動。在該較佳具體實例中，將步驟 (c) 之液體水相以足以向下穿過蒸餾塔或分餾塔濾出之速率引入鄰近蒸餾塔或分餾塔之頂端處，以使液體水相濾出液中之至少一些水位於進行回流之地點或區域之下。

在一尤佳具體實例中，將液體水相以足以將至少部分液體水相再引入進行步驟 (b) 中之蒸餾或分餾之液相混合物 (a) 中之速率引入。

蒸餾或分餾步驟 (b) 較佳在至少一個分餾塔及/或填充塔中進行。蒸餾或分餾步驟 (b) 較佳包含回流。再循環步驟 (e) 較佳包含將步驟 (d) 之液體水相再循環至回流中。

DCH 之共沸回收允許蒸餾及/或分餾步驟 (b) 在比無共沸回收下使 DCH 回收最適化所需之分離條件溫和之分離條件下進行。

較溫和分離條件可包括降低蒸餾底部之溫度以減少能量消耗且降低步驟 (b) 中重副產物的形成速率。當蒸餾塔在較低底部溫度下操作時安全性及效率得以改良。

蒸餾或分餾步驟 (b) 較佳在蒸餾底部所量測之至少 25°C，更佳至少 50°C，更佳至少 80°C，甚至更佳至少 100°C，且甚至更佳至少 110°C，至多 200°C，更佳至多 160°C，更佳至多 140°C，甚至更佳至多 139°C，甚至更佳至多 135°C，甚至更佳至多 132°C，甚至更佳至多 125°C，且甚至更佳至多 120°C 之溫度下進行。

較溫和分離條件亦可包括在高於自反應器流出物分離 DCH 之習知方法中所用之壓力條件下操作步驟 (b)。較高壓力條件方法可節約能量且拓寬真空裝置之選擇範圍。可使用較經濟之蒸汽噴射式噴射器或真空泵，其降低固定資本及操作成本。經由使用蒸汽噴射式噴射器亦改良操作可靠性，因為蒸汽噴射式噴射器無活動零件，而低壓、高真空操作通常需要使用旋轉式油封真空泵或多級蒸汽噴射式噴射器。又，較高蒸餾塔壓力操作減小塔的尺寸，因此降低待攤還之資本投資。

蒸餾或分餾步驟 (b) 較佳在至少 0.1 kPa，更佳至少 1 kPa，甚至更佳至少 3 kPa，更佳至少 6 kPa，且甚至更佳至少 10 kPa，至多 1 MPa，更佳至多 0.12 MPa，更佳至多 0.05 MPa，且甚至更佳至多 0.02 MPa 之壓力下進行。

自引入步驟 (b) 中之混合物中回收之 DCH 百分比通常視所選溫度與壓力條件之組合而定。為在步驟 (b) 中獲得給定 DCH 回收率，溫度降低通常需要操作壓力降低，且相反地，操作壓力增加通常需要操作溫度增加以獲得給定 DCH 回收率百分比。所選之特定溫度及壓力條件將取決於需要實現的與較低溫度及較高壓力操作有關的相應效益之程度。

步驟 (b) 較佳在一定條件下進行以使步驟 (b) 之殘餘物中重副產物之量不超過步驟 (a) 中所提供之混合物中重副產物之量的 110%，更佳不超過 108%，甚至更佳不超過 105%，且甚至更佳不超過 102%。

步驟 (b) 中之條件較佳經調整以使步驟 (b) 產生之殘餘物所含有的氯化劑低於步驟 (a) 中所提供之混合物中存在之氯化劑之 50%，更佳低於 20%，甚至更佳低於 10%，且甚至更佳低於 5%。步驟 (b) 之一或多個條件，諸如溫度及壓力，可經調整以自向步驟 (b) 提供之混合物 (a) 中移除氯化劑。液體水相亦可充當氯化劑之共沸劑或汽提劑。

當氯化劑為 (例如) 氯化氫時，可藉由以下方法在步驟 (b) 中自混合物 (a) 移除氯化氫：在步驟 (b) 中保持壓力低於保持步驟 (a) 中所提供之混合物中所存在之氯化氫溶解所需之壓力，在步驟 (b) 中保持溫度高於保持步驟 (a) 中所提供之混合物中所存在之氯化氫溶解所需之溫度，及/或調整根據步驟 (e) 液體水相再循環至步驟 (b) 中之速率。

在一較佳具體實例中，使步驟 (a) 中所提供之混合物經歷壓力減低步驟以在混合物蒸餾及/或分餾之前將混合物脫氣。若在蒸餾及/或分餾步驟上游存在流動脈動或波動，則亦可使用壓力減低步驟及/或緩衝器以助於調節混合物至蒸餾及/或分餾步驟中之流動。

步驟 (b) 較佳在諸如分餾塔之蒸餾塔中進行。合適蒸餾塔之實例包括板式或盤式塔、泡罩塔及填充塔。

在一具體實例中，額外 MAHC 及/或其酯可引入步驟 (b) 中以用於反應性蒸餾/分餾。額外 MAHC 及/或其酯可與氯化劑反應以產生額外 MCH 及/或其酯。額外 MAHC 亦可與 DCH 及 MCH 之酯反應以將其轉化為非酯而有利於 DCH 回收。

額外 MAHC 及/或其酯較佳以液相形式引入回流中以提供額外液相以供回流。

在一具體實例中，一或多種汽提劑可引入根據步驟 (b) 進行蒸餾或分餾之步驟 (a) 之液相混合物中用於自液相混合物同時蒸餾及汽提 DCH。較佳汽提劑包括蒸汽、氮氣、甲烷及二氧化碳及其混合物。蒸汽，尤其過熱蒸汽尤佳。

汽提劑較佳亦為步驟 (b) 條件下之 DCH 之共沸劑。汽提劑亦可有利地為任何氯化劑及/或步驟 (c) 中可能存在的任何揮發性催化劑（若需要移除後者）之汽提劑及/或共沸劑以進一步降低重副產物形成速率。

汽提劑較佳在等於或高於步驟 (b) 中液相混合物之溫度的溫度下引入液相混合物中，且較佳在等於或高於步驟 (b) 壓力條件下 DCH 與水共沸物之沸點的溫度下引入。汽提劑較佳在比步驟 (b) 中液相混合物之溫度高（諸如至少高 10°C，或 20°C，或 30°C）的溫度下引入液相混合物中以彌補步驟 (b) 中的熱量損失且因此保持液相混合物處於所需高溫下。

步驟 (e) 中所產生及步驟 (d) 中所分離之液體有機相可經歷進一步處理步驟。視進一步處理步驟而定，液體有機相可用於提供 DCH 以在不進行進一步處理的情況下將 DCH 化學轉化為其他化合物。該液體有機相可用於將 DCH 轉化為其他工業上有用之化學產品的過程中。

步驟 (d) 中所分離之液體有機相可（例如）在除了經由上述步驟 (b3) 中之可選液-液相分離以供再循環水相之

外不另外純化二氯丙醇的情況下進行環氧化以形成表氯丙醇。

本發明之一優點在於步驟 (d) 中所分離之過剩液體水相可自液體水相再循環中排出且用於下游環氧化過程中以保持環氧化期間所形成之氯化鈉濃度低於飽和濃度以避免環氧化期間不適宜的氯化鈉結晶。

以上方法步驟可彼此獨立或同時進行。在一較佳具體實例中，一或多個以上方法步驟彼此同時進行。

一或多個以上方法步驟可連續或間斷地進行。較佳將一或多個以上方法步驟連續（亦即不中斷）進行至少一小時之時段。較佳地，將所有以上方法步驟均連續進行至少一小時之時段。

較佳將步驟 (b) 中所處理之至少一些混合物再循環至氫氯化步驟中。在一更佳具體實例中，將步驟 (b) 中所處理之大體上所有混合物再循環至氫氯化步驟中。氫氯化步驟較佳為用於產生含有混合物 (a) 之組份的氫氯化流出物的氫氯化過程中之第一步驟。

經處理之混合物之再循環使得 MAHC 及/或其酯及/或 MCH 及/或其酯進一步反應以形成額外 DCH，此舉通常提高總體氫氯化轉化率及回收率。本發明之方法可回收氫氯化期間所產生之 DCH 的至少 80%，更佳至少 90%，甚至更佳至少 95%，更佳至少 99%，且甚至更佳至少 99.9%。

以上方法可使用本發明之設備進行。現參看圖 1 更詳細地描述該設備。

圖 1 為顯示可使用之說明性設備之主要特徵及其相應進料流的方塊圖。該設備包含至少一反應器（1）及至少一包含至少一液-汽接觸裝置之分離裝置（2），該液-汽接觸裝置具有底端及頂端用於自向該液-汽接觸裝置內之物質施加該底端至該頂端逐步降低之溫度梯度，及視情況至少一冷卻裝置，該冷卻裝置與該至少一液-汽接觸裝置連接以用於冷卻及冷凝來自液-汽接觸裝置之汽相流出物。該冷卻裝置可包含一或多個冷凝器。

該至少一反應器（1）可選自各種已知反應器，諸如 CSTR、管狀反應器及 PFR，及其組合。若存在多個反應器，則該等反應器可彼此以串聯或並聯方式連接。至少一反應器（1）係直接或間接與包含 MAHC 之第一進料流（4）及包含氯化劑之第二進料流（5）連接。

該至少一反應器（1）係直接或間接與該至少一裝置（2）連接以將來自至少一反應器（1）之至少部分液相反應器流出物進料流（6）引入裝置（2）之至少一液-汽接觸裝置中用於蒸餾及/或分餾。該至少一裝置（2）之至少一液-汽接觸裝置較佳為蒸餾塔或分餾塔，諸如填充蒸餾塔及/或適合於在回流條件下進行分餾且具有用於進行回流之回流區域之蒸餾塔。

該至少一裝置（2）係與液-液相分離器（3）經由引導來自至少一裝置（2）之液相餾出流（7）之連接物連接。液-液相分離器（3）使液體有機相與液體水相分離。液-液相分離器（3）可（例如）為傾析器。

液-液相分離器 (3) 係與至少一裝置 (2) 之至少一液-汽接觸裝置連接以引導來自該液-液分離器 (3) 之液體水性再循環流 (8)。連接物較佳適合於將液體水性再循環流 (8) 引入鄰近至少一液-汽接觸裝置之頂端及/或鄰近至少一液-汽接觸裝置之預期回流區域。液體水性再循環流 (8) 較佳包含第一排出物 (9) 以自液體水性再循環流 (8) 移除過剩水性液相。

由液-液相分離器 (3) 產生之液體有機相可作為液體有機機排出流 (10) 撤離。

至少一裝置 (2) 較佳具有一排氣口 (11) 用於自該至少一裝置 (2) 移除汽相。

至少一裝置 (2) 較佳包含至少一閃蒸器，且至少一反應器 (1) 較佳與至少一裝置 (2) 之至少一液-汽接觸裝置經由該至少一閃蒸器連接，由此在閃蒸器中藉由降低對液相上之壓力而將反應器流出物進料流 (6) 分離成汽相及液相。所分離之液相可引入裝置 (2) 之液-汽接觸裝置中用於蒸餾或分餾。

至少一裝置 (2) 亦較佳包含一與該至少一裝置 (2) 之至少一液-汽接觸裝置連接之再煮器以加熱引入至少一裝置 (2) 之至少一液-汽接觸裝置之進料流。

至少一裝置 (2) 較佳包含一向該至少一裝置之至少一液-汽接觸裝置施加真空以使至少一液-汽接觸裝置中之壓力降低至環境大氣壓力以下的構件。該構件較佳為蒸汽噴射式噴射器。

裝置 (2) 之至少一液-汽接觸裝置視情況直接或間接與至少一氣提劑源 (12) 連接以將一或多種氣提劑引入分離裝置 (2) 之至少一液-汽接觸裝置之底部。

裝置 (2) 具有孔口 (13) 以自裝置 (2) 撤離已汽提之蒸餾殘餘物進料流。該孔口 (13) 較佳與至少一反應器 (1) 經由蒸餾殘餘物再循環進料流 (14) 連接以將來自至少一裝置 (2) 之包含蒸餾殘餘物之再循環進料流引入至少一反應器 (1) 中。該再循環進料流 (14) 較佳具有蒸餾殘餘物再循環排出口 (15) 以自蒸餾殘餘物循環進料流 (14) 移除重副產物。

就以上設備之組件係暴露於腐蝕性物質而言，該等組件較佳係由對過程組份之腐蝕具有抗性之材料製造。*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*，第二版 (John Wiley and Sons, 1966)，第 11 卷，第 323-327 頁提出可用於鹽酸及氯化氫操作中之金屬及非金屬之耐腐蝕性的廣泛討論。合適材料之特定實例係揭示於 WO 2006/020234 中。特定實例包括諸如鈮之金屬，合適金屬合金 (尤其鎳鈮合金，諸如 Hastelloy C©) 或玻璃襯裏設備。

當根據本發明使用較溫和的溫度條件回收 DCH 時，較低廉之抗腐蝕性材料可用於反應器下游設備之一或多個組件中，該等組件諸如分離裝置 (2)、液-液相分離器 (3) 及/或使該等組件彼此連接或與其他下游組件連接之組件及管道。此降低待攤還之用於建造生產設備之資本投資成本，降低本發明之方法的總成本。

以下實施例僅係出於說明之目的且不欲限制本發明之範疇。

實施例中所用之設備

蒸餾係使用以 6 mm 陶瓷矩鞍形填料填充並含有兩個填充床段之玻璃蒸餾塔進行。塔之進料係位於兩個填充床段之間。該塔具有玻璃再煮器及串聯之兩個亦由玻璃製成之部分冷凝器以使離開塔之蒸汽流冷卻。第一冷凝器係以冷凍乙二醇冷卻。來自第一冷凝器之一部分冷凝物返回塔中以供回流，其餘冷凝物作為產物收集。

將來自第一冷凝器之未冷凝蒸汽在於更低溫度下操作且以冷凍乙二醇冷卻之第二冷凝器中冷凝。使離開第二冷凝器之未冷凝蒸汽流經一組冷阱，隨後進入向整個系統提供真空之真空泵。將來自第二冷凝器之第二冷凝液相流出物作為產物收集。

進料流混合物 (a) 之組成及條件

下表 1 中所示之進料流組成及條件係用於提供各實施例之混合物 (a)：

表 1

條件及組成		單位
進料速率	2.5	kg/hr
進料溫度	100	°C
進料壓力	790.8	kPa
進料組成：		
氯化氫	3.7	重量%
水	8.4	重量%
1,3-二氯-2-丙醇	38.7	重量%
2,3-二氯-1-丙醇	4.9	重量%
3-氯-1,2-丙二醇	9.1	重量%
2-氯-1,3-丙二醇	10.8	重量%
酯	5.4	重量%
甘油	19.0	重量%

如表 1 中所示，1,3-二氯-2-丙醇速率為進料速率 2.5 kg/hr 之 38.7 重量%或 0.97 kg/hr，且 2,3-二氯-1-丙醇速率為進料速率 2.5 kg/hr 之 4.9 重量%或 0.12 kg/hr。1,3-二氯-2-丙醇進料速率（0.97 kg/hr）與 2,3-二氯-1-丙醇進料速率（0.12 kg/hr）之總和為 1.09 kg/hr。

實施例 1

在該實施例中，根據本發明基於表 1 中所示之進料組成及條件對 DCH 回收過程進行電腦模擬。實施例 1 中所模擬之蒸餾塔過程條件係如下表 2 中所示：

表 2

蒸餾塔過程條件		單位
冷凝器溫度	30	°C
冷凝器壓力	2.7	kPa
底部溫度	131.4	°C
回流比（回流物速率/餾出物速率）	0.37	
餾出物與進料比率	0.50	
餾出物質蒸汽分率（Distillate mass vapor fraction）	0.25	
通過塔之壓降	1.3	kPa

電腦模擬產生表 3 中所示之蒸餾數據：

表 3

項 目	排氣口	頂部水相	頂部有機相	底部	單位
速率	0.03	0.24	1.05	1.18	kg/hr
H ₂ O	20.57	68.68	3.87	-	重量%
HCl	68.25	29.35	0.03	-	重量%
1,3-二氯-2-丙醇	10.67	1.84	86.34	4.47	重量%
2,3-二氯-1-丙醇	0.52	0.13	9.74	1.74	重量%
3-氯-1,2-丙二醇	-	-	0.01	19.18	重量%
2-氯-1,3-丙二醇	-	-	0.01	22.90	重量%
丙三醇	-	-	-	40.30	重量%

「排氣口」係指圖 1 中之流 11。「頂部水相」係指用於分離圖 1 中冷凝後之頂部流 7 之兩相液-液傾析器（對應

於圖 1 中之液-液相分離器 (3)) 的水相。「頂部有機相」係指用於分離圖 1 中冷凝後之頂部流 7 之兩相液-液傾析器的有機相。「底部」係指圖 1 之蒸餾殘餘物流 13。連字符 (「-」) 表明重量%值低於 0.01。

經由蒸餾步驟 (b) 在頂部回收 DCH 之速率可計算為 DCH 進料速率(如以上對於表 1 之說明中所示之 1.09 kg/hr) 與 DCH 底部速率 (0.073 kg/hr) 之間的差值或 1.017 kg/hr。

因此 DCH 回收率為 93.3% ($1.017 \div 1.09 \times 100$)。

實施例 2

在該實施例中，對於與實施例 1 中相同之進料組成及設備在大氣壓力 (101 kPa) 下之 DCH 回收過程進行電腦模擬。實施例 2 中所模擬之蒸餾塔過程條件係如下表 4 中所示：

表 4

蒸餾塔過程條件		單位
冷凝器溫度	106.7	°C
冷凝器壓力	101.3	kPa
底部溫度	131.4	°C
回流比 (回流物速率/餾出物速率)	0.07	
餾出物與進料之比率	0.07	
餾出物質蒸汽分率	0.25	
通過塔之壓降	1.30	kPa

電腦模擬產生表 5 中所示之蒸餾數據：

表 5

項 目	排氣口	頂部水相	頂部有機相	底部	單位
速率	0.03	0.02	0.49	1.96	kg/hr
HCl	45.53	25.55	0.78	3.59	重量%
H ₂ O	29.98	69.26	4.58	8.37	重量%
1,3-二氯-2-丙醇	22.94	4.75	86.63	27.23	重量%
2,3-二氯-1-丙醇	1.56	0.44	8.01	4.25	重量%
3-氯-1,2-丙二醇	-	-	-	11.57	重量%
2-氯-1,3-丙二醇	-	-	-	13.81	重量%
丙三醇	-	-	-	24.30	重量%

水相回流速率為 0.71 kg/hr。

經由蒸餾步驟 (b) 在頂部回收 DCH 之速率可計算為 DCH 進料速率 (如對於表 1 之說明中所示之 1.09 kg/hr) 與 DCH 底部速率 (0.0617 kg/hr) 之間的差值或 0.473 kg/hr。

因此 DCH 回收率為 43.4% ($0.473 \div 1.09 \times 100$)。

比較實施例 1

在該比較實施例中，基於與實施例 2 中相同之蒸餾處理設備、條件及進料流對 DCH 回收進行電腦模擬，其例外為蒸餾在不將液體水性流再循環至蒸餾塔的情況下進行。

所獲得之數據係如以下在表 6 中所示。

表 6

項 目	排氣口	頂部水相	頂部有機相	底部	單位
-----	-----	------	-------	----	----

速率	0.004	0.10	0.07	2.32	kg/hr
HCl	95.23	32.62	1.44	2.17	重量%
H ₂ O	1.97	61.90	3.03	6.20	重量%
1,3-二氯-2-丙醇	2.65	2.25	87.19	38.87	重量%
2,3-二氯-1-丙醇	0.15	0.18	7.98	5.05	重量%
3-氯-1,2-丙二醇	-	-	0.15	9.75	重量%
2-氯-1,3-丙二醇	-	-	0.19	11.64	重量%
丙三醇	-	-	-	20.50	重量%

回收 DCH 之速率可計算為 DCH 進料速率與 DCH 底部速率（1.019 kg/hr）之間的差值或 0.071 kg/hr。因此 DCH 回收率為 6.5%（ $0.071 \text{ kg/hr} \div 1.09 \text{ kg/hr} \times 100$ ）。

如上述可見，本發明之實施例 2 能夠獲得大於在大體上相同條件（其中例外為蒸餾係在不將液體水相再循環至蒸餾塔的情況下進行）下電腦模擬之比較實施例 1 的 DCH 回收率。

實施例 3

在該實施例中，根據本發明基於與先前實施例相同之設備、進料組成及進料條件對 DCH 回收過程進行電腦模擬。實施例 3 中所模擬之蒸餾塔過程條件係如下表 7 中所示：

表 7

蒸餾塔過程條件	單位
---------	----

冷凝器溫度	83.5	°C
冷凝器壓力	40.0	kPa
底部溫度	131.4	°C
回流比（回流物速率/餾出物速率）	0.12	
餾出物與進料之比率	0.15	
餾出物質蒸汽分率	0.25	
通過塔之壓降	1.30	kPa

由計算機模擬產生之蒸餾數據係如表 8 中所示：

表 8

項 目	排氣口	頂部水相	頂部有機相	底部	單位
速率	0.03	0.17	0.72	1.58	kg/hr
HCl	47.10	26.26	0.38	1.76	重量%
H ₂ O	30.02	69.72	3.89	3.23	重量%
1,3-二氯-2-丙醇	21.38	3.66	87.14	20.81	重量%
2,3-二氯-1-丙醇	1.50	0.35	8.59	3.83	重量%
3-氯-1,2-丙二醇	-	-	-	14.39	重量%
2-氯-1,3-丙二醇	-	-	-	17.18	重量%
丙三醇	-	-	-	30.23	重量%

水相回流速率為 0.76 kg/hr。

經由蒸餾步驟（b）在頂部回收 DCH 之速率可計算為 DCH 進料速率（如以上對於表 1 之說明中所示之 1.09 kg/hr）

與 DCH 底部速率 (0.389 kg/hr) 之間的差值或 0.701 kg/hr。

因此 DCH 回收率為 64.3% ($0.701 \div 1.09 \times 100$)。

比較實施例 2

在該比較實施例中，基於與實施例 3 中相同之蒸餾處理設備、條件及進料流對 DCH 回收進行電腦模擬，其例外為蒸餾在不將液體水相再循環至蒸餾塔的情況下進行。由計算機模擬產生之數據係如表 9 中所示：

表 9

項 目	排氣口	頂部水相	頂部有機相	底部	單位
速率	0.009	0.25	0.13	2.11	kg/hr
HCl	76.45	30.37	0.54	0.42	重量%
H ₂ O	12.01	66.60	3.28	1.88	重量%
1,3-二氯-2-丙醇	10.95	2.81	88.73	39.91	重量%
2,3-二氯-1-丙醇	0.59	0.21	7.41	5.35	重量%
3-氯-1,2-丙二醇	-	-	0.02	10.72	重量%
2-氯-1,3-丙二醇	-	-	0.02	12.81	重量%
丙三醇	-	-	-	22.53	重量%

回收 DCH 之速率可計算為 DCH 進料速率 (1.09 kg/hr) 與 DCH 底部速率 (0.955 kg/hr) 之間的差值或 0.135 kg/hr。因此 DCH 回收率為 12.4% ($0.135 \text{ kg/hr} \div 1.09 \text{ kg/hr} \times 100$)。

如上述可見，本發明之實施例 3 能夠獲得大於在大體上相同條件（不將液體水相再循環至蒸餾塔）下電腦模擬

之比較實施例 2 的 DCH 回收率。

自上述內容可見本發明之優點包括：

1. 真空裝置之選擇範圍較寬及能夠使用更經濟之蒸汽噴射式噴射器，因此降低資本及操作成本；
2. 由於能夠在較高壓力下操作故對於給定進料量塔的尺寸減小，進一步降低所需資本投資；及
3. 由於蒸餾底部溫度降低故重副產物形成減少，從而產物產率增加且副產物處理之能量需求降低。

【圖式簡單說明】

圖 1 為說明本發明之方法之一具體實例的過程圖。

【主要元件符號說明】

- 1 反應器
- 2 分離裝置
- 3 液-液相分離器
- 4 第一進料流
- 5 第二進料流
- 6 流出物進料流
- 7 液相餾出流
- 8 液體水性循環流
- 9 第一排出物
- 10 液體有機排出流
- 11 排氣口

- 12 汽提劑源
- 13 閥口
- 14 蒸餾殘餘物循環進料流
- 15 蒸餾殘餘物循環排出口

十、申請專利範圍：

843-47

1.一種自混合物回收二氯丙醇之方法，其中該混合物包含二氯丙醇，一或多種選自氯醇之酯、單氯丙醇及多羥基化脂族烴化合物及/或其酯之化合物，在氫氯化反應中產生之水，及視情況一或多種包含氯化劑、催化劑、催化劑之酯及/或重副產物(heavy byproduct(s))之物質，其中該方法包含：

(a) 提供混合物，其包含二氯丙醇，一或多種選自氯醇之酯、單氯丙醇及多羥基化脂族烴化合物及/或其酯之化合物，在氫氯化反應中產生之水，及視情況一或多種包含氯化劑、催化劑、催化劑之酯及/或重副產物之物質；

(b) 將步驟(a)之混合物在一或多個單元操作中蒸餾或分餾以自步驟(a)之混合物中分離包含二氯丙醇、水以及其他較低沸點組份的汽相；

(c) 將步驟(b)之汽相餾份冷凝以形成液體水相及包含二氯丙醇之液體有機相；

(d) 使步驟(c)之液體水相與步驟(c)之液體有機相分離；及

(e) 將步驟(d)之至少一些液體水相再循環至步驟(b)中。

2.如申請專利範圍第1項之方法，其中蒸餾或分餾步驟(b)包含在液-汽接觸裝置中回流，且其中再循環步驟(e)包含將步驟(d)之液體水相再循環至該液-汽接觸裝置的回流中。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (b) 係在介於 1 kPa 至 0.12 MPa 範圍內之壓力下進行，且其中步驟 (b) 中該液相混合物之溫度係介於 50°C 至 139°C 之範圍內。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一種單氯丙醇或其酯係存在於步驟 (a) 中所提供之混合物中，或其中至少一種多羥基化脂族烴化合物係存在於步驟 (a) 中所提供之混合物中。

5.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中步驟 (a) 中所提供之混合物中之該 (等) 多羥基化脂族烴化合物及/或其酯包含丙三醇及/或其酯。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (a) 中所提供之混合物另外包含用於將單氯丙醇及/或其酯及/或多羥基化脂族烴化合物及/或其酯氫氯化的催化劑，且其中該催化劑為至少一種羧酸、至少一種羧酸之至少一種酯，或其組合，該催化劑在步驟 (b) 中之沸點高於步驟 (b) 中最高沸點二氯丙醇之沸點。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該催化劑 (i) 為具有 2 至約 20 個碳原子且含有至少一個選自包含以下基團之羧酸酯衍生物：胺、醇、鹵素、氫硫基、醚、酯或其組合，其中該官能基與酸官能基之連接之處不比 α 碳近；或其前驅物；(ii) 揮發性低於二氯丙醇；且 (iii) 含有雜原子取代基。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (a) 中所提供之混合物另外包含一或多種氯化劑且步驟 (b) 自該混

合物中分離至少一部份氯化劑。

9.如申請專利範圍第 8 項項之方法，其中該（等）氯化劑包含氯化氫。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟（b）包含使步驟（a）之液相混合物中二氯丙醇與水之共沸混合物汽化。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一種多羥基化脂族烴化合物及/或其酯係引入冷凝步驟（c）中。

12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟（a）中所提供之混合物另外包含重副產物，且其中步驟（b）之蒸餾殘餘物中重副產物之量不超過步驟（a）中所提供之混合物中重副產物之量的 110%。

13.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中二氯丙醇係自步驟（c）中所產生之液體有機相回收。

14.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟（c）中所產生之液體有機相在不另外純化該（等）二氯丙醇的情況下進行環氧化以形成表氯醇。

15.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟（b）中將汽提劑引入該混合物中以自該液相混合物同時蒸餾並汽提二氯丙醇，或其中汽提劑係在自步驟（b）移除該液相混合物之後引入該液相混合物中。

16.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該汽提劑為蒸汽。

17.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中至少部分該汽

提劑為來自步驟 (e) 之液體水相，其被再循環至步驟 (b) 中。

18.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中步驟 (a) 中所提供之混合物係產生或來源於單氯丙醇及/或其酯及/或多羥基化脂族烴化合物及/或其酯的氫氯化。

19.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該氫氯化係在使該 (等) 單氯丙醇及/或其酯及/或多羥基化脂族烴化合物及/或其酯氫氯化之催化劑存在下進行。

20.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該氫氯化步驟係在液相中在低於該混合物中最低沸點氯丙醇之沸點的溫度下進行，且步驟 (a) 中所提供之混合物包含該氫氯化步驟之至少部分液相流出物。

21.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該氫氯化係使用氯化氫氣體作為氫氯化劑進行，且其中該氫氯化係使用超大氣分壓氯化氫源作為氫氯化劑進行。

22.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中在步驟 (b) 之前經由降低壓力使得溶解於該液相氫氯化反應流出物中之氯化氫逸出而自該液體流出物移除至少一部份氯化氫，或其中在步驟 (b) 中該氯化氫中之至少一部份係自該液相混合物移除且再循環至該氫氯化步驟中作為氫氯化劑。

23.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中在步驟 (b) 之前自該液相氫氯化反應流出物移除該氯化氫之至少 50%，且其中在步驟 (b) 之前自該液相氫氯化反應流出物移除少於 1% 二氯丙醇。

24.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該方法之所有步驟係彼此同時進行且該方法係連續進行一預先決定之時段。

25.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中在根據步驟 (b) 處理之後將該液相混合物再循環至該氫氯化步驟中。

26.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中在步驟 (d) 中回收氫氯化期間所產生之二氯丙醇的至少 95%。

十一、圖式：

如次頁。

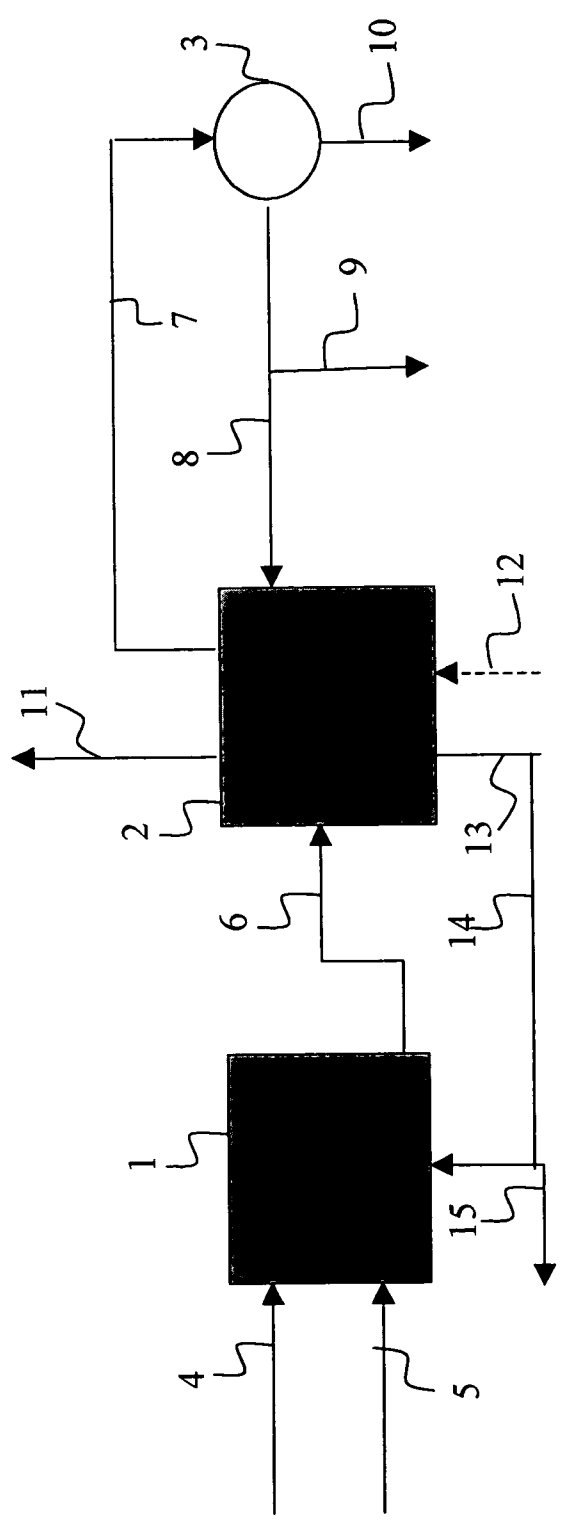


圖1