

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95117968

※申請日期：95年05月19日

※IPC分類：C07C 29/31, 31/31, 31/42

一、發明名稱：

(中) 藉由多羥基脂族烴和氯化劑之間反應而製造氯醇的方法

(英) Process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 首威公司

(英) SOLVAY S.A.

代表人：(中) 1. 安 凡迪古契

(英) 1. GUCHT, A. VANDE

地 址：(中) 比利時布魯塞爾 B-1050 · 普林斯亞伯特路三十三號

(英) 33, Rue du Prince Albert, B-1050 Brussels, Belgium

國籍：(中英) 比利時 BELGIUM

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 菲利普 柯瑞佛特

(英) KRAFFT, PHILIPPE

國 籍：(中) 法國

(英) FRANCE

四、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

- | | | | | | |
|-------|---|------------|---|------------|--|
| 1. 法國 | ； | 2005/05/20 | ； | 0505120 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 2. 歐洲 | ； | 2005/05/20 | ； | 05104321.4 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 3. 美國 | ； | 2005/11/08 | ； | 60/734,627 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 4. 美國 | ； | 2005/11/08 | ； | 60/734,634 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 5. 美國 | ； | 2005/11/08 | ； | 60/734,635 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 6. 美國 | ； | 2005/11/08 | ； | 60/734,636 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 7. 美國 | ； | 2005/11/08 | ； | 60/734,637 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |

- 8. 美國 ; 2005/11/08 ; 60/734,657 有主張優先權
- 9. 美國 ; 2005/11/08 ; 60/734,658 有主張優先權
- 10. 美國 ; 2005/11/08 ; 60/734,659 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：藉由多羥基脂族烴和氯化劑之間反應而製造氯醇的方法

本發明揭示一種自多羥基脂族烴、自多羥基脂族烴的酯或自彼等之混合物以及自氯化劑而製備氯醇之方法，該氯化劑包括下列化合物中至少一者：氮、氧、氫、氯、有機烴化合物、有機鹵化合物、有機含氧化合物與金屬。

六、英文發明摘要

發明之名稱： Process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent

Process for preparing a chlorohydrin from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, from an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or from a mixture thereof, and from a chlorinating agent, the chlorinating agent comprising at least one of the following compounds: nitrogen, oxygen, hydrogen, chlorine, an organic hydrocarbon compound, an organic halogen compound, an organic oxygen compound and a metal.

- 七、 (一)、本案指定之代表圖為：無
(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：無

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

(1)

九、發明說明

發明詳述：

本專利申請案主張均於 2005 年 5 月 20 日申請之專利申請案 FR 05.05120 與專利申請案 EP 05104321.4，以及均於 2005 年 11 月 8 日申請之美國專利臨時申請案 60/734659、60/734627、60/734657、60/734658、60/734635、60/734634、60/734637 與 60/734636 之權益，此等申請案內容係作為參考文獻而併入本文中。

【發明所屬之技術領域】

本發明有關藉由將多羥基脂族烴轉化，更明確地說，係有關自多羥基脂族烴與氯化劑製備氯醇之方法。

【先前技術】

氯醇係製備環氧化物時的反應中間產物。例如，二氯丙醇係製備表氯醇與環氧樹脂時之反應中間產物(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第四版, 1992 年, 第 2 卷, 第 156 頁, Jhon Wiley & Sons, Inc.出版)。

根據習知方法，特別是藉由次氯化氯丙烯、藉由氯化烯丙醇及藉由氯氫化甘油可能獲得二氯丙醇。後一種方法的優點係可由化石原料或自再生性原料開始製得該二氯丙醇，且已知製成該化石原料的天然石油化學資源，諸如例如石油、天然氣或煤等受限於其地區上可取得性。

(2)

SOLVAY SA 之國際申請案 WO 2005/021476 與申請案 WO 2005/054167 描述藉由反應甘油與氯化氫以製備二氯丙醇之方法。該氯化氫可為氣態或呈水溶液形式。

此等化合物的毒性與腐蝕性使其製備、純化、貯存與運送過程變複雜。氯化氫具有接觸、吸入及食用毒性(默克索引(The Merk Index) 1989 年第 11 版, 第 759 頁)。其通常係以在加壓容器內之液態氣體形式。含水氫氯酸的腐蝕性相當強(默克索引(The Merk Index) 1989 年第 11 版, 第 756 頁), 而且需要由特殊材料製成之裝置以供貯存及運送彼。此等缺點不利於製備步驟中使用此等氯化劑的有機氯產物之製備方法。

【發明內容】

本發明目的係提出一種不會顯示此等缺點且自多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與氯化劑而製備氯醇之方法。

因此, 本發明提出一種自多羥基脂族烴、自多羥基脂族烴的酯或自其混合物以及自氯化劑而製備氯醇之方法, 該氯化劑包括至少一種下列化合物: 氮、氧、氫、氯、有機烴化合物、有機鹵化合物、有機含氧化合物與金屬。

已意外地發現, 對於該製備氯醇之方法至少部分供應以一種包括彼等化合物的氯化劑可提供特別良好結果。特別是, 使用該種氯化劑不會對於該製備氯醇之方法的產率造成不良影響。

(3)

本發明方法中，該有機烴化合物係選自飽和與不飽和脂族烴與芳族烴及其混合物。

本發明方法中，該不飽和脂族烴係選自乙炔、乙烯、丙烯、丁烯、丙二烯與甲基乙炔及其混合物，該飽和脂族烴係選自甲烷、乙烷、丙烷與丁烷，而該芳族烴係苯。

本發明方法中，該有機鹵化合物係有機氯化物，其係選自氯甲烷、氯乙烷、氯丙烷、氯丁烷、氯乙烯、偏二氯乙烯、一氯丙烯、四氯乙烯、三氯乙烯、氯丁二烯、氯苯及其混合物。

本發明方法中，該有機鹵化合物係有機氟化合物，其係選自氟甲烷、氟乙烷、氟乙烯、1,1-二氟乙烯及其混合物。

本發明方法中，該有機含氧化合物係選自醇、含氯醇、含氯醚及其混合物。

本發明方法中，該金屬係選自鹼金屬、鹼土金屬、鐵、鎳、銅、鉛、砷、鈷、鈦、鎘、銻、汞、鋅、硒、鋁、鉍及其混合物。

本發明方法中，該氯化劑係至少部分得自於製備氯丙烯之方法及/或製備氯甲烷之方法及/或氯解之方法及/或在高於或等於 800°C 之溫度下氧化氯化物之方法。

該製備方法可獨立以分批模式或連續模式進行。較佳係此等方法中至少一者係以連續模式進行。更佳情況係在研究中此等製備方法均以連續模式進行。

本發明方法中，該氯化劑包括氯化氫。

(4)

「多羥基脂族烴」一辭係指含有至少兩個連結於兩個不同飽和碳原子之羥基的烴。該多羥基脂族烴可含有但不局限於 2 至 60 個碳原子。

具有羥基官能基(OH)之多羥基脂族烴的每個碳可能不具有一個以上的 OH 基，而且必須具有 sp^3 混成。該攜有 OH 基之碳原子可為一級、二級或三級。本發明中所使用之多羥基脂族烴必須含有至少兩個攜有 OH 基之 sp^3 混成碳原子。該多羥基脂族烴包括任何含有鄰二醇(1,2-二醇)或鄰三醇(1,2,3-三醇)之任何烴，包括較高、鄰位或連續等級之此等重複單位。該多羥基脂族烴的定義亦包括例如一或多個 1,3-、1,4-、1,5-與 1,6-二醇官能基。該多羥基脂族烴亦可為聚合物，諸如聚乙烯醇。例如同碳二醇(geminal diol)排除在此種多羥基脂族烴之外。

該多羥基脂族烴可包含芳族部分或雜原子，包括例如鹵素、硫、磷、氮、氧、矽與硼型雜原子及其混合物。

可用於本發明之多羥基脂族烴包括例如 1,2-乙二醇(乙二醇)、1,2-丙二醇(丙二醇)、1,3-丙二醇、1-氯-2,3-丙二醇(氯丙二醇)、2-氯-1,3-丙二醇(氯丙二醇)、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、環己二醇、1,2-丁二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,2,3-丙三醇(亦習知為「甘油(glycerol)」或「丙三醇(glycerin)」及其混合物。用於本發明之較佳多羥基脂族烴包括例如 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、氯丙二醇及 1,2,3-丙三醇與其至少二者之混合物。用於本發明之更佳多羥基脂族烴包括例如 1,2-乙二醇、1,2-丙二

(5)

醇、氯丙二醇及 1,2,3-丙三醇與其至少二者之混合物。以 1,2,3-丙三醇或甘油最佳。

該多羥基脂族烴的酯可存在該多羥基脂族烴中，及/或可在製備該氯醇過程中產生，及/或可在製備該氯醇過程之前製備。該多羥基脂族烴的酯實例包括乙二醇一醋酸酯、丙二醇一醋酸酯、甘油一醋酸酯、甘油一硬脂酸酯、甘油二醋酸酯及其混合物。

此處使用「氯醇」一辭以便說明包含連結於不同飽和碳原子之至少一個羥基與至少一個氯原子的化合物。含有至少兩個羥基之氯醇亦可為多羥基脂族烴。因此該原料與該反應產物可能均為氯醇。該種情況下，「產物」氯醇的氯化程度高於原料氯醇，換言之，比原料氯醇具有較多氯原子及較少羥基。較佳之氯醇係氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇、二氯丙醇及其至少二者之混合物。以二氯丙醇特別佳。更佳之氯醇係 2-氯乙醇、1-氯丙-2-醇、2-氯丙-1-醇、1-氯丙-2,3-二醇、2-氯丙 1,3-二醇、1,3-二氯丙-2-醇、2,3-二氯丙-1-醇及其中至少二者的混合物。

本發明方法中之多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物可由化石原料或再生性原料製得，較佳係由再生性原料製得。

化石原料意指處理石油化學天然資源，諸如例如石油、天然氣與煤而獲得的材料。此等材料中，較佳者係包含 2 與 3 個碳原子之有機化合物。當該多羥基脂族烴係甘油時，以氯丙烯、烯丙醇與「合成」甘油特佳。「合成」甘

(6)

油意指通常係由石油化學資源獲得之甘油。當該多羥基脂族烴係乙二醇時，以乙烯及「合成」乙二醇特佳。「合成」乙二醇意指通常係由石油化學資源獲得之乙二醇。當該多羥基脂族烴係丙二醇時，以丙烯與「合成」丙二醇特佳。「合成」丙二醇意指通常係由石油化學資源獲得之丙二醇。

再生性原料意指處理再生性天然資源所獲得之材料。此等材料當中較佳者係「天然」乙二醇、「天然」丙二醇與「天然」甘油。「天然」乙二醇、丙二醇與甘油係藉由例如熱化學方法將糖類轉化而製得，此等糖類可能得自生物質，其係描述於 "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow" , Energetics , 美國能源部 , 能源效率與再生能源辦公室、生質能源計劃辦公室之法人組織 , 2003 年 7 月 , 第 49、52 至 56 頁。此等方法之一係例如 , 催化氫解藉由熱化學轉換葡萄糖所獲得之山梨糖醇。其他方法係例如催化氫解藉由氫化木糖所獲得之木糖醇。該木糖可例如藉由水解存在玉米纖維中之半纖維素而獲得。「天然甘油」或「自再生性原料獲得之甘油」特別意指於製造生質柴油期間所獲得之甘油或者於轉化動物或植物油或脂肪(通常係諸如皂化、轉酯化或水解反應)期間所獲得之甘油。

可用於製備該天然甘油的油類當中，可提出的均為常見油類，諸如棕櫚油、棕櫚仁油、椰子油、巴巴蘇油、舊種或新種(低芥酸)菜籽油、葵花籽油、玉米油、蓖麻油與棉籽油、花生油、大豆油、亞麻仁油與地中海芥菜油，以

(7)

及例如自經基因改良或雜交所獲得之向日葵植物或油菜植物製得的所有油類。

亦可能使用油炸用油、各種動物油，諸如魚油、牛脂、豬脂甚至 squaring 油脂。

上述所使用的油類當中，亦可提出例如藉由聚合或寡聚而部分改良之油類，諸如例如亞麻仁油與葵花籽油之「聚合油」，以及吹製植物油。

特別適用之甘油可於動物脂肪轉化期間獲得。其他特別適用之甘油可於製造生質柴油期間獲得。第三種相當適用的甘油可於存在異質觸媒之下藉由轉酯化動物或植物油或脂肪而獲得，如文件 FR 2752242、FR 2869612 與 FR 2869613 所述。更明確地說，該異質觸媒係選自鋁與鋅之混合氧化物、鋅與鈦之混合氧化物、鋅、鈦與鋁之混合氧化物以及鈹與鋁之混合氧化物，且該異質觸媒係以固定床形式使用。後者方法可為用於製造生質柴油之方法。

在本發明用於製備氯醇之方法當中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物可如以 SOLVAY SA 名義在與本申請案同一天申請且標題為「藉由轉化多羥基脂族烴以製備氯醇之方法 (Process for preparing chlorohydrin by converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons)」之申請案所述，該案內容係作為參考文獻而併入本文中。

特別提出的是一種用以製備氯醇之方法，其中將以元素形式表示之金屬總含量大於或等於 $0.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 且小於或等於 $1000 \text{ mg}/\text{kg}$ 之多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或

(8)

其混合物與氯化劑反應。

本發明方法中，較佳係使用自再生性原料獲得之甘油。

本發明用以製備氯醇之方法之後可接著製備環氧化物。

此處使用「環氧化物」一辭描述一種化合物，其包含至少一個橋接於碳-碳鍵上的氧。一般而言，該碳-碳鍵上的碳原子係相鄰，且該化合物可包含碳原子與氧原子以外之原子，諸如氫原子與鹵素。較佳之環氧化物係環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丙醇與表氯醇，及其中至少二者的混合物。

該用於製備環氧化物的方法之後可接著進行用以製備環氧樹脂之方法。

該等可能產生氯化劑的方法經常可加以合併。合成氯丙烯與表氯醇的高沸點副產物有利於作為製造工業用材料之高溫氯解處理中的原料來源。不過此等工廠具有其他原料來源。使用高於或等於 800°C 之溫度進行氧化以便去除有機氯或氧廢物。

該等可能產生氯化劑之方法會產生氯化氫或氯化氫水溶液作為副產品。此等酸數量通常中等，包含微量有機物質。其較佳係以原始狀態或經處理之後用於上述供製備氯醇之方法。

已意外發現對該用以製備氯醇之方法至少部分供應由此等方法獲得之粗氯化劑，可以提供特別良好結果。特別

(9)

是，使用該未經處理之氯化劑不會對於該用以製備氯醇之方法產率造成不良影響。

此外，對該用以製備氯醇之方法至少部分供應以由製備氯丙烯之方法及/或氯解之方法及/或用以製備氯化甲烷之方法及/或在高於或等於 800°C 之溫度下氧化氯化化合物之方法所獲得的氯化劑，並限制危險材料的輸送，以此種輸送去除伴隨發生的成本，得以有利地將替代性利用此等方法中共同產生之酸。此外，可視為用以製備單一產物之不同方法之間的共用設備，其同樣有助於降低此等方法的成本。

本發明用以製備氯醇之方法中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物可為粗產物或經純化產物，諸如特別揭示於 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 2 頁第 8 行至第 4 頁第 2 行。本發明用以製備氯醇之方法中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物之鹼金屬及/或鹼土金屬含量低於或等於 5g/kg，諸如以 SOLVAY SA 名義在與本申請案同一天申請且標題為「藉由將多羥基脂族烴氯化以製備氯醇之方法 (Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon)」之申請案所述，該申請案內容係作為參考文獻而併入本文中。該鹼金屬可選自鋰、鈉、鉀、銣與銇，而該鹼土金屬可選自鎂、鈣、鋇與鋇。

本發明方法中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物之鹼金屬及/或鹼土金屬含量低於或等於 5g/kg

(10)

，經常低於或等於 1g/kg，更特別係低於或等於 0.5g/kg，在特定情況下低於或等於 0.01g/kg。該甘油之鹼金屬及/或鹼土金屬含量通常大於或等於 0.1μg/kg。

本發明方法中，該鹼金屬通常係鋰、鈉、鉀、銣與銻，經常係鈉與鉀，時常為鈉。

本發明用以製備氫醇之方法中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物之鋰含量通常低於或等於 1g/kg，經常低於或等於 0.1g/kg，更特別是低於或等於 2mg/kg。該含量通常大於或等於 0.1μg/kg。

本發明方法中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物之鈉含量通常低於或等於 1g/kg，經常低於或等於 0.1g/kg，更特別是低於或等於 2mg/kg。該含量通常大於或等於 0.1μg/kg。

本發明方法中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物之鉀含量通常低於或等於 1g/kg，經常低於或等於 0.1g/kg，更特別是低於或等於 2mg/kg。該含量通常大於或等於 0.1μg/kg。

本發明方法中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物之銣含量通常低於或等於 1g/kg，經常低於或等於 0.1g/kg，更特別是低於或等於 2mg/kg。該含量通常大於或等於 0.1μg/kg。

本發明方法中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物之銻含量通常低於或等於 1g/kg，經常低於或等於 0.1g/kg，更特別是低於或等於 2mg/kg。該含量通常

(11)

大於或等於 $0.1\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

本發明方法中，該鹼土金屬元素通常係鎂、鈣、鋇與鋇，經常係鎂與鈣，時常為鈣。

本發明方法中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物之鎂含量通常低於或等於 $1\text{g}/\text{kg}$ ，經常低於或等於 $0.1\text{g}/\text{kg}$ ，更特別是低於或等於 $2\text{mg}/\text{kg}$ 。該含量通常大於或等於 $0.1\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

本發明方法中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物之鈣含量通常低於或等於 $1\text{g}/\text{kg}$ ，經常低於或等於 $0.1\text{g}/\text{kg}$ ，更特別是低於或等於 $2\text{mg}/\text{kg}$ 。該含量通常大於或等於 $0.1\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

本發明方法中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物之鋇含量通常低於或等於 $1\text{g}/\text{kg}$ ，經常低於或等於 $0.1\text{g}/\text{kg}$ ，更特別是低於或等於 $2\text{mg}/\text{kg}$ 。該含量通常大於或等於 $0.1\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

本發明方法中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物之鋇含量通常低於或等於 $1\text{g}/\text{kg}$ ，經常低於或等於 $0.1\text{g}/\text{kg}$ ，更特別是低於或等於 $2\text{mg}/\text{kg}$ 。該含量通常大於或等於 $0.1\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

本發明方法中，該鹼金屬及/或鹼土金屬通常係以鹽形式存在，時常以氯化物、硫酸鹽及其混合物形式存在。最常遇見的是氯化鈉。

本發明用以製備氯醇之方法中，該氯化劑可為如 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 4 頁第 25 行至

(12)

第 6 頁第 2 行所述者。

本發明用以製備氯醇之方法中，如 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 4 頁第 30 行至第 6 頁第 2 行所述，該氯化劑可為氯化氫。

在一本發明用以製備氯醇之方法較佳具體實例當中，該氯化劑係氣態氯化氫或氯化氫之水溶液，或此二者之組合。

由於該等氯化劑經常係於氯化作用、脫去作用或取代作用的有機合成中或者藉由燃燒而以副產物形式所得，故其係特別有利者。本發明容許使用該副產物。

該第一具體實例的第一型中，可藉由氯化丙烯獲得該氯丙烯。此種情況下，至少對該用以製備氯丙烯的方法供應丙烯與氯。該進料中亦可存在其他化合物，諸如例如丙烯以外之未氯烴、部分氯化烴、完全氯化烴或其混合物。

該第一具體實例的第二型中，可藉由二氯化丙烷的脫氯化氫作用獲得該氯丙烯。此種情況下，至少對該用以製備氯丙烯的方法供應部分氯化之烴，較佳係包含二氯丙烷，尤其是 1,2-二氯丙烷。

用以製備氯丙烯之方法的說明詳見參考書目「Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1985 年出版之第五版，完全修訂版，第 A1 卷，第 427-429 頁」。

本發明方法之第二具體實例中，該氯化劑至少部分係源自於用以製備氯甲烷之方法。

(13)

該第二具體實例中，該製備方法中係供應甲烷及/或氯甲烷與氯。該氯化方法可能為熱處理、光化或催化方法。以熱處理與光化方法為佳。

用以製備氯甲烷之方法的說明詳見參考書目「Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1986年出版之第五版，完全修訂版，第A6卷，第240-252頁」。

本發明方法的第三具體實例中，該氯化劑至少部分係源自於氯解方法。氯解係指任何以氯為介質之分解反應，更特別係在高於或等於300°C之溫度下進行之有機物的分解反應，該溫度較佳係高於或等於350°C。第三具體實例中，該氯解方法中至少供應氯與飽和或不飽和脂族烴或芳族烴，較佳係脂族烴，其係選自包含1至6個碳原子之未經氯化的脂族烴，特別是包含1至6個碳原子與1至14個氯原子之部分及/或完全氯化之脂族烴，及其混合物。未經氯化烴係例如丙烷、丙烯、甲基乙炔、甲烷與乙烯。部分氯化烴係例如氯仿、三氯丙烷、氯丙烯、四氯乙烷、三氯乙烷、氯乙炔與四氯戊烷。完全氯化烴係選自四氯化碳、六氯乙烷與四氯乙烯。此種方法的實例之一係於存在氯之下用以熱解含一至三個碳原子之經氯化烴以製造四氯乙烯與四氯化碳之方法。一般而言，此等烴不含氯以外之雜原子。

氯解方法的說明詳見參考書目「丙烯及其工業衍生物 (Propylene and its Industrial Dervatives), Hancock E.G.

(14)

著，1973年，第298-332頁」。

本發明方法第四具體實例中，該氯化劑至少部分源自於以高於或等於 800°C 之溫度氧化氯化化合物的方法。該溫度經常高於或等於 900°C，更特別是高於或等於 1000°C。下文茲將該方法稱為高溫氧化方法；本具體實例中該氧化方法中供應至少一種氧化劑與至少一種氯化化合物。

該第四具體實例中，該氧化劑可選自氧、氯之氧化物、氧之氧化物、其混合物及其與氯之混合物。特別是可於該氯化劑中添加水以促進氯化化合物之氧化作用。

該第四具體實例中，該氯化化合物可為有機或無機化合物。以有機氯化化合物為佳。此等有機氯化化合物係烴類，其選自包含 1 至 10 個碳原子與 1 至 21 個氯原子之部分氯化烴、包含 1 至 4 個碳原子之完全氯化烴及其混合物。

此種用以氧化氯化化合物的方法實例之一係其中有機氯與氧化化合物係以二氧化碳形式氧化。此種方法中，在高溫下氧化得自用以製備氯丙烯、表氯醇、二氯乙烷、環氧丙烷、偏二氯乙烯、氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、氯甲烷、三氯乙烯之方法以及氯解方法的氯化化合物，因而可能使用呈 CO₂ 形式之的氯化化合物之能量含量，並產生呈氯化氫水溶液形式之氯化氫（「技術上來說」係氫氯酸），其可經純化或未經純化。

高溫氧化的說明詳見參考書目「Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry，1985年出版之第五版，完全修訂版，第A13卷，第292-293頁」。

(15)

本發明方法第一較佳實施樣態中，得自用以製備氯丙烯之方法及/或用以製備氯甲烷之方法及/或氯解方法及/或高溫氧化方法以及供應二氯丙醇之製備的氯化劑包括液態或氣態氯化氫，較佳係氣態氯化氫。特佳情況係該氯化氫實質上無水。「實質上無水」之氯化氫意指水含量大致低於或等於 15 莫耳%之氯化氫，該水含量較佳係低於或等於 10 莫耳%，特佳係低於或等於 8 莫耳%。該水含量通常高於或等於 0.01 莫耳 ppm。

本發明方法該第一實施樣態中，該氯化劑中氮含量通常高於或等於 0.1 體積 ppm，經常高於或等於 10 體積 ppm，特別是高於或等於 20 體積 ppm。該含量通常低於或等於 50000 體積 ppm，經常低於或等於 40000 體積 ppm，特別是低於或等於 30000 體積 ppm。

本發明方法該第一實施樣態中，不考慮存在該氯化劑中的水與氮，該氯化劑中氧含量通常高於或等於 0.1 體積 ppm 且經常高於或等於 0.5 體積 ppm。此含量通常低於或等於 5 體積%，經常低於或等於 2 體積%，特別是低於或等於 1 體積%。

本發明方法該第一實施樣態中，不考慮存在該氯化劑中的水與氮，該氯化劑中氫含量通常高於或等於 0.1 體積 ppm，且經常大於或等於 0.5 體積 ppm。該含量通常低於或等於 0.1 體積%，且經常低於或等於 500 體積 ppm。

本發明方法該第一實施樣態中，不考慮存在該氯化劑中的水與氮，該氯化劑中之氮含量通常大於或等於 0.1 體

(16)

積 ppm，且經常大於或等於 0.5 體積 ppm。該含量通常低於或等於 2000 體積 ppm，經常低於或等於 1000 體積 ppm，特別是低於或等於 500 體積 ppm。

本發明方法該第一實施樣態中，不考慮存在該氯化劑中的水與氮，該氯化劑中之甲烷含量通常大於或等於 0.1 體積 ppm，經常大於或等於 1 體積 ppm，特別是大於或等於 5 體積 ppm。該含量通常低於或等於 10000 體積 ppm，經常低於或等於 5000 體積 ppm，特別是低於或等於 4000 體積 ppm。

本發明方法該第一實施樣態中，不考慮存在該氯化劑中的水與氮，該氯化劑中之一氧化碳含量通常大於或等於 0.1 體積 ppm，經常大於或等於 0.5 體積 ppm，特別是大於或等於 1 體積 ppm。該含量通常低於或等於 10000 體積 ppm，經常低於或等於 5000 體積 ppm，特別是低於或等於 4000 體積 ppm。

本發明方法該第一實施樣態中，不考慮存在該氯化劑中的水與氮，該氯化劑中之二氧化碳含量通常大於或等於 0.1 體積 ppm，經常大於或等於 0.5 體積 ppm，特別是大於或等於 1 體積 ppm。該含量通常低於或等於 10000 體積 ppm，經常低於或等於 5000 體積 ppm，特別是低於或等於 4000 體積 ppm。

本發明方法該第一實施樣態中，不考慮存在該氯化劑中的水與氮，該氯化劑中諸如例如氯甲烷、氯乙烷、二氯乙烷、氯乙烯與氯苯等有機氯產物的整體數量通常大於或

(17)

等於 0.1 體積 ppm，經常大於或等於 1 體積 ppm，特別是大於或等於 5 體積 ppm。該數量通常低於或等於 50000 體積 ppm，經常低於或等於 20000 體積 ppm，特別是低於或等於 10000 體積 ppm。

本發明方法該第一實施樣態中，不考慮存在該氯化劑中的水與氮，該氯化劑中諸如例如乙烯、乙炔、乙烷、丙烯、甲基乙炔與丙烷等等有機未經氯化產物的整體數量通常大於或等於 0.1 體積 ppm，經常大於或等於 1 體積 ppm，特別是大於或等於 5 體積 ppm。該數量通常低於或等於 50000 體積 ppm，經常低於或等於 20000 體積 ppm，特別是低於或等於 10000 體積 ppm。

本發明方法該第一實施樣態中，不考慮存在該氯化劑中的水與氮，該氯化劑中諸如例如氟乙烯、1,1-二氟乙烯與氟甲烷等有機氟產物的整體數量通常大於或等於 0.1 體積 ppm，經常大於或等於 1 體積 ppm，特別是大於或等於 5 體積 ppm。該數量通常低於或等於 50000 體積 ppm，經常低於或等於 20000 體積 ppm，特別是低於或等於 10000 體積 ppm。

本發明方法該第一實施樣態中，不考慮存在該氯化劑中的水與氮，該氯化劑中諸如例如醇與酸等包含氮與氟以外雜原子之有機產物的整體數量通常大於或等於 0.1 體積 ppm，經常大於或等於 1 體積 ppm，特別是大於或等於 5 體積 ppm。該數量通常低於或等於 50000 體積 ppm，經常低於或等於 20000 體積 ppm，特別是低於或等於 10000 體

(18)

積 ppm。

本發明方法該第一實施樣態中，不考慮存在該氯化劑中的水與氮，該氯化劑中丙烯含量通常高於或等於 0.1 體積 ppm，經常高於或等於 1 體積 ppm，特別是高於或等於 5 體積 ppm。此含量通常低於或等於 15000 體積 ppm，經常低於或等於 10000 體積 ppm，特別是低於或等於 5000 體積 ppm。

本發明方法該第一實施樣態中，不考慮存在該氯化劑中的水與氮，該氯化劑中一氯丙烯含量通常高於或等於 0.1 體積 ppm，經常高於或等於 1 體積 ppm，特別是高於或等於 5 體積 ppm。此含量通常低於或等於 5000 體積 ppm，經常低於或等於 1000 體積 ppm，特別是低於或等於 500 體積 ppm。

本發明方法該第一實施樣態中，不考慮存在該氯化劑中的水與氮，該氯化劑中氯丙烷之數量總和通常高於或等於 0.1 體積 ppm，經常高於或等於 1 體積 ppm，特別是高於或等於 5 體積 ppm。此數量通常低於或等於 10000 體積 ppm，經常低於或等於 4000 體積 ppm，特別是低於或等於 3000 體積 ppm。

本發明方法該第一實施樣態中，不考慮存在該氯化劑中的水與氮，該氯化劑中異丙醇、含氮醇與含氮醚之數量通常高於或等於 0.1 體積 ppm，經常高於或等於 1 體積 ppm，特別是高於或等於 5 體積 ppm。此數量通常低於或等於 5000 體積 ppm，經常低於或等於 4000 體積 ppm，特

(19)

別是低於或等於 3000 體積 ppm。

本發明方法之第二較佳實施樣態中，該氯化氫係氯化氫之溶液。此種情況下，該溶液之氯化氫含量通常至少 10 重量%。較佳係該含量大於或等於 15 重量%。此種情況下，該溶液之氯化氫含量通常不大於或等於 37 重量%。

此第二實施樣態容許使用例如自有機氯化化合物之熱解或已用於金屬之酸洗所獲得的低品質氯化氫水溶液。

此第二實施樣態的第一型中，使用包含 28 重量%至 37 重量%氯化氫之氯化氫濃縮水溶液作為該氯化劑主要來源，且該濃縮溶液係藉由蒸發作用例如分離成至少兩個部分，第一部分基本上由無水氯化氫所組成，第二部分包含氯化氫與水，其比例使彼等形成共沸液，在 101.3 kPa 壓力下，該共沸液係由 19 重量%至 25 重量%氯化氫與 75 重量%至 81 重量%水所組成，特別是約 20 重量%氯化氫與約 80 重量%水所組成。可視情況使用該 20%氯化氫水溶液以吸收該用以製備氯丙烯之方法、該氯解方法、該用以製備氯甲烷之方法以及該高溫氧化方法所產生的氯化氫，如此產生包含 33 重量%氯化氫之氯化氫水溶液。

當使用氯化氫之水溶液作為氯化劑時，此實施樣態容許使用容易輸送之氯化劑，同時容許有效控制該反應介質之水含量，以兩個或更多步驟進行甘油與該氯化劑之間的反應時尤其明顯。

本發明方法此第二實施樣態中所使用的氯化氫之水溶

(20)

液可包括水與氯化氫以外之化合物。此等化合物可為無機氯化化合物或非氯化化合物以及飽和或不飽和非氯化化合物、部分氯化之有機化合物或完全氯化之有機化合物。此等化合物可能視該氯化氫水溶液出自該製備方法何處而有所不同。

本發明方法此第二實施樣態中，不考慮存在該氯化劑中之水，該氯化劑中之該氧、氫、氯、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、有機氯化化合物、有機非氯化化合物、有機氟化合物、包含氯與氟以外之雜原子的有機化合物、丙烯、一氯丙烯、氯丙烷、異丙醇、含氯醇與含氯醚之數量與前述本發明方法此第一實施樣態中所給定之數值相同。

本發明方法此第二實施樣態中，金屬的個別數量，特別是鹼金屬、鹼土金屬、鐵、鎳、銅、鉛、砷、鈷、鈦、鎘、銻、汞、鋅、硒、鋁與鉍之數量通常大於或等於 0.03 重量 ppb，經常大於或等於 0.3 重量 ppb，時常大於或等於 1 重量 ppb。此等數量通常小於或等於 5 重量 ppm，較佳係小於或等於 1 重量 ppm。

本發明方法中，供應至二氯丙醇之方法且來自用以製備氯丙烯之方法及/或氯解方法及/或用以製備氯甲烷之方法及/或該高溫氧化方法的氯化劑部分通常佔該氯化劑的大於或等於 0 重量%，經常大於或等於 10 重量%，時常大於或等於 20 重量%。該部分通常佔該氯化劑小於或等於 100 重量%，經常小於或等於 90 重量%，時常小於或等於 80 重量%。

(21)

本發明用以製備有機氯產物的方法中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與該氯化劑的反應可在如 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 6 頁第 3 至 23 行所述之反應器中進行。

本發明用以製備有機氯產物的方法中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與該氯化劑的反應可在耐受該氯化劑侵蝕的材料所製得或覆蓋有該材料的裝置中進行，如以 SOLVAY SA 名義在與本申請案同一天申請且標題為「在耐腐蝕裝置中製備氯醇之方法 (Process for preparing a chlorohydrin in corrosion-resistant apparatus)」之申請案所述，該申請案內容係作為參考文獻而併入本文中。

特別提出之用以製備氯醇的方法係其包括將多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與含氯化氫之氯化劑進行反應之步驟，以及在可以實現步驟的條件之下，於一耐受該氯化劑侵蝕的材料所製得或覆蓋有該材料的裝置中進行之至少另一步驟。可特別提出之金屬材料係諸如搪瓷鋼、金與鈿，非金屬材料係諸如高密度聚乙烯、聚丙烯、聚(偏二氟乙烯)、聚四氟乙烯、全氟烷氧基烷與聚(全氟丙基乙烯醚)、聚砒與聚硫化物以及未預浸及預浸石墨。

本發明用以製備有機氯產物之方法當中，該多羥基脂族烴與氯化劑的反應可在一反應介質中進行，如以 SOLVAY SA 名義在與本申請案同一天申請且標題為「連續製備氯醇之方法 (Continuous process for preparing

(22)

chlorohydrins)」之申請案所述，該申請案內容係作為參考文獻而併入本文中。

特別提出之用以製備氯醇的連續方法當中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物係在液態反應介質中與一氯化劑與一有機酸反應，該液態反應介質的穩態組成包括該多羥基脂族烴與多羥基脂族烴的酯，以該多羥基脂族烴的莫耳數表示，其含量總和大於或等於 1.1 莫耳%並小於或等於 30 莫耳%，該百分比係以該液態反應介質的有機部分為基準。

該液態反應介質的有機部分係由該液態反應介質的所部有機化合物組成，換言之，該化合物的分子中包含至少一個碳原子。

本發明用以製備有機氯產物之方法當中當中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與該氯化劑的反應係於存在一種觸媒下進行，如 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 6 頁第 28 行至第 8 頁第 5 行所述。

特別提出的是以羧酸或羧酸衍生物為底質之觸媒，其大氣沸點高於或等於 200°C，尤其是己二酸與己二酸之衍生物。

本發明用以製備有機氯產物之方法當中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與該氯化劑的反應可在如 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 8 頁第 6 行至第 10 頁第 10 行所述之觸媒濃度、溫度與壓力以及逗留時間下進行。

(23)

特別提出的係該溫度至少 20°C 且不高於 160°C，壓力至少 0.3 巴且不大於 100 巴，逗留時間至少 1 小時且不多於 50 小時。

本發明用以製備有機氯產物之方法當中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與該氯化劑的反應可於存在如 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 11 頁第 12 至 36 行所述之溶劑下進行。

特別提出之有機溶劑係諸如經氯化有機溶劑、醇、酮、酯或醚；可與該多羥基脂族烴互混之非水性溶劑，諸如氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇、二氯丙醇、二噁烷、酚、甲酚及氯丙二醇、二氯丙醇之混合物，或該反應之高沸點化合物，諸如該多羥基脂族烴之至少部分經氯化及/或酯化寡聚物。

本發明用以製備有機氯產物之方法當中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與該氯化劑的反應可於存在包括該多羥基脂族烴以外之高沸點化合物的液相下進行，如以 SOLVAY SA 名義在與本申請案同一天申請且標題為「於液相中製備氯醇之方法 (Process for preparing a chlorohydrin in a liquid phase)」之申請案所述，該申請案內容係作為參考文獻而併入本文中。

特別提出之用以製備氯醇方法當中，於存在包括高沸點化合物之液相下使多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與該氯化劑反應，該高沸點化合物係有別於該多羥基脂族烴，且在 1 巴絕對壓力之下其沸騰溫度比氯醇高

(24)

出至少 15°C。

本發明用以製備有機氯產物之方法當中，該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與該氯化劑的反應較佳係在液態反應介質中進行。該液態反應介質可為單相或多相介質。

該液態反應介質係由在該反應之溫度下經溶解或分散之固態化合物、經溶解或分散之液態化合物以及經溶解或分散之氣態化合物所組成。

該反應介質包括該反應物、觸媒、溶劑、存在該反應物、該溶劑與該觸媒中之雜質、該反應中間產物、該反應之產物與副產物。

反應物意指該多羥基脂族烴、該多羥基脂族烴的酯及該氯化劑。

存在該多羥基脂族烴中之雜質當中，可提出的係羧酸、羧酸鹽、脂肪酸與該多羥基脂族烴之酯、脂肪酸與該轉酯化作用所使用之醇的酯，以及無機鹽，諸如鹼金屬或鹼土金屬之硫酸鹽與氯化物。

當該多羥基脂族烴係甘油時，可提出之該甘油中的雜質包括羧酸、羧酸鹽、脂肪酸酯，諸如該單甘油酯、二甘油酯及/或三甘油酯以及脂肪酸與轉酯化作用中所使用之醇的脂肪酸酯以及無機鹽，諸如鹼金屬或鹼土金屬之硫酸鹽與氯化物。

該反應中間產物當中可提出者係該多羥基脂族烴的一氯醇及其酯及/或聚酯，該多羥基脂族烴之酯及/或聚酯，

(25)

以及多氯醇的酯。

當該氯醇係二氯丙醇時，可提出之反應中間產物包括甘油一氯醇及其酯及/或聚酯，該甘油的酯及/或聚酯，以及二氯丙醇之酯。

因此，在各實例中，該多羥基脂族烴之酯可能為反應物、該多羥基脂族烴之雜質或反應中間產物。

該反應之產物意指該氯醇與水。該水係於氯化反應中形成的水以及導入該方法中的水，例如經由該多羥基脂族烴及/或該氯化劑導入的水，如 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 2 頁第 22 至 28 行至第 3 頁第 20 至 25 行、第 5 頁 7 至 31 行以及第 12 頁 14 至 19 行所述。

其中可提出之副產物係例如該多羥基脂族烴經部分氯化及/或酯化的寡聚物。

當該多羥基脂族烴係甘油時，可提出之副產物包括例如甘油的經部分氯化及/或酯化寡聚物。

該反應中間產物與該副產物可能在該方法的不同步驟中形成，諸如例如，於製備該氯醇步驟期間以及在分離該氯醇步驟期間形成。

因此，該液態反應介質可包含該多羥基脂族烴、在溶液或分散液中呈氣泡形式之氯化劑、該觸媒、該溶劑、存在該反應物、該溶劑及該觸媒中之雜質(諸如例如經溶解或固態鹽)，例如該溶劑、該觸媒、該反應中間產物、該反應之產物及副產物。

該氯醇與來自該反應混合物之其他化合物的分離作用

(26)

可根據 SOLVAY SA 之申請案 WO 2005/054167 第 12 頁第 1 行至第 16 頁第 35 行以及第 18 頁第 6 至 13 行所述的方法進行。此等其他化合物係上述化合物，且包括未消耗之反應物、存在該反應物中之雜質、該觸媒、該溶劑、該反應中間產物、該水及該反應的副產物。

可特別提出之分離作用係在使氯化劑損失最小的條件下進行水/氯醇/氯化劑混合物的共沸蒸餾作用，然後藉由傾析分離出該氯醇。

本發明用以製備有機氯產物之方法當中，將該氯醇與來自該反應混合物之其他化合物的分離作用可根據以 SOLVAY SA 名義於 2005 年 5 月 20 日申請之專利申請案 EP 05104321.4 中所述的方法進行，該申請案內容係作為參考文獻而併入本文中。特佳之分離方法包括至少一個目的係自該液相去除該鹽的分離操作。

特別提出一種藉由反應多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與氯化劑以製備氯醇的方法，其中所使用的多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物包括至少一種固態或經溶解的金屬鹽，該方法包括目的在於去除該金屬鹽部分的分離操作。更特別提出一種藉由反應多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與氯化劑以製備氯醇的方法，其中所使用之多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物包括至少一種鈉及/或鉀的氯化物及/或硫酸鹽，且其中目的在於去除該金屬鹽部分的分離操作係過濾操作。亦特別提出的一種用於製備氯醇之方法，其中(a)

(27)

對多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與在反應混合物中之氯化劑進行反應，(b)連續或定時移除一部分含有至少水與該氯醇之反應混合物，(c)將步驟(b)中所得該部分的至少一部分導入蒸餾步驟，以及(d)藉由將水提供至該蒸餾步驟以控制該蒸餾步驟的回流比。特別提出一種用以製備氯醇的方法，其中(a)對多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與在反應混合物中之氯化劑進行反應，(b)連續或定時移除一部分含有至少水與該氯醇之反應混合物，(c)將步驟(b)中所得該部分的至少一部分導入蒸餾步驟，其中該導入蒸餾步驟之部分的氯化氫濃度與水濃度之間的比值小於在蒸餾溫度與壓力下在該二元共沸氯化氫/水組成物中之氯化氫/水濃度比。

本發明用以製備氯醇之方法當中，該氯醇與來自該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物之氯化作用的反應混合物中其他化合物的分離作用可根據以 SOLVAY SA 名義在與本申請案同一天申請且標題為「用以製備氯醇之方法(Process for preparing a chlorohydrin)」之申請案所述方法進行，該申請案內容係作為參考文獻而併入本文中。

特別提出一種用於製備氯醇之方法，其包括下列步驟：
(a)令多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與氯化劑及有機酸反應，如此產生含有該氯醇與該氯醇之酯的混合物，(b)在步驟(a)之後將至少一部分(a)中獲得之混合物進行一或多種處理，及(c)在步驟(a)之後的至少一個

(28)

步驟當中添加該多羥基脂族烴，以便在高於或等於 20°C 之溫度與該氯醇的酯反應，如此至少部分形成該多羥基脂族烴之酯。更特別提出一種方法，其中該多羥基脂族烴係甘油，該氯醇係二氯丙醇。

本發明用以製備環氧化物之方法當中，該氯醇與來自該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物之氯化作用的反應混合物中其他化合物的分離作用可根據以 SOLVAY SA 名義在與本申請案同一天申請且標題為「自多羥基脂族烴製備氯醇之方法 (Process for preparing a chlorohydrin starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon)」之申請案所述方法進行，該申請案內容係作為參考文獻而併入本文中。

特別提出一種用以製備氯醇之方法，其係在一反應器中使多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與氯化劑反應，其中相對於導入該反應器之液體流整體重量，對該反應器供應以一或多個含有低於 50 重量%該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物的液體流。更特別之方法包括下列步驟：(a)令多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與氯化劑反應，如此產生至少一種含有該氯醇、水與該氯化劑之介質，(b)移除至少一部分步驟(a)中所形成之介質，及(c)對於步驟(b)所移除之部分進行蒸餾及/或汽提操作，其中添加多羥基脂族烴以便自步驟(b)所移除之部分中分離出包含水與該氯醇且顯示氯化劑含量低於步驟(b)所移除之部分之混合物。

(29)

本發明用以製備環氧化物之方法當中，該氯醇與該來自多羥基脂族烴之氯化作用的反應混合物中其他化合物之分離作用可根據以 SOLVAY SA 名義在與本申請案同一天申請且標題為「將多羥基脂族烴轉化成氯醇之方法 (Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into chlorohydrins)」之申請案所述方法進行，該申請案內容係作為參考文獻而併入本文中。特別提出一種用於製備氯醇之方法，其包括下列步驟：(a)令多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與氯化劑反應，如此產生包含該氯醇、氯醇酯與水之混合物，(b)將至少一部分步驟(a)獲得之混合物進行蒸餾及/或汽提處理，以產生濃縮有水、氯醇與氯醇酯之部分，及(c)於存在至少一種添加劑之下，對於至少一部分步驟(b)所獲得之部分進行分離操作，如此獲得濃縮有氯醇與氯醇酯並且包含低於 40 重量%水之部分。

更明確地說，該分離操作係傾析。

本發明用以製備有機氯產物之方法當中，該分離作用以及對於該反應混合物中其他化合物的處理可根據以 SOLVAY SA 名義在與本申請案同一天申請且標題為「藉由氯化多羥基脂族烴製備氯醇之方法 (Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon)」之申請案所述方法進行，該申請案內容係作為參考文獻而併入本文中。較佳處理包括對該反應副產物部分進行高溫氧化作用。

(30)

特別提出之用以製備氯醇的方法包括下列步驟：(a) 反應鹼金屬及/或鹼土金屬含量低於或等於 5 g/kg 之多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與氧化劑及有機酸，產生包含至少該氯醇與副產物的混合物，(b)在步驟(a)之後，將步驟(a)所獲的混合物中至少一部分進行一或多種處理，及(c)在步驟(a)之後的至少一個步驟包括在高於或等於 800°C 溫度下的氧化作用。提出一種更特別方法，其中在隨後步驟當中，移除一部分於步驟(a)所獲得之混合物，並在移除過程當中以高於或等於 800°C 之溫度對該部分進行氧化作用。提出一種特別方法，其中步驟(b)之處理係分離操作，其係選自傾析、過濾、離心分離、萃取、清洗、蒸發、汽提、蒸餾與吸附操作或此等操作中至少二者的組合。

本發明方法中，當該氯醇係氯丙醇時，通常以呈包括 1-氯丙-2-醇與 2-氯丙-1-醇之異構物的化合物混合物形式獲得。該混合物通常包含多於 1 重量%之此二異構物，較佳係多於 5 重量%，特別是多於 50%。該混合物一般包含少於 99.9 重量%之此二異構物，較佳係少於 95 重量%，更特別係少於 90 重量%。該混合物的其他成份可為源自製備該氯丙醇之方法的化合物，諸如剩餘反應物、反應副產物、溶劑，特別是水。

該等異構物 1-氯丙-2-醇與 2-氯丙-1-醇的質量比通常大於或等於 0.01，較佳係大於或等於 0.4。該比值通常小於或等於 99，較佳係小於或等於 25。

(31)

本發明方法中，當該氯醇係氯乙醇時，通常係以包括該 2-氯乙醇異構物之化合物混合物形式獲得。該混合物通常包含多於 1 重量%之該異構物，較佳係多於 5 重量%，特別係多於 50%該異構物。該混合物通常包含少於 99.9 重量%該異構物，較佳係少於 95 重量%，更特別是少於 90 重量%該異構物。該混合物的其他成份可為源自製備該氯乙醇之方法的化合物，諸如剩餘反應物、反應副產物、溶劑，以及特別是水。

本發明方法中，當該氯醇係氯丙二醇時，通常係以包括該 1-氯丙-2,3-二醇與 2-氯丙-1,3-二醇之異構物的化合物混合物形式獲得。該混合物通常包含多於 1 重量%之此二異構物，較佳係多於 5 重量%，特別是多於 50%。該混合物一般包含少於 99.9 重量%之此二異構物，較佳係少於 95 重量%，更特別係少於 90 重量%。該混合物的其他成份可為源自製備該氯丙二醇之方法的化合物，諸如剩餘反應物、反應副產物、溶劑，以及特別是水。

該 1-氯丙-2,3-二醇與 2-氯丙-1,3-二醇異構物之間的質量比通常大於或等於 0.01，較佳係大於或等於 0.4。該比值通常小於或等於 99，較佳係小於或等於 25。本發明方法中，當該氯醇係二氯丙醇時，通常係以包括該 1,3-二氯丙-2-醇與 2,3-二氯丙-1-醇之異構物的化合物混合物形式獲得。該混合物通常包含多於 1 重量%之此二異構物，較佳係多於 5 重量%，特別是多於 50 重量%之此二異構物。該混合物一般包含少於 99.9 重量%之此二異構物，較佳

(32)

係少於 95 重量%，更特別係少於 90 重量%。該混合物的其他成份可為源自製備該二氯丙醇之方法的化合物，諸如剩餘反應物、反應副產物、溶劑，以及特別是水。

該 1,3-二氯丙-2-醇與 2,3-二氯丙-1-醇異構物間的質量比一般係大於或等於 0.01，通常係大於或等於 0.4，經常係大於或等於 1.5，較佳係大於或等於 3.0，更佳係大於或等於 7.0，特佳狀況係大於或等於 20.0。該比值通常小於或等於 99，較佳係小於或等於 25。

本發明用以製備氯醇之方法中，多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物的氯化反應可於存在一種有機酸之下發生。該有機酸可能為源自該製備多羥基脂族烴之方法的產物，或可能為非源自該方法的產物。在後一種情況下，該酸可能為用以催化該多羥基脂族烴與該氯化劑之間的反應之有機酸。該有機酸亦可為源自該製備多羥基脂族烴的方法之有機酸與非源自該製備多羥基脂族烴的方法之有機酸的混合物。

本發明方法中，該多羥基脂族烴的酯可在與該氯化劑反應的步驟之前、期間以及該等步驟之後，源自於該多羥基脂族烴與該有機酸之反應。

本發明方法獲得之氯醇可包括增加數量之鹵化酮，特別是氯丙酮，如以本申請案之名於 2005 年 5 月 20 日申請之專利申請案 FR 05.05120 所述，該申請案內容係作為參考文獻而併入本文中。藉由於存在水之下對於本發明方法獲得之氯醇進行共沸蒸餾，或是對該氯醇進行如該申請案

(33)

第 4 頁第 1 行至第 6 頁第 35 行所述之脫氯化氫處理，可降低該鹵化酮含量。

特別提出一種用以製備環氧化物之方法，其中形成鹵化酮為副產物，且其包括移除至少一部分所形成之鹵化酮的至少一種處理。更特別提出的是藉由令氯醇脫氯化氫（該氯醇中至少一部分係藉由氯化多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物而製備）、脫氯化氫之處理以及藉由共沸蒸餾水/鹵化酮混合物所進行之處理（其係用以移除至少一部分所形成之鹵化酮）以製備環氧化物的方法，以及用以製備表氯醇之方法，其中所形成之鹵化酮係氯丙酮。

可對本發明方法獲得之氯醇進行脫氯化氫反應以便製造環氧化物，如專利申請案 WO 2005/054167 與 FR 05.05120 所述，此二申請案均以 SOLVAY SA 名義申請。

該氯醇的脫氯化氫作用可如以 SOLVAY SA 名義在與本申請案同一天申請且標題為「自多羥基脂族烴與氯化劑製備環氧化物之方法 (Process for preparing an epoxide starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and a chlorinated agent)」之申請案所述進行，該申請案內容係作為參考文獻而併入本文中。

特別提出一種用以製備環氧化物之方法，其中在沒有中間處理的情況下，將由多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與氯化劑之反應所形成的反應混合物（其中每公斤該反應混合物包含至少 10g 氯醇）進行後續化學反應。

(34)

亦可提出一種環氧化物之製備方法，其包括下列步驟：
(a)令多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物與氯化劑及有機酸反應，在包含該多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯、水、該氯化劑及該有機酸的反應混合物中形成該氯醇與氯醇酯，每公斤該反應混合物包含至少 10g 氯醇，
(b)在步驟(a)後的步驟當中，對於步驟(a)中所得之反應混合物中至少一部分進行一或多種處理，其中該部分具有與步驟(a)所獲得之反應混合物相同組成，及(c)於步驟(a)之後至少一個步驟當中添加鹼性化合物，使其與該氯醇、該氯醇酯與該氯化劑及該有機酸至少部分反應，以形成該環氧化物與鹽。

本發明用以製備有機氯產物之方法可整合成一用以製備環氧化物的整體計劃，如以 SOLVAY SA 名義在與本申請案同一天申請且標題為「自氯醇製備環氧化物之方法 (Process for preparing an epoxide starting from a chlorohydrin)」之申請案所述進行，該申請案內容係作為參考文獻而併入本文中。

特別提出一種用於製備環氧化物之方法，其包括至少一個純化所形成環氧化物的步驟，該環氧化物係至少部分藉由對氯醇加以脫氯化氫之方法所製備，該氯醇係至少部分藉由氯化多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物之方法所製備。

形成本發明用以製備氯醇之方法一部分的各種方法可能會或可能不會形成用以製備有機氯產物之整合方法的一

(35)

部分。以整合方法為佳。

本發明同樣提出用以進行整合方法的設備，其包括：

(a)用以製備氯丙烯之單元及/或用以製備氯甲烷之單元及/或氯解單元及/或用以氧化氯化合物之單元，自本單元排出包括氯化氫之氯化劑，

(b)藉由氯化多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或其混合物以製備氯醇之單元，本單元係經供應以來自單元(a)之氯化劑，並自本單元排出該氯醇，

(c)藉由該氯醇的脫氯化氫作用以製備環氧化物之單元，本單元係經供應以來自單位(b)之氯醇，並自本單元排出該環氧化物。

該設備可包括：

(d)用以製備環氧樹脂之單元，本單元係經供應以來自單元(c)之環氧化物。

該等不同製備單元較佳係分佈在單一工業位址或在鄰近位址，更佳係在單一位址上。在單一位址上或鄰近位址上包括此等單位的工業規劃特別有利之處係：例如，供前述製備氯醇之方法用的單元係鄰近用以製備氯丙烯與環氧化物之單元，並視情況添加氯解單元及/或用以製備氯甲烷之單元及/或用以高溫氧化氯化合物之單元。鄰近位址特別意指此等位址係足夠接近使得可經由管路經濟地達成在設備之間輸送材料。

本發明方法與設備中，該多羥基脂族烴較佳係甘油，該氯醇較佳係二氯丙醇，而該環氧化物較佳係表氯醇。

(36)

當該環氧化物係表氯醇時，其可用以製備環氧樹脂。

【實施方式】

圖 1 顯示當該多羥基脂族烴係甘油，該氯醇係二氯丙醇，而該環氧化物係表氯醇時可用以實施本發明方法之設備的特定安排。

經由管路(2)對二氯丙醇脫氯化氫單位(1)供應二氯丙醇，並經由管路(3)供應脫氯化氫劑。經由管路(4)抽出表氯醇，並經由管路(5)抽出表氯醇以外之有機化合物。將此等化合物至少一部分經由管路(33)供應氯解設備(21)及/或經由管路(34)供應高溫氧化作用之設備(23)。該表氯醇經由管路(6)供應用以製備環氧樹脂之單元(8)，及/或經由管路(7)供應用以製備甘油的單元(9)。該二氯丙醇係經由管路(11)來自用以次氯化氯丙烯之單元(10)及/或經由管路(13)來自用以氯化甘油之單元(12)。經由管路(14)對用以氯化甘油之單元(12)供應粗甘油及/或經純化甘油。該粗甘油及/或經純化甘油係來自用以製造生質柴油之單元(15)，經由管路(37)自該單元抽出生質柴油，並經由管路(16)對該單元供應動物及/或植物油及/或脂肪，以及經由管路(17)對彼供應醇，較佳係甲醇。經由管路(18)對該用以氯化甘油之單位(12)供應氯化氫及/或氯化氫水溶液。該氯化氫及/或氯化氫水溶液係經由管路(20)來自用以藉由氯化丙烯而製備氯丙烯之單元(19)，及/或經由管路(36)來自用以製備氯甲烷之單元(35)及/或經由管路(22)來自氯解單元

(37)

(21)及/或經由管路(24)來自高溫氧化單元(23)。氯丙烯係提取自單元(19)，且經由管路(25)將該氯丙烯的至少一小部分供應至單元(10)。經由管路(26)自用以製備氯丙烯之單元(19)抽取出氯丙烯以外之有機化合物，並將其至少一部分經由管路(27)供應至該氯解單元(21)及/或經由管路(28)供應至用以高溫氧化氯化化合物之單元(23)。經由管路(29)自該氯解單元(21)取出四氯乙烯與四氯化碳，並經由管路(30)自該處取出四氯乙烯與四氯化碳以外之有機化合物，以及經由管路(31)將此等化合物至少一部分回收至該氯解單元及/或經由管路(32)將此等化合物供應至氯化化合物之高溫氧化單元(23)。可對該氯解單元與該氯化化合物之高溫氧化單元供應來自上述單元以外之製備單元的有機產物。可對該用以製備二氯丙醇之單元供應來自上述單元以外之製備單元的氯化氫及/或氫氯酸。

由此規劃所得到的優點包括下列各者：

(a)有利地使用各製備方法中連帶產生之酸與有機產物；

(b)限制危險材料之輸送，其消除此種輸送所伴隨發生的成本；

(c)共用兩種表氯醇合成方法之間的設備，諸如例如該脫氯化氫步驟；

(d)將該等方法所獲得之受有機物質污染的水，或來自此等設備之轉化水再次使用於用以將氯丙烯次氯化成二氯丙醇之單元(19)或用於該脫氯化氫單元(1)。該等方法所

(38)

獲得的水係為例如自泵或抽逐器所獲得用以使該設備中保持真空的水。此等水亦可為於該有機物質傾析之後所獲得的水。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示當該多羥基脂族烴係甘油，該氯醇係二氯丙醇，而該環氧化物係表氯醇時，可用以實施本發明方法之設備的特定安排。

【主要元件符號說明】

1：脫氯化氫單元

2：管路

3：管路

4：管路

5：管路

21：氯解設備

33：管路

23：設備

34：管路

8：單元

6：管路

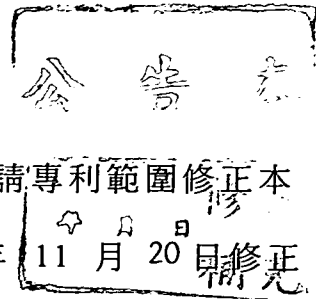
9：單元

7：管路

10：單元

(39)

- 11 : 管路
- 12 : 單元
- 13 : 管路
- 14 : 管路
- 15 : 單元
- 37 : 管路
- 16 : 管路
- 17 : 管路
- 18 : 管路
- 19 : 單元
- 20 : 管路
- 35 : 單元
- 36 : 管路
- 22 : 管路
- 24 : 管路
- 25 : 管路
- 26 : 管路
- 27 : 管路
- 28 : 管路
- 29 : 管路
- 30 : 管路
- 31 : 管路
- 32 : 管路



附件 3A : 第 095117968 號專利申請案中文申請專利範圍修正本

民國 101 年 11 月 20 日修正

十、申請專利範圍

1. 一種製備氯醇之整合方法，其中氯醇係由多羥基脂族烴、多羥基脂族烴的酯或彼等之混合物，以及氯化氫製備，

其中該氯化氫係至少部分由製備氯丙烯之方法及/或製備氯甲烷之方法及/或氯解之方法及/或在高於或等於 800°C 之溫度氧化氯化化合物之方法所製得，

其中該氯化氫係 (I) 包含不多於 15 體積 % 水且不多於 5 體積 % 氮的氣態氯化氫，(II) 氯化氫水溶液，或 (III) 彼之組合，及其中該氯化氫包括下列物質中之至少一者，其中在氣態氯化氫時不考慮水與氮的含量，且在氯化氫水溶液時不考慮水的含量：

(a) 量大於或等於 0.1 體積 ppm 且低於或等於 5 體積 % 之氧

(b) 量大於或等於 0.1 體積 ppm 且低於或等於 0.1 體積 % 之氫

(c) 量大於或等於 0.1 體積 ppm 且低於或等於 2000 體積 ppm 之氯

(d) 量大於或等於 0.1 體積 ppm 且低於或等於 10000 體積 ppm 之甲烷

(e) 量大於或等於 0.1 體積 ppm 且低於或等於 10000 體積 ppm 之一氧化碳

(f)量大於或等於 0.1 體積 ppm 且低於或等於 10000 體積 ppm 之二氧化碳

(g)量大於或等於 0.1 體積 ppm 且低於或等於 50000 體積 ppm 之有機烴產物

(h)量大於或等於 0.1 體積 ppm 且低於或等於 50000 體積 ppm 之有機氯產物

(i)量大於或等於 0.1 體積 ppm 且低於或等於 50000 體積 ppm 之有機氟產物

(j)量大於或等於 0.1 體積 ppm 且低於或等於 50000 體積 ppm 之有機氧產物

(k)量大於或等於 0.1 體積 ppm 且低於或等於 10000 體積 ppm 之丙烯

(l)量大於或等於 0.1 體積 ppm 且低於或等於 15000 體積 ppm 之一氯丙烯

(m)量大於或等於 0.1 體積 ppm 且低於或等於 10000 體積 ppm 之氯丙烷

(n)量大於或等於 0.1 體積 ppm 且低於或等於 5000 體積 ppm 之異丙醇、含氯醇和含氯醚

(o)當該氯化氫是氯化氫水溶液時，個別含量分別為大於或等於 0.03 重量 ppm 且低於或等於 5 重量 ppm 之金屬，

及其中：

(i) 有機烴產物係不飽和脂族烴（選自乙炔、乙烯、丙烯、丁烯、丙二烯與甲基乙炔）、飽和脂族烴（選自甲烷、乙烷、丙烷與丁烷）、苯、及其混合物，

(ii) 有機氯產物係選自氯甲烷、氯乙烷、氯丙烷、氯丁烷、氯乙烯、偏二氯乙烯、一氯丙烯、四氯乙烯、三氯乙烯、氯丁二烯、氯苯及其混合物，及有機氟產物係選自氟甲烷、氟乙烷、氟乙烯、1,1-二氟乙烯及其混合物，

(iii) 有機氧產物係選自醇、含氯醇、含氯醚及其混合物，及

(iv) 金屬係選自鹼金屬、鹼土金屬、鐵、鎳、銅、鉛、砷、鈷、鈦、鎘、銻、汞、鋅、硒、鋁、鉍及其混合。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其後接著進行環氧化物之製備。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其後接著製備環氧樹脂之方法。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該多羥基脂族烴係選自乙二醇、丙二醇、氯丙二醇、甘油及彼等至少二者的混合物。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該氯醇係選自氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇、二氯丙醇及彼等至少二者的混合物。

6. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該環氧化物係選自環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丙醇、表氯醇及彼等至少二者的混合物。

7. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該多羥基脂族烴係甘油，該氯醇係二氯丙醇，且該環氧化物係表氯醇。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該表氯醇係用

以製備環氧樹脂。

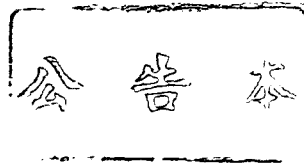


圖 1

