

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：95117946

※申請日期：95年05月19日

※IPC分類：C07C29/62, 31/36, 31/42

一、發明名稱：

(中) 將多羥基化脂族烴轉化為氯醇之方法

(英) Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into chlorohydrins

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一〇五〇・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) 派崔克 吉爾貝

(英) GILBEAU, PATRICK

國 籍：(中) 比利時

(英) BELGIUM

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 | ☒ 有主張優先權 |
| 2. 歐洲 | ； 2005/05/20 | ； 05104321.4 | ☒ 有主張優先權 |
| 3. 美國 | ； 2005/11/08 | ； 60/734,627 | ☒ 有主張優先權 |
| 4. 美國 | ； 2005/11/08 | ； 60/734,634 | ☒ 有主張優先權 |
| 5. 美國 | ； 2005/11/08 | ； 60/734,635 | ☒ 有主張優先權 |
| 6. 美國 | ； 2005/11/08 | ； 60/734,636 | ☒ 有主張優先權 |
| 7. 美國 | ； 2005/11/08 | ； 60/734,637 | ☒ 有主張優先權 |

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：95117946

※申請日期：95年05月19日

※IPC分類：C07C29/62, 31/36, 31/42

一、發明名稱：

(中) 將多羥基化脂族烴轉化為氯醇之方法

(英) Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into chlorohydrins

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一〇五〇・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) 派崔克 吉爾貝

(英) GILBEAU, PATRICK

國 籍：(中) 比利時

(英) BELGIUM

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 | ☒ 有主張優先權 |
| 2. 歐洲 | ； 2005/05/20 | ； 05104321.4 | ☒ 有主張優先權 |
| 3. 美國 | ； 2005/11/08 | ； 60/734,627 | ☒ 有主張優先權 |
| 4. 美國 | ； 2005/11/08 | ； 60/734,634 | ☒ 有主張優先權 |
| 5. 美國 | ； 2005/11/08 | ； 60/734,635 | ☒ 有主張優先權 |
| 6. 美國 | ； 2005/11/08 | ； 60/734,636 | ☒ 有主張優先權 |
| 7. 美國 | ； 2005/11/08 | ； 60/734,637 | ☒ 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

(1)

九、發明說明

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，此等申請案內容係以提及的方式併入本文中。

【發明所屬之技術領域】

本發明有關製備氯醇之方法。

【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，特別是藉由次氯化烯丙基氯、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可再生原料開始而製得該二氯丙醇，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陸上可利用性。

SOLVAY S.A.之申請案 WO 2005/054167 描述藉由於存在一種觸媒(諸如己二酸)之下，反應甘油與氯化氫以製

(2)

備二氯丙醇之方法。此方法當中，藉由共沸蒸餾分離出水與二氯丙醇之混合物，然後藉由傾析自該分離之混合物分離出二氯丙醇。該二氯丙醇包含大量水，水的移除會引發額外成本，因而抑制該方法的經濟效益。

【發明內容】

本發明目的係提出一種不會顯示此等缺點之用於製備氯醇的方法。

因此，本發明提出一種用以製備氯醇之方法，其包括下列步驟：

(a) 令多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物與氯化劑反應，如此產生包含氯醇、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。

(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。

步驟(c)之分離操作較佳係傾析。

已發現在本發明方法的步驟(c)中使用至少一種添加劑，比起步驟(c)之分離操作係於不存在該添加劑之下進行的情況，可以使步驟(b)中所獲得之濃縮部分更快分層，更快傾析以及回收濃縮有氯醇與氯醇酯並包含較少量水的部分。

(3)

亦已意外地發現，於步驟(c)獲得之濃縮有氯醇與氯醇酯的部分不會破壞該用以製備氯醇之方法下游的製備方法，諸如例如藉由令該氯醇脫氯化氫以製備環氧化物之方法。

【實施方式】

「多羥基化脂族烴」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。該多羥基化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)之多羥基化脂族烴的每個碳不能具有多於一個的 OH 基，而且必須具有 sp^3 混成化。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化脂族烴必須含有至少兩個攜有 OH 基之 sp^3 混成化碳原子。該多羥基化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。該多羥基化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。該多羥基化脂族烴亦可為聚合物，諸如聚乙烯醇。例如同碳二醇(geminal diol)排除在此種多羥基化脂族烴之外。

該多羥基化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化脂族烴包括例如 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

(4)

、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 glycerin)」及其混合物。用於本發明之較佳多羥基化脂族烴包括例如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化脂族烴包括例如1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、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-丙三醇或即甘油最佳。

該多羥基化脂族烴的酯可存在該多羥基化脂族烴中，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。該多羥基化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為多羥基化脂族烴。因此該反應的起始物質與產物可能均為氯醇。該種情況下，「產物」氯醇的氯化程度高於起始氯醇，換言之，該產物比起始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。

此處所使用之「環氧化物」一辭係描述一種化合物，

(5)

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。

本發明方法中之多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物可由化石原料或可再生原料製得，較佳係由可再生原料製得。

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。當該多羥基化脂族烴係甘油時，以烯丙基氯、烯丙醇與「合成」甘油特佳。「合成」甘油意指通常係由石油化學資源獲得之甘油。當該多羥基化脂族烴係乙二醇時，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。當該多羥基化脂族烴係丙二醇時，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。

可再生原料意指處理可再生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

(6)

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「自可再生原料獲得之甘油」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。

亦可能使用油炸油、各種動物油，諸如魚油、牛脂、豬脂甚至宰割所得油脂(squaring greases)。

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「熟油(stand oils)」，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(heterogeneous catalyst)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，

(7)

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鉍與鋁之混合氧化物，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，該多羥基化脂族烴可如以 SOLVAY S.A. 名義在與本申請案同一天申請且標題為「藉由轉化多羥基化脂族烴以製備氯醇之方法 (Process for preparing chlorohydrin by converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons)」之申請案所述者，該案內容係以提及的方式併入本文中。

特別提出的是一種用以製備氯醇之方法，其中令多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物（其以元素形式表示之金屬總含量大於或等於 $0.1 \mu\text{g/kg}$ 且小於或等於 1000 mg/kg ）與氯化劑反應。

本發明方法中，較佳係使用自可再生原料獲得之甘油。

本發明方法中，該傾析操作產生至少兩個凝縮相 (condensed phases)，其較佳呈液態。該濃縮有氯醇與氯醇酯並包含低於 40 重量 % 水的部分較佳係液相。

本發明方法中，該傾析操作特佳係獲得兩個液相。相當於濃縮有氯醇與氯醇酯的部分之相將稱為有機相。而相當於其他部分之相則將稱為水相。

傾析相之重量比視所使用之氯化劑性質以及該濃縮有水、氯醇與氯醇酯部分中的氯化劑含量而異。該有機相在

(8)

有機相與水相之總質量中所佔的質量百分比通常大於或等於 1，經常大於或等於 10，時常大於或等於 20，特別是大於或等於 40。該比值通常小於或等於 99，經常小於或等於 90，時常小於或等於 80，特別是小於或等於 60。

存在步驟(c)中之添加劑可為酸、鹽或此二者之混合物。該酸與該鹽可為有機或無機。較佳係使用無機鹽或無機酸。

本發明方法第一具體實例中，使用一種無機酸。其可選自鹵化氫、硫酸、亞硫酸、硫氫酸、硝酸、亞硝酸、磷酸、亞磷酸、過氯酸、氯酸、亞氯酸、次氯酸、碳酸、硼酸及其混合物。較佳係使用鹵化氫，尤其是氯化氫。當該酸係氯化氫時，其可以氣態形式、液態形式或水溶液或有機溶液形式使用。較佳係以氣態形式或水溶液形式使用。

在步驟(b)中分離出並進行傾析操作之濃縮部分中該一部分當中的酸含量通常大於或等於 0.01 g/kg，經常大於或等於 0.3 g/kg，時常大於或等於 3 g/kg，特別是大於或等於 25 g/kg。此含量通常小於或等於 110 g/kg，時常小於或等於 80 g/kg，特別是小於或等於 65 g/kg。

自該氯醇/水/酸混合物的三元組成圖可容易推論步驟(c)中分離出之水相與有機相中的酸含量。1,3-二氯丙醇/水/氯化氫混合物之此種三元組成圖可參考 G.P. Gibson 之「甘油衍生物之製備、性質與用途(The Preparations, properties, and uses of glycerol derivatives)」第三部分，「氯醇」，第 970 至 975 頁。

(9)

步驟(c)中分離出之水相中的酸含量通常大於或等於 30 g/kg，經常大於或等於 50 g/kg，時常大於或等於 75 g/kg，特別是大於或等於 100 g/kg。該含量通常小於或等於 170 g/kg，時常小於或等於 150 g/kg，特別是小於或等於 130 g/kg。

本發明方法第一具體實例的第一變化中，該酸係存在於步驟(b)分離出之濃縮有水、氯醇與氯醇酯的部分當中。

本發明方法第一具體實例之第二變化中，該酸不存在於步驟(b)分離出之濃縮有水、氯醇與氯醇酯的部分當中，並在對該濃縮部分進行步驟(c)之傾析操作之前添加。

本發明方法第一具體實例的第三變化中，該酸係存在於步驟(b)分離出之濃縮有水、氯醇與氯醇酯的部分當中，並在對該濃縮部分進行步驟(c)之傾析操作之前添加額外量之酸。

本發明方法之第二具體實例中，使用無機鹽，較佳係金屬鹽。該金屬鹽可選自金屬之鹵化物、硫酸鹽、硫酸氫鹽、亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、硫化物、硫化氫鹽、硝酸鹽、亞硝酸鹽、磷酸鹽、磷酸氫鹽、亞磷酸鹽、亞磷酸氫鹽、過氯酸鹽、氯酸鹽、次氯酸鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽、過碳酸鹽、硼酸鹽與過硼酸鹽及其混合物。較佳係使用鹼金屬及/或鹼土金屬鹽。使用鹼金屬及/或鹼土金屬之鹵化物，尤佳是氯化鈉為佳。該等鹽可以固態形式或水溶液或有機溶液形式使用。較佳係以水溶液形式使用。

第二具體實例之第一變化當中，將已形成的鹽加入本

(10)

發明方法的步驟(c)。

第二具體實例的第二變化當中，該鹽亦可在原位藉由令步驟(b)中獲得之部分之該一部分中存在的酸與鹼性化合物反應而產生。該鹼性化合物可為氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽或其至少二者的混合物。以鹼金屬與鹼土金屬之氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽及其混合物為佳。在該鹼金屬與鹼土金屬當中，較佳者係鈉、鉀與鈣。該第二變化的優點係該酸的中和作用與供應該相分離所需之鹽的結合。

步驟(c)中傾析之水相中的鹽含量通常大於或等於 0.4 g/kg，經常大於或等於 5 g/kg，時常大於或等於 30 g/kg，特別是大於或等於 65 g/kg。該含量通常小於或等於 450 g/kg，經常小於或等於 350 g/kg，時常小於或等於 200 g/kg，特別是小於或等於 100 g/kg。

本發明方法第二具體實例當中，該鹽不存在於步驟(b)所分離出之濃縮有水、氯醇與氯醇酯的部分當中，並於該部分進行步驟(c)之傾析操作之前添加。

本發明方法第三具體實例中，使用上述之無機鹽與無機酸的混合物。以具有相同陰離子的酸與鹽為佳。此等陰離子當中，以鹵離子尤佳，以氯離子特別佳。

本發明方法第三具體實例的第一變化中，該鹽與該酸不存在於步驟(b)所分離出之濃縮有水、氯醇與氯醇酯的部分當中，並於該濃縮部分進行步驟(c)之傾析操作之前添加。

(11)

本發明方法第三具體實例的第二變化中，該鹽不存在於步驟(b)所分離出之濃縮有水、氯醇與氯醇酯的部分當中，並於該濃縮部分進行步驟(c)之傾析操作之前添加，該酸存在於步驟(b)所分離出之濃縮有水與氯醇的部分當中。

本發明方法第三具體實例的第三變化中，該鹽不存在於步驟(b)所分離出之濃縮有水、氯醇與氯醇酯的部分當中，並於該濃縮部分進行步驟(c)之傾析操作之前添加，該酸存在於步驟(b)所分離出之濃縮有水、氯醇與氯醇酯的部分當中，並於該濃縮部分進行步驟(c)之傾析操作之前添加額外量的酸。

氯醇酯之莫耳數與氯醇酯莫耳數和氯醇莫耳數總和之間的比值通常小於或等於 0.2，較佳係小於或等於 0.1，更佳係小於或等於 0.01。

本發明方法中，該傾析操作可在重力效應或在離心力效應下進行。較佳係在重力效應下進行該操作。

本發明方法中，該傾析操作係於通常低於或等於 100℃，經常低於或等於 80℃，時常低於或等於 70℃，特別是低於或等於 50℃ 之溫度進行。該溫度通常高於或等於 4℃，經常高於或等於 10℃。

本發明方法中，傾析時間通常少於或等於 120 分鐘，較佳係少於或等於 90 分鐘，特佳係少於或等於 60 分鐘。此一時間係以相分離器之容積相對於供應至該相分離器之液體的體積流率界定。

由氯醇/水/酸混合物之三元組成圖可容易推論該濃縮

(12)

有氯醇與氯醇酯之部分中的水含量。1,3-二氯丙醇/水/氯化氫混合物之此種三元組成圖可參考 G.P. Gibson 之「甘油衍生物之製備、性質與用途 (The Preparations, properties, and uses of glycerol derivatives)」第三部分，「氯醇」，第 970 至 975 頁。

步驟(c)中所獲得濃縮有氯醇與氯醇酯的部分之該一部分的水含量較佳低於或等於 20 重量%，經常係低於或等於 10 重量%，時常低於或等於 5 重量%，特別是低於或等於 1.5 重量%，極特別係低於或等於 1 重量%。

本發明用以製備氯醇之方法中，該多羥基化脂族烴、多羥基化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 S.A. 之申請案 WO 2005/054167 第 2 頁第 8 行至第 4 頁第 2 行者。

本發明用以製備氯醇之方法中，該多羥基化脂族烴可為多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物，其鹼金屬及/或鹼土金屬含量可低於或等於 5g/kg，諸如以 SOLVAY S.A. 名義在與本申請案同一天申請且標題為「藉由將多羥基化脂族烴氯化以製備氯醇之方法 (Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon)」之申請案所述者，該申請案內容係以提及的方式併入本文中。該鹼金屬可選自鋰、鈉、鉀、銣與銇，而該鹼土金屬可選自鎂、鈣、銦與鋇。

本發明方法中，該多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴

(13)

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，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、鉀與銫，經常係鈉與鉀，時常為鈉。

本發明用以製備氯醇之方法中，該多羥基化脂族烴、多羥基化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，該多羥基化脂族烴、多羥基化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，該多羥基化脂族烴、多羥基化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，該多羥基化脂族烴、多羥基化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，該多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物之銫含量通常低於或等於 1g/kg，經常低

(14)

於或等於 0.1 g/kg ，更特別是低於或等於 2 mg/kg 。該含量通常大於或等於 $0.1\text{ }\mu\text{g/kg}$ 。

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

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

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

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

本發明方法中，該鹼金屬及/或鹼土金屬通常係鹽形式存在，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

(15)

SOLVAY S.A.之申請案 WO 2005/054167 第 4 頁第 25 行至第 6 頁第 2 行所述者。

本發明用以製備氯醇之方法中，如 SOLVAY S.A.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。

可特別提出之氯化劑係含水氫氯酸或氯化氫（較佳係無水者）。該氯化氫可源自於熱解有機氯化化合物之方法，諸如例如源自氯乙烯之製造、源自製造 4,4-亞甲二苯基二異氰酸酯(MDI)或甲苯二異氰酸酯(TDI)之製造方法、源自金屬酸洗方法或源自無機酸(諸如硫酸或磷酸)與金屬氯化物(諸如氯化鈉、氯化鉀或氯化鈣)之反應。

在本發明用以製備氯醇之方法的一較佳具體實例當中，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。

本發明用以製備氯醇之方法當中，該氯化氫可為氯化氫之水溶液，或較佳係無水氯化氫，係由用以製造烯丙基氯及/或用以製造氯甲烷類之設備及/或氯解設備及/或用以高溫氧化氯化化合物之設備製得，如以 SOLVAY S.A.名義在與本申請案同一天申請且標題為「藉由將多羥基化脂族烴與氯化劑反應以製備氯醇之方法(Process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent)」之申請案所述，該申請案內容係以提及的方式併入本文中。

特別可提出自多羥基化脂族烴、自多羥基化脂族烴的

(16)

酯或自其混合物以及自氯化劑製備氯醇之方法係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、有機鹵素化合物、有機含氧化合物與金屬。

特別可提出之有機烴化合物係選自飽和及不飽和脂族烴與芳族烴及其混合物。

特別可提出之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、丁烷及其混合物，而該芳族烴係苯。

特別可提出之有機鹵素化合物係有機氯化物，其係選自氯甲烷類、氯乙烷類、氯丙烷類、氯丁烷類、氯乙烯、偏二氯乙烯、一氯丙烯類、四氯乙烯、三氯乙烯、氯丁二烯類、氯苯類及其混合物。

特別可提出之有機鹵素化合物係有機氟化合物，其係選自氟甲烷類、氟乙烷類、氟乙烯 1,1-二氟乙烯及其混合物。

特別可提出之有機含氧化合物係選自醇、含氯醇、含氯醚及其混合物。

特別可提出之金屬係選自鹼金屬、鹼土金屬、鐵、鎳、銅、鉛、砷、鈷、鈦、鎘、銻、汞、鋅、硒、鋁、鉍及其混合物。特別可提出之方法係該氯化劑係至少部分係由供製備烯丙基氯之方法及/或供製備氯甲烷類之方法及/或氯解之方法及/或在高於或等於 800℃ 之溫度供氧化氯化物之方法所製得。

(17)

在本發明用以製備氯醇之方法的一特佳具體實例當中，該氯化氫係氯化氫水溶液，且不含氣態氯化氫。

本發明用以製備氯醇之方法當中，該多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物與該氯化劑的反應可在諸如 SOLVAY S.A.之申請案 WO 2005/054167 第 6 頁第 3 至 23 行所述之反應器中進行。

特別可提出的是由在反應條件下對該氯化劑(特別是氯化氫)具有抗性的材料所製得或所覆蓋的設備。更特別可提出的是由搪瓷鋼或鉭製得之設備。

本發明用以製備氯醇之方法當中，該多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物與該氯化劑的反應可在對該氯化劑具有抗性的材料所製得或所覆蓋的裝置中進行，如以 SOLVAY S.A.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，該申請案內容係以提及的方式併入本文中。

特別提出之用以製備氯醇的方法係包括將多羥基化脂族烴、多羥基化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，於一對該氯化劑具有抗性的材料所製得或所覆蓋的裝置中進行之至少一個其他步驟。可特別提出之金屬材料係諸如搪瓷鋼、金與鉭，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

(18)

丙基乙烯醚)、聚砜與聚硫醚以及未預浸及預浸石墨。

本發明用以製備氯醇之方法當中，該多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物與氯化劑的反應可在一反應介質中進行，如以 SOLVAY S.A. 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 chlorohydrins)」之申請案所述之介質，該申請案內容係以提及的方式併入本文中。

特別提出之用以製備氯醇的連續方法當中，多羥基化脂族烴、多羥基化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化脂族烴與多羥基化脂族烴的酯，以該多羥基化脂族烴的莫耳數表示，其含量總和大於 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有有機化合物組成，換言之，該等化合物的分子包含至少一個碳原子。

本發明用以製備氯醇之方法當中，該多羥基化脂族烴、多羥基化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 S.A. 之申請案 WO 2005/054167 第 6 頁第 28 行至第 8 頁第 5 行所述之觸媒。

特別提出的是以羧酸或羧酸衍生物為底質之觸媒，該羧酸或羧酸衍生物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。

(19)

本發明用以製備氯醇之方法當中，該多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物與該氯化劑的反應可在如 SOLVAY S.A.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、溫度與壓力以及停留時間下進行。

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

本發明用以製備氯醇之方法當中，該多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物與該氯化劑的反應可於存在有如 SOLVAY S.A.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；可與該多羥基化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，或該反應之重質產物，諸如該多羥基化脂族烴之至少部分經氯化及/或酯化寡聚物。

本發明用以製備氯醇之方法當中，該多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物與該氯化劑的反應可於存在有包括該多羥基化脂族烴以外之重質化合物的液相下進行，如以 SOLVAY S.A.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

(20)

案內容係以提及的方式併入本文中。

特別提出之用以製備氯醇方法當中，於存在有包括重質化合物之液相下使多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物與該氯化劑反應，該重質化合物係有別於該多羥基化脂族烴，且在 1 巴絕對壓力之下其沸騰溫度比氯醇高出至少 15℃。

本發明用以製備氯醇之方法當中，該多羥基化脂族烴、多羥基化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構成。

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

反應物意指該多羥基化脂族烴、該多羥基化脂族烴的酯及該氯化劑。

存在於該多羥基化脂族烴中之雜質當中，可提出的係羧酸、羧酸鹽、脂肪酸與該多羥基化脂族烴之酯、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。

當該多羥基化脂族烴係甘油時，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

(21)

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酯以及無機鹽，諸如鹼金屬或鹼土金屬之硫酸鹽與氯化物。

反應中間產物當中可提出者係該多羥基化脂族烴的一氯醇)及其酯及/或聚酯，該多羥基化脂族烴之酯及/或聚酯，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，多羥基化脂族烴之酯在各情況下可能為反應物、該多羥基化脂族烴之雜質、或反應中間物。

該反應之產物意指該氯醇與水。該水可為氯化反應中形成的水及/或導入該方法中的水，例如經由該多羥基化脂族烴及/或該氯化劑導入的水，如 SOLVAY S.A.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。

副產物當中可提出者係例如該多羥基化脂族烴經部分氯化及/或酯化的寡聚物。

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

反應中間產物與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，該液態反應混合物可包含該多羥基化脂族烴、

(22)

在溶液或分散液中呈氣泡形式之氯化劑、該觸媒、該溶劑、存在於該等反應物、該溶劑及該觸媒中之雜質(諸如例如溶解的或固態的鹽)、該等反應中間產物、該反應之產物及副產物。

本發明用以製備氯醇之方法的步驟(a)、(b)與(c)可獨立以分批模式或連續模式進行。這三個步驟以連續模式尤佳。

本發明用以製備氯醇之方法中，多羥基化脂族烴、多羥基化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用以製備該多羥基化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化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用於製備多羥基化脂族烴的方法之有機酸與非源自該用於製備多羥基化脂族烴的方法之有機酸的混合物。

本發明方法中，該多羥基化脂族烴的酯可在與該氯化劑反應後的步驟之前、期間或其中，源自於該多羥基化脂族烴與該有機酸之反應。該有機酸係如前文定義。

在本發明方法當中，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 SOLVAY S.A.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、存在於該等反應物之雜質、該觸媒、該溶劑、該等反應中間產物、該水及該反應

(23)

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。

本發明用以製備氯醇之方法當中，將該氯醇與來自該反應混合物中其他化合物的分離作用可根據以 SOLVAY S.A. 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，該申請案內容係以提及的方式併入本文中。特別提出之分離方法包括至少一個用以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化脂族烴、多羥基化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化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物包括至少一種固態或溶解的金屬鹽，該方法包括用以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化脂族烴、多羥基化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化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物包括至少一種氯化物及/或硫酸鈉及/或硫酸鉀，且其中用以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) 令多羥基化脂族烴、多羥基化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) 中獲得該部分的至少一部分導入蒸餾步驟，以及 (d) 藉

(24)

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)令多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物與在反應混合物中之氯化氫進行反應，(b)連續或定時移除一部分含有至少水與氯醇之反應混合物，(c)將步驟(b)中獲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組份共沸氯化氫/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，從來自該多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物之氯化作用的反應混合物中分離氯醇與其他化合物可根據以 SOLVAY S.A. 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，該申請案內容係以提及的方式併入本文中。

特別提出一種用於製備氯醇之方法，其包括下列步驟：
(a)令多羥基化脂族烴、多羥基化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)之後將至少一部分在(a)中獲得之混合物進行一或多種處理，及(c)在步驟(a)之後的至少一個步驟當中添加該多羥基化脂族烴，以便在高於或等於 20℃ 之溫度與該氯醇的酯反應，如此至少部分形成該多羥基化脂族烴之酯。更特別提出一種方法，其中該多羥基化脂族烴係甘油，該氯醇係二氯丙醇。

本發明用以製備氯醇之方法當中，從來自該多羥基化

(25)

脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物之氯化作用的反應混合物中分離氯醇與其他化合物可根據以 SOLVAY S.A. 名義在與本申請案同一天申請且標題為「自多羥基化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，該申請案內容係以提及的方式併入本文中。

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化脂族烴、多羥基化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，對該反應器供應一或多道含有低於 50 重量 % 該多羥基化脂族烴、多羥基化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) 令多羥基化脂族烴、多羥基化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、水與該氯化劑之混合物，(b) 移除至少一部分步驟 (a) 中所形成之混合物，及 (c) 對於步驟 (b) 所移除之部分進行蒸餾及 / 或汽提操作，其中添加多羥基化脂族烴以便自步驟 (b) 所移除之部分中分離出包含水與該氯醇之混合物，此混合物所顯示的氯化劑含量低於步驟 (b) 所移除之部分。

本發明用以製備氯醇之方法當中，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 S.A. 名義在與本申請案同一天申請且標題為「藉由氯化多羥基化脂族烴製備氯醇之方法 (Process for preparing a

(26)

chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon)」之申請案所述方法進行，該申請案內容係以提及的方式併入本文中。較佳處理包括對該反應副產物部分進行高溫氧化作用。

特別提出之用以製備氯醇的方法包括下列步驟：(a)使鹼金屬及/或鹼土金屬含量低於或等於 5 g/kg 之多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物與氯化劑及有機酸反應，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℃ 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℃ 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，其係選自相分離、過濾、離心、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使用。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，較佳係少於 95 重量%，更特別係少於 90 重量%之此二異構物。該混合物的其他成份可為源自用以製備該氯丙醇之方法的

(27)

化合物，諸如剩餘反應物、反應副產物、溶劑，以及特別是水。

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。

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使用。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 重量%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用以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使用。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，較佳係少於 95 重量%，更特別係少於 90 重量%之此二異構物。該混合物的其他成份可為源自用以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。

該等異構物 1-氯丙-2,3-二醇與 2-氯丙-1,3-二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

(28)

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使用。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，較佳係少於 95 重量%，更特別係少於 90 重量%之此二異構物。該混合物的其他成份可為源自用以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。

本發明方法獲得之氯醇可包括增加量之鹵化酮，特別是氯丙酮，如以本申請人之名於 2005 年 5 月 20 日申請之專利申請案 FR 05.05120 所述，該申請案內容係以提及的方式併入本文中。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，並其包括移除至少一部分所形成之鹵化酮

(29)

的至少一種處理。更特別提出的是藉由令氯醇脫氯化氫以製備環氧化物的方法，該氯醇中至少一部分係藉由氯化多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物、脫氯化氫之處理以及藉由共沸蒸餾水/鹵化酮混合物之處理(其係用以移除至少一部分所形成之鹵化酮)所製備，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 2005/054267 與 FR 05.05120 所述，此二申請案均以 SOLVAY S.A. 名義申請。

該氯醇的脫氯化氫作用可如以 SOLVAY S.A. 名義在與本申請案同一天申請且標題為「自多羥基化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，該申請案內容係以提及的方式併入本文中。

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，將由多羥基化脂族烴、多羥基化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。

亦可提出一種環氧化物之製備方法，其包括下列步驟：

(a) 令多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物與氯化劑及有機酸反應，在包含該多羥基化脂族烴

(30)

、多羥基化脂族烴的酯、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 10 g 氯醇。

(b) 在步驟(a)後的步驟當中，對於步驟(a)中獲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。

(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、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。

本發明用以製備氯醇之方法可整合成一用以製備環氧的整體計劃，如以 SOLVAY S.A.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，該申請案內容係以提及的方式併入本文中。

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化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物之方法所製備。

當該環氧化物係表氯醇時，該環氧化物之製備可與用以製備環氧樹脂之方法整合。

本發明方法中，該多羥基化脂族烴較佳係甘油，而該氯醇較佳係二氯丙醇。

(31)

當該氯醇係二氯丙醇時，本發明方法之後可藉由對於二氯丙醇加以脫氯化氫而製備表氯醇，該表氯醇可用以製造環氧樹脂。

本發明方法的步驟(b)與(c)亦可應用於包含氯醇、氯醇酯與水的混合物，該混合物係藉由多羥基化脂族烴與氯化劑之反應以外的反應獲得；例如藉由次氯化一種烯烴(諸如乙烯、丙烯或烯丙基氯)或藉由氯化一種醇(諸如例如烯丙醇)所獲得。

圖 1 顯示可用以進行本發明製備方法之設備的特定示意圖。

以連續模式或分批模式經由管路(1)對反應器(4)供應多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物並經由管路(2)供應觸媒；該氯化劑係經由管路(3)以連續模式或分批模式供應；經由管路(5)對蒸餾塔(6)供應反應器(4)中所產生的蒸氣；經由管路(7)自塔(6)取出一物流，並導入冷凝器(8)；經由管路(9)將自該冷凝器所獲得之物流導入相分離器(10)，於其中分成水相與有機相。可經由管路(31)將添加劑加入來自管路(7)的物流及/或經由管路(32)加入來自管路(9)的物流。視情況經由管路(11)將該分離之水相部分再循環至該塔的頂部，以維持該回流。經由管路(12)將水導入管路(11)。製造的氯醇分佈在經由管路(14)取出之有機相與經由管路(13)取出之水相之間。可經由管路(15)將來自塔(6)的殘留物再循環至反應器(4)。經由排除管(16)自反應器(4)取出該高沸點產物部分，並經由管路

(32)

(17)導入蒸發器(18)，於其中例如藉由加熱或藉由以氮氣或水蒸氣之氣體清除進行部分蒸發操作；經由管路(19)將包含物流(17)之大部分氯化劑的氣相再循環至塔(6)，或經由管路(20)再循環至反應器(4)；經由管路(21)對蒸餾或汽提塔(22)供應來自該汽提裝置(18)的液相；以及經由管路(23)在塔(22)的頂部回收大部分該氯醇。

視情況，經由管路(24)將塔(22)所獲得之高沸點副產物送入過濾柱(25)，於其中分成液相與固相，並經由管路(26)將該液相部分再循環至反應器(4)。經由管路(27)自該過濾單位(25)取出之固體係呈固體或溶液形式。可經由管路(28)與(29)對該過濾單位(25)添加溶劑以清洗及/或溶解該固體，並可經由管路(27)取出該等溶劑。視情況，自排除管(16)取出一物流並經由管路(30)導入該過濾柱(25)。在該狀況下該汽提裝置(18)與蒸餾塔(22)係短路。

下列實施例係用以舉例說明本發明，但不希望造成任何限制。

實施例 1 至 18(本發明實例)

在底座係由刻度量筒管組成之分離漏斗中，在 25℃ 之下劇烈混合水、1,3-二氯丙醇與氯化氫(實施例 1 至 5)、過氯酸(實施例 6 至 10)、氯化鈉(實施例 11 至 16)及氯化鈣(實施例 17 與 18)之水溶液 15 分鐘，此等物質濃度分別如表 1 至 4 所示。暫停攪拌作用，然後使該混合物分離成多相。隨著時間測量此等相之界面的高度。時間零相當於攪

(33)

拌暫停時。某一時點之後該界面高度保持固定在 $\pm 1\text{ mm}$ 的時間構成相分離操作的歷經時間。

在該有機相中，以酸基滴定法測量氯化氫之數量與過氯酸之數量，分別視該鹽濃度高低而定，藉由銀液滴定法 (argentimetric titration) 或藉由感應耦合電漿原子發射光譜 (ICP-AES) 測量氯化鈉與氯化鈣之數量，並藉由 Karl-Fischer 法測量水含量。藉由差異計算該二氯丙醇含量。在水相中，氯化氫之數量與過氯酸之數量係以酸基滴定法測量，氯化鈉與氯化鈣之數量係以銀液滴定法測量，而二氯丙醇含量係以氣相層析術測量。藉由差異計算水含量。相分離時間與該水相與有機相之組成物係示於表 1 至 4。

實施例 19 至 22(本發明實例)

使用 2,3-二氯丙-1-醇與過氯酸水溶液及氯化鈉水溶液重複前述實例之製程，此等物質濃度示於表 5 與 6。相分離時間與該水相與有機相之組成物係示於表 5 與 6。

表 1

實施例	添加劑	水相			有機相			相分離時間
		1,3-DCP _{ol}	水	HCl	1,3-DCP _{ol}	水	HCl	
	HCl (mol/l)							
		(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	
1	0.0001	15.92	84.09		86.50	13.50		少於 1 分鐘
2	0.001	15.14	84.86		86.30	13.70		少於 1 分鐘
3	0.01	16.24	83.72	0.037	86.45	13.55	0.004	少於 1 分鐘
4	0.1	15.84	83.82	0.345	86.73	13.25	0.018	少於 1 分鐘
5	1	15.93	80.82	3.252	87.98	11.85	0.167	少於 1 分鐘
1,3-DCP _{ol} = 1,3-二氯丙-2-醇								

(35)

表 2

實施例	添加劑	水相			有機相			相分離時間
		1,3-DCP _{ol}	水	HClO ₄	1,3-DCP _{ol}	水	HClO ₄	
	HClO ₄ (mol/kg)							
		(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	
6	0.001	15.29	84.71		86.30	13.70		有機相渾濁，分離約費時 3 小時
7	0.01	15.23	84.66	0.115	86.50	13.50		有機相渾濁，分離約費時 3 小時
8	0.1	15.26	83.76	0.980	86.25	13.65	0.099	少於 1 分鐘
9	1	21.24	70.67	8.087	81.75	16.50	1.755	少於 1 分鐘
10	2	38.19	50.98	10.829	69.20	25.26	5.536	少於 1 分鐘
1,3-DCP _{ol} = 1,3-二氯丙-2-醇								

(36)

表 3

實施例	添加劑	水相			有機相			相分離時間
		1,3-DCP _{ol}	水	NaCl	1,3-DCP _{ol}	水	NaCl	
	NaCl (mol/kg)							
		(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	
11	0.0001	14.80	85.20		86.70	13.30		有機相渾濁，分離 約費時 6 小時
12	0.001	14.34	85.66		86.80	13.20		有機相渾濁，分離 約費時 6 小時
13	0.1	14.63	84.69	0.677	87.15	12.85		少於 1 分鐘
14	1	10.03	84.18	5.792	89.21	10.70	0.086	少於 1 分鐘
15	2	6.64	81.16	12.205	90.94	8.95	0.105	少於 1 分鐘
16	3	2.28	72.98	24.734	90.21	9.64	0.148	少於 1 分鐘
1,3-DCP _{ol} = 1,3-二氯丙-2-醇								

表 4

實施例	添加劑	水相			有機相			相分離時間
		1,3-DCP _{ol}	水	CaCl ₂	1,3-DCP _{ol}	水	CaCl ₂	
	CaCl ₂ (mol/kg)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	
17	0.9	8.20	82.170	9.63	90.22	9.75	0.027	少於 1 分鐘
18	2.7	2.02	68.360	29.61	95.96	4.00	0.043	少於 1 分鐘
1,3-DCP _{ol} = 1,3-二氯丙-2-醇								

表 5

實施例	添加劑	水相			有機相			相分離時間
		2,3-DCP _{ol}	水	HClO ₄	2,3-DCP _{ol}	水	HClO ₄	
	HClO ₄ (mol/kg)							
		(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	
19	1	13.65	78.09	8.26	85.21	13.40	1.39	有機相渾濁，分離 約費時 1 小時
20	2	21.37	64.88	13.75	75.61	19.60	4.79	有機相渾濁，分離 約費時 1 小時
2,3-DCP _{ol} = 2,3-二氯丙-1-醇								

表 6

實施例	添加劑	水相			有機相			相分離時間
		2,3-DCP _{ol}	水	NaCl	2,3-DCP _{ol}	水	NaCl	
	NaCl (mol/kg)							
		(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	(% g/g)	
21	1	8.26	85.76	5.98	90.59	9.35	0.055	少於 1 分鐘
22	2	5.91	83.03	11.06	91.72	8.20	0.076	少於 1 分鐘
2,3-DCP _{ol} = 2,3-二氯丙-1-醇								

(40)

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示可用以進行本發明製備方法之設備的特定示意圖。

【主要元件符號說明】

- 1：管路
- 2：管路
- 3：管路
- 4：反應器
- 5：管路
- 6：塔
- 7：管路
- 8：冷凝器
- 9：管路
- 10：相分離器
- 11：管路
- 12：管路
- 13：管路
- 14：管路
- 15：管路
- 16：排除管
- 17：管路
- 18：蒸發器
- 19：管路

(41)

20：管 路

21：管 路

22：塔

23：管 路

24：管 路

25：柱

26：管 路

27：管 路

28/29：管 路

30：管 路

31：管 路

32：管 路

五、中文發明摘要

發明之名稱：將多羥基化脂族烴轉化為氯醇之方法

一種用於製備氯醇之方法，其中：(a)將多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物與氯化劑反應，以產生含有氯醇、氯醇酯與水之混合物，(b)對步驟(a)中獲得之混合物至少一部分進行蒸餾及/或汽提處理，以產生濃縮有水、氯醇與氯醇酯之部分，(c)於存在有至少一種添加劑之下，對步驟(b)中獲得部分的至少一部分進行分離操作，以產生濃縮有氯醇與氯醇酯且含有低於40重量%的水之部分。

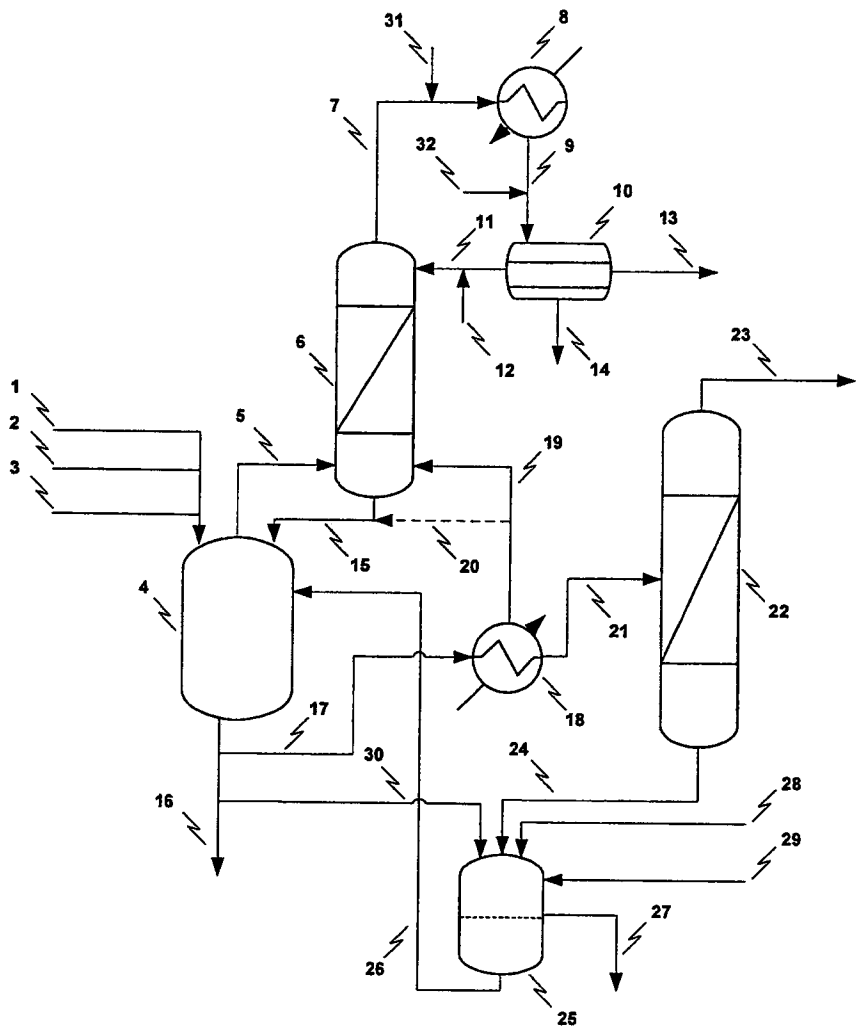
六、英文發明摘要

發明之名稱：

Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into chlorohydrins

Process for preparing a chlorohydrin, wherein : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give a mixture containing chlorohydrin, chlorohydrin esters and water, (b) at least a fraction of the mixture obtained in step (a) is subjected to a distillation and/or stripping treatment so as to give a part concentrated with water, with chlorohydrin and with chlorohydrin esters, (c) at least a fraction of the part obtained in step (b) is subjected to a separating operation in the presence of at least one additive so as to give a portion concentrated with chlorohydrin and with chlorohydrin esters and containing less than 40 % by weight of water.

圖 1

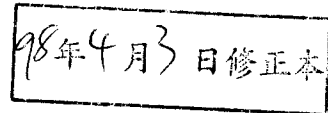
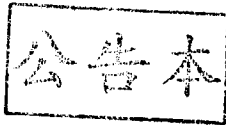


七、指定代表圖

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本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



十、申請專利範圍

附件 4A:

第 95117946 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 98 年 4 月 3 日修正

1. 一種用於製備氯醇之方法，其包括下列步驟：

(a) 令多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物與氯化劑在有機酸存在下反應以產生含有氯醇、氯醇酯與水之混合物，

(b) 對步驟 (a) 中獲得之混合物的至少一部分進行蒸餾及 / 或汽提處理，以產生濃縮有水、氯醇與氯醇酯之部分，

(c) 於存在至少一種添加劑之下，對步驟 (b) 中獲得之部分的至少一部分進行傾析操作，以產生濃縮有氯醇與氯醇酯且含有低於 40 重量 % 的水之部分，

其中該傾析操作進行少於或等於 120 分鐘的時間，

其中步驟 (c) 裡存在的添加劑含有無機酸、無機鹽、或此二者之混合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (c) 之濃縮有氯醇與氯醇酯之部分含有低於 15 重量 % 的水。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該傾析係在重力作用之下進行。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該酸係選自鹵化氫、硫酸、亞硫酸、硫氫酸、硝酸、亞硝酸、磷酸、亞

磷酸、過氯酸、氯酸、亞氯酸、次氯酸、碳酸與硼酸及其混合物。

5.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該無機酸係氯化氫，且步驟(b)中獲得之濃縮部分中的無機酸含量高於或等於 0.01 g/kg 並低於或等於 170 g/kg。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該無機鹽係選自金屬之鹵化物、硫酸鹽、硫酸氫鹽、亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、硫化物、硫化氫鹽、硝酸鹽、亞硝酸鹽、磷酸鹽、磷酸氫鹽、亞磷酸鹽、亞磷酸氫鹽、過氯酸鹽、氯酸鹽、次氯酸鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽、過碳酸鹽、硼酸鹽與過硼酸鹽及其混合物。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該無機鹽係氯化鈉，且步驟(b)中獲得之濃縮部分中的鹽含量高於或等於 0.4 g/kg 並低於或等於 280 g/kg。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該傾析係在高於或等於 10℃ 並低於或等於 100℃ 之溫度下進行。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(c)中獲得之濃縮部分中的水含量低於或等於 5 重量%。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該多羥基化脂族烴、多羥基化脂族烴的酯或其混合物係由可再生的原料開始處理而獲得。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氯化劑包括氯化氫。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該氯化氫係

氣態氯化氫與氯化氫水溶液的組合，或氯化氫之水溶液。

13.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該添加劑係存在於步驟(a)中獲得的混合物中。

14.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該多羥基化脂族烴係選自乙二醇、丙二醇、氯丙二醇、甘油及其中至少二者的混合物。

15.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氯醇係選自氯乙醇、氯丙醇、氯丙二醇、二氯丙醇及其中至少二者的混合物。

16.如申請專利範圍第 14 或 15 項之方法，其中該多羥基化脂族烴係甘油，且該氯醇係二氯丙醇。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，隨後藉由二氯丙醇之脫氯化氫製備表氯醇。

18.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該表氯醇係用以製造環氧樹脂。

19.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該傾析操作進行少於或等於 60 分鐘的時間。

20.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(b)中獲得之濃縮部份中的無機酸含量高於或等於 3 g/kg 並低於或等於 80 g/kg。