



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I445702 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：098105954

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 25 日

(51)Int. Cl. : C07D303/08 (2006.01)

B01D3/14 (2006.01)

(30)優先權：2008/02/26 美國

61/031,570

2008/02/27 美國

61/067,324

(71)申請人：陶氏全球科技有限責任公司(美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國(72)發明人：紐帕 克利斯汀 D KNEUPPER, CHRISTIAN D. (US)；貝塞爾 派瑞 S BASILE,
PERRY S. (US)；凡 威廉 W FAN, WILLIAM W. (US)；諾曼 薩斯恰
NOORMANN, SASCHA (DE)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

TW 200700402A

US 5344945A

審查人員：鄒恩崙

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 0 頁

(54)名稱

用於製造及純化環氧氯丙烷之方法及裝置

PROCESS AND APPARATUS FOR PRODUCING AND PURIFYING EPICHLOROHYDRINS

(57)摘要

本發明揭示用於純化環氧氯丙烷之方法及裝置。該方法包括蒸餾及/或分餾含環氧氯丙烷-二氯丙醇(群)、及一或多種其它物質之進料流，使該液相流出物之至少一部份進行二氯丙醇脫氯化氫反應製程以將該液相流出物中之剩餘二氯丙醇(群)轉化成環氧氯丙烷，並自氣相流出物回收純化環氧氯丙烷，其中係調整步驟(1)之蒸餾/分餾壓力及/或溫度以在該液相流出物內保留 5 重量%環氧氯丙烷、及/或調整步驟(1)之該蒸餾/分餾壓力及/或溫度以符合以下方程式：

$$R \leq \left[\frac{100000 + P}{100 \times T_k} \right]$$

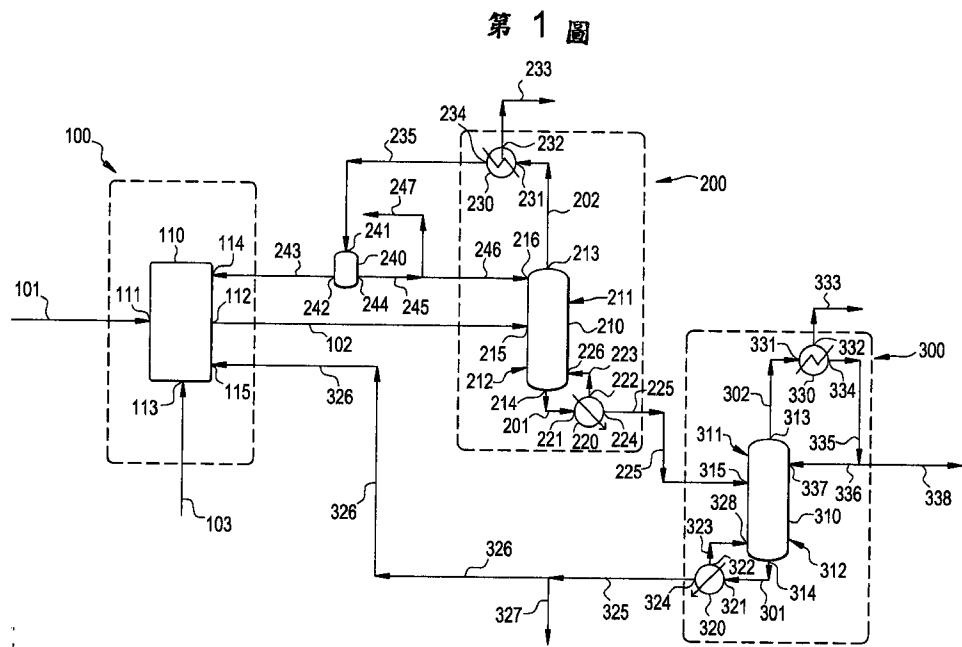
其中 P 代表藉步驟(1)而製成之該氣相流出物的蒸餾壓力(帕(Pascal))， T_k 表示藉步驟(1)而製成之該液相流出物的蒸餾溫度(凱氏度數(degrees Kelvin))，而 R 代表數字 2.8。該用於製造純化環氧氯丙烷之裝置包括脫氯化氫反應裝置、第一液氣接觸裝置、及連接至該脫氯化氫反應裝置以使餾出物再循環至該脫氯化氫反應裝置之第二液氣接觸裝置。其優點包括環氧丙烷之更有效回收、及回收設備之資金投資減少。

A process and apparatus are disclosed for the purification of epichlorohydrin. The process includes distilling and/or fractionating a feed stream containing epichlorohydrin, dichlorohydrin(s), and one or more other substances, subjecting at least a portion of the liquid phase effluent to a dichlorohydrin dehydrochlorination process for converting residual dichlorohydrin(s) in the liquid phase effluent to epichlorohydrin, and recovering purified epichlorohydrin from the vapor phase effluent in which the distillation/fractionation pressure and/or temperature of step (1) is adjusted to retain at least 5 weight-percent

epichlorohydrin in the liquid phase effluent and/or the distillation/- fractionation pressure and/or temperature of step (1) is adjusted to satisfy the equation:

$$R \leq \left\lceil \frac{100000 + P}{100 \times T_k} \right\rceil$$

wherein P represents the distillation pressure of the vapor phase effluent produced by step (1) in Pascal, T_k represents the distillation temperature of the liquid phase effluent produced by step (1) in degrees Kelvin, and R represents the number 2.8. The apparatus for making purified epichlorohydrin includes a dehydrochlorination apparatus, a first liquid-vapor contacting apparatus, and a second liquid-vapor contacting apparatus connected to the dehydrochlorination apparatus for recycling a distillate to the dehydrochlorination apparatus. Advantages include more efficient recovery of epichlorohydrins and reduced capital investment in recovery equipment.



- 100 . . . 脫氯化氫反應裝置
- 101 . . . 進料流
- 102 , 201 , 202 , 235 , 243 , 245 , 246 , 301 , 302 , 325 , 326 . . . 通道
- 103 . . . 蒸氣物料流
- 110 . . . 反應器
- 111 , 215 , 315 . . . 進料流入口
- 112 . . . 反應器流出物出口
- 113 . . . 蒸氣入口
- 114 , 115 . . . 再循環入口
- 200 . . . 第一液氣接觸裝置
- 210 , 310 . . . 液氣接觸器件
- 211 , 311 . . . 上部份
- 212 , 312 . . . 下部份
- 213 , 313 , 214 , 224 , 314 , 324 . . . 液相流出物出口

216，226，
 328．．．入口
 220，320．．．再沸
 器
 221，241，
 321．．．液相流出物
 入口
 222，322．．．液相
 出口
 223．．．液體再循環
 物料流
 225．．．液相流出物
 物料流(225)
 230，330．．．冷却
 器件
 231，331．．．氣相
 流出物入口
 232，332．．．氣相
 出口
 233，333．．．未冷
 凝相通道
 234．．．經冷凝液相
 流出物出口
 240．．．液液相分離
 器件
 242．．．水性液相流
 出物出口
 244．．．有機液相流
 出物出口
 247，327．．．沖洗
 管路
 300．．．第二液氣接
 觸裝置
 323．．．液相通道
 334．．．經冷凝液相
 出口
 335，336．．．再循
 環物料流
 337．．．液相入口

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98105954

※申請日：98.2.25

※IPC分類：C07D 303/08(2006.01)

B01D 3/14(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於製造及純化環氧氯丙烷之方法及裝置

PROCESS AND APPARATUS FOR PRODUCING AND PURIFYING
EPICHLOROHYDRINS

二、中文發明摘要：

本發明揭示用於純化環氧氯丙烷之方法及裝置。該方法包括蒸餾及/或分餾含環氧氯丙烷-二氯丙醇(群)、及一或多種其它物質之進料流，使該液相流出物之至少一部份進行二氯丙醇脫氯化氫反應製程以將該液相流出物中之剩餘二氯丙醇(群)轉化成環氧氯丙烷，並自氣相流出物回收純化環氧氯丙烷，其中係調整步驟(1)之蒸餾/分餾壓力及/或溫度以在該液相流出物內保留5重量%環氧氯丙烷、及/或調整步驟(1)之該蒸餾/分餾壓力及/或溫度以符合以下方程式：

$$R \leq \left[\frac{100000 + P}{100 \times T_k} \right]$$

其中P代表藉步驟(1)而製成之該氣相流出物的蒸餾壓力(帕(Pascal))， T_k 表示藉步驟(1)而製成之該液相流出物的蒸餾溫度(凱氏度數(degrees Kelvin))，而R代表數字2.8。該用於製造純化環氧氯丙烷之裝置包括脫氯化氫反應裝置、第一液氣接觸裝置、及連接至該脫氯化氫反應裝置以使餾出物再循環至該脫氯化氫反應裝置之第二液氣接觸裝置。其優點包括環氧丙烷之更有效回收、及回收設備之資金投資減少。

三、英文發明摘要：

A process and apparatus are disclosed for the purification of epichlorohydrin. The process includes distilling and/or fractionating a feed stream containing epichlorohydrin, dichlorohydrin(s), and one or more other substances, subjecting at least a portion of the liquid phase effluent to a dichlorohydrin dehydrochlorination process for converting residual dichlorohydrin(s) in the liquid phase effluent to epichlorohydrin, and recovering purified epichlorohydrin from the vapor phase effluent in which the distillation/fractionation pressure and/or temperature of step (1) is adjusted to retain at least 5 weight-percent epichlorohydrin in the liquid phase effluent and/or the distillation/- fractionation pressure and/or temperature of step (1) is adjusted to satisfy the equation:

$$R \leq \left[\frac{100000 + P}{100 \times T_k} \right]$$

wherein P represents the distillation pressure of the vapor phase effluent produced by step (1) in Pascal, T_k represents the distillation temperature of the liquid phase effluent produced by step (1) in degrees Kelvin, and R represents the number 2.8. The apparatus for making purified epichlorohydrin includes a dehydrochlorination apparatus, a first liquid-vapor contacting apparatus, and a second liquid-vapor contacting apparatus connected to the dehydrochlorination apparatus for recycling a distillate to the dehydrochlorination apparatus. Advantages include more efficient recovery of epichlorohydrins and reduced capital investment in recovery equipment.

四、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：

100...脫氯化氫反應裝置	222, 322...液相出口
101...進料流	223...液體再循環物料流
102, 201, 202, 235, 243, 245, 246, 301, 302, 325, 326...通道	225...液相流出物物料流(225)
103...蒸氣物料流	230, 330...冷却器件
110...反應器	231, 331...氣相流出物入口
111, 215, 315...進料流入口	232, 332...氣相出口
112...反應器流出物出口	233, 333...未冷凝相通道
113...蒸氣入口	234...經冷凝液相流出物出口
114, 115...再循環入口	240...液液相分離器件
200...第一液氣接觸裝置	242...水性液相流出物出口
210, 310...液氣接觸器件	244...有機液相流出物出口
211, 311...上部份	247, 327...沖洗管路
212, 312...下部份	300...第二液氣接觸裝置
213, 313, 214, 224, 314, 324...液相流出物出口	323...液相通道
216, 226, 328...入口	334...經冷凝液相出口
220, 320...再沸器	335, 336...再循環物料流
221, 241, 321...液相流出物入口	337...液相入口
	338...產物物料流通道

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於用於自包含，諸如藉用於使二氯丙醇
5 進行脫氯化氫反應之方法而產生的流出物之環氧氯丙烷之
混合物回收及純化環氧氯丙烷的方法及裝置。

【先前技術】

發明背景

環氧氯丙烷為環氧樹脂廣泛使用之前驅物。環氧氯丙
10 烷為習用於對-雙酚A之烷化反應的單體。可以使所形成雙
環氧化物(其係呈游離態單體或寡聚合雙環氧化物形式)轉
化成可用於，例如電層合板、罐塗料、汽車面漆及透明漆
之高分子量樹脂。用於製造及純化環氧氯丙烷之方法及裝
置在最新發展的技術中係已知。

15 例如英國專利說明書974,164揭示用於自二氯丙醇製
造環氧氯丙烷之方法及裝置，其中係混合含無機鹼金屬氫
氧化物之水性反應介質、水及二氯丙醇，然後在低於55°C
之溫度下在反應器柱內經蒸氣處置以自該呈氣態水-環氧
氯丙烷共沸液形式之反應混合物汽提藉該無機鹼金屬氫氧
20 化物與二氯丙醇之反應而形成的環氧氯丙烷。冷凝塔頂餾
出物並在液液相分離器內分離成水相，使其再循環至該脫
氯化氫反應器塔並將有機相饋至乾燥塔以移除呈氣相之環
氧氯丙烷及殘留水。將該氣相冷凝並再循環至該液液相分
離器以自該乾燥塔移除殘留水。

將得自該乾燥塔之塔底產物饋至整理塔。將得自該整理塔之氣相冷凝以回收環氧氯丙烷。使得自該整理塔之塔底產物的液相流出物與水混合以萃取適於再循環至該脫氯化氫反應製程之殘留未經反應的二氯丙醇。

5 雖然該方法可製造環氧氯丙烷，但是環氧氯丙烷產率及純度之進一步改善、及就特定製造速率下較低能源及資金投資需求為所欲。仍然有機會進一步改善呈可用於後續轉化步驟，諸如轉化成環氧樹脂之步驟的形式之環氧氯丙烷之回收率。

10 因此，最好提供用於自該脫氯化氫反應流出物分離該產物環氧氯丙烷的改良方法及裝置。這些及其它問題係藉下述本發明而解決。

【發明內容】

發明概要

15 本發明揭示用於純化環氧氯丙烷之方法及裝置。該方法包括(1)蒸餾及/或分餾含有環氧氯丙烷、二氯丙醇(群)、及一或多種其它物質之進料流，(2)使該液態流出物物料流之至少一部份進行二氯丙醇脫氯化氫反應製程以將該液態流出物物料流內之殘留二氯丙醇(群)轉化成環氧氯丙烷，及
20 (3)自步驟(1)中所製成之該氣相流出物回收純化環氧氯丙烷，其中步驟(1)之該蒸餾/分餾壓力及/或溫度經調整以在藉步驟(1)而製成之該液態流出物物料流中保留至少5重量%環氧氯丙烷、及/或步驟(1)之該蒸餾/分餾壓力及/或溫度經調整以符合以下方程式：

$$R \leq \left[\frac{100000 + P}{100 \times T_k} \right]$$

其中P代表藉步驟(1)而製成之該氣相流出物的蒸餾壓力(帕)， T_k 表示藉步驟(1)而製成之該液相流出物的蒸餾溫度(凱氏度數)，而R代表數字2.8。該用於製造純化環氧氯丙烷之裝置包括脫氯化氫反應裝置、第一液氯接觸裝置、及連接至該脫氯化氫反應裝置以使液態流出物物料流再循環至該脫氯化氫反應裝置之第二液汽接觸裝置。其優點包括回收環氧氯丙烷之更有效回收、及回收設備之資金投資減少。

本發明之第一方面為一種用於純化環氧氯丙烷之方法，其包括：

- (1) 蒸餾及/或分餾含以下組份之進料流：環氧氯丙烷；二氯丙醇(群)；高至5重量%一或多種非二氯丙醇(群)之物質，於該蒸餾及/或分餾壓力下，該物質之沸點高於在相同壓力下之環氧氯丙烷的沸點；及可視需要選用之一或多種非環氧氯丙烷的物質，於該蒸餾及/或分餾下，該物質之沸點低於或等於在相同壓力下之環氧氯丙烷的沸點，其中該蒸餾及/或分餾係於足以自含二氯丙醇(群)、環氧氯丙烷、及一或多種非環氧氯丙烷與二氯丙醇之物質的液相流出物分離含環氧氯丙烷之氣相流出物之低於常壓的壓力及溫度下進行；
- (2) 可選擇性自步驟(1)之該液相流出物的至少一部份移除一或多種非環氧氯丙烷及二氯丙醇之物質；
- (3) 使步驟(1)之該液相流出物的至少一部份進行二氯丙醇

脫氯化氫反應以將該液相流出物之二氯丙醇(群)轉化成
環氧氯丙烷；及

- (4) 回收含純化環氧氯丙烷之步驟(1)的該氣相流出物，
其中步驟(1)之該蒸餾/分餾壓力及/或溫度係經調整以保留
5 藉步驟(1)而製成之該液相流出物物料流中至少5重量%環
氧氯丙烷、及/或步驟(1)之該蒸餾/分餾壓力及/或溫度係經
調整以符合以下方程式：

$$R \leq \left[\frac{100000 + P}{100 \times T_k} \right]$$

- 其中P代表藉步驟(1)而製成之該氣相流出物的蒸餾壓力
10 (帕)， T_k 代表藉步驟(1)而製成之該液相流出物的蒸餾溫度
(凱氏度數)，而R代表數字2.8。

本發明之第二方面為一種用於製造環氧氯丙烷之方
法，其包括：

- (a) 在二氯丙醇脫氯化氫條件下，在水存在下以鹼接觸含二
15 氯丙醇(群)及/或其酯(群)與一或多種非二氯丙醇(群)及/
或其酯(群)之進料流以製備含以下組份之脫氯化氫反應
流出物物料流：環氧氯丙烷；未轉化之二氯丙醇(群)；
一或多種其沸點高於環氧氯丙烷之沸點之非環氧氯丙
烷及二氯丙醇(群)的物質、及一或多種其沸點低於環氧
20 氯丙烷之非環氧氯丙烷及二氯丙醇(群)的物質；
- (b) 於足以自含環氧氯丙烷、二氯丙醇(群)、及一或多種非
環氧氯丙烷與二氯丙醇(群)之物質的液體流出物物料流
分離含環氧氯丙烷及一或多種其沸點低於或等於環氧

氯丙烷之沸點之非環氧氯丙烷的物質之氣體流出物物料流之低於常壓的壓力及溫度下，蒸餾及/或分餾步驟(a)之脫氯化氫反應流出物物料流；及

- 5 (c) 使用步驟(b)之液體流出物物料流之至少一部份或較佳全部或實質上全部以作為根據本發明第一方面之方法中的該進料流。

本發明之第三方面為一種適於自二氯丙醇(群)製備環氧氯丙烷之裝置，其包括：

- 10 (1) 用於進行二氯丙醇(群)脫氯化氫反應之脫氯化氫反應裝置100，其包括一或多個反應器容器110、至少一進料流入口111、至少一用於連接至蒸汽源之蒸汽入口113、至少一脫氯化氫反應產物流出物出口112、及可視需要選用之連接在該一或多個反應器與該至少一脫氯化氫反應產物流出物出口間之一或多個蒸汽汽提塔；
- 15 (2) 用於蒸餾含環氧氯丙烷、二氯丙醇(群)、一或多種其沸點高於環氧氯丙烷之非二氯丙醇(群)之物質及一或多種其沸點低於或等於環氧氯丙烷之非環氧氯丙烷之物質的混合物之第一液氣接觸裝置200，其包括液氣接觸器件210、用於將該液氣接觸器件之下部份內之液體加熱或蒸發的加熱或蒸發裝置220、及用於冷凝環氧氯丙烷及一或多種其沸點低於環氧氯丙烷之物質的冷卻裝置
- 20 230，其中該液氣接觸器件210具有上部份211、下部份212、在該上部份中之氣相流出物出口213、在該下部份中之液相流出物出口214、及至少一在該氣相流出物出

口與該液相流出物出口間之進料流入口215，且該冷却裝置230包含一或多個冷却裝置及可視需要選用之一或多個蒸氣沖洗管；及

- (3) 用於蒸餾含環氧氯丙烷、二氯丙醇(群)、一或多種其沸點高於環氧氯丙烷之非二氯丙醇(群)之物質及可視需要選用之一或多種其沸點低於或等於環氧氯丙烷之非環氧氯丙烷的物質之混合物之第二液氣接觸裝置300，其包括液氣接觸器件310、用於將該液相接觸器件之下部份內之液體加熱或蒸發的加熱或蒸發裝置320、及用於
- 10 冷凝環氧氯丙烷之冷却裝置330，其中該液氣接觸器件310包含上部份311、下部份312、在該上部份中之氣相流出物出口313、在該下部份中之液相流出物出口314、及至少一在該氣相流出物出口與該液相流出物出口間之進料流入口315，且該冷却裝置330包含一或多個冷却
- 15 裝置及可視需要選用之一或多個沖洗管；

其中該第一液氣接觸裝置200之液相流出物出口係經由一適於將得自該二氯丙醇脫氯化氫裝置100之二氯丙醇脫氯化氫反應器110流出物送至該第一液氣接觸裝置200之液氣接觸器件210的通道而連接至該第一液氣接觸裝置200之液

20 氣接觸器件210的進料流入口；

該第一液氣接觸裝置200之液相流出物出口係經由一適於將得自該第一液氣接觸裝置200之液氣接觸器件210之液相流出物送至該第二液氣接觸裝置300之液氣接觸器件310的通道而連接至該第二液氣接觸裝置300之液氣接觸器件310

的進料流入口315；且

該第二液氣接觸裝置300之液氣接觸器件310的液相流出物出口322係經由一適於將得自該第二液氣接觸裝置300之液氣接觸器件310的液相流出物送至該二氯丙醇脫氯化氫反應裝置100之一或多個反應器(群)110的通道而連接至該二氯丙醇脫氯化氫反應裝置100之一或多個反應器(群)110。

圖式簡單說明

第1圖為闡明本發明之一實施例的方法圖解。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

定義

如文中使用，該名詞“環氧氯丙烷”係指化合物1-氯-2,3-環氧丙烷(下文以縮寫“ECH”表示)。

如文中使用，該名詞“二氯丙醇”意指具有兩個氯原子及至少一個羥基之氯丙醇，其中至少一個氯原子及至少一個羥基係共價鍵結至兩各別鄰接脂肪族碳原子(下文以縮寫“DCH”表示)。DCH包括1,3-二氯-2-丙醇及2,3-二氯-1-丙醇。

如文中使用，該用語“在脫氯化氫反應條件下”意指可將至少約10重量%、較佳至少約50重量%、更佳至少約90重量%存在於混合物及/或進料流中之DCH轉化成ECH之條件。

如文中使用，該名詞“雜質”意指非ECH、DCH(群)，及水之化合物(群)。雜質可以是在該脫氯化氫反應步驟中或在用以製造DCH之任何上游單元操作中所產生之副產物。雜

質亦可以是饋入根據本發明之單元操作的任何單元操作上游(諸如該脫氯化氫反應製程或該製造DCH之製程)內之尚未被轉化成DCH(群)及/或ECH的物質。副產物之實例包括丙烯醛(下文以縮寫“ACRO”表示)、2-氯烯丙醇(下文以縮寫“BCAA”表示)、1,2,3-三氯丙烷(下文以縮寫“TCP”表示)、二氯丙氧基丙烷(下文以縮寫“DCOPP”表示)、乙醛、甲醇、丙酮、氯丙烯、烯丙醇、2,3-丁二酮、2-丁酮、1,2-二氯乙烷、1,4-二噁烷、單氯丙酮、去水甘油、單氯苯、氯脂肪族醇、氯脂肪族醚、脂肪酸及羧酸。

如文中使用，該用語“液相”係指介於氣相與固相之間的連續中間相，其可選擇性包含少量氣體及/或固體各別相(群)。該液相可包含一或多種不可混溶液相且可含有一或多種溶氣、液體或固體。除非另有指定，當用於涉及蒸餾及/或分餾步驟或液氣接觸裝置時，該用語“液相流出物”係指藉該所述蒸餾及/或分餾方法或液氣接觸裝置而製成之餾出物。

如文中使用，該用語“氣相”係指可選擇性包含少量液體及/或固體各別相(群)之連續氣相(例如氣溶膠)。該氣相可以是單一氣體或混合物，諸如2或多種氣體或2或多種液體各別相之混合物。除非另有指定，當用於涉及蒸餾及/或分餾步驟或液氣接觸裝置時，該用語“氣相流出物”係指藉所述蒸餾及/或分餾步驟或液氣接觸裝置而製成之呈該氣相的物質。

如文中使用，該用語“液氣接觸器件”係指用以使該器

件內之液體與蒸氣接觸並於其間形成至少一介面表面之器件。液氣接觸器件之實例包括層板塔、填充塔、濕壁(降膜)塔、噴霧室、熱交換器或其等之任何組合。含層板塔及填充塔之器件的實例包括蒸餾塔、分餾塔、及汽提塔。

5 如文中使用，該名詞“輕沸騰物”係指一或多種其沸點低於或等於環氧氯丙烷之沸點的物質。

 如文中使用，該名詞“重沸騰物”係指一或多種其沸點高於環氧氯丙烷之沸點的物質。

 如文中使用，該用語“液液相分離器件”係指可將含水性
10 性及有機組份之進料流分離成一主要為水性流出物物料流及一主要為有機流出物物料流之器件。該液液相分離器件較佳為可根據流體之相對密度以分離流體之器件，諸如傾析器。

 如文中使用，該名詞“加熱器件”意指用於經由作為熱
15 源之次級流體而使一製程流體進行熱交換的系統。該製程流體及次級流體可經物理性分離或直接接觸。在蒸餾及/或分餾步驟中，加熱器件可以是一能接收得自該液氣接觸器件之液體流出物物料流並部份或完成汽化該物料流以提供可在該液氣接觸器件內驅動分離作用之蒸氣的系統，諸如
20 再沸器。該加熱器件可以是液氣接觸裝置之外部或內部的單元操作設備。加熱器件之實例為鍋式再沸器、熱虹吸管再沸器及強制循環再沸器。該次級流體可以是蒸氣、液體或液體與蒸氣之組合。作為熱源之次級流體實例為蒸氣、熱油及Dowtherm™。

如文中使用，該名詞“冷却器件”意指用於經由作為冷却劑之次級流體而使一製程流體進行熱交換的系統。該製程流體及次級流體可以經物理性分離或直接接觸。在蒸餾及/或分餾步驟中，冷却器件可以是一能接收得自該液氣接觸器件之蒸氣流出物物料流並藉將潛熱自該蒸氣流出物物料流轉移至冷却劑而冷凝該蒸氣的系統，諸如冷凝器。該冷却器件可以是液氣接觸裝置外部或內部之單元操作設備。冷却器件之實例為殼管型熱交換器及空氣冷却型熱交換器。該次級流體可以是蒸氣、液體或液體與蒸氣之組合。作為冷却劑之次級流體實例為水及空氣。

如文中使用，該名詞“多羥基化脂肪族烴化合物”(下文中以縮寫“MAHC”表示)係指含有共價鍵結至各別鄰位碳原子之至少兩個羥基且無醚聯結基團的化合物。其等含有至少兩個各具有一個OH基的sp³混成碳。該等MAHC包括含有烴之任何鄰位-二醇(1,2-二醇)或三醇(1,2,3-三醇)，其包括更高序之鄰接或鄰位重覆單位。該MAHC之定義亦包括，例如一或多個1,3-、1,4-、1,5-及1,6-二醇官能基。此種MAHC不包括，例如雙取代二醇(Geminal-diol)。

該等MAHC含有至少約2、較佳至少約3、高至約60、較佳高至約20、更佳高至約10、甚至更佳高至約4、且又更佳高至約3個碳原子且除了脂肪族烴外，可含有芳香族分子團或雜原子，其包括，例如鹵化物、硫、磷、氮、氧、矽、及硼雜原子；及其等之混合物。該等MAHC亦可以是聚合物，諸如聚乙烯醇。

該等名詞“甘油”與“丙三醇”及其酯可作為化合物1,2,3-三羥基丙烷及其酯之同義詞。

如文中使用，該名詞“氯丙醇”意指含有共價鍵結至兩各別鄰位脂肪族碳原子之至少一個羥基及至少一個氯原子且無聯結基團之化合物。亦可經由鹽酸化反應而以共價鍵結之氯原子取代MAHC之一或多個羥基以獲得氯丙醇。該等氯丙醇含有至少約2、且較佳至少約3、高至約60、較佳高至約20、更佳高至約10、甚至更佳高至約4、且又更佳高至約3個碳原子，且除了脂肪族羥外，可含有芳香族分子團或雜原子，其包括，例如鹵化物、硫、磷、氮、氧、矽、與硼雜原子、及其等之混合物。含有至少兩個羥基之氯丙醇亦為MAHC。

如文中使用，該名詞“單氯丙醇”意指具有一個氯原子及至少兩個羥基之氯丙醇，其中該氯原子及至少一個羥基係共價鍵結至各別鄰位脂肪族碳原子(下文以縮寫“MCH”表示)。藉甘油或甘油酯之鹽酸化反應而製成之MCH包括，例如3-氯-1,2-丙二醇及2-氯-1,3-丙二醇。

除非另有指定，該名詞“重量%”係指相對於一含該特定物質之特定物料流之總質量流率之一特定物質之該質量流率。

文中列舉的每一文件內容完全併入本案以為參考資料，其併入程度可致使該內容與所列舉之文件的目的有關。

蒸餾及/或分餾方法

於氣相流出物壓力較佳等於至少約5、更佳至少約10、

甚至更佳至少約20kPa下且較佳高至約常壓、更佳高至約80且甚至更佳高至約60kPa下進行蒸餾及/或分餾。於用以進行蒸餾及/或分餾之該液氣接觸裝置的上部測定該蒸餾及/或分餾壓力。

5 於液相流出物溫度較佳等於至少約80、更佳高至約90、甚至更佳至少約100°C、且較佳高至約150、更佳高至約130、甚至更佳高至約120且又更佳高至約110°C下進行蒸餾及/或分餾。可以於用以進行蒸餾及/或分餾之該液氣接觸裝置的底部或貯槽(sump)測定該蒸餾及/或分餾溫度。

10 相對於進行該相同蒸餾及/或分餾步驟前存在於該進料流內之DCH(群)的濃度，各蒸餾及/或分餾步驟可增強DCH(群)在該液相流出物物料流中之濃度。

較佳以連續方法進行該蒸餾及/或分餾方法且較佳在回流條件下進行。較佳連續抽出較低沸點流出物物料流及
15 較高沸點液相流出物物料流。較佳在液氣接觸裝置內進行蒸餾及/或分餾。

第一液氣接觸步驟

在第一液氣接觸步驟中經處理之進料流包含ECH、DCH(群)、及一或多種非ECH與DCH之物質。該一或多種非
20 ECH及DCH之物質較佳包括水且可包括一或多種雜質。該進料流內之ECH濃度較佳為至少約80、更佳至少約90、且甚至更佳至少約95重量%且較佳高至約99重量%。

DCH可以以高至約15、更佳高至約8、甚至更佳高至約4重量%之含量存在，且可以以低如，例如約0.5重量%之含

量存在。

該水濃度較佳高至約15、更佳高至約9、且甚至更佳高至約4重量%，且可低如約1重量%。

ACRO為可以呈較低沸點之物質形式存在的雜質。當
5 ACRO存在時，該進料流中之ACRO濃度較佳較低小於約0.5重量%且更佳小於約0.1重量%，且可低如每百萬之約100份(ppm)或甚至低如約10ppm。

BCAA為可以呈較高沸點之物質形式存在的雜質。當
BCAA存在時，該進料流中之BCAA濃度較佳低於約0.5重量
10 %且更佳小於約0.1重量%，且可低如約10ppm或甚至低如約1ppm。

TCP為亦可以呈較高沸點之物質形式存在的雜質。當
TCP存在時，該TCP濃度較佳小於約4、更佳高至約2且甚至
更佳高至約1重量%，且可低如約300ppm或甚至低如約
15 30ppm。

DCOPP為可以呈較高沸點之物質形式存在的雜質。當
DCOPP存在時，該DCOPP可以以高至約1、更佳高至約0.5
重量%之含量存在。

蒸餾及/或分餾該進料流以自該液相混合物分離至少
20 含ECH及具有沸點等於或低於ECH之組份(諸如水及ACRO)
的氣相流出物。該蒸餾及/或分餾可製造較佳含有至少約
95、更佳至少約98重量%該進料流之組份的氣相流出物，
其中該等組份之沸點低於進行蒸餾及/或分餾前存在於該
進料流中之ECH的沸點。

進行該蒸餾及/或分餾單元操作後，於進行冷却以形成含ECH及水之經冷凝液相流出物物料流的氣相流出物物料流之壓力下，較佳將該氣相流出物冷却至在ECH及水之露點以下的溫度且該溫度較佳高於具有沸點低於水之沸點之物質(諸如ACRO)的露點。較佳使用冷却器件，諸如冷凝器以進行冷却。

較佳藉液液相分離法而將得自該第一液氣接觸裝置之經冷凝氣相流出物物料流分離成水性餾份及有機餾份。在進行蒸餾或分餾期間，較佳使該經冷凝液相流出物物料流之有機餾份再循環至該第一液氣接觸裝置之液氣接觸器件以提供適於回流之另外液體。較佳使該水性餾份，其通常含有一特定濃度之ECH，再循環以回收存在於該水性餾份及再循環水中之飽和ECH。較佳使該水性餾份再循環至脫氯化氫反應製程，更詳細地，再循環至可將該進料流送至該第一液氣接觸步驟的脫氯化氫反應製程。較佳使用傾析器以進行液液相分離。

第二液氣接觸步驟

在第二液氣接觸步驟中經處理之進料流包含ECH、DCH(群)及可視需要選用之非ECH及DCH之物質。該一或多種非ECH及DCH之物質可包括一或多種較高沸點之物質，其包括較高沸點之雜質、及可視需要選用之較低沸點之物質，諸如一或多種較低沸點之雜質。

該進料流中之ECH濃度較佳為至少約80、更佳至少約90、且甚至更佳至少約95重量%且較佳高至約99重量%。

DCH可以以高至約15、更佳高至約8、甚至更佳高至約4重量%之含量存在，且可以以低如，例如約0.5重量%之含量存在。

其沸點低於ECH之沸點的物質(諸如水)之濃度較佳低於約0.5、更佳低於約0.1、甚至更佳低於約0.05、且又更佳低於約0.01重量%。

雜質尤其包括較高沸點雜質，諸如BCAA、TCP、及DCOPP。BCAA、TCP、及DCOPP可以以有關於該第一液氣接觸步驟之進料流的上述範圍內的濃度存在。

用於該第二液氣接觸步驟之進料流較佳包含得自上述第一液氣接觸物料流之液相流出物物料流。由於輕沸騰雜質，諸如ACRO實質上係藉蒸餾/分餾而自己導入該第一液氣接觸步驟內之進料流移除，得自該第一液氣接觸步驟之液相流出物物料流較佳含有低於約100ppm、更佳低於約10ppm輕沸騰雜質。

蒸餾或分餾該進料流以自該液相混合物分離至少包含ECH之氣相流出物。該氣相流出物較佳含有低於約100ppm未經反應之DCH及低於約500ppm雜質。

於進行冷卻以形成至少含ECH之經冷凝液相流出物物料流的該氣相流出物物料流之壓力下，較佳將該氣相流出物冷卻至在ECH之露點以下之溫度。較佳使用冷卻器件，諸如冷凝器以進行冷卻。

為了降低與該冷卻步驟有關之資金投資及能源成本，較佳於不需要冷凍冷卻之溫度下進行該氣相流出物之冷

凝。更詳細地，較佳於可致使冷凝溫度為至少約20°C且更佳至少約30°C之壓力下進行該冷卻步驟。

較佳調整該第二液氣接觸步驟之蒸餾/分餾壓力及/或溫度以符合以下方程式：

$$5 \quad R \leq \left[\frac{100000 + P}{100 \times T_k} \right]$$

其中P代表藉步驟(1)而製成之該氣相流出物的蒸餾壓力(帕)， T_k 表示藉步驟(1)而製成之該液相流出物的蒸餾溫度(凱氏度數)，而R代表數字2.8、較佳3.1、更佳3.2且甚至更佳3.3。

10 較佳使該經冷凝氣相流出物物料流之一部份再循環至該第二液氣接觸裝置之液氣接觸器件以提供用於該液氣接觸器件之另外回流。該經冷凝氣相流出物物料流可含有低於約0.2、更佳低於約0.1且甚至更佳低於約0.05重量%雜質。

使至少一分率、較佳至少約80、更佳至少約90重量%
15 該藉第二液氣接觸步驟而製成之液相流出物再循環至該脫氯化氫反應製程。藉該第二液氣接觸步驟而製成之液相流出物物料流較佳包含未經反應DCH、ECH、及可視需要選用之一或多種非DCH及ECH之物質(主要為較高沸點之物質，諸如較高沸點之雜質)。

20 DCH可以以高至約90、更佳高至約80、甚至更佳高至約70重量%之含量存在於本再循環物料流中，且可以低如，例如約20重量%之含量存在。

ECH係以至少約5、較佳至少約10、更佳至少約20、且

又更佳至少約30重量%且較佳高至約50、甚至更佳高至約40重量%之濃度存在於本再循環物料流內。

雜質尤其包括BCAA、TCP、及DCOPP。BCAA可以以高至約3重量%、更佳高至約1重量%之含量存在。TCP可以以高至約20、更佳高至約15、且甚至更佳高至約10重量%且低如約1重量%之含量存在。DCOPP可以以高至約5、更佳高至約1重量%之含量存在。可藉自該製程進行沖洗，諸如藉自由該第二液氣接觸步驟所製成之液相流出物進行沖洗，而移除副產物，特別為重副產物。

該進行二氯丙醇脫氯化氫反應之液相流出物物料流較佳含有低於約1、更佳低於約0.1且甚至更佳低於約0.01重量%較輕沸騰物質。更詳細地，該液相流出物物料流較佳含有低於約1、更佳低於約0.1且甚至更佳低於約0.01重量%水。

該進行二氯丙醇脫氯化氫反應製程之液相流出物物料流較佳包含濃度較佳高至約90、更佳高至約80、甚至更佳高至約70重量%且，低如，例如約20重量% DCH。離開最後蒸餾步驟之該DCH濃度較佳實質上與進行二氯丙醇脫氯化氫反應製程之該DCH濃度相同。

該進行二氯丙醇脫氯化氫反應製程之液相流出物較佳包含濃度為至少約5、較佳至少約10、更佳至少約20且又更佳至少約30重量%。且較佳高至約50、甚至更佳高至約40重量% ECH。離開最後蒸餾步驟之該ECH濃度較佳實質上與進行二氯丙醇脫氯化氫反應製程之該ECH濃度相同。

較佳使該液相流出物物料流再循環至該二氯丙醇脫氯化氫

化氫反應製程，其在送至本蒸餾步驟之該進料流內可產生至少一部份、較佳所有該ECH。在進行該二氯丙醇脫氯化氫反應步驟前，較佳再循環自該第二液氯接觸至該脫氯化氫反應步驟之再循環物料流，且不需要使該再循環物料流進行用於將該物料流分離成富含DCH之物料流及缺乏DCH之物料流、及/或用於將該物料流分離成富含ECH之物料流及缺乏ECH之物料流的單元操作。較佳不使該再循環物料流進行水萃取步驟、有機溶劑萃取步驟或另外蒸餾步驟。

脫氯化氫反應製程

可藉以無機鹼接觸一或多種含DSH(群)之流出物物料流而進行脫氯化氫反應。該無機鹼並未特別受限。例如可使用氫氧化鈣、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀等水溶液或懸浮液，然而，本發明並受其等之限制。較佳無機鹼包括鹼金屬氫氧化物及鹼土金屬氫氧化物。該鹼金屬較佳為鈉陽離子(Na^+)且該鹼土金屬較佳為鈣陽離子(Ca^{+2})。

該無機鹼之使用量並未特別受限。該鹼化合物之使用量為每莫耳DCH及/或其酯及可存在之任何可中和氯化劑之較佳自約1.0至約1.5當量、更佳自約1.01至約1.3當量。

二氯丙醇(群)與該無機鹼之反應可形成環氧氯丙烷及一或多種含該無機鹼陽離子(群)之氯化物鹽。就該等較佳無機鹼而言，該氯化物鹽可以是鹼金屬氯化物，諸如氯化鈉；或鹼土金屬氯化物，諸如氯化鈣。

可藉任何已知方法而進行ECH之製備。例如與美國專利第4,952,647號、英國專利第974,164號及日本未審查專利

公開案(Kokai)第60-258172號中所述之方法類似，較佳可使用使二氯丙醇與水性鹼溶液或懸浮液進行反應並藉以製造ECH之方法。然而，該方法並未受其限制。

該二氯丙醇脫氯化氫反應製程之較佳實例包括：

- 5 (1) 自層板蒸餾塔之上部供應作為該起始物質之DCH及/或其酯、及水性鹼溶液或懸浮液，自底部供應發泡蒸氣並汽提藉該反應而製成之ECH且與水進行共沸蒸餾之方法；使用本方法，可藉使惰性氣體(諸如氮)與該蒸氣一起存在而增加汽提效應；
- 10 (2) 在液相中混合DCH及/或其酯或水溶液與水性鹼溶液或懸浮液並使其等進行反應且攪拌之方法；及
- (3) 在實質上不溶於水之不活性溶劑的存在下進行該反應並在該溶劑內萃取ECH之方法。

在方法(2)及(3)中，該反應可分批或連續進行。就連續
15 反應而言，可使用混合槽型反應或在塔反應器內進行之流動型反應等。就在塔反應器內進行之流動型反應而言，DCH及/或其酯或其溶液、及水性鹼溶液或懸浮液可同向或逆向流動並接觸藉以進行反應。例如可合併該等反應方法(2)及(3)，因此可藉一方法進行該反應至特定程度並進一步根據
20 另一方法進行該反應。

用於汽提該第二步驟中所製成之ECH的蒸氣數量適於致使該上部餾出物組成物具有自約0.5至約3.5且較佳自約1.0至約2.5之水/ECH比。ECH之選擇率隨蒸氣數量變大而增加。然而，若該蒸氣數量太大，則蒸氣產率會降低，因此

所使用數量實際上受到限制，然而若該蒸氣數量太少，則汽提效應會降低且ECH之選擇率會減少。

雖然該脫氯化氫反應溫度並未特別受限，但是其較佳為至少約10°C、更佳至少約30°C、且甚至更佳至少約60°C、較佳高至約110°C、更佳高至約100°C、甚至更佳高至約90°C；且又更佳高至約80°C。ECH之選擇率隨著反應溫度變低而增加，然而，反應速率會降低且反應時間會延長。

雖然反應壓力並未特別受限，但是其較佳自約10至約200kPa。可以於較佳自約1至約100kPa、更佳自約10至約80kPa且最佳自約15至約40kPa之壓力下進行該脫氯化氫反應。

可在，諸如醇、芳香烴、脂肪族醚、芳香族醚、聚醚、酮、氯苯、氯化環氧化物、其等之任何組成物等之溶劑存在下進行該脫氯化氫反應。特別合適的溶劑包括，例如甲醇、乙醇、正-丙醇、異丙醇、正-丁醇、甲苯、苯、二甲苯、甲基異丁基酮、2-乙氧基-1-丙醇-二甲氧基乙烷、二甲氧基丙烷、三甲氧基丙烷、二氯苯、二氯甲烷、丙酮、甲基乙基酮、ECH、其等之任何組合等。

可直接或間接自用於製造DCH及/或其酯之任何方法獲得該導入脫氯化氫步驟內之進料流。用於提供適於本方法之所欲進料流組成物的較佳方法包括用於使氯丙烯、烯丙醇、及/或MAHC(群)轉化成DCH及/或其酯之方法。

更特佳為藉氯化氫反應而使MAHC(群)(諸如甘油)轉化成DCH之方法。例如德國專利第197308號教示一種經由使用無水氯化氫使甘油進行催化氯化氫反應而製備氯丙醇

之方法。WO 2005/021476揭示一種藉使用羧酸催化甘油及/或單氯丙二醇與氣態氯化氫之鹽酸化反應而製備二氯丙醇之連續方法。WO 2006/020234A1描述一種用於使甘油或其酯或其混合物轉化成氯丙醇之方法，其包括以下步驟：在
5 有機酸觸媒存在下且實質上未移除水的情況下使MAHC、MAHC之酯或其混合物與一超常壓分壓之氯化氫源接觸以產生氯丙醇、氯丙醇之酯或其混合物。上述參考文獻之上述揭示內容在此併入本案以為參考資料。

在一例證性MAHC鹽酸化反應製程中，係將MAHC及
10 鹽酸化反應觸媒裝填至該鹽酸化反應器內。然後添加氯化劑(諸如氯化氫)至該反應器內。將反應器壓力調整至所欲壓力並將反應器內容物加熱至所欲溫度，費時所欲時間。該鹽酸化反應完成後或當進行該鹽酸化反應時，自該反應器排出呈反應流出物之該等反應器內容物並直接或經由另一
15 反應器或其它干涉步驟而間接饋入包含根據本發明之DCH回收系統及可選擇性包括其它分離系統或設備，諸如驟沸容器及/或再沸器之分離系統內。

可在一或多個鹽酸化反應容器，諸如單一或多連續攪拌槽式反應器(下文以縮寫“CSTR”表示)、單一或多管式反應器(群)、塞流反應器(下文以縮寫“PFR”表示)或其等之組合，內進行上述之MAHC鹽酸化反應。該鹽酸化反應器可以
20 是，例如一反應器或彼此串聯或並聯連接之多反應器，例如一或多個CSTR、一或多個管式反應器、一或多個PFR、一或多個泡柱式反應器、及其等之組合。

在一較佳實施例中，部份或所有該鹽酸化反應流出物流為得自PFR之進料流。PFR為具有高長徑(L/D)比且沿著反應器長度具有一構成剖面之反應器類型。欲饋入該PFR內之反應物的濃度係自沿著該PFR之流動路徑的入口至出口而增加。就甘油之鹽酸化反應而言，HCl及甘油之濃度係自該PFR之入口至出口而降低而1,3-二氯-2-丙醇及2,3-二氯-1-丙醇之總濃度係自該PFR之入口至出口而增加。

用於進行該鹽酸化反應之設備可以是本項技藝中任何熟知設備且應該於該鹽酸化條件下可容納該反應混合物。合適的設備可以由對該等製程組份具抗腐蝕性之材料製成，且該設備可包括，諸如金屬(例如鈦)、合適金屬合金(特別為鎳-鈦合金，諸如Hastalloy C[®])或玻璃襯裏之設備。

除了DCH(群)外，未經反應之MAHC(群)及/或氯化劑(群)、反應中間產物，諸如MCH(群)、MCH酯群(群)、及/或DCH酯(群)、觸媒(群)、觸媒之酯(群)、水、及/或雜質中之一或多種可存在於MAHC鹽酸化反應流出物物料流內。

在該鹽酸化反應製程期間所製成之非所欲雜質及/或反應副產物並不能藉自該鹽酸化反應製程進行沖洗或後處置而完全去除。

可選擇性存在於該脫氯化氫反應進料流中之氯化劑較佳為已溶於該脫氯化氫進料流中之氯化氫。藉饋至該鹽酸化反應製程以形成鹽及水之鹼所進行該氯化氫之中和反應需要將另外鹼饋至該脫氯化氫反應裝置。

該等DCH通常相當於該等鹽酸化MAHC，其中兩個羥

基係共價鍵結至兩各別碳原子，其中至少一個係鄰接於具有一羥基之第三碳原子、這兩個羥基各可經共價鍵結之氯原子取代。該DCH(群)之酯(群)可以是MAHC酯(群)、MCH酯(群)或反應物(群)與，例如酸觸媒之鹽酸化反應的產物。

- 5 羧酸(RCOOH)可催化MAHC轉化成氯丙醇之鹽酸化反應。可根據許多因素，其包括，例如作為觸媒之功效、成本、對反應條件之安定性、及物理性質，以選擇特定羧酸觸媒。特定製程、及其中欲使用該觸媒之特定製程、及製程圖解亦可以用以選擇該特定觸媒之因素。該羧酸之“R”
- 10 基可獨立選自氫或烴基，其包括烷基、芳基、芳烷基、及烷芳基。該等烴基可以是直鏈、分支鏈或環狀烴基且可經取代或未經取代。可允許的取代基包括不會不利地干擾該觸媒之性能之任何官能基且可包括雜原子。可允許的官能基之非限制性實例包括氯根、溴根、碘根、羥基、酚、醚、
- 15 醯胺、第一胺、第二胺、第三胺、第四胺、磺酸根、磺酸、膦酸根、及膦酸。

裝置

可使用根據本發明之裝置以進行上述製程。現在參考第1圖更詳細地描述該裝置。

20 脫氯化氫反應裝置

參考第1圖，該裝置包括至少一通常由數字100表示之二氯丙醇脫氯化氫反應裝置。該反應裝置包含一或多個脫氯化氫反應之反應器110及可視需要選用之一或多個汽提塔(圖中未顯示)。至少一個脫氯化氫反應之反應器110較佳

直接或間接連接至至少一汽提劑來源以將一或多種汽提劑，較佳為蒸氣，導入該反應器110之底部內。

該至少一個反應器110具有至少一用於導入含DCH及/或其酯之新進料流101的進料流入口111、至少一直接或經由通道102而間接連接至用於蒸餾及/或分餾之通常由數字200表示之液氣接觸裝置中之液氣接觸器件210的進料流入口215之反應器流出物出口112。該至少一個反應器110亦可具有可以與蒸氣來源連接之蒸氣入口113以導入用於汽提得自該反應器(群)內之反應混合物的ECH之蒸氣物料流103。

第一液氣接觸裝置

通常由數字200表示之第一液氣接觸裝置包括一液氣接觸器件210，該液氣接觸器件210包含通常由數字211表示之上部份，通常由數字212表示之下部份、在該上部份211內之氣相流出物出口213、在該下部份212中之液相流出物出口214、及至少一在該氣相流出物出口213與該液相流出物出口214間之進料流入口215。

該第一液氣接觸裝置200進一步包含用於加熱或蒸發經由該液相流出物出口214而自該液氣接觸器件210之下部份212離開之液體物料流的加熱或蒸發器件，諸如再沸器220；及用於冷卻經由該氣相流出物出口213而自該液氣接觸器件210之上部份211離開之氣體物料流202的含至少一冷卻器件，諸如冷凝器230之第一冷卻裝置。

該液氣接觸器件210具有一底端212及頂端211，其等係

用於施加自該底端至頂端逐漸降低之溫度至液氣接觸器件210內之物質。該液氣接觸器件210較佳為適於在具有用於進行回流之回流區的回流條件下進行分餾之蒸餾或分餾塔，諸如填充蒸餾塔及/或蒸餾塔。

5 該液氣接觸器件210較佳為蒸餾或分餾塔，其較佳具有至少約8、更佳至少約12、且甚至更佳至少約15片理論層板，但是可經由具有高至約20、高至約25或甚至高至約30片理論層板之蒸餾或分餾塔進行。該塔較佳為層板塔，諸如多孔層板塔、盤式塔、泡罩層板塔及/或填充塔。

10 該液氣接觸器件210包含至少一位於液氣接觸器件210之底部212及頂部211間的中間點之進料流入口215、用以排出位於或接近液氣接觸器件210之頂部211的進料流上面之低沸點物料流202的氣相流出物流出口213；及至少一用以排出位於或接近液氣接觸器件210之底部212且較佳在進料
15 流入口215之下方的高沸點物料流210之液相流出物物料流出口214。

 較佳經由如圖示位於氣相流出物出口213下面且在液相流出物出口214上面之進料流入口215而將得自該反應器110之進料流102饋入液氣接觸器件210內。在該蒸發或加熱
20 器件220上面之進料流102的較佳最短距離(蒸發或加熱面積或蒸發區)特別取決於液氣分離器件210之總長度、特定填料之填充量及/或該等多孔層板之最小間隔，且例如就很長之塔或濃密或稠密填充塔等而言，該最短距離大於該塔之總長度的十分之一。然而，本最短距離特別合適為大於

液氣接觸器件210之總長的約八分之一或約六分之一、較佳大於約五分之一、更佳大於約四分之一。

根據一較佳實施例，係維持進料流入口(群)215與氣相流出物出口(群)213間之距離大於該塔之長度的約五分之一、較佳大於液氣接觸器件210之長度約四分之一。

該第一液氣接觸裝置200之液氣接觸器件210的液相流出物物料流出口214較佳藉適於將得自液氣接觸器件210之液相流出物物料流201送至再沸器器件220之通道201而連接至再沸器器件220之液相流出物入口221。再沸器器件220較佳具有一可經由該液氣接觸器件210之一入口226使進入再沸器器件220內之液相組份藉液體再循環物料流223而再循環回該液氣接觸器件210。

再沸器器件220之一液相流出物物料流出口224係連接至液氣接觸器件310之液相流出物物料流入口315。可經由適於將液相流出物物料流225自再沸器器件220送至液氣接觸器件316之通道而連接。

該第一液氣接觸裝置200之液氣接觸器件210的氣相流出物出口213較佳藉適於將得自液氣接觸器件210之氣相流出物物料流202送至冷却器件230之通道202而連接至冷却器件230之氣相流出物入口231。冷却器件230較佳具有用於移除經由未冷凝相通道233而進入冷却器件230內之未經該冷却器件230冷凝的氣相組份之氣相出口232。

冷却器件230之一經冷凝液相流出物物料流出口234係連接至液液相分離器件240之液相流出物物料流入口241。

可藉適於將得自冷却器件230之經冷凝液相流出物物料流235送至液液相分離器件240之通道235而連接；或較佳藉使冷却器件230位於液液相分離器件240上面，因此藉冷却器件230而冷凝之液相可經由重力流動而流入液液相分離器件240內。

液液相分離器件240之水性液相流出物物料流出口242係藉適於將得自該液液相分離器件240之水性液相流出物物料流243送至該等反應器110之一或多個的通道243而較佳經由再循環入口114連接至二氯丙醇脫氯化氫反應裝置100之一或多個反應器(群)110。雖然圖中未顯示，但是再循環入口114可連接至進料流入口101以合併再循環物料流243及新進料流101。因此可將合併再循環物料流243及新進料流導入二氯丙醇脫氯化氫反應裝置100內。

液液相分離器件240之有機液相流出物物料流出口244係藉適於將得自該液液相分離器件240之有機液相流出物物料流245、246送至液氣接觸器件210之上部份211的通道245、246而連接至該液氣接觸器件210之上部份211的入口216。可經由沖洗管路247移除自液液相分離器240流至液氣接觸器件210之物料流245、246的雜質。

20 第二液氣接觸裝置

通常由數字300表示之第二液氣接觸裝置包含液氣接觸器件310，該液氣接觸器件310包含通常由數字311表示之上部份、通常由數字312表示之下部份、在該上部份311內之氣相流出物出口313、及至少一介於氣相流出物出口313

與液相流出物出口314間之進料流入口315。

該第二液氣接觸裝置300進一步包含用於加熱或蒸發經由液相流出物出口314而自液氣接觸器件310之下部份312離開之液體物料流301的加熱或蒸發器件，諸如再沸器320；及用於冷卻經由氣相流出物出口313而自液氣接觸器件310之上部份311離開之氣體物料流302的冷卻器件，諸如冷卻器330。

該液氣接觸器件310具有一底端312及頂端311，其等係用於施加自該底端至頂端逐漸降低之溫度至液氣接觸器件310內之物質。該液氣接觸器件310較佳為適於在有用於進行回流之回流區的回流條件下進行分餾之蒸餾或分餾塔，諸如填充蒸餾塔及/或蒸餾塔。

該液氣接觸器件310較佳為蒸餾或分餾塔，其較佳具有至少約8、更佳至少約12、且甚至更佳至少約15片理論層板，但是可經由具有高至約20、高至約25或甚至高至約30片理論層板之蒸餾或分餾塔進行。該塔較佳為層板塔，諸如多孔層板塔、盤式塔、泡罩層板塔及/或填充塔。

該液氣接觸器件310包含至少一位於液氣接觸器件310之底部312及頂部311間的中間點之進料流入口315、用以排出位於或接近液氣接觸器件310之頂部311的進料流上面之低沸點物料流302的氣相流出物流出口313；及至少一用以排出位於或接近液氣接觸器件310之底部312且較佳在進料流入口315之下的高沸點物料流310之液相流出物料流出口314。

較佳經由如圖示位於氣相流出物出口313下面且在液相流出物出口314上面之進料流入口315而將得自再沸器220之進料流225饋入液氣接觸器件310內。在該蒸發或加熱器件320上面之進料流225的較佳最短距離(蒸發或加熱面積或蒸發區)特別取決於液氣分離器件310之總長度、特定
5 填料之填充量及/或該等多孔層板之最小間隔，且例如就很長之塔或濃密或稠密填充塔等而言，該最短距離大於該塔之總長度的十分之一。然而，本最短距離特別合適為大於液氣接觸器件310之總長的約八分之一或約六分之一、較佳
10 大於約五分之一、更佳大於約四分之一。

根據一較佳實施例，係維持進料流入口(群)315與氣相流出物出口(群)313間之距離大於該塔之長度的約五分之一、較佳大於液氣接觸器件310之長度的約四分之一。

該第二液氣接觸裝置300之液氣接觸器件310的氣相流出物出口313較佳藉適於將得自液氣接觸器件310之氣相流出物物料流302送至冷却器件330之通道302而連接至該冷却器件330之氣相流出物入口331。冷却器件330較佳具有用於移除經由未冷凝相通道333而進入冷却器件330內之未經
15 該冷却器件330冷凝的氣相組份之氣相出口332。

20 冷却器件330之經冷凝液相出口334係連接至液氣接觸器件310之上部份311的液相入口337以藉作為用於該液氣接觸器件310之回流物的再循環物料流335、336而使經冷凝液相335、336之一部份自冷却器件330之出口334再循環至該液氣接觸器件310之上部份311。該冷却器件330可位於液

氣接觸器件310之上部份311的上面或其係為構成該液氣接觸器件310之上部份311所必需的組件，其可藉重力流動而使經冷凝相自冷却器件330流入液氣接觸器件310內。該冷却器件330較佳為非冷凍冷凝器。

- 5 經由產物物料流通道338而自該再循環物料流335、336移除純化環氧氯丙烷產物餾份。

該液氣接觸器件310之液相流出物出口314係連接至用於蒸發經由該液相流出物出口314而自液氣接觸器件310離開之液相301的一部份之加熱器件，諸如再沸器320。

- 10 該第二液氣接觸裝置300之液氣接觸器件310的液相流出物出口314較佳經由適於將得自液氣接觸器件310之液相流出物流301送至再沸器器件320之通道301而連接至該再沸器器件320之液相流出物入口321。再沸器器件320較佳具有一液相出口322以使進入該再沸器器件320內之液相組份
15 經由液相通道323通過液氣接觸器件310之入口328再循環回該液氣接觸器件310。

- 再沸器器件320係連接至液氣接觸器件310之下部份312以使該液相323之一部份經由作為用於液氣接觸器件310之再循環物的再循環物料流301、323自該再沸器器件
20 320之出口322再循環至液氣接觸器件310之下部份312。該再沸器器件320可位於液氣接觸器件310之下部份312的下面或其係為構成該液氣接觸器件310之下部份312所必需的組件，其可以使液體再循環相自再沸器器件320流入液氣接觸器件310內。

該液氣接觸器件310之再沸器320的液相流出物出口324亦經由用於使液相流出物325、326自再沸器320及液氣接觸器件310再循環至反應器110之合適通道325、326而連接至至少一個二氯丙醇脫氯化氫反應之反應器110的再循環入口115。通道325、326較佳具有一用於自該系統移除雜質之沖洗管路327。

通道325、326較佳不包含(i)液液相分離器件及/或(ii)液氣接觸器件。

該裝置較佳包含一用於施加真空至液氣接觸器件210、310以使該等液氣接觸器件210、310內之壓力降至環境常壓以下的器件(圖中未顯示)。該器件較佳為蒸氣噴射式射出器或真空泵。

以下實例僅用於闡明且無意用以限制本發明之範圍。

實例

在本實例中，係根據自原型實驗所收集之資料模擬根據本發明之ECH回收方法。

參考第1圖，使含得自二氯丙醇脫氯化氫反應裝置110之粗ECH物料流的物料流112進入第一整理塔210以移除輕沸騰雜質及水。該塔係於0.4atm(40kPa)下操作且含有19個理論階段。使用交換器230冷凝塔頂蒸氣物料流202，該交換器可將塔頂蒸氣物料流202排入傾析器240內。物料流233係自該含非可冷凝物及輕沸騰物之系統排出。使該水性物料流243再循環至脫氯化氫反應裝置110且使有機物料流245、246再回流至該第一整理塔210。自該回流物取出少量

沖洗物以避免輕沸騰物堆積。該第一整理塔內之熱輸入係藉交換器220而提供。

5 將得自該第一整理塔之底部的物料流201、224餵至第二整理塔310。該第二塔係於0.25atm(25kPa)及160°C之底部溫度下操作且含有18個理論階段。自該液相移除呈氣相流出物物料流302之ECH，其係藉熱交換器330而冷凝。自該第二塔310排放物料流333。使部份該冷凝蒸氣335經由物料流336而再回流至該塔310且其餘的物料流338為實質上無水及雜質之高純化ECH。

10 使經由含得自該脫氯化氫反應製程之未經反應DCH的物料流301、321、322而離開該塔310之底部的液相流出物再循環至該脫氯化氫反應製程100。使該ECH之一部份故意殘留在該第二整理塔之底部內的液相流出物物料流中以維持該塔之溫度在106°C以下。自該DCH再循環物料流取出少量沖洗物323以避免重沸騰物(亦即高沸點之雜質)堆積。該
15 第一整理塔內之熱輸入係藉交換器320而提供。

結果示於下表1中。

表 1

環氧氯丙烷純化作用電腦模擬資料
(物料流號碼相當於第1圖中之線號碼)

5

(除非另有指定，所有濃度以重量分率表示)

物料流	102	202	235	245	246	247	243	225	302
溫度(°C)	30	86	30	30	31	31	30	104	76
ACRO	431ppm	0.0341	0.0341	0.0349	0.0349	0.0349	0.0084		
H ₂ O	0.0181	0.0532	0.0532	0.0193	0.0193	0.0193	0.9271	1ppm	1ppm
ECH	0.9694	0.9102	0.9102	0.9458	0.9458	0.9458	0.0644	0.9877	1.0000
BCAA	57ppm							58ppm	22ppm
TCP	859ppm							879ppm	
1,3-DCH	341ppm							349ppm	
2,3-DCH	0.0105							0.0107	
DCOPP	288ppm							294ppm	
物料流	335	336	338	325	326	327	233	333	
溫度(°C)	40	40	40	106	106	106	30	40	
ACRO							0.0902		
H ₂ O	1ppm	1ppm	1ppm				0.0568		
ECH	1.0000	1.0000	1.0000	0.3590	0.3590	0.3590	0.1858	0.4540	
BCAA	22ppm	22ppm	22ppm	0.0019	0.0019	0.0019		4ppm	
TCP				0.0459	0.0459	0.0459			
1,3-DCH				0.0182	0.0182	0.0182			
2,3-DCH				0.5596	0.5596	0.5596			
DCOPP				0.0154	0.0154	0.0154			

上述模擬係使用丙烯醛(ACRO)以代表經沸騰物，2-氯烯丙醇(BCAA)及1,2,3-三氯丙烷(TCP)代表中間產物沸騰物，而二氯氧-丙氧基-丙烷(DCOPP)代表重沸騰物。

表示該第二整理塔內之已蒸發ECH餾份對溫度之關係的電腦模擬實例係示於下表2A、2B、及2C中。

10

表 2A

	106°C		
	221	337	321
溫度(°C)	104	40	106
壓力(kPa)	67	25	37
ACRO			
H ₂ O	1ppm	1ppm	
ECH	0.9877	0.9999	0.3590
BCAA	58ppm	22ppm	0.0019
TCP	879ppm		0.0459
1,3-DCH	349ppm		0.0182
2,3-DCH	0.0107		0.5596
DCOPP	294ppm		0.0154

表 2B

	120°C		
	221	337	321
溫度(°C)	104	40	120
壓力(kPa)	67	25	37
ACRO			
H ₂ O	1ppm	1ppm	
ECH	0.9876	0.9999	0.1838
BCAA	58ppm	34ppm	0.0016
TCP	930ppm		0.0614
1,3-DCH	351ppm		0.0232
2,3-DCH	0.0108		0.7105
DCOPP	295ppm		0.0195

表 2C

	130°C		
	221	337	321
溫度(°C)	104	40	130
壓力(kPa)	67	25	37
ACRO			
H ₂ O	1ppm	1ppm	
ECH	0.9875	0.9999	0.0997
BCAA	58ppm	43ppm	0.0011
TCP	945ppm		0.0686
1,3-DCH	353ppm		0.0256
2,3-DCH	0.0108		0.7835
DCOPP	296ppm		0.0215

如自上述電腦模擬資料可知，該底部物料流中之ECH含量愈高(較低ECH蒸發)可在特定壓力下導致該塔內之溫度較低並降低該純化ECH物料流(337)內之雜質含量。

5 【圖式簡單說明】

第1圖為闡明本發明之一實施例的方法圖解。

【主要元件符號說明】

100...脫氯化氫反應裝置

101...進料流

102, 201, 202, 235, 243, 245, 246, 301, 302, 325, 326...通道

103...蒸氣物料流

110...反應器

111, 215, 315...進料流入口

112...反應器流出物出口

113...蒸氣入口

114, 115...再循環入口

200...第一液氯接觸裝置

210, 310...液氯接觸器件

211, 311...上部份
212, 312...下部份
213, 313, 214, 224, 314, 324...液相流出物出口
216, 226, 328...入口
220, 320...再沸器
221, 241, 321...液相流出物入口
222, 322...液相出口
223...液體再循環物料流
225...液相流出物物料流(225)
230, 330...冷却器件
231, 331...氣相流出物入口
232, 332...氣相出口
233, 333...未冷凝相通道
234...經冷凝液相流出物出口
240...液液相分離器件
242...水性液相流出物出口
244...有機液相流出物出口
247, 327...沖洗管路
300...第二液氣接觸裝置
323...液相通道
334...經冷凝液相出口
335, 336...再循環物料流
337...液相入口
338...產物物料流通道

七、申請專利範圍：

1. 一種用於純化環氧氯丙烷之方法，其包括：

(1) 蒸餾及/或分餾含以下組份之進料流：環氧氯丙烷；

二氯丙醇(群)；高至5重量%之一或多種非二氯丙醇

之物質，該物質於該蒸餾及/或分餾壓力下之沸點高

於在相同壓力下之環氧氯丙烷的沸點；及可視需要

選用之一或多種非環氧氯丙烷的物質，該物質於該

蒸餾及/或分餾壓力下之沸點低於或等於在相同壓

力下之環氧氯丙烷的沸點，其中該蒸餾及/或分餾係

於足以自含二氯丙醇(群)、環氧氯丙烷、及一或多

種非環氧氯丙烷與二氯丙醇之物質的液相流出物分

離含環氧氯丙烷之氣相流出物之低於常壓的壓力及

溫度下進行；其中步驟(1)之該蒸餾/分餾壓力及/或

溫度係於不大於150°C之溫度下進行；以及其中步驟

(1)之該蒸餾/分餾壓力及/或溫度經調整以保留藉步

驟(1)而製成之該液相流出物物料流中有至少5重量

%環氧氯丙烷；

(2) 使步驟(1)之該液相流出物的至少一部份進行二氯

丙醇脫氯化氫反應以將該液相流出物之二氯丙醇

(群)轉化成環氧氯丙烷；及

(3) 回收含純化環氧氯丙烷之步驟(1)的該氣相流出物

。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其包括由步驟(1)之液相

流出物的至少一部份，移除一種或多種非環氧氯丙烷或

二氯丙醇(群)之物質。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(1)之蒸餾/分餾係於不大於130°C之溫度下進行。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(1)之進料流包含至少10重量%二氯丙醇(群)；高至2重量%之一或多種非二氯丙醇之物質，該物質之沸點高於環氧氯丙烷之沸點；小於0.1重量%之一或多種非環氧氯丙烷之物質，該等物質之沸點低於或等於環氧氯丙烷之沸點；及含環氧氯丙烷之剩餘物。
5. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中步驟(1)之進料流為一在足以將該進料流分離成含環氧氯丙烷及一或多種在該進料流中沸點低於環氧氯丙烷之沸點的物質之氣相流出物；及含環氧氯丙烷、二氯丙醇(群)、與一或多種其沸點高於環氧氯丙烷之沸點之非二氯丙醇的物質、及可視需要選用之一或多種其沸點低於環氧氯丙烷之物質的液相流出物物料流之蒸餾/分餾溫度及壓力條件下，藉蒸餾及/或分餾含二氯丙醇脫氯化氫反應製程流出物物料流的進料流所製得的液相流出物物料流，其中該二氯丙醇脫氯化氫反應製程流出物物料流包含環氧氯丙烷、二氯丙醇(群)、一或多種其沸點高於環氧氯丙烷之沸點的物質、及一或多種其沸點低於環氧氯丙烷之沸點的物質。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該一或多種其沸點低於環氧氯丙烷之沸點的物質包含水，，且使至少一部

份自該脫氯化氫反應製程流出物物料流所移除之該環氧氯丙烷及水再循環至該二氯丙醇脫氯化氫反應製程。

7. 一種用於如申請專利範圍第1項所述環氧氯丙烷之純化之方法，其中該進料流係由下述步驟所製造：

5 (a) 在二氯丙醇脫氯化氫條件下，在水存在下以鹼接觸含二氯丙醇(群)及/或其酯(群)與一或多種非二氯丙醇(群)及/或其酯(群)之物質的進料流以製備含以下組份之脫氯化氫反應流出物物料流：環氧氯丙烷；未轉化之二氯丙醇(群)；一或多種其沸點高於環氧氯
10 丙烷之沸點之非環氧氯丙烷及二氯丙醇(群)的物質、及一或多種其沸點低於環氧氯丙烷之沸點之非環氧氯丙烷及二氯丙醇(群)的物質；

(b) 於足以自含環氧氯丙烷、二氯丙醇(群)、及一或多種其沸點高於環氧氯丙烷之沸點的非二氯丙醇(群)之
15 物質之液體流出物物料流分離含環氧氯丙烷及一或多種其沸點低於或等於環氧氯丙烷之沸點之非環氧氯丙烷的物質之氣體流出物物料流之低於常壓的壓力及溫度下蒸餾及/或分餾步驟(a)之脫氯化氫反應流出物物料流；及

20 (c) 使用步驟(b)之液體流出物物料流之至少一部份作為如申請專利範圍第1至5項中任一項之方法內的進料流。

8. 一種用於製造純化環氧氯丙烷之裝置，其包括：

(1) 用於進行二氯丙醇(群)脫氯化氫反應之脫氯化氫反應裝置，其包括一或多個反應器容器、至少一進料

流入口、至少一用於連接至蒸汽源之蒸汽入口、至少一脫氯化氫反應產物流出物出口、及可視需要選用之連接在該一或多個反應器與該至少一脫氯化氫反應產物流出物出口間之一或多個蒸汽汽提塔；

- 5 (2) 用於蒸餾含環氧氯丙烷、二氯丙醇(群)、一或多種其沸點高於環氧氯丙烷之非二氯丙醇(群)之物質及一或多種其沸點低於或等於環氧氯丙烷之非環氧氯丙烷之物質的混合物之第一液氣接觸裝置，其包括液氣接觸器件、用於將該液氣接觸器件之下部份內之
- 10 液體加熱或蒸發的加熱或蒸發裝置、及用於冷凝環氧氯丙烷及一或多種其沸點低於環氧氯丙烷之物質的冷卻裝置，其中該液氣接觸器件具有上部份、下部份、在該上部份中之氣相流出物出口、在該下部份中之液相流出物出口、及至少一在該氣相流出物出口與該液相流出物出口間之進料流入口，且該冷
- 15 却裝置包含一或多個冷卻器件及可視需要選用之一或多個蒸汽沖洗管；及

- (3) 用於蒸餾含環氧氯丙烷、二氯丙醇(群)、一或多種其沸點高於環氧氯丙烷之非二氯丙醇(群)之物質及可
- 20 視需要選用之小於0.1重量%之一或多種其沸點低於或等於環氧氯丙烷之非環氧氯丙烷的物質之混合物之第二液氣接觸裝置，其包括液氣接觸器件、用於將該液相接觸器件之下部份內之液體加熱或蒸發的加熱或蒸發裝置、及用於冷凝環氧氯丙烷之冷卻裝

置，其中該液氣接觸器件包含上部份、下部份、在該上部份中之氣相流出物出口、在該下部份中之液相流出物出口、及至少一在該氣相流出物出口與該液相流出物出口間之進料流入口，且該冷却裝置包含一或多個冷却器件及可視需要選用之一或多個蒸氣沖洗管；

其中該脫氯化氫反應裝置之脫氯化氫反應產物流出物出口係經由一適於將得自該二氯丙醇脫氯化氫裝置之二氯丙醇脫氯化氫反應器流出物送至該第一液氣接觸裝置之液氣接觸器件的通道而連接至該第一液氣接觸裝置之液氣接觸器件的進料流入口；

該第一液氣接觸裝置之液相流出物出口係經由一適於將得自該第一液氣接觸裝置之液氣接觸器件之液相流出物送至該第二液氣接觸裝置之液氣接觸器件的通道而連接至該第二液氣接觸裝置之液氣接觸器件的進料流入口；且

該第二液氣接觸裝置之液氣接觸器件的液相流出物出口係經由一適於將得自該第二液氣接觸裝置之液氣接觸器件的液相流出物送至該二氯丙醇脫氯化氫反應裝置之一或多個反應器(群)的通道而連接至該二氯丙醇脫氯化氫反應裝置之一或多個反應器(群)。

9. 如申請專利範圍第8項之裝置，其中該裝置進一步包括：

(4) 一用於將含水及一或多種實質上有機化合物之液相流出物物料流分離成水相流出物物料流及有機相流

出物物料流之液液相分離裝置，其包括至少一液液相分離器件、一液相流出物入口、一水性液相流出物出口、及一有機液相流出物出口。

其中

- 5 冷却器件之經冷凝液相流出物物料流出口係與該液液相分離器件之液相流出物物料流入口連接以將得自該冷却器件之經冷凝液相流出物送至該液液相分離器件，該液液相分離器件之水性液相流出物物料流出口係經由一適於將得自該液液相分離器件之水性液相流出物物料流送至該二氯丙醇脫氯化氫反應裝置之一或多
10 個反應器的通道而連接至該二氯丙醇脫氯化氫反應裝置之一或多個反應器，且
該液液相分離器件之有機液相流出物物料流出口係經由一適於將得自該液液相分離器件之有機液相流出物物料流送至該第一液氣接觸裝置之通道而連接至該第
15 一液氣接觸裝置之液氣接觸器件的上部份。

10. 如申請專利範圍第9項之裝置，其中該冷却器件為冷凝器，而該液液相分離器件為傾析器。

11. 如申請專利範圍第8至10項中任一項之裝置，其中該液
20 氣接觸器件為蒸餾塔。

第 1 圖

