

修正

補充

本90.45.54

公告本

申請日期	87.3.25
案 號	87104498
類 別	C07C67/08

A4

C4

466232

(以上各欄由本局填註)

第87104498號 修正案		發 明 專 利 說 明 書 修正日期：90年5月	
一、發明 名稱	中 文	同步共生成乙酸乙酯和乙酸正-丁酯之方法	
	英 文	A process for the simultaneous co-production of ethyl acetate and n-butyl acetate	
二、發明 人	姓 名	(1)派屈克 E. V. 艾克 (2)奧立佛·馬修 (3)魯爾爾 J. 米尼 (4)威托德 F. 派西寇	
	國 籍	(1)比利時 (2)法 國 (3)(4)英 國	
	住、居所	(1)英國薩里州渥金市·凱薩琳道朗頓廳 (2)法國聖艾佛德·雷米爾道5號佛爾諾特宅第 (3)英國東約克郡桑古巴德·山馬根斯大道84號 (4)英國東約克郡比佛利·丹尼斯路6號	
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商·BP化學有限公司	
	國 籍	英 國	
	住、居所 (事務所)	英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅	
	代 表 人 姓 名	邁克 T. 巴洛	

466232

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

英 國 (地區) 申請專利，申請日期： 1997,03,26 案號： 9706281.4 ， ☐ 有 ☒ 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關於醇與羧酸混合物在催化劑存在下反應之酯共生成方法。

以乙醇或正-丁醇分別在酸性催化劑存在下與乙酸反應，得到乙酸乙酯或乙酸正-丁酯等酯類的方法是眾所周知的。然而，在由正-丁醇和乙酸形成乙酸正-丁酯的酯共生成中，遇到的困難是不容易使反應完全，而得到的乙酸正-丁酯產物混雜有正-丁醇。同時，這些酯的共生成是在單一反應器裡，依序操作反應器，也就是說，酸與第一種醇反應先生成一種酯，然後以移轉操作與第二種醇生成第二種酯。在所有這些包括使用醇混合物於酯化反應的反應中，重要的是，必須使用相當純的反應物與乙酸反應。如果這兩個酯是同步共生成而非順序生成的情況，這一點更是特別的重要。使用高純度的反應物可能不是商業上經濟的，因為它可能大大地增加製造酯的成本。因此不容易從比較不純的反應物同步共生成這些酯的混合物。其理由如下。例如，如果乙醇反應物有雜質污染，包含羧化合物，如巴豆醛，甲基乙基酮等等，就很不容易由雜質分離得到最後的酯產物。例如，巴豆醛-其沸點與乙酸乙酯很不相同-不僅具有酯產物的刺激氣味，而且甚至在很少量時，它也會使得反應管柱過度堵塞而經常沸出。另外，甲基乙基酮的沸點很接近乙酸乙酯之沸點，以如蒸餾等方法分離二者實際上是不可行的。同樣的，如果正-丁醇反應物混雜有丁醛，這在正-丁醇以"氧化法"方法製備時是常發生的，丁醛的沸點非常接近乙酸乙酯，也因此不能很快地分離。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

現在發現用本方法，用比較不純的原料，以連續管柱，可得到比較純的酯，而同步共生成酯。

因此，本發明為有關於同步共生成乙酸乙酯和乙酸正-丁酯的方法，該方法為乙醇和正-丁醇混合物與乙酸在酸性催化劑存在下，液相反應，其特徵在於：

- i. 包含乙醇，正-丁醇和乙酸之反應物注入反應管柱A的底層，該處含有酸性酯化反應催化劑，並維持於提高的溫度，以形成包含乙酸乙酯和乙酸正-丁酯之產物，該產物上升至管柱A，
- ii. 管柱A的頂部流出物，包含乙酸乙酯和乙酸正-丁酯的混合物，任擇地在傾濾步驟後，注入升溫操作的蒸餾管柱C的大約上半部之處，藉此：
 - a. 由反應產物分離輕質部份，回收為頂部流出物，
 - b. 主要包含乙酸乙酯和乙酸正-丁酯之液流由底層注入純化管柱E之上半部，
 - c. 包含反應物醇，水和一些酯之側流經由管柱C上半部注入傾注洗滌器，洗出乙醇，傾濾後，油相回至管柱C注入口，水相注入管柱D，
- iii 包含乙酸乙酯和乙酸正-丁酯混合物之液流於管柱E內部份分取，以回收：
 - a. 得到實質純的乙酸乙酯頂部流出物，
 - b. 從管柱E底層得到實質純的乙酸正-丁酯，及
 - c. 由上述(iii)(a)和(iii)(b)取出口中間點排出廢液流，其中包含不要的羧化合物雜質，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

iv. 包含酯和醇混合物的側流注入管柱D，部份分取，從頂部排除主要包含乙醇和正-丁醇及少量水，乙酸乙酯和乙酸正-丁酯的混合物，由管柱D底層排除水。

在下面的說明裡，需注意的是，在各管柱裡，尤其是管柱A和管柱D，實際塔板數和理論塔板數的參考數據，是以塔板效率為50%計算的。然而，在文獻中已經很清楚的知道，塔板效率可依這些管柱普遍的或使用的其他條件而調控或改變，也因此實際塔板數和理論塔板數的改變可以很快地計算出來，而應用以得到相同的或相似的結果。

本發明方法之酯化反應發生於管柱A底層，該管柱是反應器和反應鍋(鍋爐)的組合，反應鍋位於管柱的底層。最好是將所有由此管柱底層的殘餘物再循環至反應器，特別是如果管柱A反應器和反應鍋不是整體的設計。反應鍋中的乙酸量必須控制，以使頂部流出物的酸和反應產物的通過量減到最小，而避免產物乙酸正-丁酯被反應物酸污染。這必須與反應速率的控制達成平衡，也就是說，反應鍋中酸性越高，反應速率越快。管柱A底層乙酸的量最好在反應鍋總內含物30至75%範圍內。實際的乙酸量決定於欲生成之乙酸乙酯：乙酸丁酯的比例，也因此與注入口反應物醇個別的重量有關。因此，為了生成包含乙酸乙酯(70%)和乙酸正-丁酯(30%)混合物的產物，通常反應鍋的酸性以乙酸反應物來決定，而酸催化劑較好的是約為重量的53%。由於在管柱A裡，反應混合物除了乙酸正-丁酯，乙醇和乙酸乙酯之外，還有丁醛和正-丁醇，此管柱具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

五、發明說明(4)

溫度分佈，使得這些不要的雜質適當地被分離，回收，和再循環。例如，根據此管柱A的溫度分佈情形，此管柱可以有一個側出口(除去雜質和廢料)，或沒有側出口而雜質由管柱E和液體廢料一起排除。管柱A在一大氣壓下，適於操作的溫度分佈範圍為，由管柱底層105°C到管柱頂部80°C。管柱A可以是填充的或未填充的管柱。在2 barg壓力下，管柱A可以有25至70實際(12-35理論)板數，較佳的是從45到60實際(24-30理論)板數，適當的迴流比範圍是0.5:1至4:1，如0.5:1。然而，在此範圍內，如果考慮內縮合作用，有效的迴流比為1.5:1。

管柱A之頂部流出物最好注入通過傾注洗滌器S1，初步分離水相和油相，水相主要包含水，反應物醇和少量的產物酯，油相主要包含產物酯和較少量的水和反應物醇及其他雜質。傾注洗滌器的水相可單獨直接注入管柱D或與洗滌管柱C側流的水混合注入管柱D。有時候，水也可以流回管柱，作為水迴流，特別是在製造高乙酸丁酯：乙酸乙酯(大於30:70)比率的情況。S1回收之油相注入管柱C，但部份油相可再循環至管柱A上半部。

管柱C為純化管柱，在2 barg 壓力下，適合操作於溫度分佈範圍自管柱底層115°C到管柱頂部85°C。管柱C可以是填充的管柱，而以Mellapack®填充物(由Sulzer供應)填充。管柱C適合有28至60理論板數，較佳的是35至45理論板數，而適於在2 barg 壓力總迴流操作，由頂部排除少量氣體，以使管柱頂部流出物維持恆溫。除去之量以存

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

在於氣體內之雜質而定。管柱C側流與管柱A頂部流出物合併，可與水混合，注入傾注洗滌器S2以分離水相，其組成類似於由連接管柱A傾注洗滌器S1回收的水相，其中包含水，反應物醇，少量產物酯和極少量的雜質。連接管柱C的傾注洗滌器S2的油相也包含產物酯混合物，一些反應物醇和少量水。此油相可單獨地或與傾注洗滌器S1油相混合再循環至管柱C。

傾注洗滌器S1和S2適合操作於相關液體注入該傾注洗滌器的溫度或更低的溫度。

管柱E是一個蒸餾管柱，具有20至60理論板數，較佳的是由23至40理論板數，通常是28板數(此數目相當於，每理論板數約為0.5之塔板效率，約55實際塔板數)。管柱E注入管柱C底層回收之產物，主要包含乙酸乙酯(60-70%)和乙酸正-丁酯(40-30%)，但也包含少量的其他雜質。這些雜質的範圍包括乙醇(10ppm)，正-丁醇(約5000-6000ppm)，醛和酮(600-1000ppm)，其他酯(1500-2000ppm)。管柱E之注入液最好預熱至60-80°C的溫度，如70°C，並從約塔板數15(理論板數8)處注入，如果其塔板數為55(28理論板數)。包含巴豆醛，未反應的正-丁醇，丙酸乙酯，甲酸丁酯，甲基戊酮異構物和少量甲基乙基酮和丁醛之廢液從在55塔板數(28理論板數)管柱之塔板數35處(理論板數18)蒸汽空間上的側取出點排出。管柱E最好操作的迴流比是由1:1至4:1，如2:1。然而，在此範圍內，如果考慮內縮合，有效的迴流比可能是3:1。在一大氣壓下，此管柱E

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(6)

通常的溫度分佈範圍是：

板數1-15 = 77-100°C，

板數15-24 = 81-125°C

板數24-33 = 125-130°C

管柱E回收的乙酸乙酯和乙酸丁酯的品質是極佳的，雖然包含極少量的雜質。例如，因為沸點非常接近，乙酸乙酯可能包含極少量甲基乙基酮和丁醛這些化合物。乙酸正-丁酯之純度大於99.5%，此純度是大多數商業可完全接受的，但可能包含極少量的正-丁醇，甲基戊酮，乙酸正-丁酯異構物和一些二丁基醚。

管柱D是一個簡單的蒸餾管柱，其頂部流出物主要包含反應物醇，水和產物酯之共沸物。這些頂部流出物注入管柱A再循環，而包含水和少量有機物的底層產物可再循環至連接管柱C之傾注洗滌器S2或當作廢液排出。

本發明方法可再以樹脂防護層精製，以除去在所要的酯產物之內最後極少量的任何醛，如巴豆醛或丁醛。例如，丁醛是常伴隨正-丁醇的雜質，可在正-丁醇作為反應物之前除去，或由酯產物除去。此樹脂可以是巨網狀樹脂，較佳的是，如苯乙烯-二乙烯苯聚合物架構上之一芳基的三甲基銨鹵化物取代物之鹽類或為丙烯酸酯樹脂。這些樹脂最好以具有高表面積的多孔球體的型態使用。在使用之前，樹脂最好以酸，如鹽酸，在略提高的溫度如50°C洗過，以與任何存在的自由胺類形成鹽類，很快地由系統洗去。因此，以酸洗過之樹脂最好以包含亞硫酸氫鹽如1莫耳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

亞硫酸氫鈉溶液之溶液處理過。此溶液最好以經由酸洗過之樹脂層沖提，其流速通常為約每小時2層體積(此後簡稱為BV)。室溫時每10ml樹脂需要使用約100ml亞硫酸氫鹽溶液。在這步驟中，氯離子以亞硫酸氫離子取代。當樹脂帶有所要的離子，以去氧水洗滌數次，直到樹脂浸泡之沖提物的水導電度是最小(通常優於100 microsiemens)。最後的導電度決定於洗滌水脫氯的程度，因為亞硫酸氫鹽會與氯反應得到亞硫酸鹽和硫酸鹽。後者為二價離子，佔住了樹脂兩個位置，使得樹脂失去亞硫酸氫鹽離子，減小了樹脂的效率。水洗過之樹脂以如乙醇之溶劑處理，至確定產物中無雜質，正-丁醇和酯可以佔有最多樹脂之亞硫酸氫鹽位置。此處理步驟從樹脂除去水，但可能使樹脂略微萎縮，而沖提物會變色。此法處理過之樹脂可以再經過將要處理的溶劑處理，而這樣可能使樹脂更萎縮。取代的處理溶劑如乙醇和反應產物任何其他溶劑可再循環，再使用。這些前處理步驟是需要的，因為羰化合物可能與亞硫酸氫鹽進行加成反應，得到亞硫酸氫鹽-羰基加成錯合物附著於樹脂。

為使樹脂有效地使用，尤其是由正-丁醇除去丁醛時，存在於溶劑中之丁醛，如正-丁醇或乙酸乙酯中，需要一些時間取代樹脂孔洞中之亞硫酸氫鹽。這可測定最短存留時間來決定，該存留時間又以處理溶劑的黏度和觀察到的樹脂萎縮程度來決定。正-丁醇需要高存留時間，除非加水以減少樹脂的萎縮和處理溶劑的黏度。商業可行的方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

表

五、發明說明(8)

法是，正-丁醇可以加入至10%重量比的水，以增加樹脂的效率，而減少需要的存留時間，如40至60分鐘(1.0-1.5 BV/小時)。在這些條件下，可除去90-95%的丁醛。

在酸催化劑存在下，醇可與醛反應形成縮醛。亞硫酸氫鈉水溶液是微酸性的。如果要處理的雜質是丁醛和正-丁醇，可能在樹脂表面反應得到1,1-二丁氧基丁烷(一種縮醛)。必需避免此反應，因為它在酯化反應條件下是可逆的，可能釋放出丁醛，不利地影響樹脂層的效率。縮醛的生成可由樹脂層沖提物監測得到，當樹脂層滿了才可沖提出縮醛。因為縮醛的生成需要質子的存在，這可能是因為的由亞硫酸氫鹽於樹脂層直接生成亞硫酸鹽。這可能因為系統在某些步驟時有氧摻入，或因為從亞硫酸氫鹽移去質子。因此必須小心確認水和處理樹脂時使用的溶劑和接下來的酯產物或醇純化之去氧步驟。

同樣的，受污染的乙酸乙酯通過處理過的樹脂可除去乙酸乙酯中的丁醛。此方法之丁醛量由70ppm降到可偵測的範圍之下。

另外形成上述亞硫酸氫鹽-醛錯合物的方法，一種或多種原料如乙醇或正-丁醇與亞硫酸氫鹽可以一起投予，投予的溶液在注入管柱A之前，先流經離子交換樹脂。這樣可除去接下來上述樹脂層去活化的問題。

使用過的亞硫酸氫鹽處理之樹脂層可以再生。醛-亞硫酸氫鹽加成錯合物決定於pH和溫度。因此，含有錯合物之樹脂層在使用之後，可提高該樹脂層之pH值和溫度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

，促使錯合物分解而再生。pH可用弱鹼如碳酸氫鈉溶液(pH10-11)或以有機胺如三乙基胺水溶液調控。胺的選擇決定於從丁醛分離，和再使用的回收的能力。醛和胺混合物於適當的溶劑迴流，使丁醛進行醛醇型之縮合反應，而得到較高分子量的產物。這使得胺容易分離，如果胺是比較揮發性而可以由進行回收的分批蒸餾爐頂部流出物回收，分離情況會更好。另外，如果使用胺，如三乙醇胺，可使丁醛由分批蒸餾爐頂部流出物除去，留下三乙醇胺水溶液，而得以回收胺後來再使用。丁醛可送至燃燒裝置系統。

上述形成亞硫酸氫鹽-醛錯合物步驟另外的方法，可將一種或多種原料如乙醇或正-丁醇和包含金屬硼氫化物，如硼氫化鈉之溶液一起投予，該溶液在注入管柱A之前先通過離子交換樹脂。在此方法裡，可能需要將醇，如丁醇，稀釋為90%w/w溶液，然後加入含氫氧化鈉之硼氫化鈉溶液(12%w/w硼氫化鈉於14M NaOH之溶液)，所有存在的醛轉換為相關的醇，如丁醛轉換為丁醇。硼氫化物溶液加至水醇溶液的比例約為每公斤水醇溶液0.14g，這個量是相對於需要轉換70ppm丁醛的硼氫化物的量。通常1莫耳硼氫化鈉可還原2.4 莫耳丁醛。所得到主要為醇/水混合物的混合物再反應30到60分鐘，流過一層或更多層樹脂層，該樹脂層為陽離子和陰離子樹脂，如UP252(氫態陽離子樹脂)和UP900(氫氧化物態陰離子樹脂)的組合，二者都是苯乙烯二乙烯苯共聚合物架構(超純的樹脂，都是

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

原

五、發明說明(10)

Rohm & Haas提供的)，以從混合物中除去硼酸離子和鈉離子。該樹脂層可避免不必要的無機物質堆積於反應器內。此方法尤其有用於從丁醇除去丁醛，因此，注入反應器之正-丁醇，在進入反應管柱A之前，最好先通過這些樹脂層。

在高鈉硼氫化物加成反應(如當丁醛量接近70ppm時)，一些鹽類如硼酸鈉和氫氧化鈉物不能成為溶液，因為超出10%重量比水之丁醇溶液的溶解度。因此系統必須在樹脂層之前放置濾板以保護樹脂層。這個方法可預防樹脂層受污染。硼氫化物反應和樹脂層離子交換步驟均可在各種溫度下操作，較高的溫度是較好的，但整個過程是較貴的。30°C是可接受的溫度。

如果不是使用超純的UP252和UP900樹脂，樹脂就必須前處理以除去樹脂製造過程殘留之聚合物片段，否則會不必要地進入反應管柱。前處理包括先以水，然後以即將使用的丁醇/水混合物溶劑洗樹脂。另外，如果不是使用超純的UP252和UP900樹脂，則需要另外的樹脂前處理，依照樹脂供應的型態而定。例如，如果陽離子樹脂為鈉型，則在使用之前需要轉換為氫型。同樣的，如果陰離子樹脂為氯化物型態，則轉換為氫氧化物型。這個前處理的步驟類似於下面說明的再生方法，而在樹脂使用之前進行兩次。

用過的樹脂可如下法再生，再使用：將用過之陰離子交換之樹脂層依序以水，1M NaOH溶液，水和丁醇/水混

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明 (11)

合物分別處理而再生。陽離子交換樹脂層則是將用過之樹脂層依序以水，1M硫酸，水和丁醇/水混合物分別處理而再生。

本發明更以隨附的本方法圖示流程圖圖示說明，其中所提及的所有百分比和ppm都是重量比，除非另有說明。在下面的說明中，管柱A和E的數據是在實驗室用量的實驗得到的，而管柱C和D的數據是在Aspen simulations and existing plant data得到的。

圖示中顯示乙酸乙酯和乙酸正-丁酯之共生成，而未以樹脂處理除去羧化合物。在此方法中，乙醇(EtOH)，乙酸(AcOH)和正-丁醇(BuOH)經由輸送管(1)注入管柱A。新鮮注入的乙醇通常包含89.0到90.5%乙醇，7到10%水，<0.3%乙醛，<2.0%乙醚，<0.1%甲基乙基酮，<0.05%巴豆醛和<0.25%非揮發性殘餘物，15°C時，密度約為815kg/m³。新鮮注入的乙酸含99.85%乙酸，<0.15%水，甲酸和乙醛各<0.05%，及100 ppm丙酸。新鮮注入的正-丁醇純度>99.7%，含<0.05%水，<1500 ppm異-丁醇，<1000 ppm二-正-丁基醚及<0.05%羧化合物，換算為正-丁醛，<0.05%二級-丁醇，20°C之密度為0.809-0.810 kg/l。起始注入至管柱A之相對比例為：乙醇(31.3%)，正-丁醇(15.6%)，乙酸(51.5%)和偶發的水(1.6%)。

管柱A，為5cm(2英吋)Oldershaw管柱，具有45塔板數(相當於23理論板數)，其底層之反應鍋處有再循環系統(R)。在一大氣壓和迴流比為0.5：1(當包含內部迴流時，1.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

五、發明說明 (12)

：1)下操作時，此管柱之溫度分佈如下：

頂塔板	=	81°C
塔板15	=	85°C
塔板25	=	87°C
塔板33	=	93°C
塔板45	=	103°C

管柱A的頂部流出物冷卻到60至40°C，由輸送管(2)注入傾注洗滌器(S1)，使得主要為有機化合物的油相和主要為水和水溶性組成的水相分離。放置短時間，使二相分離，傾注洗滌器(S1)之油相部分經由輸送管(3)迴流再循環至管柱A頂部，其迴流比為0.5：1，其餘的油相由輸送管(4)注入管柱C，後者包含傾注洗滌器(S2)之再循環液流。傾注洗滌器(S1)之水相由輸送管(5)注入管柱D，該管柱在注入點之上為10實際板數之處，而注入點之下為24實際板數之處。

管柱C為初步純化管柱，用以由所要的產物分離輕質端之雜質，及回收殘留於傾注洗滌器(S1)油相內所有的醇。管柱C有15.4米的填充材料(Mellapack®填充物，Sulzer提供)，相當於約為0.4m理論板數的高度。這相當於38-39理論板數。管柱C之注入液主要是傾注洗滌器(S1)的油相，加上連接管柱C的傾注洗滌器(S2)的油相，說明於下面。管柱C之注入液是在使得管柱注入點下有11米填充物，而注入點上有4.4米填充物之處注入。此管柱C在2 barg壓力下操作之溫度分佈如下：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(13)

管柱C底層	119°C
由管柱頂部流出物9.9米之處	116°C
管柱頂部流出物2.2米之處	100°C
管柱頂部	85°C

此管柱幾乎是完全迴流操作，少量雜質連續由系統驅出。側液流(10)由管柱C在醇，如乙醇在管柱最濃之處除去。此側液流取出處，就在注入口(10)之上，在水洗之後(未顯示)注入傾注洗滌器(S2)，在該處以如前面說明的傾注洗滌器(S1)的方法分離水相和油相。油相經由輸送管(6)與傾注洗滌器(S1)之油相(輸送管(4))混合，再循環，並經由輸送管(4)注入管柱C。傾注洗滌器(S2)之水相由輸送管(12)流出，與傾注洗滌器(S1)之水相(輸送管(5))混合，經由輸送管(7)注入至管柱D。管柱C之底層產物，其中主要包含所要的酯，乙酸乙酯和乙酸正-丁酯，由輸送管(11)取出，注入至分離管柱E。主要包含輕質部份之頂部流出物由輸送管(8)排除，大部份燃燒掉，一部份經由輸送管(9)送回管柱頂部。

管柱E為5cm(2英吋)Oldershaw 管柱，具有55實際塔板數(相當於28理論板數)，從管柱C底層，經由輸送管(11)注入至此管柱。此管柱E注入液之組成為：乙酸乙酯(67.83%)，乙酸正-丁酯(31.35%)，其餘的是副產物和其他雜質，其中主要總量是(i)正-丁醇和乙酸異丙酯-5835ppm，(ii)甲酸酯類-800ppm，(iii)其他乙酸酯類-1025ppm，及(iv)酮類-710ppm;在這注入液中沒有分析到含有丁醛和甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(14)

基乙基酮。此注入液預熱至70°C，以上面說明的方法注入管柱E塔板數15之處。此管柱之溫度分佈如下：

塔板底層(55)	=	127.5°C
塔板50	=	126.7°C
塔板45	=	126°C
塔板40	=	125°C
塔板38	=	123°C
塔板35	=	120°C(取出廢液流)
塔板30	=	93°C
塔板25	=	81.3°C
塔板20	=	80.6°C
塔板15	=	81°C
塔板5	=	79°C，及
塔板1(頂部)	=	77°C。

由此管柱35塔板上方之蒸汽空間連續除去廢液流(13)，在120°C之速率為約10.5g/hr。此管柱在一大氣壓下操作，注入速率為690g/hr，迴流比為2：1(如考慮內部迴流則為3：1)，廢液流(13)取出率為注入速率之1.5%。廢液流取出點最佳化，以除去最多的主要雜質如巴豆醛，未反應的正-丁醇，丙酸乙酯，甲酸丁酯和甲基戊酮異構物。只有少量的甲基乙基酮和丁醛由此管柱除去。在上述條件下，連續操作50小時後，管柱E取出之頂部流出物(輸送管(14))，底層產物(輸送管(16))和廢液流(輸送管(13))之組成如下：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(15)

管柱E頂部產物

組成份	濃度
乙醇	<10ppm
乙酸乙酯	99.99%
丙酸乙酯	<10ppm
巴豆醛	<10ppm
正-丁醇+乙酸異丙酯	20ppm

管柱E底層產物

組成份	濃度
乙醇	<5ppm
乙酸乙酯	<5ppm
正-丁醇+乙酸異丙酯	290ppm
乙酸	<50ppm
甲酸丁酯	25ppm
甲基戊酮	825ppm
乙酸二級-丁酯和乙酸異-丁酯	1085ppm
乙酸正-丁酯	99.7%
乙酸正-戊酯	100ppm
二-丁醚	105ppm
C ₇ H ₁₄ O ₂ 酯	390ppm
C ₈ H ₁₀ O酮	35ppm

管柱E廢液流

組成份	濃度
乙醇	<5ppm
乙酸乙酯	5.3%
巴豆醛	0.46%
丙酸乙酯+甲酸異-丁酯	2.50%
甲基戊酮	2.57%
乙酸二級-丁酯和乙酸異-丁酯	3.10%
乙酸正-丁酯	53.9%
甲酸丁酯	1.35%
正-丁醇+乙酸異-丙酯	30.4%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明 (16)

連接管柱A和C的傾注洗滌器(S1和S2)之水相經由輸送管(7)注入管柱D。此管柱D只是分離水和溶解的有機物質。管柱D具有34實際塔板數，輸送管(5)和(12)之水相經由輸送管(7)注入管柱D塔板數10之處。管柱D在1.2 barg壓力下操作，迴流比為1.5：1，溫度分佈為125至93°C：

塔板頂部 = 93°C

塔板4 = 96°C

塔板6 = 97°C

塔板14 = 117°C

塔板34(底層) = 125°C

管柱D之頂部流出物經由輸送管(17)回收，流經(未顯示)注入輸送管(1)，至管柱A。管柱D的一部份頂部流出物經由輸送管(18)以再循環/迴流流回管柱D。管柱D底層產物，主要包含水，經由輸送管(19)沿輸送管(10)流回(未顯示)管柱C之傾注洗滌器(S2)或當成廢液排除。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

修正

補充

本 90 年 5 月 4 日

466232

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：

同步共生成乙酸乙酯和乙酸正-丁酯
之方法)

本發明係有關於同步共生成乙酸乙酯和乙酸正-丁酯的方法，該方法是，乙醇和正-丁醇混合物與乙酸在酸性催化劑存在下，以液相反應，使用系列反應器和蒸餾管柱，得到實質純的乙酸乙酯和實質純的乙酸正-丁酯。該方法可使用比較不純的反應物，而以樹脂防護層除去一些醛類雜質

英文發明摘要(發明之名稱：

A process for the simultaneous
co-production of ethyl acetate and
n-butyl acetate)

This invention relates to a process for the simultaneous co-production of ethyl acetate and n-butyl acetate, in a reaction of a mixture of ethanol and n-butanol with acetic acid in the liquid phase in the presence of an acidic catalyst using a series of reactor and distillation columns so as to recover substantially pure ethyl acetate and substantially pure n-butyl acetate. The process is capable of using relatively impure reactants and provides for removing some of the aldehyde type impurities by the use of resin guard beds.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第087104498號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：90年05月

1. 一種同步共生成乙酸乙酯和乙酸正-丁酯之方法，該方法為乙醇和正-丁醇混合物與乙酸在酸性催化劑存在下，液相反應，其特徵在於：
 - i. 包含乙醇，正-丁醇和乙酸之反應物注入反應管柱 A 之底層，該處包含有酸性酯化反應催化劑，並維持於提高的溫度，以形成包含乙酸乙酯和乙酸正-丁酯之產物，該產物上升至管柱 A，
 - ii. 管柱 A 之頂部流出物，包含乙酸乙酯和乙酸正-丁酯混合物，任擇地在傾濾步驟後，注入到升溫操作的蒸餾管柱 C 之上半部，藉此：
 - a. 由反應產物分離輕質部份，回收為頂部流出物，
 - b. 主要包含乙酸乙酯和乙酸正-丁酯之液流由其底層流出，注入純化管柱 E 之上半部，
 - c. 包含反應物醇，水和一些酯之側流由管柱 C 上半部流出，並注入傾注洗滌器，傾濾後，油相流回管柱 C 注入口，水相注入管柱 D，
 - iii 包含乙酸乙酯和乙酸正-丁酯混合物之液流於管柱 E 內部份分取，回收：
 - a. 得到實質純的乙酸乙酯頂部流出物，
 - b. 從管柱 E 底層得到實質純的正-乙酸丁酯，及
 - c. 在上述(iii)(a)和(iii)(b)取出口中間點排出的廢液流，其中包含不要的羰化合物雜質，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

- iv. 注入管柱 D，包含酯和醇混合物的側流部份分取，由頂部排除主要包含乙醇和正-丁醇的混合物及少量水，乙酸乙酯和乙酸正-丁酯，及，由管柱 D 底層排出水。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該酯化反應於管柱 A 底層進行，該管柱作為反應容器和反應鍋(鍋爐)之組合，該反應鍋位於管柱底層。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該管柱為整體反應容器和反應鍋，控制該反應鍋中之乙酸量，使頂部流出物的酸和反應產物的量為最小，而避免乙酸正-丁酯產物受反應物酸污染。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，管柱 A 底層之乙酸量為用於管柱 A 酯化反應反應器內含物總重量之 30 至 75%。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，反應鍋之酸性決定於乙酸反應物，酸性催化劑為 53% 重量比，使成為 30：70 重量比之乙酸丁酯：乙酸乙酯。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該管柱 A 操作於一大氣壓下，其溫度分佈範圍為管柱底層 105°C 至管柱頂部 80°C。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該管柱 A 在 2 barg 壓力下具有 25 至 60 實際(12-30 理論)板數，操作迴流比為 0.5：1 至 4：1。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，管柱 A 塔之頂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

流出物注入通過傾注洗滌器 S1，初步分離水相和油相，該水相主要包含水，反應物醇和少量產物酯，該油相主要包含產物酯和較少量的水和反應物醇及其他雜質。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，傾注洗滌器 S1 之水相單獨地直接注入管柱 D，或與管柱 C 傾注洗滌器之水性側流混合注入管柱 D。
10. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，由 S1 回收之油相注入管柱 C，此油相之一小部份再循環至管柱 A 上半部。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該管柱 C 在 2 barg 壓力下操作，其溫度分佈範圍是管柱底層 119°C 至管柱頂部 85°C。
12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該管柱 C 是填充的管柱。
13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該管柱 C 具有 20 至 60 理論板數，於 2 barg 壓力下全迴流操作。
14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，從管柱 C 之側流與水混合，注入傾注洗滌器 S2，以分離水相和油相。
15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中，連接管柱 C 之傾注洗滌器 S2 的油相也包含產物酯，一些反應物醇和少量水的混合物，並單獨地或與傾注洗滌器 S1 之油相混合，再循環至管柱 C。
16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該管柱 E 為蒸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

餾管柱，包含 20 至 60 理論板數。

17. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，由管柱 C 底層回收之產物注入管柱 E，該產物主要包含乙酸乙酯 (60-70%) 和乙酸正-丁酯 (40-30%) 和少量其他雜質，其範圍為乙醇 (10ppm)，正-丁醇 (5000-6000ppm)，醛和酮 (600-1000ppm)，和其他酯 (1500-2000ppm)。
18. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，管柱 E 注入液預熱至 60-80°C 的溫度，操作迴流比範圍從 1:1 至 4:1。
19. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該管柱 E 在一大氣壓下之溫度分佈範圍是 80-130°C。
20. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該管柱 D 為一蒸餾管柱，其頂部流出物主要包含反應物醇，水和產物酯之共沸物。
21. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，一種或多種原料及/或製程之液流以可吸附醛之樹脂防護層處理，以除去最後極少量的醛。
22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，該樹脂防護層包含巨網型樹脂。
23. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，該樹脂防護層包含胺基取代之苯乙烯-二乙烯苯聚合物架構或為丙烯酸酯樹脂。
24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中，該樹脂防護層包含苯乙烯-二乙烯苯聚合物架構之一芳基為三甲基鉍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

取代之鹽類。

25. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中，該鹽為鹵化物鹽。
26. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，該防護層內之樹脂是以具有高表面積之多孔球體之型態使用。
27. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中，在使用之前，該樹脂以亞硫酸氫離子處理，該離子可形成亞硫酸氫鹽-羰基加成錯合物保留於樹脂上。
28. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中，一種或多種擇自於乙醇和正-丁醇的原料與含有亞硫酸氫離子之溶液一起投予，該投予之溶液在注入管柱 A 之前，先經過樹脂防護層。
29. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中，一種或多種擇自於乙醇和正-丁醇的原料與含有金屬硼氫化物和鹼之溶液一起投予，該投予之溶液在注入管柱 A 之前，先經過至少一種樹脂防護層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

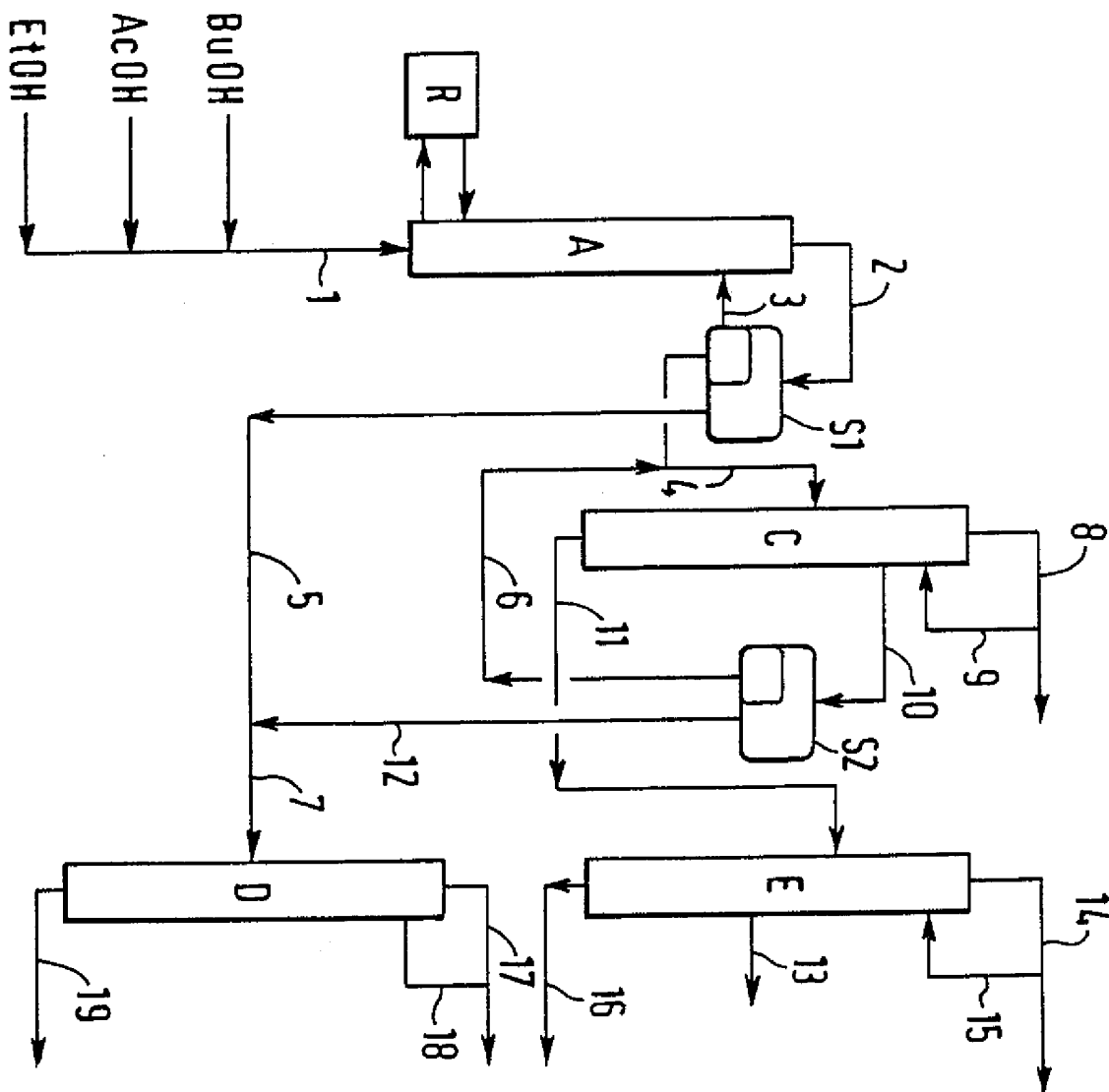
訂

線

466232

公告

84104498



修正

補充

本90.45.54

公告本

申請日期	87.3.25
案 號	87104498
類 別	C07C67/08

A4

C4

466232

(以上各欄由本局填註)

第87104498號 修正案		發 明 專 利 說 明 書 修正日期：90年5月	
一、發明 名稱	中 文	同步共生成乙酸乙酯和乙酸正-丁酯之方法	
	英 文	A process for the simultaneous co-production of ethyl acetate and n-butyl acetate	
二、發明 人	姓 名	(1)派屈克 E. V. 艾克 (2)奧立佛·馬修 (3)魯爾爾 J. 米尼 (4)威托德 F. 派西寇	
	國 籍	(1)比利時 (2)法 國 (3)(4)英 國	
	住、居所	(1)英國薩里州渥金市·凱薩琳道朗頓廳 (2)法國聖艾佛德·雷米爾道5號佛爾諾特宅第 (3)英國東約克郡桑古巴德·山馬根斯大道84號 (4)英國東約克郡比佛利·丹尼斯路6號	
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商·BP化學有限公司	
	國 籍	英 國	
	住、居所 (事務所)	英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅	
	代 表 人 姓 名	邁克 T. 巴洛	

裝

訂

線

修正

補充

本 90 年 5 月 4 日

466232

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：

同步共生成乙酸乙酯和乙酸正-丁酯
之方法)

本發明係有關於同步共生成乙酸乙酯和乙酸正-丁酯的方法，該方法是，乙醇和正-丁醇混合物與乙酸在酸性催化劑存在下，以液相反應，使用系列反應器和蒸餾管柱，得到實質純的乙酸乙酯和實質純的乙酸正-丁酯。該方法可使用比較不純的反應物，而以樹脂防護層除去一些醛類雜質

英文發明摘要(發明之名稱：

A process for the simultaneous
co-production of ethyl acetate and
n-butyl acetate)

This invention relates to a process for the simultaneous co-production of ethyl acetate and n-butyl acetate, in a reaction of a mixture of ethanol and n-butanol with acetic acid in the liquid phase in the presence of an acidic catalyst using a series of reactor and distillation columns so as to recover substantially pure ethyl acetate and substantially pure n-butyl acetate. The process is capable of using relatively impure reactants and provides for removing some of the aldehyde type impurities by the use of resin guard beds.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第087104498號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：90年05月

1. 一種同步共生成乙酸乙酯和乙酸正-丁酯之方法，該方法為乙醇和正-丁醇混合物與乙酸在酸性催化劑存在下，液相反應，其特徵在於：
 - i. 包含乙醇，正-丁醇和乙酸之反應物注入反應管柱 A 之底層，該處包含有酸性酯化反應催化劑，並維持於提高的溫度，以形成包含乙酸乙酯和乙酸正-丁酯之產物，該產物上升至管柱 A，
 - ii. 管柱 A 之頂部流出物，包含乙酸乙酯和乙酸正-丁酯混合物，任擇地在傾濾步驟後，注入到升溫操作的蒸餾管柱 C 之上半部，藉此：
 - a. 由反應產物分離輕質部份，回收為頂部流出物，
 - b. 主要包含乙酸乙酯和乙酸正-丁酯之液流由其底層流出，注入純化管柱 E 之上半部，
 - c. 包含反應物醇，水和一些酯之側流由管柱 C 上半部流出，並注入傾注洗滌器，傾濾後，油相流回管柱 C 注入口，水相注入管柱 D，
 - iii 包含乙酸乙酯和乙酸正-丁酯混合物之液流於管柱 E 內部份分取，回收：
 - a. 得到實質純的乙酸乙酯頂部流出物，
 - b. 從管柱 E 底層得到實質純的正-乙酸丁酯，及
 - c. 在上述(iii)(a)和(iii)(b)取出口中間點排出的廢液流，其中包含不要的羰化合物雜質，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線