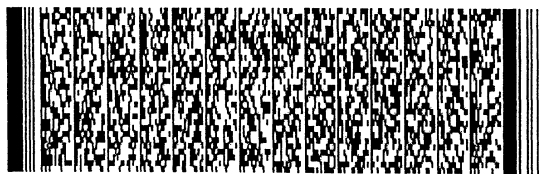


申請日期： 82-11-26	IPC分類
申請案號： 8213324P	C07C27/02

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 200417536

一、 發明名稱	中 文	以水解方式自對應羧酸酯製造羧酸及醇之方法及裝置
	英 文	Process and apparatus for hydrolytically obtaining a carboxylic acid and alcohol from the corresponding carboxylic ester
二、 發明人 (共2人)	姓 名 (中文)	1. 哈拉德·米車勒 2. 符藍茲·藍格拉貝爾
	姓 名 (英文)	1. Harald Michl 2. Franz Ramgraber
	國 籍 (中英文)	1. 德國 DE 2. 德國 DE
	住居所 (中 文)	1. 德國卡斯特勒市路德維哥 - 淦豪菲爾街23號 2. 德國布格豪森市皮拉車爾街26號a
	住居所 (英 文)	1. Ludwig-Ganghofer-Strasse 23, D-84556 Kastl, Germany 2. Piracher Strasse 26a, D-84489 Burghausen, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	1. 瓦克化學公司
	名稱或 姓 名 (英文)	1. Wacker-Chemie GmbH
	國 籍 (中英文)	1. 德國 DE
	住居所 (營業所) (中 文)	1. 德國慕尼黑市漢斯 - 賽德 - 廣場四號 (本地址與前向貴局申請者不同)
	住居所 (營業所) (英 文)	1. Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 Muenchen, Germany
	代表人 (中文)	1. 1. 艾瑞希·符藍棋博士 2. 卡爾 - 漢茲·倫拜克博士
	代表人 (英文)	1. 1. Dr. Erich Franke 2. Dr. Karl-Heinz Rimboeck



一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
德國 DE	2002/11/28	102 55 648.2	有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

無

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

無

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

五、發明說明 (1)

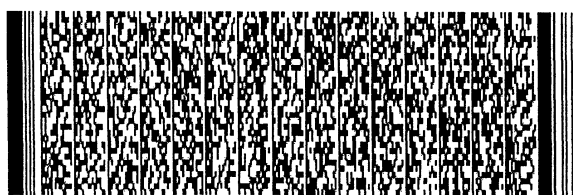
一、【發明所屬之技術領域】

酯化作用之逆反應係羧酸酯之水解成羧酸及醇。如同酯化作用本身，經酸催化之水解作用係一平衡反應。舉例言之，羧酸酯係用作化學工業中之溶劑或增塑劑，或係各種反應中製得之副產品或主產品。舉例言之，乙酸甲酯係製造聚乙烯醇時之典型副產品。包括由製得聚乙烯基醇時所得乙酸甲酯之混合物，除少量低沸點物質(例如：乙醛)之外，更包括一由乙酸甲酯及甲醇所形成之共沸混合物。若不進一步加以純化或將羧酸酯解離(水解)成反應物，上述組成物之混合物極難加以經濟有效利用(即使可加以利用)。

二、【先前技術】

實施羧酸酯之水解作用可採用分批式或連續式。結合傳統蒸餾作用之反應器或反應性蒸餾塔均適於作此用途。舉例言之，美國專利US 4,352,940中曾述及利用一反應器結合一蒸餾塔以實施乙酸甲酯之水解作用。除其他理由之外，由於產率低且需經過許多步驟，其中所述用以水解乙酸甲酯之方法缺點甚多。此外，由於使用硫酸或鹽酸作為均勻催化劑會產生腐蝕作用。美國專利US 5,113,015之專利說明書中曾述及一種水解乙酸甲酯之方法，其中係使乙酸甲酯及水與一蒸餾塔內之催化劑填充料接觸，該塔將乙酸甲酯水解成為乙酸及甲醇，同時在一分離塔內將反應混合物至少加以部分分離。

同樣地，美國專利5,770,770專利說明書中亦述及一



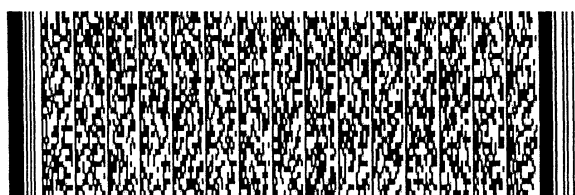
五、發明說明 (2)

種在一反應性蒸餾塔內水解一乙酸甲酯混合物之方法，其中含有至少50%重量比乙酸甲酯之乙酸甲酯流動體係在具有離子交換劑填料之反應區實施水解作用。未經轉化之乙酸甲酯及水則再循環至反應區內。水解產物係自塔底部分移除。諸雜質係再循環至反應區內。

美國專利US 5,113,015及US 5,770,770之教旨係使用強酸性離子交換劑作為羧酸酯類水解之催化劑。美國專利US 5,770,770更述及所用之離子交換劑材料最好呈拉西環形式，而美國專利US 5,113,015中所用催化劑材料最好呈束簇狀。所用催化劑填充材料可以是柔韌、開孔網狀物質（例如：線網目）、鋼、聚合物或陶瓷材料之剛硬、網狀獨石以及波形金屬、塑膠或陶瓷片。

上述數種方法僅使用單一反應性蒸餾塔，其缺點是：乙酸甲酯僅部分水解。反應物流動體至少需要再增加一個純化步驟。其另一缺點是：來自乙酸甲酯進料之金屬離子可將反應性蒸餾塔內之催化劑加以去活化，因而導致連續式工廠之開工時間縮短。

歐洲專利EP 1 220 825 A2之公開說明書中曾述及一種方法，其中係將包括羧酸酯之進料流動體進給至一預反應器內，其中該羧酸酯係在有水存在之情況下與第一個催化劑接觸，該水將羧酸酯水解成水解產物。將來自預反應器之反應混合物通入一反應性蒸餾塔內並與第二個催化劑接觸，俾將剩餘之羧酸酯至少部分轉化成對應之羧酸及醇。



五、發明說明 (3)

歐洲專利EP 1 220 825 中所述方法之優點是：可得到較前述諸方法較高之轉化率。此外，使用預反應器可改良反應性蒸餾塔之開工時間，蓋因催化劑毒物(例如：金屬離子)主要仍留在預反應器內。預反應器內所用催化劑粒徑之選擇所受之限制較反應性蒸餾塔方便使用結構式催化劑填充料所受者小。

即使反應性蒸餾塔富有乙酸甲酯之塔頂流動體之初始再循環量獲得增加，由於反應性蒸餾塔反應部分之幾何形狀固定，利用既有結構之產能受到限制。

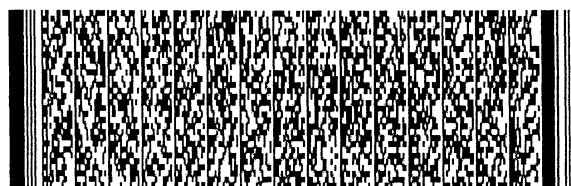
歐洲專利EP 1 220 825 中所述之方法亦有之點是：若羧酸酯之進料流動體包括對應之醇，在反應性蒸餾塔內之反應部分酸性催化水解作用之化學平衡則向不利用產品之方向移動。

三、【發明內容】

本發明之內容係以改良之水解方式將羧酸酯解離為對應羧酸及醇之方法及裝置，其中至少一部分水解作用所需之水係由一再循環(回收)之混合物取代，該混合物所包括之羧酸及水係本方法中業轉化之羧酸酯水解所產生者。

本發明之目的係提供一種改良方法以及一種裝置，俾藉助於一反應性蒸餾塔實施羧酸酯類之酸性催化水解作用。本發明之另一目的係獲得羧酸酯類變成醇及羧酸之高轉化率並同時對羧酸酯與對應醇不同比例之混合物加以利用。

藉一種方法可達成本發明之目的，該方法係在有水存

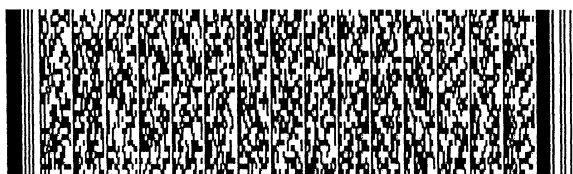


五、發明說明 (4)

在之情況下利用酸性催化作用將羧酸酯分離成為對應羧酸及對應醇，且係藉將一包括混以水之羧酸酯進給流動體送入具有催化劑之第一個預反應器，該預反應器將至少一部分羧酸酯水解成為水解產物，將至少一部分反應混合物自第一個預反應器移至包括一水解催化劑之反應性蒸餾塔內，該塔將包括水之羧酸酯流動體進一步轉化為羧酸及醇，同時將其至少一部分分離為諸成分，諸混合物，該等混合物包括低揮發性化合物及低沸點羧酸酯(其中至少一部分作為蒸餾液，例如：塔頂分餾份，予以移除)及至少一部分收集為塔底分餾份並通入另一蒸餾塔之低揮發性化合物，其中包括將來自塔底分餾物或來自蒸餾塔下精餾區之水性羧酸再混以羧酸酯進給至包括水解催化劑之第二個預反應器，移除來自第二個預反應器之反應混合物並將其至少一部分送入反應性蒸餾塔。

就此觀點而論，反應性蒸餾塔之蒸餾液係界定為：由蒸餾塔反應區上方所取得之每個分餾份，包含反應性蒸餾塔之整個冷凝系統，例如：一側流動體或藉部分冷凝所取得之分餾份，一次流動體或整個塔頂分餾份或其其他分餾份。

有利的是，至少一部分反應性蒸餾塔塔底分餾份係進給至少一個其他蒸餾塔並至少一部分分離成諸成分。若所形成之反應混合物係將分離成為諸個別成分，最好使用一個或更多個下游分離步驟。塔底分餾份或來自下精餾區之分餾份，尤以來自該蒸餾塔下半精餾區之分餾份(包括所



五、發明說明 (5)

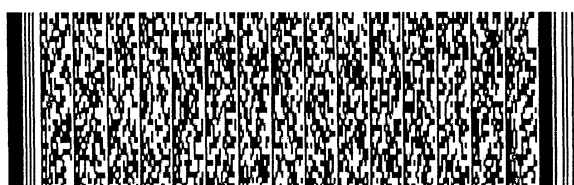
形成之羧酸及水)更佳，係至少一部分進給至第二個預反應器，在該情況下，該分餾份可事先混以新羧酸酯進料或混以該反應性蒸餾塔之蒸餾液，該蒸餾液係直接產生者或藉助於其他分離步驟業將羧酸酯加以濃縮者，而且包括尚未轉化及原始進給至第一個預反應器之羧酸酯。

混合來自蒸餾塔塔底分餾份或來自下精餾區之分餾份時，若該流動體之高溫為50至150℃則屬有利，混以包括羧酸酯之流動體以進入第二個預反應器時，該所得混合物熱至溫度50至100℃。所以無需再進給熱能予該程序以加熱第二個預反應器之進料。

進給至一個或兩個預反應器之整個程序羧酸酯流動體最好混以至少等莫耳之水。羧酸酯與水之莫耳比以1:1至1:1.5為佳，但以1:2至1:10較佳，尤以1:4至1:8最佳。

水解反應亦可在室溫下實施。羧酸酯與水之混合物以熱至溫度30至120℃為佳，尤以50至100℃更佳，蓋因在高溫時水解作用之平衡係有利地向羧酸及醇生成物方向移動，且反應速率亦增加。溫度之選擇主要受離子變換劑耐熱性之影響。

反應性蒸餾塔係以最有利之方式操作俾羧酸及至少一部分水及至少一部分醇係留在反應性蒸餾塔塔底分餾份內。在此情況下來自第一個預反應器之反應混合物係送入反應性蒸餾塔內，尤以送入反應性蒸餾塔催化劑區上三分之一處或催化劑區之上方及上精餾區之下方。若係相對高沸



五、發明說明 (6)

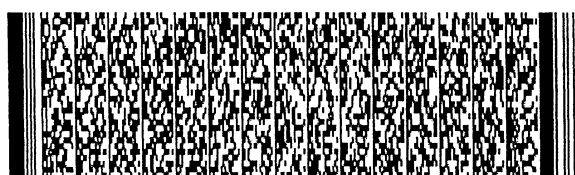
點羧酸酯之水解，該等羧酸酯可形成低沸點。富有水、通常呈三元形式之共沸物(例如：乙酸異丁酯)，其進給位置最好是反應區之下方及下精餾區之上方或在下精餾區之上三分之一處。來自第二個預反應區之反應混合物之進給位置最好是在反應區之下方及下精餾區之上方，或若係相對高沸點羧酸酯之水解，該等羧酸酯可形成一富有水、通常呈三元形式之共沸物，其進給位置最好是下精餾區之上三分之一處。包括有(例如)醇、水及羧酸之塔底分餾份係進給至另一分餾塔，在該分餾塔內將該混合物加以進一步分離。

直接或經通過其他分離或蒸餾步驟，該反應性蒸餾塔之蒸餾液可部分進給至第一個預反應器，至第二個預反應器或該兩個預反應器，俾進一步將仍留在蒸餾液內之任何羧酸酯加以轉化。該項反應性蒸餾塔蒸餾液之再循環可大幅增加該工廠之產能。

由於低沸點雜質(該雜質至少一部分係於反應性蒸餾塔塔頂排放出去)含量通常會增加及由於送入反應性蒸餾塔之進料(該進料最好於催化劑區之上方加以處置)之含水量係朝催化劑區方向增加，蒸餾液(該蒸餾液以在催化劑區之上方加以處置為佳，尤以在其下三分之一處更佳)最好自上精餾區取出。

四、【實施方式】

本發明之方法最好採用連續式操作，亦即羧酸酯及水係連續地通入第一個預反應器且所形成之反應混合物係連



五、發明說明 (7)

續地自第一個預反應器移除並傳送至反應性蒸餾塔內，在該反應性蒸餾塔內未轉化之羧酸酯絕大部分轉化成其水解產物。在該連續式程序中，蒸餾液內，塔頂分餾份內及塔底分餾份內之水解產物係經連續地移除，尤其蒸餾液(直接或通過其他分離或蒸餾步驟以濃縮羧酸酯)以連續地回饋至第一個預反應器、至第二個預反應器，或至該兩個預反應器為佳，該塔底分餾份係同樣連續地進給至一蒸餾塔，且蒸餾塔塔底分餾份或來自下精餾區(尤以來自下精餾區下半者更佳)之分餾份係至少一部分(混以羧酸酯)進給至第二個預反應器。該兩個預反應器內每單位體積水解催化劑所進給之體積流動體以0.1至15/小時為佳，但以0.5至8/小時較佳，尤以1至4/小時更佳。

本發明亦提供一種裝置，用以在有水存在之情況下實施羧酸酯之酸性催化水解，生成對應之羧酸及對應之醇，該裝置包括：

- a) 第一預反應器1，其中包括一水解催化劑具有至少一個入口管線2以進給一流體流動體，該流體流動體包括羧酸酯(管線2')及水(管線2'')，以及至少一個出口4以移除反應混合物，
- b) 至少一個加熱裝置以加熱第一預反應器之入口流動體(管線2)，或兩者
- c) 第二預反應器19，其中包括一水解催化劑且具有至少一個流體流動體入口，該流體流動體包括至少部分來自蒸餾塔13塔底分餾份或下精餾區14分餾份之水性羧酸(管

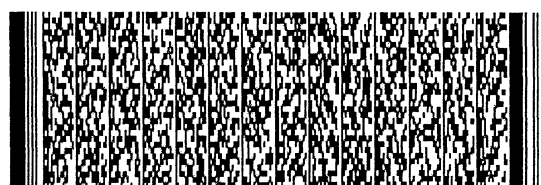


五、發明說明 (8)

線18)，並混以羧酸酯流動體(管線20)，及至少一個出口(管線25)，

- d) 反應性蒸餾塔7，其中包括一具有一水解催化劑之催化劑區8，具有一與第一預反應器相連之入口6及一與第二預反應器相連之入口(管線25)，催化劑區8係配置在一下精餾區9及一上精餾區10之間，
- e) 連接在蒸餾塔塔頂或連接在反應性蒸餾塔冷凝系統之管線22，用以移除塔頂分餾份或作為沖洗之用，
- f) 與管線22(輸送反應性蒸餾塔7塔頂分餾份)相連或與上蒸餾部分10(包含反應性蒸餾塔7之整個冷凝系統)相連之管線21，用以移除蒸餾液，
- g) 連接在反應性蒸餾塔7蒸餾塔底之管線11，用以移除塔底分餾份，
- h) 一蒸餾塔13，管線11係其入口，用以移除反應性蒸餾塔7之塔底分餾份，在蒸餾塔塔底，連有管線26，用以移除水性羧酸，
- i) 管線18，用以輸送取自蒸餾塔13下精餾區14之水性羧酸分餾份或管線26之一部分，如此形成第二預反應器19之入口，並與管線20之羧酸酯混合。

在一合適之具體實施例中，第一或第二預反應器獨自具有兩個反應室。此外，亦可提供總是能傳送進料流動體經過其中一個反應室，俾另一反應室總是可以充以新催化劑。其優點是：該裝備可長期連續操作。在另一合適具體實施例中，第一或第二預反應器各獨自具有一旁路，俾可



五、發明說明 (9)

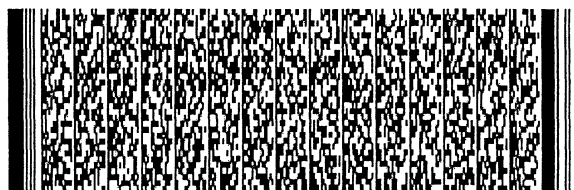
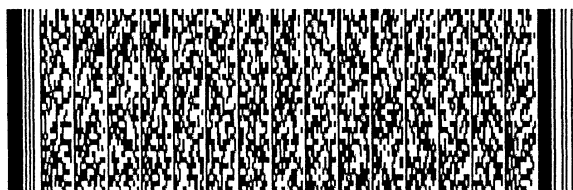
同樣確保結構型催化劑填充料之替換，而不中斷該裝置之連續操作。

反應性蒸餾塔7最好具有一催化劑區8以及一下精餾區9及一上精餾區10，且催化劑8係配置在下、上兩精餾區(9, 10)之間。精餾區可具有分離盤、拉西環、結構型質量傳送填充料等。

第一預反應器1、第二預反應器19或反應性蒸餾塔7最好各自呈管狀構形。在此管內，水解催化劑可以隨機方式裝入或以結構型催化劑填充料方式配置。水解催化劑以酸性固體催化劑為佳，其粒徑約為0.3至3公厘，尤以0.6至1.2公厘更佳。兩預反應器(1, 19)內之水解催化劑最好呈球形、環形、擠壓成形體等，且係隨機填充，而反應性蒸餾塔7之水解催化劑最好安裝成結構型催化劑填充。

舉例言之，美國專利US 5,417,939、US 5,470,542及US 5,536,699中曾述及適當之結構型催化劑填充料，該等專利有關本技術內容之揭示內容併此供作參考。就此觀點而言，結構型催化劑填充料係一種結構，該結構具有容納固體催化劑材料之容器(例如：袋狀物)且具有流動通道(設在該結構內)。可理解的是：兩個預反應器(1, 19)及反應性蒸餾塔內均使用該等結構型催化劑填充料。舉例言之，預反應器(1, 19)亦可呈具有固定式或流體化催化劑之攪拌器構形。所選反應性蒸餾塔7可以是一盤式蒸餾塔，及作為催化劑之離子交換劑可配置在諸盤上及在下降管內。

在另一合適具體實施例中，藉將羧酸酯流動體(管線

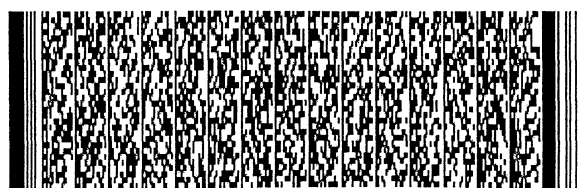
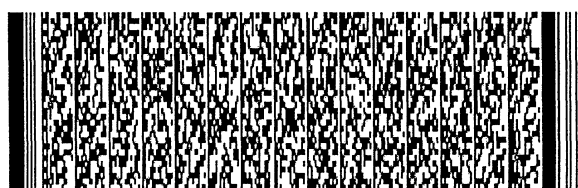


五、發明說明 (10)

2')與熱水(例如:加熱蒸氣之冷凝液(管線2")之混合物以加熱第一預反應器之入口管線2,因而設定預期之反應溫度。在此合適之具體實施例中,可省去第一預反應器進料及預反應器本身之另一加熱裝置。

第一圖所示係本發明裝置具體實施例之示意圖。第一預反應器1具有一入口管線2用以將流體流動體送入含有水解催化劑(尤以酸性固體催化劑更佳)之反應室3,及一出口4,用以移除反應混合物。連接管線5將第一預反應器之出口4與反應性蒸餾塔7之入口6相連。第一預反應器1最好呈管狀,入口管線2係由待水解羧酸酯混合物進料(管線2')及水進料(管線2")所提供。第一預反應器之水解催化劑係配置在反應室3內。

反應性蒸餾塔7具有一催化劑區8、一下精餾區9及一上精餾區10,該等精餾區分別配置在催化劑區8之下方及上方。催化劑區8所含之水解催化劑以酸性固體催化劑為佳,尤以結構型催化劑填充料更佳。舉例言之,精餾區係由拉西環、塔盤、結構型(質量傳送)填充料等以習知方式形成。於下精餾區9之塔底處設一管線11用以移除塔底分餾份,並於上精餾區10之塔頂處設一管線22用以移除反應性蒸餾塔7之塔頂分餾份。第一預反應器之產物進給(管線5)最好位於反應區8之上方及上精餾區10之下方或位於反應區8之上三分之一處。在可形成一低沸點、富有水、通常呈三元共沸物之高沸點羧酸酯之案例中,進給位置最好在反應區8之下方及下精餾區9之上方或在下精餾區9之上



五、發明說明 (11)

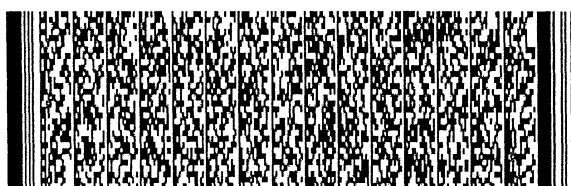
三分之一處。

管線11係與蒸餾塔13相連。蒸餾塔13最好具有一下精餾區14及一上精餾區15。該管線11最好連接於蒸餾塔13精餾區14及15之間。自蒸餾塔13取出之反應生成物係作為塔底分餾份之水性羧酸且係經由管線26移除。一部分水性羧酸係自管線26(蒸餾塔13之塔底)取出或自下精餾區14(尤以下精餾區14之下半)取出,並至少一部分經由管線18進給至第二預反應器19。第二預反應器19入口之上游具有充有水解催化劑(尤以酸性固體催化劑更佳)之反應室27,其他羧酸酯係經由管線20進給至管線18。

第二預反應器具有一最好含有酸性固體催化劑之催化劑區27。第二預反應器最好係自塔底流至塔頂。第二預反應器之入口係藉助於管線25與反應性蒸餾塔7相連。管線25最好係在催化劑區8之下方及下精餾區9之上方導入反應性蒸餾塔7。在三元共沸物含水量高之相對高沸點羧酸酯類之水解案例中,由第二預反應器至水解柱呈進料(也許)可藉將其通入下精餾柱9之上三分之一處而加以最適化。

用以移除包括未轉化羧酸酯之反應性蒸餾塔7塔頂分餾份之管線22可經由管線21與管線2、管線2'或待水解羧酸酯混合物之管線2"。反應性蒸餾塔7塔頂分餾份之一部分係經由管線22取出,俾可自該裝置(沖洗系統)取出低沸點化合物及惰性物質。如此亦可避免有堆積物損及低沸點化合物(例如:乙醛)之安全。

在一合適之具體實施例中,反應性蒸餾塔7內未經轉



五、發明說明 (12)

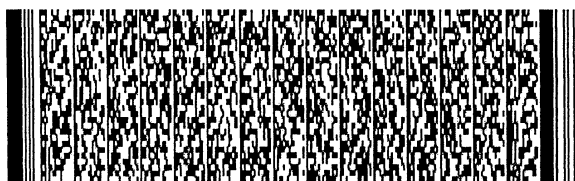
化之羧酸酯係藉助於管線21並非自管線22而係自反應性蒸餾塔7之上精餾區取出。

所形成或釋出之醇最好藉助於管線23或24於蒸餾塔13之上精餾區15處取出。經由管線24取出醇之優點是：來自蒸餾塔13、充以管線23羧酸酯之蒸餾液可再循環至反應性蒸餾塔7並最好於催化劑區8之下方及下精餾區9之上或於下精餾區9之上三分之一處進給至反應性蒸餾塔7內。藉將管線23連接至第一預反應器1，再循環至本程序內及第二預反應器19同樣亦屬可能。

為防止至第二預反應器19之進料發生部分蒸發，最好使水性羧酸與含有羧酸酯之進料之混合作用以及第二預反應器19內之反應在高壓下實施。所需高壓則視混合比及組成物系統而定，且以1至6巴為佳。

第二圖所示係本發明裝置之第二個合適具體實施例。第二圖之創意性裝置與第一圖之創意性裝置之差別是：管線21並非與待水解羧酸酯混合物2'、水進料2"或混合物2相連，而係與將來自蒸餾塔13塔底分餾份之水性羧酸送入第二預反應器19之管線18相連。因此進料20可以省去，管線21可與管線22相連，或在另一合適具體實施例中，亦可自上精餾區10取出。

第三圖所示係另一創意性裝置之另一合適具體實施例。此創意性裝置與第二圖創意性裝置之差別是：用以將來自蒸餾塔13蒸餾液之至少一部分送入反應性蒸餾塔7之管線23係與後者相連。管線23導入反應性蒸餾塔7之位置最



五、發明說明 (13)

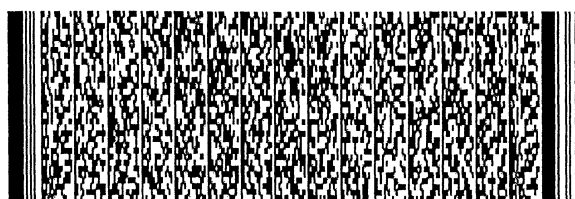
好在催化區8之下方及下精餾區9之上方或下精餾區9之上三分之一處。

第四及第五圖所示者係低沸點、通常呈三元型之共沸物內水含量增加之相對高沸點羧酸酯水解作用之其他合適具體實施例。此等創意性裝置與第一圖及第二圖創意裝置之差別是：第一預反應器1之產物最好係在反應區8之下方及精餾區9之上方或在精餾區9之上三分之一處進給至反應性蒸餾塔7內。第二預反應器19之產物最好係在反應區8之下方(尤以下精餾區9之上三分之一處更佳)進給進去。

本發明之方法可用以水解之羧酸酯類是：甲酸甲酯及乙酯、乙酸甲酯、乙酯、丙酯、異丁酯及第三級-丁酯、丙酸甲酯及乙酯，以及丁酯甲酯、乙酯及丙酯，尤以乙酸甲酯最佳。

茲以乙酸甲酯之酸性催化水解為例將用以水解羧酸酯之創意性方法及創意性裝置加以說明。將來自聚乙烯基醇製造、包括乙酸甲酯及甲醇、對應於莫耳比為1.94 : 1之流體流動體混以至少等莫耳之水，尤以4-至7-倍莫耳超量水更佳(以乙酸甲酯為基準)。所用之水係熱水，該水將混合物加熱至50至80℃之溫度。將該混合物通入第一預反應器1，該反應器最好呈垂直配置。

第一預反應器1係填充以陽離子型離子交換劑作為酸性固體催化劑。該催化劑之粒徑約為0.35至3公厘。舉例言之，該催化劑材料可以商購(商標名為Amberlyst 15®，羅姆·哈斯公司出品)。舉例言之，代替性催化劑是：沸



五、發明說明 (14)

石、氧化鋁、矽石等。

乙酸甲酯及水之混合物流經第一預反應器，並與催化劑材料接觸。如此造成乙酸甲酯之部分水解。第一預反應器1內乙酸甲酯之轉化佔平衡轉化之20至100%，尤以60至100%更佳。所得反應混合物係經由管線5，最好在反應性蒸餾塔7催化劑區8之上方及精餾區10之下方導入。

反應性蒸餾塔7最好以適當之方式操作，俾該兩種水解產物(甲醇及乙酸)係連同未轉化之水自塔底分餾份移除。其餘之揮發性乙酸甲酯係自下精餾區9內反應生成物移開並以蒸餾方式在催化劑區8內加以濃縮準備水解。所形成之反應生成物(甲醇及乙酸)則以蒸餾方式自催化劑區8永久性地排放至下精餾區9內或排放入塔底分餾份(管線11)內。

反應性蒸餾塔7塔底分餾份內所得之乙酸、水及甲醇之混合物係在下游蒸餾塔13內進一步加以分離，在蒸餾塔13內甲醇係在該塔塔頂或在上精餾區15內予以移除，而乙酸及水之混合物係得自蒸餾塔13之塔底分餾份。此水性乙酸係經由管線26加以移除且至少一部分係經由管線18進給至第二預反應器內。另一變通方式是：水性羧酸之再循環量可藉助於下精餾區14(最好自下半處)之側流取出口取出。

在經由管線20進入第二預反應器19之前，將更多乙酸甲酯進給至管線18。在一更合適之具體實施例中，經由管線20將一乙酸甲酯流動體送入，該流動體以含有50至100%



五、發明說明 (15)

(尤以90至100%更佳)乙酸甲酯為佳。舉例言之，該乙酸甲酯流動體係由業經進一步純化、來自聚乙烷基醇製造之乙酸甲酯供給。來自蒸餾塔13塔底分餾份之水性乙酸之溫度高於30℃，但以50至110℃較佳，尤以100至105℃更佳。與乙酸甲酯之混合作用業將第二預反應器19之入口流動體加至25至100℃，但以50至90℃較佳，尤以70至90℃更佳。該等進料之混合作用及第二預反應器內之反應之進行係由於乙酸甲酯之高蒸氣壓，尤其在高壓下更佳。

第二預反應器19最好具有一酸性固體催化劑。第二預反應器19最好是由塔底流向塔頂，其操作溫度以50至120℃為佳，尤以70至90℃更佳。乙酸甲酯之轉化率以佔平衡轉化率之20至100%為佳，尤以佔60至100%更佳。第二預反應器19之出口係藉助於管線25與反應性蒸餾塔7相連。管線25最好在催化劑區8之下方及下精餾區9之上方或下精餾區9之上三分之一處導入反應性蒸餾塔7。

在另一合適創意性具體實施例中，輸送來自反應性蒸餾塔7之蒸餾液(也許含有未轉化乙酸甲酯)之管線21係進給至管線18。所以省去管線20。該具體實施例之優點是：未轉化之乙酸甲酯係進給至第二預反應器19實施水解作用及(也許)進給至反應性蒸餾塔7。

第一預反應器1、第二預反應器19及反應性蒸餾塔7內之溫度係隨壓力而決定，且某一高壓可容許較高溫度及(所以)較高反應速率以及更有利之平衡位置。該裝置或該裝置之零件以在1至6巴之高壓下操作為佳，尤以1.5至3巴

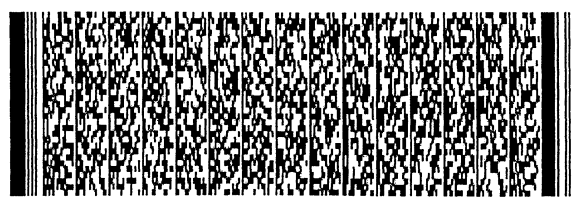


五、發明說明 (16)

更佳。

偏離依照既有技術之工廠設計，其中對應於共沸物具有乙酸甲酯對甲醇莫耳比為1.94 : 1之程序進料係導入該程序中，由於以犧牲產品之代價而獲致平衡反應之移動，如此則減低依照既有技術之工廠最大可用產能。自反應性蒸餾塔7再循環至第一預反應器1之富有乙酸甲酯之蒸餾液增加及反應性蒸餾塔7內催化劑區8幾何形狀之非常顯著固定對利用既有結構增加產能之程度加以限制。

乙酸甲酯及甲醇之共沸物不合適作為第二預反應器19之進料，蓋因如此進給之醇含量將移動酸性水解作用之平衡反應而不利於產物。如前所述，共沸物內乙酸甲酯對甲醇之莫耳比為1.94 : 1。在具有高乙酸甲酯含量之塔頂分餾份內及反應性蒸餾塔7之蒸餾液內，該莫耳比約為4 : 1或更高，此對轉化率更大幅有利。所以將反應性蒸餾塔7之蒸餾液送入第二預反應器19，而不將其進給至第一預反應器1之進料內特別有利。此外，來自反應性蒸餾塔7上精餾區10之蒸餾液減少，由於待排放低沸點化合物之含量低及水含量朝催化劑區8方向遞增，則有利於轉化率。僅1 : 1之比例適於將所進給之乙酸甲酯轉化約33%，其中乙酸經稀釋為約35%重量比。此乃意謂：進給至反應性蒸餾塔7之蒸餾液(管線21)數量可用以將乙酸甲酯之轉化率加以最適化。此種情形同樣適用於再循環之水性羧酸流動體(管線18)。第一預反應器乙酸甲酯及甲醇之共沸物之入口流動體增加，可取代反應性蒸餾塔7內不再存在之蒸餾液量(管



五、發明說明 (17)

線21)，因此使得產能增加。

蒸餾塔13汽提段水性乙酸之出口溫度(以100至105℃為佳)可使與乙酸甲酯之混合溫度達70至90℃，此溫度有利於第二預反應器19內所進給乙酸甲酯之水解作用。在略微高壓1.5至3巴之情況下實施程序操作則更佳。僅藉適當管線控制即可將高壓下操作納入考量。

將稀酸再循環至第二預反應器19及進給至反應性蒸餾塔7內可導致反應性蒸餾塔7汽提段(9,10)及(也許)下游蒸餾塔13之流體動態填充增加。

藉導入一第二預反應器19及再循環水性羧酸，估計既有技術工廠之產能可增加80至100%，且比加熱蒸氣之需求量僅略微增加。

就安裝及程序技術觀點而言，第二預反應器之併入極為簡單。本發明之合適具體實施例同樣地藉不依照乙酸甲酯量增加第一預反應器之水進給量，亦可製得更高濃度之水性乙酸。

在下列諸實驗例中，所用催化劑係一可商購之陽離子型催化劑。在該反應性蒸餾塔7內，催化劑係以結構型催化劑填充料形式安裝者。

實驗例1(比較例)

所用者係預反應器1與反應性蒸餾塔7之組合。未藉助於管線21自反應性蒸餾塔7將蒸餾液再循環至預反應器1。待水解乙酸甲酯流動體之共沸組成物為81%重量比乙酸甲酯及19%重量比甲醇。反應性蒸餾塔7之塔底分餾份包括甲



五、發明說明 (18)

醇、乙酸、水及微量乙酸甲酯。該混合物在蒸餾塔13內經分離為包括微量乙酸甲酯之甲醇流動體及一乙酸/水混合物。

反應性蒸餾塔7：

直徑：	1100 公厘
上精餾區10：	5 理論盤
催化劑區8：	3 理論盤
下精餾區9：	8 理論盤

進料流動體：

共沸物，管線2'：	700 公斤/小時
水，管線2"：	900 公斤/小時

產物流動體：

塔頂分餾份(沖洗)	
反應性蒸餾塔7之管線22：	26 公斤/小時
反應性蒸餾塔7之塔底	
分餾份，管線11：	1574 公斤/小時

實驗條件：

反應性蒸餾塔7之塔頂壓力：	26 毫巴表壓力
反應性蒸餾塔7之進給點：	催化劑區8之上方
反應性蒸餾塔7之輸出熱量：	700 仟瓦



五、發明說明 (19)

蒸餾塔13之輸出熱量：490 仟瓦

預反應器1之入口溫度：58 °C

結果：

預反應器1內乙酸甲酯之轉化率：41.8%

總乙酸甲酯轉化率：98.9%

沖洗略而不計，管線22

反應性蒸餾塔7塔底分餾份(管線11)之組成物：

乙酸甲酯：0.4% 重量比

甲醇：22.7% 重量比

水：49.6% 重量比

乙酸：27.3% 重量比

蒸餾塔13塔頂分餾份(管線23)之組成物：

乙酸甲酯：2.0% 重量比

甲醇：98.0% 重量比

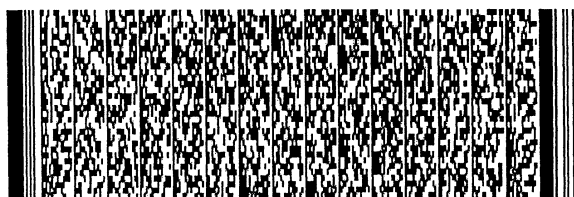
蒸餾塔13塔底分餾份(管線26)之組成物：

水：64.3% 重量比

乙酸：35.7% 重量比

實驗例2(比較例-具有再循環作用之方法)

所用者係預反應器1與反應性蒸餾塔7之組合。藉助於



五、發明說明 (20)

管線21將蒸餾液自反應性蒸餾塔7再循環至預反應器1。待水解乙酸甲酯流動體之共沸組成物約為81%重量比乙酸甲酯及19%重量比甲醇。反應性蒸餾塔7塔底分餾份包括甲醇、乙酸、水及微量乙酸甲酯。在蒸餾塔13內將此混合物分離為含有微量乙酸甲酯之甲醇流動體及乙酸/水混合物。

反應性蒸餾塔7：

直徑：	1100公厘
上精餾區10：	5理論盤
催化劑區8：	3理論盤
下精餾區9：	8理論盤

進料流動體：

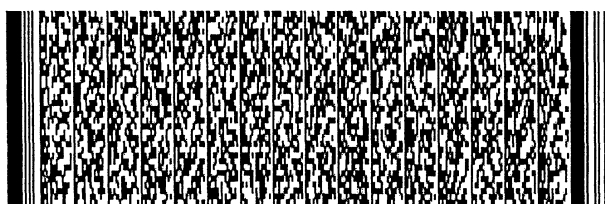
共沸物，管線2'：	685公斤/小時
水，管線2"：	930公斤/小時

產物流動體：

塔頂分餾份(沖洗)反應性蒸餾塔7之管線22：	15公斤/小時
反應性蒸餾塔7之塔底分餾份，管線11：	1600公斤/小時

實驗條件：

反應性蒸餾塔7之塔頂壓力：	29毫巴表壓力
---------------	---------



五、發明說明 (21)

反應性蒸餾塔7之進給點： 催化劑區8之上方
再循環蒸餾液(管線21)
至預反應器1： 1985 公斤/小時
反應性蒸餾塔7之輸出熱量： 490 仟瓦
蒸餾塔13之輸出熱量： 490 仟瓦
預反應器1之入口溫度： 58 °C

結果：

乙酸甲酯轉化率： 99.1%
 沖洗略而不計，管線22

反應性蒸餾塔7之塔底分餾份(管線11)之組成物：

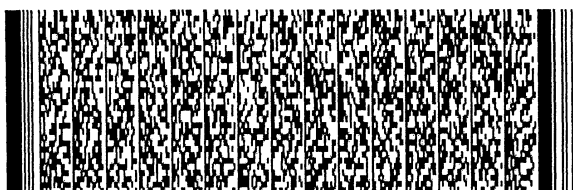
乙酸甲酯： 0.3% 重量比
甲醇： 22.7% 重量比
水： 50.0% 重量比
乙酸： 27.4% 重量比

蒸餾塔13之塔頂分餾份(管線23)之組成物：

乙酸甲酯： 1.5% 重量比
甲醇： 98.5% 重量比

蒸餾塔13之塔底分餾份(管線26)之組成物：

水： 64.6% 重量比
乙酸： 35.4% 重量比



五、發明說明 (22)

實驗例3

所用者係如第二圖所示具有一反應性蒸餾塔7之兩個預反應器1及19之組合。待水解乙酸甲酯流動體之共沸組成物為81%重量比乙酸甲酯及19%重量比甲醇。反應性蒸餾塔7之塔底分餾份包括甲醇、乙酸、水及微量乙酸甲酯。在蒸餾塔13內將此混合物分離為包括微量乙酸甲酯之甲醇流動體及乙酸/水混合物。

反應性蒸餾塔7：

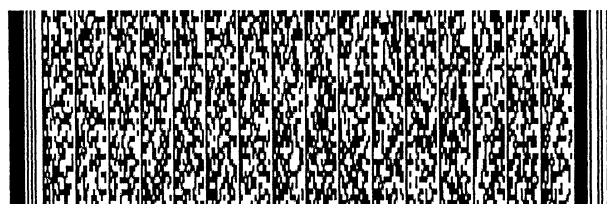
直徑：	1100 公厘
上精餾區10：	5 理論盤
催化劑區8：	3 理論盤
下精餾區9：	8 理論盤

進料流動體：

共沸物，流動體2'：	1600 公斤/小時
水，流動體2"：	2200 斤/小時

產物流動體：

反應性蒸餾塔7之塔頂 分餾份(沖洗)(管線22)：	30 公斤/小時
反應性蒸餾塔7之塔底 流動體(管線11)：	6170 公斤/小時
再循環蒸餾液(管線21)	



五、發明說明 (23)

至第二預反應器19：	3000 公斤/小時
再循環稀酸(管線18)	
至第二預反應器18：	2400 公斤/小時
蒸餾塔13之塔頂分餾份 (管線23)：	870 公斤/小時
蒸餾塔13之塔底分餾份 (管線26)：	2900 公斤/小時

實驗條件：

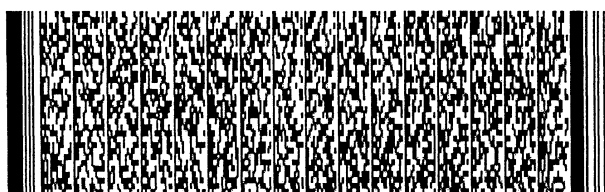
反應性蒸餾塔7之塔頂壓力：	30 毫巴表壓
反應性蒸餾塔7之入口6：	催化劑區8之上方
管線25在反應性蒸餾塔7之入口：	催化劑區8之下方
反應性蒸餾塔7之輸出熱量：	1200 仟瓦
蒸餾塔13之輸出熱量：	1350 仟瓦
預反應器1之入口溫度：	62 °C
預反應器19之入口溫度：	88 °C

結果：

乙酸甲酯轉化率：	98.8%
	沖洗略而不計，管線22

反應性蒸餾塔7之塔底分餾份(管線11)之組成物：

乙酸甲酯：	0.3% 重量比
甲醇：	14.0% 重量比



五、發明說明 (24)

水：55.7% 重量比
 乙酸：30.0% 重量比

蒸餾塔13之塔頂分餾份(管線23)之組成物：

乙酸甲酯：1.8% 重量比
 甲醇：98.2% 重量比

蒸餾塔13之塔底分餾份(管線11)之組成物：

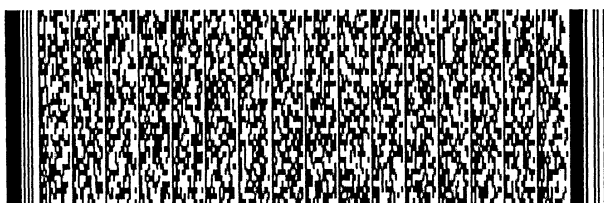
水：65.0% 重量比
 乙酸：35.0% 重量比

實驗例4

所用者係如第三圖所示具有一反應性蒸餾塔7之預反應器1及19之組合。增加乙酸甲酯進料並減低超量之水。待水解乙酸甲酯流動體之共沸組成物約為81%重量比乙酸甲酯及19%重量比甲醇。反應性蒸餾塔7之塔底分餾份包括甲醇、乙酸、水及微量乙酸甲酯。該混合物在蒸餾塔13內經分離為包括微量乙酸甲酯之甲醇流動體及乙酸/水混合物。

反應性蒸餾塔7：

直徑：1100 公厘
 上精餾區10：5 理論盤
 催化劑區8：3 理論盤



五、發明說明 (25)

下精餾區9：

8 理論盤

進料流動體：

共沸物，管線2'：

1700 公斤/小時

水，管線2"：

1700 公斤/小時

產物流動體：

反應性蒸餾塔7之塔頂

分餾份(沖洗)(管線22)：

35 公斤/小時

反應性蒸餾塔7之塔底

分餾份(管線11)：

6865 公斤/小時

再循環蒸餾液(管線21)

至第二預反應器19：

3500 公斤/小時

再循環稀酸(管線18)

至第二預反應器19：

3500 公斤/小時

蒸餾塔13之蒸餾液

(管線23)：

930 公斤/小時

蒸餾塔13之塔底分餾份

(管線26)：

2435 公斤/小時

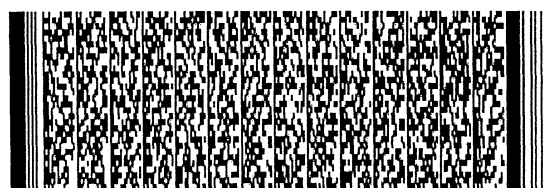
實驗條件：

反應性蒸餾塔7之塔頂壓力：

37 毫巴

反應性蒸餾塔7之入口6：

催化劑區8之上方
(沖洗略而不計，管線22)



五、發明說明 (26)

管線25至反應性蒸餾塔7之入口：催化劑區8之下方

反應性蒸餾塔7之輸出熱量：1300 仟瓦

蒸餾塔13之輸出熱量：1300 仟瓦

預反應器1之入口溫度：65 °C

預反應器19之入口溫度：77 °C

結果：

乙酸甲酯之轉化率：98.2%

反應性蒸餾塔7之塔底分餾份(管線11)之組成物：

乙酸甲酯：0.4% 重量比

甲醇：13.3% 重量比

水：48.4% 重量比

乙酸：37.9% 重量比

蒸餾塔13之塔頂分餾份(管線23)之組成物：

乙酸甲酯：2.7% 重量比

甲醇：97.3% 重量比

蒸餾塔13之塔底分餾份(管線26)之組成物：

水：56.1% 重量比

乙酸：43.9% 重量比

實驗例5



五、發明說明 (27)

作為另一個創意性實驗例，藉助於程序模擬考量將乙酸異丁酯水解成為異丙醇及乙酸。所選者係乙酸異丁酯，蓋因在乙酸異丁酯、異丁醇、乙酸及水之族群中乙酸異丁酯在標準情況下之沸點最高。兩個反應生成物(異丁醇及水)之沸點高於其反應同伴物水者。

標準狀況下沸點：

乙酸異丁酯(iBuAc)：	117.2 °C
水(H ₂ O)：	100.0 °C
異丁醇(iBuOH)：	107.9 °C
乙酸(AA)：	117.9 °C

二元共沸物：

77.7% 重量比乙酸異丁酯，22.3% 重量比水；

標準狀況下沸點：88.4 °C

44.9% 重量比乙酸異丁酯，55.1% 重量比異丁醇；

標準狀況下沸點：105.1 °C

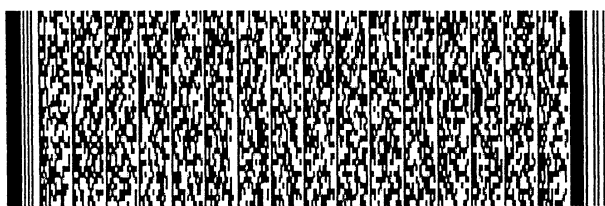
66.8% 重量比異丁醇，33.2% 重量比水；

標準狀況下沸點：89.9 °C

三元共沸物：

46.5% 重量比乙酸異丁酯，30.4% 重量比水，23.1% 重量比異丁醇；標準狀況下沸點：86.8 °C

52.3% 重量比乙酸異丁酯，21.3% 重量比水，26.4% 重量比異丁醇，標準狀況下沸點：86.6 °C



五、發明說明 (28)

本方法之實施係依據就質量傳送及化學轉化率之平衡計算。藉黑頓歐康乃爾方法將羧酸之二聚合作用納入考量。敘述化學平衡係利用化學通式(1)之平衡常數

$$K_x = (x(iBuOH) * x(ES)) / (x(iBuAc) * x(H_2O)) = 0,05 \text{ mol}^2/\text{mol}^2 \quad (1)$$

所選程序構形如第五圖所示。除反應性蒸餾塔7係適於該系統之沸騰條件外，該方法係以第一圖為基準。

反應性蒸餾塔7：

上精餾區10：

第1至4層；

4理論盤

催化劑區8：

第5至7層；

3理論盤

下精餾區9：

第8至23層

16理論盤

回流比：

1.12

第一預反應器1之進料：

第8層上方；催化劑區8
之下方

第二預反應器19之進料：

第11層上方；下精餾區9
之上三分之一處

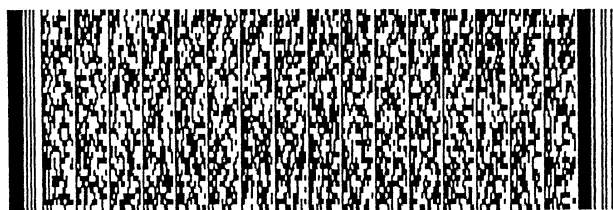
第一預反應器1：

溫度：100 °C

壓力：1巴表壓力化學
平衡

第二預反應器19：

溫度：100 °C



五、發明說明 (29)

壓力：1 巴表壓力化學
平衡

蒸餾塔13：

28 個分離層

回流比：2.5

連接：

管線21自管線22分出

管線18自管線26分出

進料及產物流動體：

管線	2'	2"	20	5	11	18	21	22	23	25	26
流速 (公斤/小時)	1000	1980	350	8914	8264	5000	5934	66	1400	5350	1864
水 (%重量比)		100		37.0	80.6	64.8	24.7	24.7	39.9	60.4	64.8
乙酸異丁酯 (%重量比)	97.0		97.0	33.1	0.01		48.7	48.7	0.09	5.1	
乙酸 (%重量比)				5.3	29.2	35.2				33.5	35.2
異丁醇 (%重量比)	3.0		3.0	24.6	10.1		26.6	26.6	60.1	1.0	

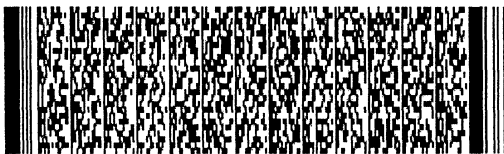
由藉助於預反應器1與反應性蒸餾塔7連接所作乙酸異丁酯水解之模擬與藉助於同輸出熱量之管線21及同超量水(管線2")蒸餾液之等量再循環作用相較顯示：僅1000公斤/小時之進料2'可加以轉化。第二預反應器19之創意性併入可使1350公斤/小時之流動體速率得以水解。此乃對應於產能增35%。



五、發明說明 (30)

元 件 編 號 說 明 :

- 1 第一預反應器
- 2 第一預反應器入口
- 2' 羧酸酯管線
- 2" 水之管線
- 3 反應室
- 4 第一預反應器出口
- 5 連接管線
- 6 與第一預反應器1相連之入口
- 7 反應性蒸餾塔
- 8 催化劑區
- 9 下精餾區
- 10 上精餾區
- 11 管線
- 13 蒸餾塔
- 14 下精餾區
- 15 上精餾區
- 18 水性羧酸管線
- 19 第二預反應器
- 20 羧酸酯管線
- 21、22、23、24、25、26 管線



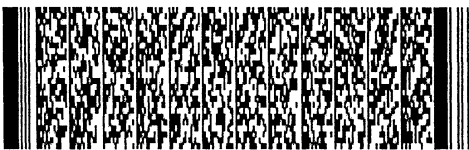
圖式簡單說明

第一圖：本發明裝置具體實施例之示意圖。

第二圖：本發明裝置之第二個合適具體實施例。

第三圖：另一創意性裝置之另一合適具體實施例。

第四及第五圖：低沸點、通常呈三元型共沸物內水含量增加、相對高沸點羧酸酯水解作用之其他合適具體實施例。



四、中文發明摘要 (發明名稱：以水解方式自對應羧酸酯製造羧酸及醇之方法及裝置)

本發明之內容係以改良之水解方式將羧酸酯解離為對應羧酸及醇之方法及裝置，其中至少一部分水解作用所需之水係由一再循環(回收)之混合物取代，該混合物所包括之羧酸及水係本方法中已轉化之羧酸酯水解所產者。

五、(一)、本案代表圖為：第_____一_____圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

- | | | | |
|----|---------|----|-----------|
| 1 | 第一預反應器； | 2 | 第一預反應器入口； |
| 2' | 羧酸酯管線； | 2" | 水之管線； |
| 7 | 反應性蒸餾塔； | 8 | 催化劑區； |
| 9 | 下精餾區； | 10 | 上精餾區； |
| 13 | 蒸餾塔； | 19 | 第二預反應器 |

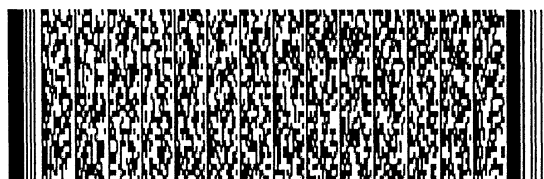
六、英文發明摘要 (發明名稱：Process and apparatus for hydrolytically obtaining a carboxylic acid and alcohol from the corresponding carboxylic ester)

The present invention relates to a process, and also to an apparatus, for an improved hydrolytic cleavage of carboxylic esters to the corresponding carboxylic acid and alcohol, in which at least a portion of the water required for hydrolysis is replaced by a recycled mixture comprising carboxylic acid and water which results from the hydrolysis of carboxylic ester already converted in the process.



六、申請專利範圍

1. 一種方法，該方法係在有水存在之情況下利用酸性催化作用將羧酸酯分解成為對應羧酸及對應醇，且係藉將一包括混以水之羧酸酯進給流動體送入具有催化劑之第一個預反應器，該預反應器將至少一部分羧酸酯水解成為水解產物，將至少一部分反應混合物自第一個預反應器移至包括一水解催化劑之反應性蒸餾塔內，該塔將包括水之羧酸酯流動體進一步轉化為羧酸及醇，同時將其至少一部分分離為諸成分，諸混合物，該等混合物包括低揮發性化合物及低沸點羧酸酯（其中至少一部分作為蒸餾液，例如：塔頂分餾份，予以移除）及至少一部分收集為塔底分餾份並通入另一蒸餾塔之低揮發性化合物，其中包括將來自塔底分餾物或來自蒸餾塔下精餾區之水性羧酸再混以羧酸酯進給至包括水解催化劑之第二個預反應器，移除來自第二個預反應器之反應混合物並將其至少一部分送入反應性蒸餾塔。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中來自蒸餾塔塔底分餾份或下精餾區之水性羧酸係與分別進給之羧酸酯流動體或含有羧酸酯流動體加以混合並隨後進給至第二預反應器。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中包括未轉化羧酸酯之反應性蒸餾塔蒸餾液至少一部分送回第一預反應器。
4. 如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中來自蒸餾塔塔底分餾份或下精餾區之水性羧酸係與包括未轉化羧酸



六、申請專利範圍

酯之反應性蒸餾塔蒸餾液加以混合並隨後進給至第二預反應器。

5. 如申請專利範圍第1、2、3或4項之方法，其中係利用來自蒸餾塔塔底分餾份或下精餾區之水性、熱羧酸流動體以加熱包括待與其混合之羧酸酯之流動體。

6. 如申請專利範圍第1、2、3、4或5項之方法，其中來自第二預反應器之反應生成物係在反應性蒸餾塔反應區之下方及下精餾區之上方或在下精餾區之上三分之一處進給至該反應性蒸餾塔內。

7. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5或6項之方法，其中該羧酸酯係選自一個族群，該族群包括：甲酸甲酯及乙酯、乙酸甲酯、乙酯、丙酯、異丁酯及第三級-丁酯、丙酸甲酯及乙酯及丁酸甲酯、乙酯及丙酯。

8. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6或7項之方法，其中第一預反應器之入口流動體包括：羧酸酯與對應醇之共沸物。

9. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6、7或8項之方法，其中至少部分低沸點化合物係自反應性蒸餾塔蒸餾液內移除。

10. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6、7、8或9項之方法，該方法係採用連續方式操作。

11. 一種利用至少一種如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6、7、8、9或10項之方法，在有水存在之情況下使羧酸酯實施酸性催化水解作用，生成對應羧酸及對應醇之裝置



六、申請專利範圍

，其中包括：

- a) 第一預反應器1，其中包括一水解催化劑具有至少一個入口管線2以進給一流體流動體，該流體流動體包括羧酸酯(管線2')及水(管線2'')，以及至少一個出口4以移除反應混合物，
- b) 至少一個加熱裝置以加熱第一預反應器之入口流動體(管線2)，或兩者
- c) 第二預反應器19，其中包括一水解催化劑且具有至少一個流體流動體入口，該流體流動體包括至少部分來自蒸餾塔13塔底分餾份或下精餾區14分餾份之水性羧酸(管線18)，並混以羧酸酯流動體(管線20)，及至少一個出口(管線25)，
- d) 反應性蒸餾塔7，其中包括一具有一水解催化劑之催化劑區8，具有一與第一預反應器相連之入口6及一與第二預反應器相連之入口(管線25)，催化劑區8係配置在一下精餾區9及一上精餾區10之間，
- e) 連接在蒸餾塔塔頂或連接在反應性蒸餾塔冷凝系統之管線22，用以移除塔頂分餾份或作為沖洗之用，
- f) 與管線22(輸送反應性蒸餾塔7塔頂分餾份)相連或與上精餾部分10(包含反應性蒸餾塔7之整個冷凝系統)相連之管線21，用以移除蒸餾液，
- g) 連接在反應性蒸餾塔蒸餾塔底之管線11，用以移除塔底分餾份，
- h) 一蒸餾塔13，管線11係其入口，用以移除反應性蒸餾塔



六、申請專利範圍

- 7 之塔底分餾份，在蒸餾塔塔底，連有管線26，用以移除水性羧酸，
- i) 管線18，用以輸送取自蒸餾塔13下精餾區14之水性羧酸分餾份或管線26之一部分，如此形成第二預反應器19之入口，並與管線20之羧酸酯混合。
12. 如申請專利範圍第11項之裝置，其中用以自蒸餾塔13移除水性羧酸之管線18係與一管線20相連，該線路20係傳送第二預反應器入口上游之另一羧酸酯流動體。
13. 如申請專利範圍第11或12項之至少一種裝置，其中傳送來自反應性蒸餾塔7未轉化羧酸酯之管線21係與第一預反應器1之入口管線2或兩個程序進料(管線2'及2")中之一個相連，該等管線係提供羧酸酯及水給第一預反應器。
14. 如申請專利範圍第13項之裝置，其中管線21自反應性蒸餾塔7上精餾柱10之下半部提取未轉化羧酸酯。
15. 如申請專利範圍第11、12、13或14項中之至少一種裝置，其中傳送水性羧酸酯流動體之管線18係與第二預反應器19入口上游之管線21相連(該管線21傳送至少部分塔頂分餾份或來自上精餾區10之分餾份)或與反應性蒸餾塔所附冷凝系統相連。
16. 如申請專利範圍第11、12、13、14或15項中之至少一種裝置，其中反應性蒸餾塔7在催化劑區8之上三分之一處或在催化劑區8之上方及上精餾區10之下方具有一來自第一預反應器1之進料流動體入口6。
17. 如申請專利範圍第11、12、13、14、15或16項中之至



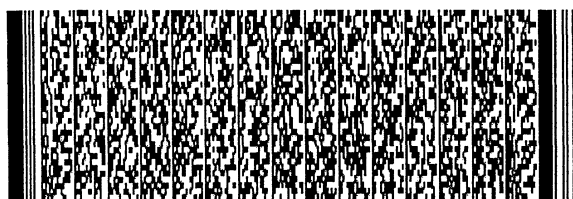
六、申請專利範圍

少一種裝置，其中反應性蒸餾塔7在催化劑區8之下方及下精餾區9之上方或在下精餾區10之上三分之一處具有一來自第一預反應器1之進料流動體入口6。

18. 如申請專利範圍第11、12、13、14、15、16或17項中之至少一種裝置，其中反應性蒸餾塔7在催化劑區8之下方及下精餾區9之上方或在下精餾區9之上三分之一處具有一來自第二預反應器19之管線25入口。

19. 如申請專利範圍第11、12、13、14、15、16、17或18項中之至少一種裝置，其中在第一預反應器1內或第二預反應器19內之水解催化劑各係固定催化劑、固定結構型催化劑填充料獨立床體，或安裝成攪拌器或呈流體化。

20. 如申請專利範圍第11、12、13、14、15、16、17、18或19項中之至少一種裝置，其中在反應性蒸餾塔7內之水解催化劑係一固體催化劑床體、固定結構型催化劑填充料或配置在一盤式蒸餾塔之盤上以及下降管內。



P213378P

圖 一

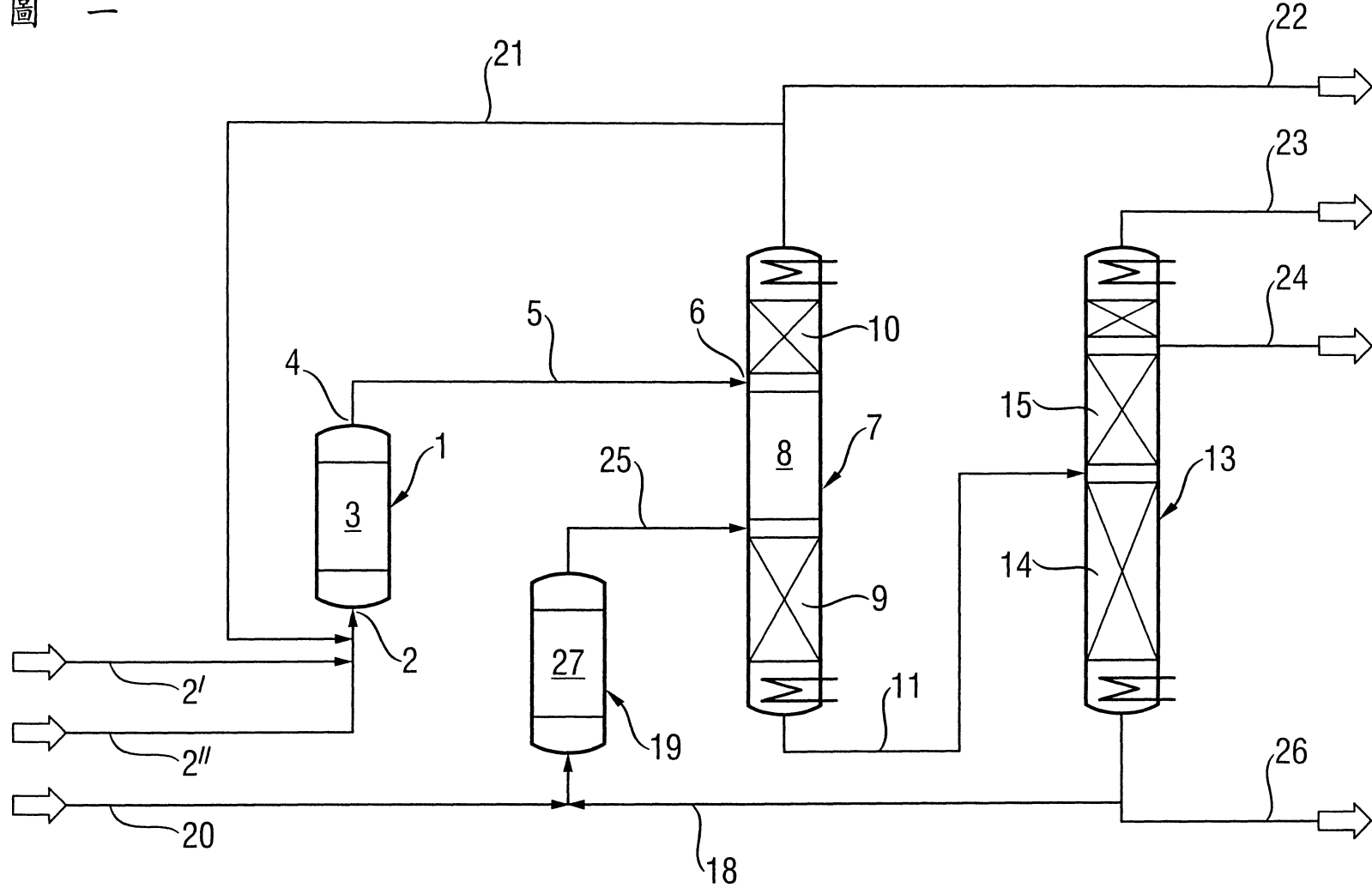


圖 二

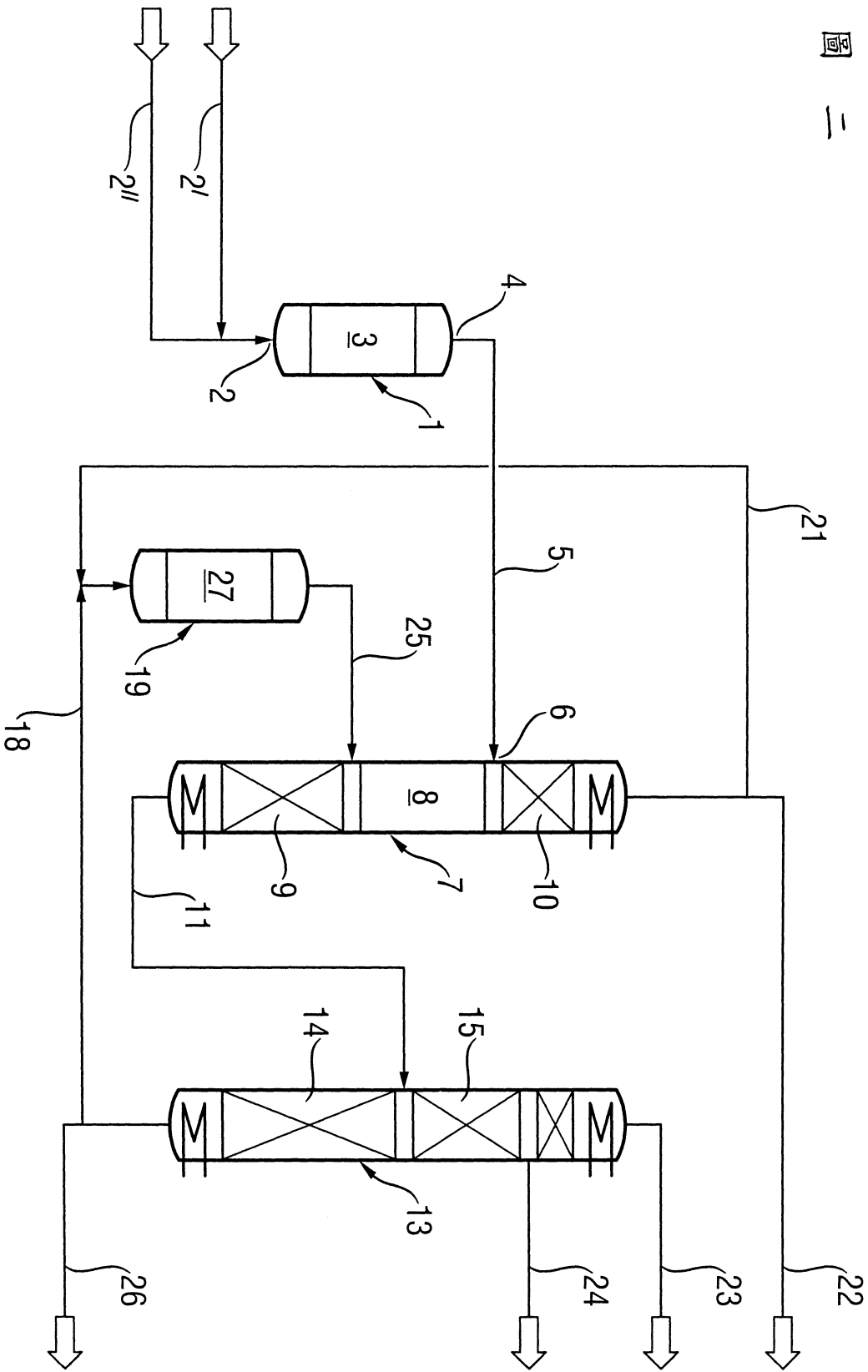


圖 三

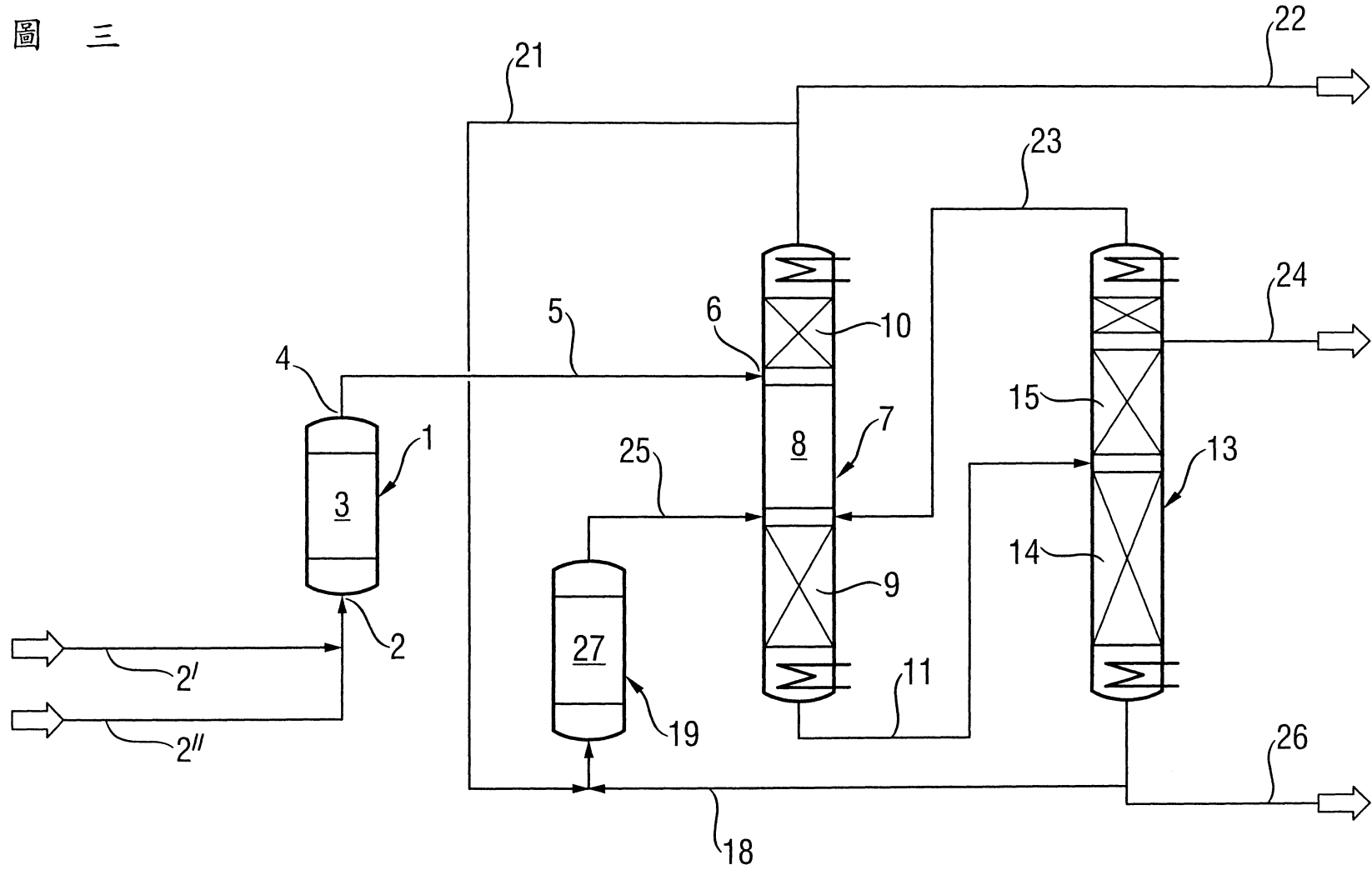


圖 四

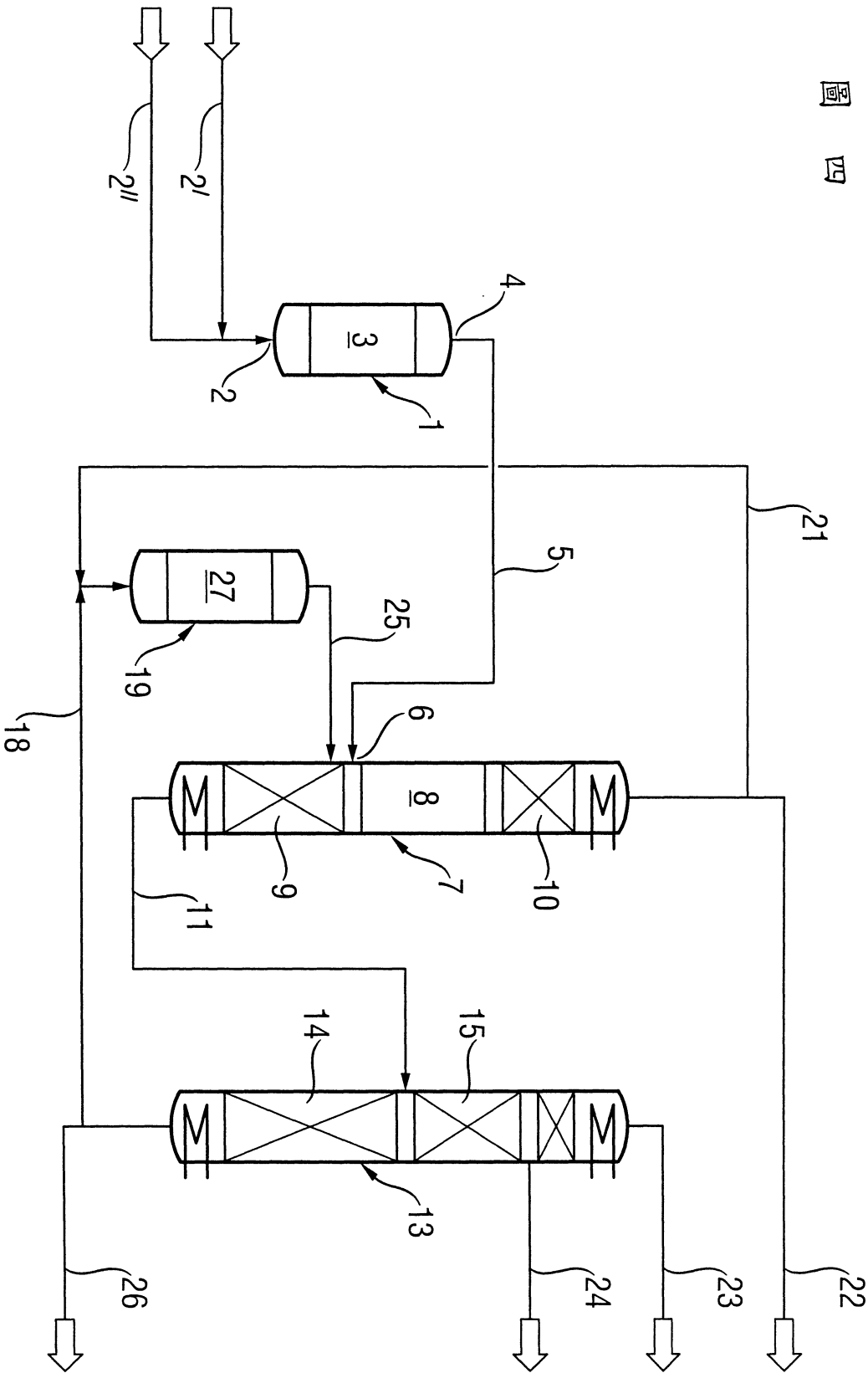


圖 五

