

申請日期	89 年 10 月 12 日
案 號	89121341
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 宮成高重 (5) 小口亘
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (4) 日本國大分縣大分市大字中之洲二番地 昭和 電工股份有限公司 大分生產・技術統括部
	住、居所	(5) 日本國大分縣大分市大字中之洲二番地 昭和 電工股份有限公司 大分生產・技術統括部
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權

日本	1999 年 10 月 25 日	11-301780	☒ 有主張優先權
日本	2000 年 2 月 25 日	2000-049627	☒ 有主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明所屬技術領域

本發明係有關使乙烯與羧酸起反應以製造酯之方法。

目前技術

已知於存在酸觸媒下使低級烯烴類及低級脂肪族羧酸起反應時可得相稱之酯。又，該反應之觸媒可為雜多酸及其鹽。目前技術之具體例如，特開平4-139148號公報、特開平4-139149號公報、特開平5-65248號公報、特開平5-163200號公報、特開平5-170699號公報、特開平5-255185號公報、特開平5-294894號公報、特開平6-72951號公報、特開平9-118647號公報等，其係開發初期活性高之觸媒。

但，工業製造方法中，會因原料所導入之不純物及反應所生成的副產物而使觸媒惡化，故有反應績效降低等問題。特別是具有循環系之流程，會因長時間連續的反應過程而使系內累積各種不純物及副產物，故會有觸媒惡化及促進副反應之惡循環等問題。

發明所欲解決之問題

本發明係提供一種可長時間連續且安定運轉之，氣相下利用乙烯使羧酸酯化之酯的製造方法。

特別是具有循環系流程之酯的製造方法，因其可降低

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

來自原料之不純物及，因副反應而生成副產物之化合物原料的濃度，而抑制特別是觸媒的惡化，故為可長時間連續且安定運轉之酯的製造方法。

解決問題之方法

本發明者們針對使乙烯及羧酸起反應而製造酯之方法中，不易使觸媒惡化，可長時間連續且安定運轉之製造方法進行專心研究。

結果發現氣相下利用酸觸媒使羧酸及乙烯酯化之酯的製造方法中，將原料中碳數3以上之烯烴類濃度控制於，對該物及乙烯之合計的莫耳比為10000ppm以下時，可明顯抑制觸媒惡化而長時間連續且安定運轉，而完成本發明。

另外，氣相下利用酸觸媒使羧酸及乙烯酯化之酯的製造方法中，將原料中烯烴等價物之濃度控制於，對該物及乙烯之合計的莫耳比為50000ppm以下時，同上述可明顯抑制觸媒惡化而長時間連續且安定運轉，而完成本發明。

下面將詳細說明本發明。

本發明之「碳數3以上的烯烴類」係指乙烯以外之烯烴。具體例如，丙烯、1-丁烯、2-丁烯、異丁烯、1-己烯、2-辛烯等碳數3以上的直鏈狀末端烯烴、內烯烴、支鏈狀末端烯烴、支鏈狀內烯烴或環戊烯、環己烯等碳數3以上之環狀烯烴。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

其中，特別是該酯化反應條件下，會產生乙烯之副反應所生成的1-丁烯、cis-2-丁烯、trans-2-丁烯、2-甲基-2-戊烯、3-甲基-2-戊烯等乙烯之低聚物具問題可能性。但，非限於此例。

本發明之「烯烴等價物」係指，該酯化反應條件下可能生成碳數3以上之烯烴類的化合物群。具體例如，碳數3以上之烯烴的水合物，該水合物與乙烯或碳數3以上之烯烴類反應所生成的醚化合物，碳數3以上之烯烴類中使羧酸反應所生成之羧酸酯等，但，非限於此例，可為該酯化反應條件下能生成碳數3以上之烯烴類的任何化合物。

烯烴等價物之具體例如下所示。

碳數3以上之烯烴的水合物例如，異丙醇、n-丁醇、sec-丁醇、t-丁醇、2-己醇等。

碳數3以上之烯烴的水合物與乙烯或碳數3以上之烯烴類反應所生成的醚化合物例如，乙基異丙基醚、乙基sec-丁基醚、乙基t-丁基醚、乙基t-丁基醚、二-sec-丁基醚、二-n-丁基醚、乙基環己基醚等。

碳數3以上之烯烴類中使羧酸反應所生成的羧酸酯例如，醋酸異丙酯、醋酸sec-丁酯、丙酸sec-丁酯、醋酸-t-丁酯、醋酸環己酯等。

但，烯烴等價物之具體例非限於上述的烯烴水合物、醚化合物及羧酸酯等具體例。

又，該烯烴等價物除了為新的供給反應系之原料中所含之物外，還包括反應系內所生成之物。

五、發明說明(4)

特別是氣相下利用酸觸媒使羧酸與乙烯起反應之酯的製造方法且系內存在水時，可能因乙烯之水合作用而生成水合物及，由該水合物生成醚化合物或羧酸酯等。因此，爲了提升該酯製造流程之收獲率等而具備未反應原料之循環系的情形下，反應系內所生成的水合物、醚化合物及羧酸酯等會混入未反應原料中，故本發明之「烯烴等價體」包括這些酯化反應而生成於反應系內之水合物、醚化合物及羧酸酯等。

本發明之酯的製造方法中，係將原料中碳數 3 以上之烯烴類濃度控制於，對該物及乙烯之合計的莫耳比爲 1 0 0 0 0 p p m 以下，故可降低觸媒惡化之速度而能長時間連續且安定運轉。

又，該「原料中碳數 3 以上之烯烴類濃度」、「原料中烯烴等價物之濃度」係指，進行酯化反應之反應器入口處的各別濃度。

例如，以圖 1 般不具循環步驟之單通路流程進行該反應時，其爲①所示之反應器入口處的濃度。又，使用圖 2 般具後步驟起之循環步驟的流程時，其爲②所示之反應器入口處的濃度。但，非限於這類流程。

因此，該「原料」除了新的供給反應系內之乙烯或酯酸外，還包括分離出目的物之反應後未反應原料的後步驟所回收之，經循環系供給反應器之物。

圖 1 所示流程中①之位置或圖 2 所示流程圖中②之位置，一般保有與反應器之反應溫度相同或以上之溫度。因

五、發明說明(5)

此，於該處測定濃度時需特別注意取樣。

又，爲了避免特別是烯烴等價物中，冷卻至室溫時易凝縮之物影響測定誤差，取樣時需以冰戴留裝備等進行冷卻，而使凝縮成分及非凝縮成分分開，再分別分析。

若原料中碳數3以上之烯烴類濃度對該物質及乙烯之合計的莫耳比起過10000ppm時，會明顯地使觸媒活性之降低速度加快，而大幅減短觸媒壽命。其因爲，該烯烴類及乙烯會於觸媒上起反應而生成焦煤，而使觸媒之活性失活。

因此，原料中碳數3以上之烯烴類濃度以低濃度爲佳。又，不易完全去除，故以5000ppm以下爲佳，更佳爲1000ppm以下。

至於將原料中碳數3以上之烯烴類濃度控制於，對該物及乙烯之合計的莫耳比爲10000ppm以下之方法並無特別限制，可使用一般已知之分離技術。

例如，基本上先精製，以使乙烯原料中這類化合物的含量極低。

另外，特別是具有循環系之情形下，對反應系內之副反應所生成的碳數3以上之烯烴類而言需利用，以適當溶劑吸收反應器所放出之反應氣體中，除了乙烯之主生成物、原料、副反應物等方法，以分離出乙烯。又，可利用高壓或深冷蒸餾之方法或分離膜等，使原料氣體與乙烯分離。除了前述方法外，可採用能使循環後導入反應器之碳數3以上的烯烴類濃度控制於，對該物與乙烯之合計的莫耳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

比為 1 0 0 0 0 p p m 以下的任何方法。

若原料中烯烴等價物之濃度對該物及乙烯之合計的莫耳比超過 5 0 0 0 0 p p m 時，同碳數 3 以上之烯烴類濃度對該物及乙烯之合計的莫耳比超過 1 0 0 0 0 p p m 之情形，會明顯地使觸媒活性之降低速度加快，而大幅減短觸媒壽命。

觸媒活性會因烯烴等價物種類而異，但，一般烯烴等價物於比較碳數 3 以上之烯烴類時，需有約 5 倍濃度才具同等觸媒惡化作用。此差異在於，烯烴等價物一旦於觸媒上分解時會生成烯烴，因此，即使濃度高於該烯烴類亦可較低之失活效果。

但，同碳數 3 以上之烯烴類濃度愈低愈好。又，不易完全去除，故較佳為 2 5 0 0 0 p p m 以下，又以 5 0 0 0 p p m 以下為佳。

至於將原料中烯烴等價物之濃度控制於，對該物及乙烯之合計的莫耳比為 5 0 0 0 0 p p m 以下之方法並無特別限制，同碳數 3 以上之烯烴類，可使用一般已知之分離技術。

又，碳數 3 以上之烯烴類與烯烴等價物共存時，並無特別之相互作用。大體上原料中全部烯烴等價物之總和濃度的五分之一及碳數 3 以上之烯烴類濃度的和，對該物群及乙烯之合計的莫耳比較佳為 1 0 0 0 0 p p m 以下。

同單獨存在時，濃度愈低愈好，具體上以 5 0 0 0 p p m 以下為佳，特別佳為 1 0 0 0 p p m 以下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

測定碳數 3 以上之烯烴類或烯烴等價物的濃度之方法並無特別限制，可為一般所使用之濃度測定方法。具體例如，部分裝置中設置吸收池，並以適當之波長，測定分光光學上之濃度的方法，或進行部分原料取樣後，以氣相色譜法分析之方法等，但，非限於此例。

另外，可依測定對象之性質及測定環境，改變最佳之測方法，又以不影響共存之其他成分，具良好定量性及再現性，測定限界值較小，簡便且成本低之方法為佳。

本發明之反應原料的羧酸為，碳數 1 至 4 之低級脂肪族羧酸，又以甲酸、醋酸、丙烯酸、丙烯、甲基丙烯酸為佳，特別佳為醋酸、丙烯酸。

本發明之酸觸媒為，離子交換樹脂、無機酸、雜多酸、沸石、複合金屬氧化物等一般廣泛使用之酸觸媒，又以雜多酸或雜多酸鹽為佳。該雜多酸係指，由中心元素及鍵結氧的周邊元素所形成之物。

中心元素一般為矽或磷，又，可為周期表 1 族至 17 族中任何一種元素。該周期表係指，國際純正及應用化學聯合無機化學命名法改訂版（1989 年）之周期表。

中心元素之具體例如，第二銅離子；二價之鈹、鋅、鈷或鎳離子；三價之硼、鋁、鎳、鐵、鈾、砷、銻、磷、鉍、鉻或銻離子；四價之矽、鎳、錫、鈦、鈳、釩、硫、銻、錳、鎳、鉑、鈦、鉛、鈾離子及其他稀土類離子；五價之磷、砷、釩、銻離子；六價之銻離子；七價之碘離子等，但，非限於此例。

五、發明說明(8)

周邊元素之具體例如，鎢、鉬、釩、鈮、鉭等，但，非限於此例。

這類雜多酸又如已知之「聚羧基陰離子」、「聚羧基金屬鹽」或「氧化金屬群」。已知之陰離子類構造如，Keggin、Wells-Dawson、Anderson-Evans-Perloff — 構造。又，雜多酸一般具高分子量，例如 7 0 0 至 8 5 0 0 之分子量，且包含二聚物配位化物。

該雜多酸鹽係指，上述雜多酸之部分或全部的氫原子受取代之金屬鹽或鎘鹽，並無特別限制。

具體例如，鋰、鈉、鉀、銻、鎂、鋇、銅、金、鎳之金屬鹽或鎘等鎘鹽，但，非限於此例。

特別是具有游離酸及 1 2 個鹽之雜多酸，其對水或其他氧化溶劑般之極性溶劑具有較高的溶解度，因此，可利用選擇適當對離子控制其溶解度。

本發明作為觸媒使用之特別佳的雜多酸例如，

矽鎢酸	$H_4[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$
磷鎢酸	$H_3[PW_{12}O_{40}].xH_2O$
磷鉬酸	$H_3[PMo_{12}O_{40}].xH_2O$
矽鉬酸	$H_4[SiMo_{12}O_{40}].xH_2O$
矽釩鎢酸	$H_{4+n}[SiV_nW_{12-n}O_{40}].xH_2O$
磷釩鎢酸	$H_{3+n}[PV_nW_{12-n}O_{40}].xH_2O$
磷釩鉬酸	$H_{3+n}[PV_nMo_{12-n}O_{40}].xH_2O$
等。	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

又，特別佳之雜多酸鹽如，上述特別之雜多酸的鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銨鹽、鎂鹽、鋇鹽、銅鹽、金鹽、銻鹽及銻鹽等。其中又以矽鎢酸之鋰鹽、磷鎢酸之銨鹽等更佳。

又，酸觸媒可附載於載體。此時，對載體之全質量的酸觸媒含量較佳為10至200質量%，又以50至150質量%為佳。

若酸觸媒含量少於10質量%時，觸媒中活性成分之含量會太少，而降低觸媒每單位質量之活性。

又，酸觸媒含量超過200質量%時，會因有效表面積減少而無附載量增加之效果，且易產生焦化而明顯減短觸媒壽命。

本發明所使用之酸觸媒的載體並無特別限制。但以調製附載酸觸媒之觸媒時，該觸媒之BET法的比表面積為 $65\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 者為佳。

本發明所使用之觸媒載體的形狀並無特別限制，例如可為粉末狀、球狀、顆粒狀等任何形狀。具體例如，二氧化矽、矽藻土、蒙脫石、二氧化鈦、活性碳、氧化鋁、二氧化矽氧化鋁等，但，非限於此例。

較佳之載體為，主成分係矽質之載體，形狀可為球狀或顆粒狀。又以對載體全質量具有95質量%以上之純度的二氧化矽載體為佳。

其平均直徑依反應形態而異，又以固定床時2 mm至10 mm，流動床時粉末至5 mm為佳。

本發明之酸觸媒的製造方法可為希望之方法。例如下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

列所示之雜多酸及／或雜多酸鹽觸媒之製造方法。

第 1 步驟

製造雜多酸及／或雜多酸鹽之溶液或懸浮液的步驟。

第 2 步驟

以載體附載第 1 步驟所得之溶液或懸浮液的步驟。

又，第 1 步驟所使用之溶劑為，能使所使用之雜多酸或雜多酸鹽均勻溶解或懸浮之物，並無特別限制，例如水，有機溶劑或其混合物等，又以少、乙醇、羧酸類為佳，但，非限於此例。

使雜多酸及／或雜多酸鹽溶劑或懸浮於該溶劑之方法並無特別限制，又為任何能使所使用之雜多酸及／或雜多酸鹽均勻溶解或懸浮的方法。

例如，使用雜多酸時，若其為能溶解為游離酸狀態者則可直接溶解於溶劑中，或無法完全溶解時以細微粉末狀等均勻懸浮，或直接懸浮。使用雜多酸鹽時，可於一起或分別溶解雜多酸及中和元素之原料鹽後，調製成均勻溶液或懸浮液等。又，使用雜多酸鹽狀態之化合物時，可同雜多酸，得均勻溶液或懸浮液。

該溶液或懸浮液之最佳容積會因第 2 步驟之附載方法及所使用之載體而異，並無特別限制。

第 2 步驟為，將第 1 步驟所得之雜多酸及／或雜多酸鹽之溶液或懸浮液附載於載體，而得低級脂肪族酯製造用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

觸媒之步驟。

將雜多酸及／或雜多酸鹽之溶液或懸浮液附載於載體之方法並無特別限制，可為已知之方法。

例如，使雜多酸及／或雜多酸鹽溶解或懸浮於溶劑，而成為相當於載體之吸液量的溶液或懸浮液後，將該溶液或懸浮液含浸於載體而製得。

又，使用過剩之溶液或懸浮液時，於雜多酸及／或雜多酸鹽之溶液或懸浮液中，適當攪動載體使其含浸後，過濾去除過剩之酸而製得。

接著將所得之濕潤觸媒置於加熱烤箱內數子時使其乾燥後，於乾燥箱內冷卻至周圍溫度。又，乾燥溫度並無特別限制，但，超過約400℃時會破壞雜多酸之骨架，因此以80℃至350℃為佳。

另外，工業上可使用通氣回轉乾燥機、連續式流動層乾燥機、連續式熱風搬送型乾燥機等乾燥機連續乾燥。

雜多酸及／或雜多酸鹽之附載量可簡易地由調製觸媒之乾燥質量減去所使用的載體質量而求取，或利用ICP等化學分析更正確地測得。

本發明之酯的製造方法中，乙烯及羧酸的使用比率較佳，對羧酸之乙烯為等莫耳或過剩莫耳量。又以乙烯：羧酸之莫耳比1：1至30：1為佳，更佳為3：1至20：1，最佳為5：1至15：1。

本發明之酯的製造方法中，氣相反應之形態可為，能使用於固定床、流動床之載體形狀，且配合實施形態下之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明(12)

粉末至數 mm 大小的成型物。

就觸媒壽命觀點，本發明之酯製造方法又以原料中混合少量水為佳。但，水含量過多時會增加醇、醚等副產物。因此，以烯烴、羧酸之全部使用量的 1 mol % 至 15 mol % 為佳，更佳為 2 mol % 至 8 mol %。

於供給媒體需保持氣體狀下反應溫度、壓力會因原料種類而異。一般反應溫度較佳為 120℃ 至 250℃，更佳為 140℃ 至 220℃。

又，壓力較佳為常壓至 3 MPa，更佳為常壓至 2 MPa。

供給觸媒之原料的空間速度 (GHSV) 為 100 / hr 至 7000 / hr，又以 300 / hr 至 3000 / hr 之 GHSV 下通過觸媒層為佳。

下面將以實施例及比較例說明本發明，又，實施例係說明本發明之概要，但非限於此例。

實施例

< 反應氣體分析 >

實施例 1 至 12、比較例 1 至 7 之不具再循環系的單通路例中，係以供給反應器之原料成分作為入口氣體濃度。

實施例 13 至 15、比較例 8 之具再循環系例中，對反應開始後，一定時間的反應器入口氣體而言係，由 3 方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明 (13)

氣內取部分氣體樣品並冷卻後，對全量回收之凝縮的捕集液進行氣相色譜法分析。又，未凝縮之流出氣體時，稱量取樣時間內流出之出口氣體流量後，取出部分以氣相色譜法分析成分。分析條件如下所示。

• 未凝縮氣體分析條件

分析法為絕對檢量線法，分析方式為，採取流出氣體 50 ml，全量流經附屬於氣相色譜之氣體取樣器後，以下列條件分析。

1. 醚、羧酸酯、醇、微量副產物

氣相色譜：島津氣體色譜儀用氣體取樣器 (M G S - 4 ; 計量管 1 ml) 附氣體色譜 (島津製作所製 G C - 1 4 B)

柱：填充柱 S P A N 8 0 1 5 % Shinchrom A 60 至 80 篩孔 (長 5 m)

載體：氣 (流量 2 5 ml / m i n)

溫度條件：檢測器及氣化室溫度為 1 2 0 °C，柱溫度為 6 5 °C

檢測器：F I D (H₂ 壓，6 0 k P a，空氣壓 1 0 0 k P a)

2. 丁烯

氣相色譜：島津氣相色譜儀用氣體取樣器 (M G S -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

4 ; 計量管 1 ml) 附氣相色譜 (島津製作所製 G C - 1 4 B)

柱 : 填充柱 Unicarbon A-4000 長 2 m

載氣 : 氮 (流量 2 3 ml / m i n)

溫度條件 : 檢測器及氣化室溫度為 1 3 0 ° C , 柱溫度係以 4 0 至 9 5 ° C 之昇溫速度 4 0 ° C / 分方式升溫。

檢測器 : F I D (H ₂ 壓 7 0 k P a , 空氣壓 1 0 0 k P a)

3 . 乙 烯

氣相色譜 : 島津氣相色譜儀用氣體取樣器 (M G S - 4 ; 計量管 1 ml) 附氣相色譜 (島津製作所製 G C - 1 4 B)

柱 : 填充柱 Unibeads IS 長 3 m

載氣 : 氮 (流量 2 0 ml / m i n)

溫度條件 : 檢測器及氣化室溫度為 1 2 0 ° C , 柱溫度係以 6 5 ° C

檢測器 : T C D (H ₂ 壓 7 0 k P a , Current 90mA 、溫度 1 2 0 ° C)

• 捕集液之分析

分析法為內部標準法，其方式為，對反應液 1 0 ml 注入 0 . 2 μ l 0 . 4 μ l 之添加 1 , 4 - 二惡烷內部標準物的分析液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

氣相色譜：島津製作所（股）製 GC-14B

柱：毛細管柱 TC-WAX（長 30 m，內徑 0.25 mm，膜厚 0.25 μ m）

載氣：氮（對開比 20，柱流量 2 ml/min）

溫度條件：檢測器及氣化室溫度為 200 $^{\circ}$ C，柱溫度於分析開始至 5 min 間保持 50 $^{\circ}$ C，其後以 20 $^{\circ}$ C/min 之升溫溫度升溫至 150 $^{\circ}$ C 並保持 10 min

檢測器：FID（H₂ 壓 70 kPa，空氣壓 100 kPa）

< 載體 >

載體 1：天然二氧化矽（滋得佩 AG 公司製 KA-O）（比表面積 68.5 m²/g，細孔容積 0.71 cm³/g）

載體 2：合成二氧化矽（富士西里化學（股）公司製，CARIACT Q-10）（比表面積 219.8 m²/g，細孔容積 0.660 cm³/g）

載體 3：天然二氧化矽（滋得佩 AG 公司製 KA-1）（比表面積 113 m²/g，細孔容積 0.64 cm³/g）

載體 4：天然二氧化矽（滋得佩 AG 公司製 KA-160）（比表面積 130 m²/g，細孔容積 0.53 cm³/g）

載體 5：合成二氧化矽（富士西里化學（股）公司製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

總

五、發明說明 (16)

， C A R i A C T Q - 6) (比表面積 $450 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，
細孔容積 $0.6 \text{ cm}^3 / \text{g}$)

載體 6：合成二氧化矽 (富士西里化學 (股) 公司製
， C A R i A C T Q - 15) (比表面積 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，
， 細孔容積 $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$)

載體 7：合成二氧化矽 (富士西里化學 (股) 公司製
， C A R i A C T Q - 30) (比表面積 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，
， 細孔容積 $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$)

載體 8：合成二氧化矽 (日揮化學 (股) 公司製、N
- 602 A) (比表面積 $290 \text{ m}^2 / \text{g}$ ， 細孔容積 0.8
 cm^3 / g)

載體 9：合成二氧化矽 (日揮化學 (股) 公司製、N
- 601 A 3) (比表面積 $264 \text{ m}^2 / \text{g}$ ， 細孔容積
 $0.9 \text{ cm}^3 / \text{g}$)

載體 10：合成二氧化矽 (日揮化學 (股) 公司製、
N - 602 T) (比表面積 $132 \text{ m}^2 / \text{g}$ ， 細孔容積
 $0.7 \text{ cm}^3 / \text{g}$)

< 觸媒 1 調製法 >

以預先調節為 110°C 之 (熱風式) 乾燥機使載體 1
進行 4 小時乾燥後，以 1 l 量筒測定經預先乾燥之載體 1
的容積密度。秤取表 1 所示量之磷鎢酸及硝酸鋰，再加入
純水 15 ml，均勻溶解後得 $\text{Li}_{0.1}\text{H}_{2.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$
水溶液 (含浸液)。其次，以純水將含浸液調製為表 1 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

調製液量所示的液量後均勻混合。秤取表 1 所示量之經預先乾燥的載體，將其加入含浸液中均勻混合後含浸於載體。將含浸含浸液之載體風乾 1 小時後，以調節為 150℃ 之熱風式乾燥機乾燥 5 小時，測定所得觸媒之重量。

< 觸媒 2 至觸媒 12 調製法 >

除了依表 1 所示量改變載體之種類及重量，觸媒成分之種類及重量，硝酸鋰之重量外，其他同觸媒 1 調製法。又，對載體之附載方法同觸媒 1 調製法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

表 1

觸媒 名	載體	容積密度 (g/L)	載 體 重 量 (g)	觸 媒 成 分種類	觸 媒 成 分量 (g)	硝 酸 鉀 量 (g)	調 製 液 容量 (ml)	乾 燥 後 重量 (g)
觸媒 1	載體 1	558	55.8	HPW	65.33	0.1318	34	113.6
觸媒 2	載體 2	456	45.6	HSiW	34.88	0.0719	43	75.6
觸媒 3	載體 3	573	57.3	HPW	65.33	0.1318	33	124.5
觸媒 4	載體 4	575	57.5	HPW	65.33	0.1318	32	113.8
觸媒 5	載體 5	627	62.7	HSiW	34.88	0.0719	33	94.3
觸媒 6	載體 6	446	44.6	HSiW	34.88	0.0719	40	75.2
觸媒 7	載體 7	432	43.2	HSiW	34.88	0.0719	41	74.5
觸媒 8	載體 8	811	81.1	HPW	35.63	0.0718	64	114.7
觸媒 9	載體 9	703	70.3	HPW	35.63	0.0718	83	102.9
觸媒 10	載體 10	813	81.3	HPW	35.63	0.0718	69	114.3
觸媒 11	載體 2	456	45.6	HPVW	35.90	0.0753	43	76.3
觸媒 12	載體 2	456	45.6	HSiVW	35.90	0.0753	43	75.9

H P W : H ₃ P W _{1 2} O _{4 0}

H S i W : H ₄ S i W _{1 2} O _{4 0}

H P V W : H ₄ P V W _{1 2} O _{4 0}

H S i V W : H ₅ S i V W _{1 2} O _{4 0}

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

[實施例 1]

將觸媒 1 調製法所得之觸媒 4 ml 填入反應管中，於溫度 165℃，壓力 0.8 MPa G（表壓）下，導入表 2 所示之乙烯：醋酸：水蒸氣：氮之混合氣體以進行反應。結果如表 3 所示。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(20)

表 2

	觸媒	氣體乙烯:醋酸:水: 氮素:添加物質 (mol比)	添加物 質 (ppm)*1	氣體流量 (NL/hr)	壓力 (MPaG)	反應 時間 (hr)	反應 溫度 (℃)
實施例 1	觸媒 1	78.5:8.0:4.5:9.0	none	60.0	0.8	5	165
						100	
實施例 2	觸媒 2	78.5:8.0:4.5:9.0	none	60.0	0.8	5	165
						99	
實施例 3	觸媒 3	78.5:8.0:4.5:9.0	none	60.0	0.8	5	165
						100	
實施例 4	觸媒 4	78.5:8.0:4.5:9.0	none	60.0	0.8	5	165
						103	
實施例 5	觸媒 5	78.5:8.0:4.5:9.0	none	60.0	0.8	5	165
						98	
實施例 6	觸媒 6	78.5:8.0:4.5:9.0	none	60.0	0.8	5	165
						100	
實施例 7	觸媒 7	78.5:8.0:4.5:9.0	none	60.0	0.8	5	165
						100	
實施例 8	觸媒 8	78.5:8.0:4.5:9.0	none	60.0	0.8	5	165
						100	
實施例 9	觸媒 9	78.5:8.0:4.5:9.0	none	60.0	0.8	5	165
						100	
實施例 10	觸媒 10	78.5:8.0:4.5:9.0	none	60.0	0.8	5	165
						100	
實施例 11	觸媒 11	78.5:8.0:4.5:9.0	none	60.0	0.8	5	165
						100	
實施例 12	觸媒 12	78.5:8.0:4.5:9.0	none	60.0	0.8	5	165
						100	
比較例 1	觸媒 1	78.5:8.0:4.5:8.2:0.8	1-丁烯 (10088)	60.5	0.8	5	165
						100	
比較例 2	觸媒 1	78.5:8.0:4.5:8.2:0.8	2-辛烯 (10888)	60.5	0.8	5	165
						103	
比較例 3	觸媒 1	78.5:8.0:4.5:8.2:0.8	TMP (10888)	60.5	0.8	5	165
						98	
比較例 4	觸媒 2	78.5:8.0:4.5:8.2:0.8	1-丁烯 (19975)	60.5	0.8	5	165
						102	
比較例 5	觸媒 1	78.5:8.0:4.5:7.4:1.6	2-BA (19975)	61.0	0.8	5	165
						105	
比較例 6	觸媒 1	78.5:8.0:4.5:7.4:1.6	2-BuOH (19975)	61.0	0.8	5	165
						98	
比較例 7	觸媒 2	78.5:8.0:4.5:7.8:1.2	2-BEE (15056)	60.7	0.8	5	165
						100	

TMP:2,2,4-三羥甲基戊烷

2-BEE:2-丁基乙基醚

2-BA:2-丁基乙酸鹽

2-BuOH:2-丁基醇

*1:添加物質/(乙烯+添加物質)時之濃度(ppm)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

表 3

	觸媒	添加物質 (ppm)*1	醋酸乙酯 STY(g/L-hr)	微量副產物 (wt%)
實施例 1	觸媒 1	none	191	0.0047
			186	0.0123
實施例 2	觸媒 2	none	252	0.0001
			236	0.0007
實施例 3	觸媒 3	none	212	0.0004
			204	0.0160
實施例 4	觸媒 4	none	224	0.0127
			213	0.0234
實施例 5	觸媒 5	none	268	0.0003
			251	0.0010
實施例 6	觸媒 6	none	189	0.0003
			180	0.0005
實施例 7	觸媒 7	none	130	0.0004
			125	0.0008
實施例 8	觸媒 8	none	178	0.0009
			169	0.0012
實施例 9	觸媒 9	none	95	0.0006
			90	0.0010
實施例 10	觸媒 10	none	205	0.0303
			185	0.0011
實施例 11	觸媒 11	none	148	0.0303
			140	0.0400
實施例 12	觸媒 12	none	139	0.0160
			131	0.0250

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(22)

[實施例 2 至 12]

除了將實施例 1 之觸媒 1 改為表 2 所示之各實施例的觸媒 2 至 12 外，其他同實施例 1。結果如表 3 所示。

[比較例 1、2、3、5、6]

除了將反應氣體改為表 2 所示之物外，其他同實施例 1。結果如表 4 所示。比較實施例 1 得知，會明顯降低約 100 小時後之醋酸乙酯的 S T Y 及增加微量副產物，又，反應液會有部分分離而成為油狀。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(23)

表 4

	觸媒	添加物質 (ppm)*1	醋酸乙酯 STY(g/L-hr)	微量副產物 (wt%)
比較例 1	觸媒 1	1-丁烯	200	2.4277
		(10088)	166	5.3126
比較例 2	觸媒 1	2-辛烯	66	生成油
		(10088)	43	生成油
比較例 3	觸媒 1	TMP	197	生成油
		(10088)	171	生成油
比較例 4	觸媒 1	1-丁烯	203	6.3111
		(19975)	165	8.2766
比較例 5	觸媒 1	2-BA	192	1.9833
		(19975)	153	3.5211
比較例 6	觸媒 1	2-BuOH	195	1.5633
		(19975)	177	3.0122
比較例 7	觸媒 2	2-BEE	203	6.3111
		(15056)	181	7.2812

T M P

2 - B E E

2 - B A

2 - B u O H

* 1 : 添加物質 / (乙 烯 + 添 加 物 質) 時 之 濃 度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(24)

[比較例4、7]

除了將反應氣體改為表2所示之物外，其他同實施例2。如果如表4所示。比較實施例2得知，會明顯降低約100小時後之醋酸乙酯的STY及增加微量副產物。

[實施例13]

將表5所示觸媒750 ml填入圖3所示之反應裝置的反應器，並將反應器之溫度定為160℃，氣化器溫度定為180℃，全系壓力定為0.8 MPa G（表壓）及將洗滌器之凝縮溫度設定為-5℃。又，圖3之乙烯供給量為49.0 g / hr，並利用壓縮機使洗滌器中未凝縮氣體再循環，其他條件如表5所示。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

表 5	觸媒	反應 100 小時後①中氣體成分 乙烯:醋酸:水:氮:醋酸乙酯:丁烯 (mol 比)	丁烯 濃度 (ppm)	氣體 流量 (NL/hr)	壓力 (MPaG)	洗滌器 溫度 (°C)	反應 時間 (hr)	反應 溫度 (°C)	醋酸乙酯 STY(g/L-hr)	微量副產 物(wt%)
實施例 13	觸媒 1	78.5:8.0:4.5:8.8:0.2:0.0016	20	1125	0.8	-5	100	165	181	0.0056
							500		183	0.0053
實施例 14	觸媒 2	78.5:8.0:4.5:8.7:0.2:0.0950	1200	1125	0.8	10	100	165	240	0.0005
							500		228	0.0010
實施例 15	觸媒 1	78.5:8.0:4.5:8.5:0.2:0.318	4000	1125	0.8	30	100	165	175	0.0086
							500		148	0.0090
比較例 8	觸媒 1	78.5:8.0:4.5:7.8:0.2:0.953	12000	1125	0.8	60	100	165	160	5.9030
							500		73	6.3310

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

五、發明說明(26)

開始供給原料後，爲了安定50小時內入口濃度（圖3中①之分析值）而持續運轉，結果由100小時後及500小時後之入口濃度，出口之反應氣體濃度（圖3中②之分析值）所算出的反應績效如表5所示。

〔實施例14、15、比較例8〕

除了將觸媒、丁烯濃度及洗滌器濃度改爲表5所示外，其他同實施例13進行反應。結果反應績效如表5所示。

發明效果

由上述結果得知，存在酸觸媒下由羧酸及乙烯製造酯之方法中，將原料中碳數3以上之烯烴類濃度控制於，對該物及乙烯之合計的莫耳比爲10000ppm以下，或將原料中烯烴等價物濃度控制於，對該物及乙烯之合計的莫耳比爲50000ppm以下時，可長時間連續且安定運轉。

圖面簡單說明

該圖面爲本發明實施形態之一例的流程圖及實施例所使用的實驗裝置模式圖。

圖1：不具循環系之單通路流程圖

圖2：後步驟起具有循環步驟之流程圖

圖3：實施例中所使用之實驗裝置模式圖

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

裝

四、中文發明摘要(發明之名稱: 酯之製造方法)

本發明係提供一種可長時間連續且安定運轉之利用乙烯使羧酸酯化的酯之製造方法。

又，氣相下利用酸觸媒使羧酸及乙烯酯化之酯的製造方法中，將原料之碳數3以上的烯烴濃度控制於，對該物與乙烯之合計的莫耳比為10000 ppm以下時，可明顯抑制觸媒惡化，而能長時間連續且安定運轉。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫各欄)

裝

訂

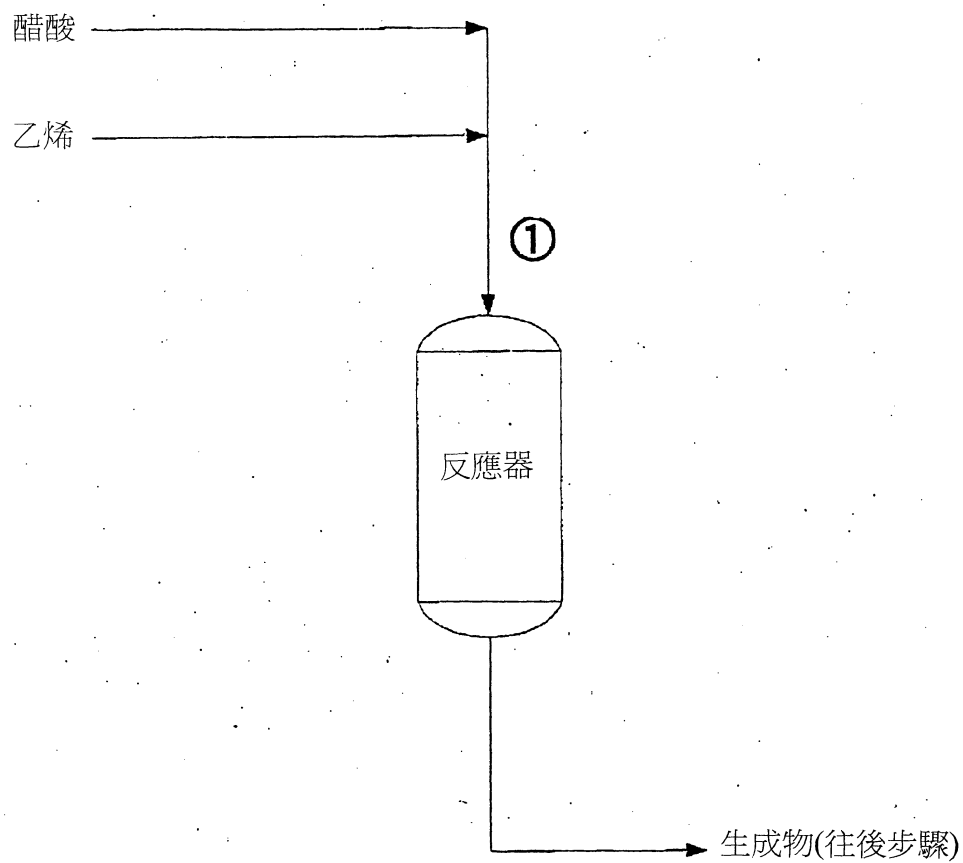
線

英文發明摘要(發明之名稱: Process for producing esters)

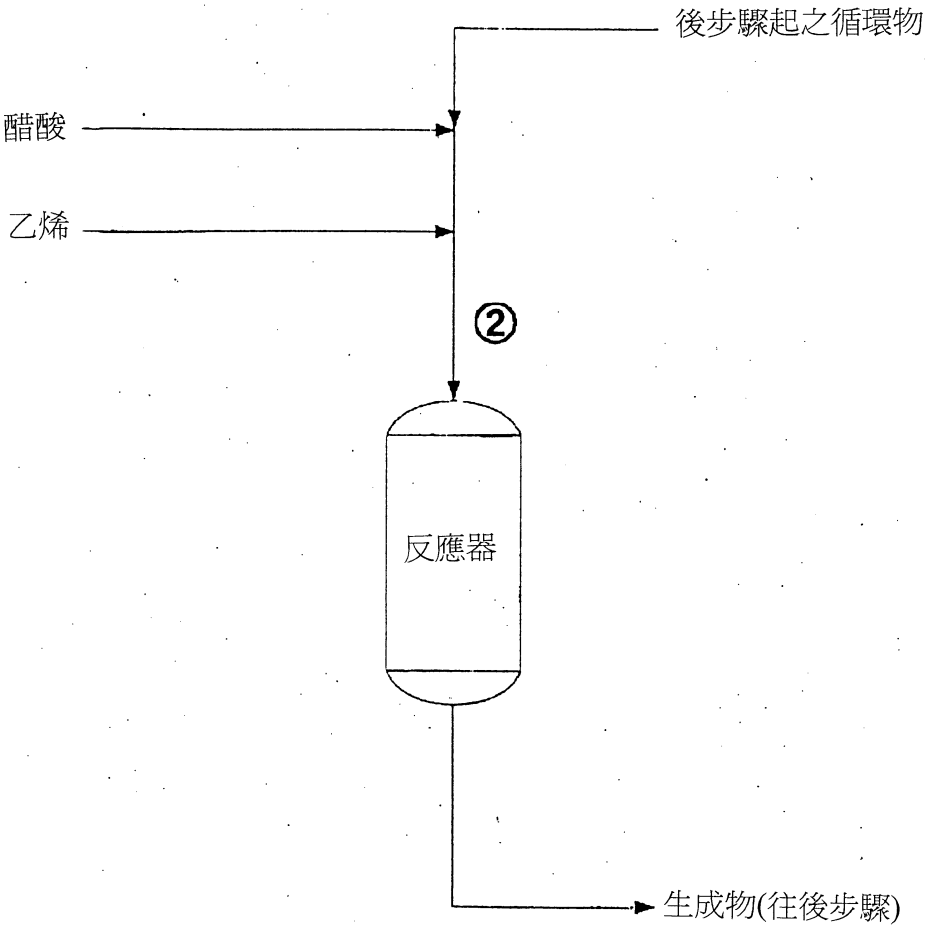
A process for producing an ester comprising reacting a carboxylic acid and ethylene in the presence of an acid catalyst in a vapor phase, wherein the concentration of olefin having 3 or more carbon atoms in the starting materials is controlled to 10,000 ppm or less in terms of the molar ratio to the total or the olefin and ethylene. The deterioration of the catalyst can be remarkably prevented from proceeding and a continuous and stable operation can be performed for a long time.



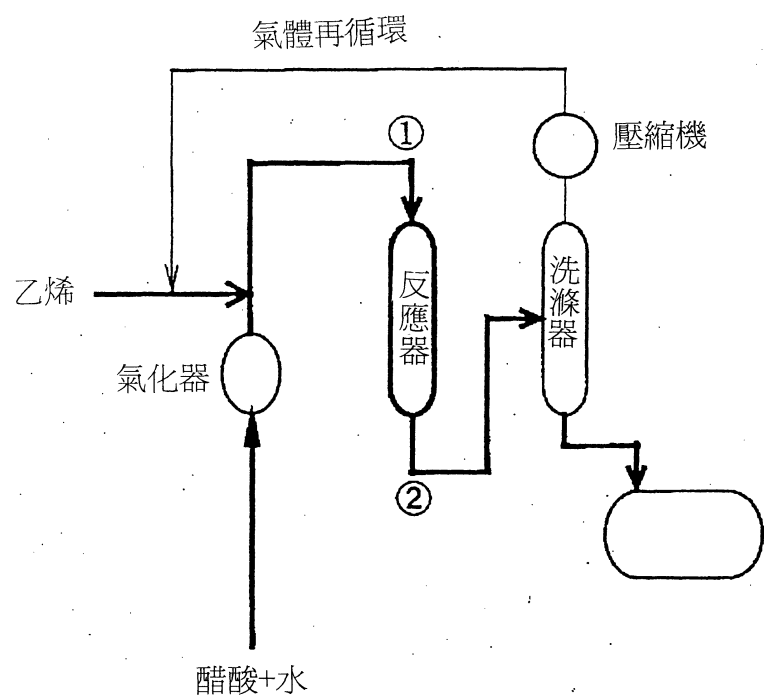
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



公告本

附件1: 第 89121341 號專利申請案

中文說明書修正頁

民國 91 年 9 月 12 日修正

申請日期	89 年 10 月 12 日
案 號	89121341
類 別	C07C 67/04, 67/14

91. 9. 12 修正
年 月 日 補充

A4
C4

524798

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	酯之製造方法
	英 文	Process for producing esters
二、發明 人 創作	姓 名	(1) 內田博 (2) 東寅吉 (3) 門脇悅子
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國大分縣大分市大字中之洲二番地 昭和 電工股份有限公司 大分生產・技術統括部
	住、居所	(2) 日本國大分縣大分市大字中之洲二番地 昭和 電工股份有限公司 大分生產・技術統括部 (3) 日本國大分縣大分市大字中之洲二番地 昭和 電工股份有限公司 大分生產・技術統括部
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 昭和電工股份有限公司 昭和電工株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 大橋光夫

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件 2： 第 89121341 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 9 月 12 日修正

1 . 一種酯之製造方法，其特徵為，於酸觸媒之存在下，使用代表醋酸類之羧酸及乙烯於反應壓力為常壓至 3 M P a，反應溫度為 1 2 0 ° C ~ 2 5 0 ° C，空間速度為 1 0 0 / h r 至 7 0 0 0 / h r，原料比率為羧酸：乙烯之莫耳比為 1：1 至 1：3 0 之條件下製造酯之方法中，原料中碳數 3 以上之烯烴類濃度對該物及乙烯之合計的莫耳比為 1 0 0 0 0 p p m 以下。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之酯之製造方法，其中，原料中碳數 3 以上之烯烴類濃度對該物及乙烯之合計的莫耳比為 5 0 0 0 p p m 以下。

3 . 如申請專利範圍第 1 項之酯之製造方法，其中，原料中碳數 3 以上之烯烴類濃度對該物及乙烯之合計的莫耳比為 1 0 0 0 p p m 以下。

4 . 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任何一項之酯的製造方法，其中，碳數 3 以上之烯烴類含有由 t r a n s - 2 - 丁烯、c i s - 2 - 丁烯及 1 - 丁烯群中所選出之至少一種化合物。

5 . 一種酯之製造方法，其特徵為，於酸觸媒之存在下，使用羧酸及乙烯製造酯之方法中，原料中烯烴等價物之濃度對該物及乙烯之合計的莫耳比為 5 0 0 0 0 p p m 以下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

6 . 如申請專利範圍第 5 項之酯之製造方法，其中，原料中烯烴等價物之濃度對該物及乙烯之合計的莫耳比為 2 5 0 0 0 p p m 以下。

7 . 如申請專利範圍 5 第之項酯之製造方法，其中，原料中烯烴等價物之濃度對該物及乙烯之合計的莫耳比為 5 0 0 0 p p m 以下。

8 . 如申請專利範圍第 5 至 7 項中任何一項之酯的製造方法，其中，烯烴等價物含有由碳數 3 以上之飽和醇、羧酸與碳數 3 以上之飽和醇所形成的酯及碳數 5 以上之飽和醚群中所選出之至少一種化合物。

9 . 如申請專利範圍第 1 至 3 項、第 5 至 7 項中任何一項之酯的製造方法，其中，羧酸為碳數 1 至 4 的低級脂肪族羧酸中之任何一種以上者。

1 0 . 如申請專利範圍第 4 項之酯的製造方法，其中，羧酸為碳數 1 至 4 的低級脂肪族羧酸中之任何一種以上者。

1 1 . 如申請專利範圍第 8 項之酯的製造方法，其中，羧酸為碳數 1 至 4 的低級脂肪族羧酸中之任何一種以上者。

1 2 . 如申請專利範圍第 1 至 3 項、5 至 7 項中任何一項之酯的製造方法，其中，酸觸媒含有由雜多酸及／或雜多酸鹽中所選出之至少一種化合物。

1 3 . 如申請專利範圍第 4 項之酯的製造方法，其中，酸觸媒含有由雜多酸及／或雜多酸鹽中所選出之至少一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

種化合物。

1 4 . 如申請專利範圍第 8 項之酯的製造方法，其中，酸觸媒含有由雜多酸及／或雜多酸鹽中所選出之至少一種化合物。

1 5 . 如申請專利範圍第 9 項之酯的製造方法，其中，酸觸媒含有由雜多酸及／或雜多酸鹽中所選出之至少一種化合物。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 0 項之酯的製造方法，其中，酸觸媒含有；田雜多酸及／或雜多酸鹽中所選出之至少一種化合物。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 1 項之酯的製造方法，其中，酸觸媒含有由雜多酸及／或雜多酸鹽中所選出之至少一種化合物。

1 8 . 如申請專利範圍第 1 2 項之酯的製造方法，其中，雜多酸含有由矽鎢酸、磷鎢酸、磷鉬酸、矽鉬酸、矽釩鎢酸、磷釩鎢酸及磷釩鉬酸群中所選出之至少一種化合物。

1 9 . 如申請專利範圍第 1 2 項之酯的製造方法，其中，雜多酸鹽含有由矽鎢酸、磷鎢酸、磷鉬酸、矽鉬酸、矽釩鎢酸、磷釩鎢酸及磷釩鉬酸之鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銫鹽、鎂鹽、鋇鹽、銅鹽、金鹽、鎳鹽及鉍鹽群中所選出之至少一種化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂