

# 公告本

295577

|      |                                |
|------|--------------------------------|
| 申請日期 | 82.12.6                        |
| 案 號  | 82110290                       |
| 類 別  | IPC 29/38 Int. Cl <sup>6</sup> |

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

295577

## 發明專利說明書

|             |               |                                                                |                       |
|-------------|---------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           | 1,3-丁二醇之改良製法                                                   | 修正<br>(84年8月修正)<br>補充 |
|             | 英 文           | AN IMPROVED PROCESS FOR THE PREPARATION OF 1,3-BUTYLENE GLYCOL |                       |
| 二、發明<br>創作人 | 姓 名           | 西口和久                                                           |                       |
|             | 國 籍           | 日本                                                             |                       |
|             | 住、居所          | 広島縣大竹市玖波4-4-1                                                  |                       |
| 三、申請人       | 姓 名<br>(名稱)   | 戴西爾化學工業股份有限公司<br>(ダイセル化學工業株式會社)                                |                       |
|             | 國 籍           | 日本國                                                            |                       |
|             | 住、居所<br>(事務所) | 大阪府堺市鐵砲町 1 番地                                                  |                       |
|             | 代 表 人 姓 名     | 兒島章郎                                                           |                       |

裝

訂

線

## 五、發明說明( / )

## 發明之領域

本發明係有關1,3-丁二醇之改良製法。

特別是，本發明係有關1,3-丁二醇之改良製法，其中可減少副產物的產生，因而可以高產率獲得高品質（如無臭）1,3-丁二醇。

## 發明之背景

1,3-丁二醇是一種有機化合物，其在常壓下之沸點為208℃，黏性，無色，透明及臭味低，具有絕佳溶解度及可生產化學性安定之衍生物，且係為如被膜溶劑，各種合成樹脂及界面活性劑之起始物料，高沸點溶劑及抗凍劑，食品補充劑，動物食品補充劑，香菸組成物濕潤劑及各種其它化合物製備時之中間物等之有用化合物。

近來特別使用高品質無臭1,3-丁二醇作化粧品領域之衛浴產品溶劑，歸因於其具有卓越吸水性，低揮發性，低刺激性及低毒性故。

然而，1,3-丁二醇之應用領域由於有極少量殘餘氣味而受限制。

最為晚近特別強烈希望進一步改良無臭所謂的“化粧品級”1,3-丁二醇之品質及產率。

至目前為止已有3種眾所周知的1,3-丁二醇製法，說明如下。

- (1) 一種方法（英國第853266號專利案）其中首先經由乙醛之醛醇縮合反應製備 $\beta$ -羥基丁醛，然後催化氫化

## 五、發明說明(2)

而得 1,3-丁二醇。

(2) 一種方法其中經由 1,3-環氧丁烷之水合反應製備 1,3-丁二醇。

(3) 一種方法其中藉 Prince 反應由丙烯及甲醛製備 1,3-丁二醇。但第(2)方法尚未完成可用作工業製法，因此不實用。而第(3)方法僅能獲得低產率，因此也不實用。

因此 1,3-丁二醇於工業上係藉方法(1)製造。

但由於化學結構故， $\beta$ -羥基丁醛不安定。

例如  $\beta$ -羥基丁醛脫水可生成巴豆醛，結果產生各種不純物質作為副產物例如丁醇，2-丁酮等。

已知工業上生產的前述  $\beta$ -羥基丁醛主要由 2,4-二甲基-1,3-二噁烷-6-醇(醛噁烷)(aldoxane)組成，其為乙醛之三聚物，如工業工程化學 44, 1003(1952)所述。

已自行驗證若醛噁烷被催化還原，則可被氫化分解成 1,3-丁二醇及乙醇之反應機構，因此無法供工業製造 1,3-丁二醇用。

至於解決該問題之方法，例如日本特許公開案 212384/1987 及 246529/1987 揭示於加熱分解醛噁烷後蒸餾出乙醛，製備主要由二聚丁醇醛所組成的粗反應溶液，接著催化還原二聚丁醇醛而製備 1,3-丁二醇。

至目前為止，於製備主要由醛噁烷及二聚丁醇醛所組成的溶液〔第 1 圖之流(B)〕之步驟〔第 1 圖中醛噁烷分

## 五、發明說明( 3 )

解塔 1-3] 中蒸發除去的未反應的乙醛〔第 1 圖流 (C) 中之主要成分〕，係再循環〔流線 (F)〕至醛醇縮合步驟 (a)〔第 1 圖之 1-1〕，溶液中之醛嗎烷〔第 1 圖之流 (A) 中之主要成分〕係加熱分解者。

此種乙醛循環方法中，於醛嗎烷之加熱分解步驟 (b)〔第 1 圖 1-3〕中副產生的巴豆醛也連同未反應之乙醛共同再循環至醛醇縮合步驟，於醛醇縮合步驟內經由與乙醛等反應而不佳地產生各種不純成分。

該不純成分特別是產生臭味之雜質無法在隨後各步驟〔例如乙醇／丁醇蒸餾塔，水蒸餾塔等〕充分去除，因而對 1,3-丁二醇產物用於化粧品的品質（例如氣味調節）上產生不良影響。

如前述經由醛嗎烷之熱分解步驟及同時乙醛蒸餾，幾乎全部水係連同未反應的乙醛皆被去除，結果由於黏度增高或分解塔底部排放出之粗溶液結晶，因而不佳地使其不適合供實際操作作用。

又復，如前述去除巴豆醛後，藉氫化二聚丁醇醛製備的習知 1,3-丁二醇產物即使通過下述習知精練步驟精練後也包含小量產生臭味的雜質。

習知精練步驟主要包含乙醇蒸餾步驟，丁醇蒸餾步驟，水蒸餾步驟，去除鹽步驟，去除高沸點成分步驟及去除低沸點成分步驟，結果生產精製的 1,3-丁二醇。

它方面，已知（如日本特許公告案第 80139/1991 號）

## 五、發明說明(4)

極小量臭味產生雜質可藉蒸餾同時加水加速去除，因而從有臭味的1,3-丁二醇產物（如純度大於98%之市售產物）獲得無臭1,3-丁二醇產物（如純度為99.7-99.97%產物）。

即使進行第80139/1991號公告案所述之方法也僅能以50至60%之產率獲得無臭1,3-丁二醇。

發明人進行研究意圖解決前述問題而完成本發明。

### 發明之概述

本發明之一目的係提供一種以高產率製備具有高品質1,3-丁二醇之方法。

本發明之第一特點為一種經由步驟(a)，(b)及(c)製備1,3-丁二醇之改良方法；

(a) 於鹼性催化劑存在下進行乙醛之醛醇縮合反應，因而獲得主要含有醛嗎烷(aldoxane)，乙醛及水之反應粗溶液；

(b) 加熱分解醛嗎烷而獲得二聚丁醇醛(paraldol)同時由反應粗溶液中去除含乙醛，水及少量巴豆醛之組成份；

(c) 於催化劑存在下氫化二聚丁醇醛而獲得1,3-丁二醇；其特徵為：不含實質量巴豆醛之精製乙醛於步驟(b)由蒸餾產物中去除巴豆醛後循環至步驟(a)者。

根據一特別有利具體例，該巴豆醛之去除係於配備有傾析器之具有側流循環管路之乙醛蒸餾塔內進行。

## 五、發明說明( 5 )

本發明之第二特點為一種經由前述步驟(a)，(b)及(c)製備1,3-丁二醇之改良方法；該特徵為：於步驟(b)中將水饋進醛嗎烷分解塔內。

根據較佳具體例，該水為從乙醛蒸餾塔底部排放之水。

本發明之第三特點為一種藉前述步驟(a)，(b)及(c)製備1,3-丁二醇之改良方法；其特徵為：新鮮水饋入蒸餾塔頂，同時於由氫化步驟(c)產生的含乙醇及丁醇之粗1,3-丁二醇溶液中去除乙醇及丁醇後，再去除水。

根據一較佳具體例，該新鮮水為去離子水。

### 圖式之簡單說明

第1圖為醛嗎烷及二聚丁醇醛之製法之方塊圖，其中合併顯示步驟(a)及(b)。

步驟(a)包含醛醇縮合反應器(1-1)，同時也補充包含中和槽(1-2)。步驟(b)包含醛嗎烷分解塔(1-3)也補充包含乙醛精製塔(1-4)。

第2圖為1,3-丁二醇之製法之方塊圖，其中顯示步驟(c)。

步驟(c)包含氫化反應器(2-1)及醇蒸餾器(2-2)。

第3圖為粗1,3-丁二醇之精製步驟之方塊圖，其中包含水蒸餾塔(3-1)，鹽去除塔(3-2)及去除高沸點成分之蒸餾塔(3-3)及去除低沸點成分之蒸餾塔(3-4)。

第4圖為一圖其中無臭1,3-丁二醇產物之蒸餾產率示

## 五、發明說明(6)

於縱軸，而副產物醇之量（以1000無臭1,3-丁二醇產物為基準）示於橫軸。

### 發明之詳細說明

於後文中根據附圖1至3更詳細說明本發明；附圖為1,3-丁二醇製法之方塊圖，其中合併顯示步驟(a)，(b)及(c)。

根據本發明之第一特點提供一種經由步驟(a)，(b)及(c)製備1,3-丁二醇之改良方法；

(a) 於鹼性催化劑存在下進行乙醛之醛醇縮合反應，因而獲得主要含有醛嗎烷(aldoxane)，乙醛及水之反應粗溶液；

(b) 加熱分解醛嗎烷而獲得二聚丁醇醛(paraldol)，同時由反應粗溶液中去除含乙醛，水及少量巴豆醛之組成份；

(c) 於催化劑存在下氫化二聚丁醇醛而獲得1,3-丁二醇；其特徵為：不含實質量巴豆醛之精製乙醛於步驟(b)由蒸餾產物中去除巴豆醛後，再循環至步驟(a)者。

第一，第二及第三特點中步驟(a)之粗反應溶液〔第1圖中之流(A)〕係經由於鹼性催化劑存在下進行乙醛之醛醇縮合反應而製備。

須注意於本發明之第一特點中“不含實質量之巴豆醛”一詞代表以乙醛為準“巴豆醛之含量低於0.1%”。

粗反應溶液〔第1圖之流(A)〕主要含有醛嗎烷，未

## 五、發明說明 ( 7 )

反應的乙醛，水，少量巴豆醛及少量其它成分。

步驟(a)包含醛醇縮合反應器(1-1)，及補充包含中和槽(1-2)。

步驟(b)包含醛嗎烷分解塔(1-3)，及補充包含乙醛精製塔(1-4)。

步驟(c)包含氫化反應器(2-1)及補充包含醇蒸餾塔(2-2)，水蒸餾塔(3-1)，鹽去除塔(3-2)，去除高沸點成分之蒸餾塔(3-3)，及去除低沸點成分之蒸餾塔(3-4)。

又復，步驟(b)之醛嗎烷分解塔(1-3)補充含有再沸器(1-3-1)，冷凝器(1-3-2)。

乙醛精製塔(1-4)補充包含再沸器(1-4-1)，冷凝器(1-4-2)，冷凝器(1-4-3)及傾析器(1-4-4)介於排放管路(1-4-5)與循環管路(1-4-6)間，容後詳述。

主要起始化合物乙醛連同鹼性觸媒如苛性蘇打水溶液饋入醛醇縮合反應器(1-1)內而獲得主要含有醛嗎烷，乙醛及水之粗反應溶液〔第1圖之流(A)〕。

醛醇縮合反應通常係於10至30℃之溫度進行。

所得粗反應溶液較佳於中和槽(1-2)內中和，其中鹼性催化劑使用無機酸如乙酸中和。使用無機酸並不佳因其會造成設備的溶蝕。

中和反應完成後粗反應溶液〔流(A)〕饋入醛嗎烷分解塔(1-3)內。

## 五、發明說明(8)

粗反應溶液通常包含15至30wt%之未反應乙醛，55至70wt%醛嗒烷，10至25wt%水，0.5至2wt%巴豆醛及1至2wt%之各種其它化合物。

醛嗒烷分解塔(1-3)中，醛嗒烷加熱分解，同時於常壓或減壓下去除主要含乙醛，水及巴豆醛之組成份〔流(C)〕俾獲得粗溶液〔流(B)〕，流(B)含有醛嗒烷，二聚丁醇醛及水。

分解溫度依據施加常壓或減壓而定，例如於400至500托耳(Torr)通常為60至120℃，較佳85℃附近。

基於進料溶液而定，停留時間通常為10分鐘至2小時，較佳1小時附近。

由醛嗒烷分解塔底部排放之溶液〔流(B)〕含有5至60wt%醛嗒烷，5至50wt%二聚丁醇醛，5至20wt%水，1至3wt%巴豆醛(係由醛嗒烷分解所副產生者)及1至4wt%各種其它化合物。

由分解塔(1-3)頂排放之冷凝產物〔流(C)〕含有60至95wt%乙醛，5至30wt%水，1至10wt%巴豆醛(係由醛嗒烷分解所副產生)及由1至5wt%各種其它化合物。

雖然較高分解溫度及較長停留時間可生產較大量的二聚丁醇醛，此乃步驟(b)所期望之化合物，但也產生更大量非期望之化合物如巴豆醛等。

於如前述步驟(b)中所分離的溶液〔流(B)〕供應至氫化步驟(c)製備1,3-丁二醇。

## 五、發明說明(9)

先前技術中，於加熱分解醛嗎烷時同時蒸發去除乙醛，水及巴豆醛也連同乙醛被蒸發去除，然後就此循環至醛醇縮合步驟(a)。

有一問題為再循環至醛醇縮合步驟(a)之巴豆醛與乙醛等反應而生成各種不純副產物。

由主要含有乙醛，水，巴豆醛而有待循環至醛醇縮合步驟(a)之溶液〔流(F)〕中去除巴豆醛之特殊裝置主要包含於乙醛精製塔(1-4)側部之排放管路(1-4-5)，且乙醛精製塔也補充包含再沸器(1-4-1)及冷凝器(1-4-2)。

排放管路(1-4-5)較佳包含冷凝器(1-4-3)，傾析器(1-4-4)及循環管路(1-4-6)俾供商業生產之工業製程用。

由排放管路(1-4-5)排放出之蒸餾產物於冷凝器(1-4-3)予以冷凝，然後所得冷凝產物於傾析器(1-4-4)內分離成二層。

巴豆醛主要包含於兩層液體的上層〔流(E)〕，接著供應至回收步驟或廢料管路，致使將循環至醛醇縮合步驟(a)之乙醛予以除去。

兩層液體之下層〔流(D)〕主要包含5至15wt%巴豆醛，85至95wt%水，二者皆經由循環管路(1-4-6)循環至醛醇精製塔(1-4)之側部俾有效回收巴豆醛。

循環管路(1-4-6)須位在比排放管路(1-4-5)更高處以減少有待回收之巴豆醛中之乙醛含量。

## 五、發明說明 ( 10 )

排放管路 (1-4-5) 位置係依據乙醛精製塔 (1-4) 之操作條件而選定。

否則，基於排放管路 (1-4-5) 之位置選擇乙醛精製塔 (1-4) 之操作條件。

乙醛精製塔 (1-4) 包含一氣泡蓋塔、板式塔或填充塔，其通常具有 20 至 30 個板數。當板數少於 20 時，無法進行充分分離因而不佳。

它方面，當板數大於 30 時，無法有經濟效益地進行操作，故不佳。

排放管路 (1-4-5) 位在距乙醛精製塔 (1-4) 頂板概略 50 至 90%，較佳 70 至 80% 的部分。

當排放管路位置高於 50% 時，乙醛精製塔 (1-4) 中蒸餾產物之巴豆醛含量不佳地變高。

它方面，當排放管路位置低於 10% 時，由乙醛精製塔 (1-4) 底部排放出水中之巴豆醛含量不可接受地增高。

來自排放管路 (1-4-5) 之蒸餾產物通常於冷凝器 (1-4-3) 內於 5 至 20℃，較佳 10 至 15℃ 之溫度範圍內冷凝。溫度高於 20℃ 時乙醛無法充分冷凝。

須注意乙醛精製塔 (1-4) 頂配備有冷凝器 (1-4-2)，較佳以 0.5 至 2.0 之回流比進行。

又，來自醛嗎烷分解塔 (1-3) 頂部、且於冷凝器 (1-3-2) 內冷凝後之冷凝產物，必須饋入於乙醛精製塔 (1-4) 內比循環管路 (1-4-6) 更高的部分。

## 五、發明說明 ( 11 )

氫化作用通常係於 100-150℃、較佳為 130-140℃ 之溫度及 50-200kg/cm<sup>2</sup> 較佳為 150kg/cm<sup>2</sup> 左右壓力下進行。在氫化反應器 2-1 中反應物之停留時間或反應周期通常為 10-40 分鐘，較佳為 30 分鐘左右。

阮尼鎳觸媒之用量通常係 15-40wt%，較佳為 30wt% 左右，該用量係依在氫化步驟中來自醛嗎烷分解塔之粗溶液為基準。

來自醛嗎烷分解塔之該粗溶液具有表 1 所示之組成物。自該氫化反應器 (2-1) 所排出之粗溶液係由氣液分離器及分離觸媒用過濾器等供應至醇類蒸餾塔 (2-2)。

自醇類蒸餾塔 (2-2) 所排出之粗 1,3-丁二醇係供應至水蒸餾塔 (3-1) (圖 3)。

根據本發明之第二特點提供一種經由步驟 (a)，(b) 及 (c) 製備 1,3-丁二醇之改良方法；

(a) 於鹼性催化劑存在下進行乙醛之醛醇縮合反應，因而獲得主要含有醛嗎烷 (aldoxane)、乙醛、水及少量巴豆醛之反應粗溶液；

(b) 加熱分解醛嗎烷而獲得二聚丁醇醛 (paraldol) 同時由反應粗溶液中除去含乙醛、水及少量巴豆醛之組成份；

(c) 於催化劑存在下氫化二聚丁醇醛而獲得 1,3-丁二醇；其特徵為：於步驟 (b) 中將水饋進醛嗎烷分解塔內。

如第一特點之解說中所述，來自醛嗎烷分解塔 (1-3)

## 五、發明說明 (12)

頂之冷凝產物〔流(C)〕含有60至95wt%乙醛，5至30wt%水，1至10wt%巴豆醛(係由醛嗎烷分解產生)及1至5wt%之各種其它化合物。

水之去除將無可避免地導致由分解塔(1-3)底部排放的含所期望二聚丁醇醛化合物之溶液〔流(B)〕之黏度增高。欲避免黏度增高，將水饋入醛嗎烷分解塔(1-3)內，使溶液黏度降低〔流(B)〕。

饋入醛嗎烷分解塔(1-3)之水可為新鮮水及／或由乙醛精製塔(1-4)底部排放出之水〔流(G)〕。

冷凝器(1-4-3)之操作溫度可根據操作壓力調整。操作壓力為400至800托耳。例如於操作壓力為400托耳之例中，一般維持20至55℃，較佳30至40℃之溫度範圍。

於溫度低於20℃之例中，乙醛無法充分分離及回收。

它方面，於溫度高於55℃之例中，水無法於冷凝器(1-4-3)內充分冷凝。

溶液〔流(B)〕之黏度於常溫下，於少量回收水之例中〔亦即於流(B)中水含量約5wt%之例中〕超過數百厘泊。

又，於流(B)中於水含量約0.1wt%之例中，經常於常溫結晶，結果不適合實際作業。

因此流(B)中之水含量範圍一般維持於高於5wt%，較佳維持於高於10wt%，更佳高於20wt%。

例如以流(B)中水含量約20wt%為例，於常溫溶液〔流

## 五、發明說明(13)

(B) 之黏度約由50至60厘泊，因此適合實際作業毫無問題。

新饋進的或循環入醛嗎烷分解塔(1-3)之水[流(G)](俾降低流(B)黏度)於如下述醇之去除後，於水蒸餾塔(3-1)中被去除。

根據本發明之第三特點提供一種經由步驟(a)，(b)及(c)製備1,3-丁二醇之改良方法：

(a) 於鹼性催化劑存在下進行乙醛之醛醇縮合反應，因而獲得主要含有醛嗎烷(aldoxane)、乙醛、水及少量巴豆醛之反應粗溶液；

(b) 加熱分解醛嗎烷而獲得二聚丁醇醛(paraldol)同時由反應粗溶液中除去含乙醛、水及少量巴豆醛之組成份；

(c) 於催化劑存在下氫化二聚丁醇醛而獲得1,3-丁二醇；其特徵為：新鮮水饋入蒸餾塔頂，同時於由氫化步驟(c)產生的含乙醇及丁醇之粗1,3-丁二醇溶液中去除乙醇及丁醇後，再去除水。

氫化步驟(c)所得粗1,3-丁二醇溶液通常除期望產物1,3-丁二醇外，另含有乙醇，丁醇，水，於中和槽(1-2)內產生之鹽等。因此，首先去除乙醇及丁醇，然後藉蒸餾同時於蒸餾塔頂部分回流而去除水，接著去除鹽，高沸點成分及低沸點成分，結果獲得1,3-丁二醇產物〔如日本特許公開案第156738/1988號所述〕。

## 五、發明說明(14)

但僅經由前述習知水蒸餾作用係無法充分去除產生氣味之雜質，結果非期望地無法以高產率獲得無臭1,3-丁二醇產物。

經由本發明之第三特點與鹽、高沸點成分及低沸點成分之去除組合，可以高產率製備無臭1,3-丁二醇。

第3圖中，3-1為水蒸餾塔，3-2為鹽去除塔（如薄層蒸發器），3-3為高沸點成分去除塔，3-4為低沸點成分去除塔。

去除醇（主要含1,3-丁二醇，水，高沸點成分，低沸點成分及鹽）後，粗1,3-丁二醇溶液饋入水蒸餾塔（3-1）內。

雖然較佳使用穿孔板式塔及泡沫蓋塔等作水蒸餾塔（3-1），但更佳使用具低壓力損失之填充塔，其中含填充材料如Sultzer-填料或Melapack（住友重工業公司之商品名）等以儘可能維持低的蒸餾溫度，否則會造成1,3-丁二醇在200℃以上熱分解，因此在臭味方面產生不良影響〔述於日本特許公開案第156738/1988號〕。

又，令1,3-丁二醇之加熱條件（停留時間）予以延長時，則會對臭味方面也有不良影響。

因此，較佳使用係在製程流體部分具短停留時間之再沸器，例如薄層蒸發器如天然落膜型薄層蒸發器或力刮取型薄層蒸發器等。

本發明之第三特點之特徵為蒸餾去除水之同時新鮮水

## 五、發明說明(15)

饋入塔(3-1)頂部。新鮮水可包含自來水，較佳純水(如去離子水)，就進一步精製過程觀點看來更佳為蒸餾水。

去除醇後之粗1,3-丁二醇必須饋入水蒸餾塔(3-1)之中部附近。當該部位過高時，蒸餾產物內之1,3-丁二醇濃度過高，不佳地造成1,3-丁二醇損失。

它方面，當該部位過低時，由塔(3-1)底排放之液體內之水含量將不佳地增高。包含含鹽及高沸點成分之1,3-丁二醇液體由塔(3-1)底排放，然後移到鹽去除塔(3-2)。

排放入水蒸餾塔(3-1)頂部之新鮮水量以進料粗液體量為準為1至200重量份，較佳5至50重量份。

當低於1份時，對1,3-丁二醇產物之氣味產生不良影響的雜質無法充分去除。它方面，當高於100份時，雖然可充分去除雜質，但再沸器之熱能負載不可接受地增高。

水蒸餾塔(3-1)頂之回流可進行或否。若未進行回流，則新鮮水較佳饋入水蒸餾塔(3-1)頂部附近。

它方面若進行回流，則新鮮水較佳饋入水蒸餾塔(3-1)中部附近。

於室溫之新鮮水可進料而毫無問題。

水蒸餾塔(3-1)頂壓力通常為低於100托耳，較佳為20至60托耳之減壓。

若壓力低於20托耳，則冷凝器之冷卻能負載將不期望地增高。

## 五、發明說明(16)

當於前述壓力下進行水蒸餾及新鮮水之進料時，蒸餾塔溫度於塔底部將無可避免地維持於20至40℃之範圍。

如前述，伴隨新進料新鮮水而被去除的化合物主要包含丁醇，2-乙基丁醇，2,4-二甲基二噁烷等；且係於主要含醛噁烷及二聚丁醇醛之粗溶液之氫化反應中呈副產物而產生者。

去除結果，1,3-丁二醇產物之純度及產率有改善，導致有效獲得高品質的不含產生臭味成分的1,3-丁二醇。

下文中，雖然以合成例、實例及比較例特定示例說明本發明，但本發明之範圍非僅限於此。

### 實例及比較例

經由第1圖所示各步驟進行醛醇縮合反應，醛噁烷分解反應，乙醛蒸發〔乙醛精製（去除巴豆醛）〕，（精製）乙醛循環至醛醇縮合步驟，及由醛噁烷分解塔底（1-3）排放出之溶液進行氫化反應而製備1,3-丁二醇。

須注意藉Karl Fisher方法定量測量水含量而其它各成分係使用氣相層析儀及NMR分析儀測量。

### 實例 1

1升有夾套的醛醇縮合反應器(1-1)內饋入500g乙醛水溶液（乙醛／水＝88／12重量比），隨後於由15至20℃之溫度範圍冷卻。

新饋入反應器之乙醛內未檢測得巴豆醛。

隨後，10g 0.5%苛性蘇打水溶液作為鹼性催化劑緩慢

## 五、發明說明(17)

逐滴加入其中，同時激烈攪拌，然後使其反應同時於20℃維持7小時俾獲得粗反應溶液，其主要含有醛嗎烷，乙醛，水及少量巴豆醛。

反應（醛醇縮合反應）完成並放置2小時後，以稀乙酸進行中和，俾使中和容器（1-2）內之pH精確調整至6.2，接著放置2小時。

隨後，在中和之後，連續急驟蒸發器〔醛嗎烷分解塔（1-3）〕內饋入粗反應溶液〔對應於流（A）〕；反應溶液含25.19wt%乙醛，61.96wt%醛嗎烷，11.93wt%水，0.45wt%巴豆醛，及0.91wt%其它成分。

含乙醛，水及少量巴豆醛之冷凝產物係於80℃溶液溫度由急驟蒸發器內蒸發出，同時調整加熱溫度經歷86分鐘（依進料而定）。所得冷凝產物〔對應於流（C）〕之相對量為46.5%。

由蒸發器（1-3）排放之溶液〔對應於流（B）〕含有41.44wt%醛嗎烷，44.12wt%二聚丁醇醛，11.16wt%水，1.59wt%巴豆醛及1.68wt%其它成分。

將由急驟蒸發器內蒸發出之含乙醛、水、及少量巴豆醛之冷凝產物饋入乙醛精製塔（1-4）內，乙醛精製塔配備有排放管路（1-4-5）、冷凝器（1-4-3）、傾析器（1-4-4）及循環管路（1-4-6），同時將蒸發器頂溫維持於約20℃，及蒸發器底溫維持於約100℃及常壓，而經由從排放管路（1-4-5）去除巴豆醛而獲得192g巴豆醛含量低於0.1

## 五、發明說明 ( 18 )

% 之精製乙醛。精製乙醛用於實例 2。

隨後，200g由蒸發器底(1-3)排放出之溶液饋入1升壓熱鍋內，然後饋入15wt% 阮尼鎳催化劑（以該溶液為準），接著於 $80\text{kg}/\text{cm}^2$ 之壓力及 $120^\circ\text{C}$ 之溫度進行氫化反應30分鐘。

所得粗反應溶液通過醇蒸餾塔(2-2)，水蒸餾塔(3-1)，鹽去除塔(3-2)，高沸點成分去除塔(3-3)及低沸點成分去除塔(3-4)精製而得無臭1,3-丁二醇產物，蒸餾產率為76.6%，基於1000份1,3-丁二醇可產生200份副產物醇。

注意即刻進行臭味評估試驗，由5位專家評審比較空氣中的臭味。

### 實例 2

重複實例1所述之類似程序，但經由將操作條件應用於如表1所示之醛嗎烷分解塔(1-3)而使用實例1所得之精製乙醛。

無臭1,3-丁二醇產物之蒸餾產率為78.0%。其它結果示於表1。以1000份1,3-丁二醇產物為準，醇副產物為280份。

### 比較例 1 及 2

重複實例1所述之類似程序，但來自醛嗎烷分解塔(1-3)之冷凝產物直接循環入醛醇縮合步驟而未通過乙醛精製塔(1-4)。

## 五、發明說明 (18-1)

無臭 1,3-丁二醇產物之蒸餾產率於比較例 1 為 59.6% 及比較例 2 為 70.0%，及以 1000 份 1,3-丁二醇產物為準，比較例 1 及 2 之醇副產物分別為 200 至 280 份。其它結果示於表 1。

操作條件及結果連同各實例之結果示於表 1。

## 實例 3

重複實例 2 所述之類似程序，但醛嗎烷分解塔之溫度改成 85℃。

無臭 1,3-丁二醇產物之蒸餾產率為 65.0%，及以 1000 份 1,3-丁二醇產物為準，醇副產物為 150 份。

## 比較例 3

重複比較例 1 之類似程序，但醛嗎烷分解塔之溫度改為 85℃。

無臭 1,3-丁二醇產物之蒸餾產率為 34.1%，及以 1000 份 1,3-丁二醇產物為準，醇副產物為 150 份。

## 五、發明說明(19)

表 1

|                                    | 實 例   |       | 比 較 例 |       |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                    | 1     | 2     | 1     | 2     |
| * 醛嗎烷分解塔之操作條件                      |       |       |       |       |
| 溫度 (°C)                            | 80    | 75    | 80    | 75    |
| 壓力 (Torr)                          | 760   | 760   | 760   | 760   |
| 停留時間 (min)                         | 86    | 86    | 86    | 86    |
| * 循環至醛醇縮合反應器 (1-1) 之溶液 [流 (F)] 之組成 |       |       |       |       |
| 乙醛/水                               | 88/12 | 88/12 | 87/13 | 85/15 |
| 起始乙醛中之巴豆醛含量 (%)                    |       |       |       |       |
|                                    | <0.1  | <0.1  | 3.60  | 2.34  |
| * 饋入醛嗎烷分解塔內之溶液 [流 (A)] 之組成 (wt%)   |       |       |       |       |
| 乙醛                                 | 25.19 | 24.88 | 25.06 | 22.29 |
| 醛醇嗎烷                               | 61.96 | 63.74 | 59.76 | 65.04 |
| 二聚丁醇醛                              | —     | —     | —     | —     |
| 水                                  | 11.93 | 10.46 | 12.00 | 11.00 |
| 巴豆醛                                | 0.45  | 0.30  | 1.61  | 0.81  |
| 其它成分                               | 0.91  | 0.62  | 1.57  | 1.10  |
| * 自醛嗎烷分解塔所排放出之溶液 [流 (B)] 之組成 (wt%) |       |       |       |       |
| 乙醛                                 | —     | —     | —     | —     |
| 醛醇嗎烷                               | 41.44 | 54.50 | 38.92 | 56.71 |
| 二聚丁醇醛                              | 44.12 | 31.35 | 43.44 | 28.39 |
| 水                                  | 11.16 | 10.56 | 11.50 | 10.50 |
| 巴豆醛                                | 1.59  | 1.63  | 2.46  | 1.70  |
| 其它成分                               | 1.68  | 1.95  | 3.68  | 2.69  |
| * 氫化後之粗反應溶液組成 (wt%)                |       |       |       |       |
| 乙醇                                 | 14.00 | 18.39 | 13.03 | 19.03 |
| 水                                  | 11.42 | 10.81 | 11.76 | 10.75 |
| 丁醇                                 | 1.63  | 1.68  | 2.51  | 1.74  |
| 1,3-丁二醇                            | 71.14 | 67.01 | 68.12 | 65.11 |
| 高沸點成分                              | 1.62  | 1.72  | 3.53  | 2.60  |
| 其它成分                               | 0.19  | 0.39  | 1.06  | 0.77  |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 30 )

### 實例 4 至 7

重複實例 1 至 3 之類似程序，但藉應用表 2 所示之操作條件進行醛醇縮合反應及醛嗎烷分解反應俾比較由醛嗎烷分解塔(1-3)底部排放之溶液黏度。

結果也示於表 2。

### 比較例 4 及 5

重複實例 5 所述之類似程序，應用表 2 所示之操作條件但冷凝水未循環入醛嗎烷分解塔(1-3)內。結果也示於表 2。

(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 2

|                                         | 實 例  |      | 比較例  |      | 實 例  |      |
|-----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                                         | 4    | 5    | 4    | 5    | 6    | 7    |
| * 操作條件                                  |      |      |      |      |      |      |
| 溫度 (°C)                                 | 85   | 85   | 85   | 117  | 85   | 117  |
| 壓力 (Torr)                               | 470  | 760  | 470  | 760  | 470  | 760  |
| 停留時間 (min)                              | 60   | 60   | 60   | 13   | 60   | 13   |
| * 自醛呔烷分解塔所排放出之溶液〔流(B)〕之組成 (wt%)         |      |      |      |      |      |      |
| 醛呔烷                                     | 13.4 | 34.8 | 26.2 | 16.0 | 21.0 | 13.5 |
| 二聚丁醇醛                                   | 63.7 | 41.7 | 72.9 | 76.2 | 58.4 | 64.2 |
| 水                                       | 21.6 | 21.5 | 0.1  | 5.1  | 20   | 20.0 |
| 巴豆醛                                     | 1.3  | 2.0  | 0.8  | 2.7  | 0.6  | 2.3  |
| * 黏度 (厘泊/室溫)                            | 62   | 50   | C    | 450  | 58   | 63   |
| * 由醛呔烷分解塔 (1-3) 頂部蒸發出之溶液〔流(C)〕之組成 (wt%) |      |      |      |      |      |      |
| 乙醛                                      | 94.4 | 99.2 | 50.3 | 78.2 | 50.3 | 78.2 |
| 醛呔烷                                     | 0.7  |      | 2.4  |      | 2.4  |      |
| 巴豆醛及其它                                  | 4.9  | 0.2  | 2.3  |      | 2.3  |      |
| 水                                       |      | 0.6  | 45.0 | 21.8 | 45.0 | 21.8 |

## 五、發明說明 ( 22 )

註：比較例 4 之黏度值 C 代表溶液結晶。

比較例 3 及 4 中由醛嗎烷分解塔底排放之溶液較實例 4, 5, 6 及 7 之溶液為高黏度溶液或結晶固體。

### 實例 8

重複如實例 1 - 3 所述之類似程序，但進行水蒸餾之同時將新鮮水饋入水蒸餾塔 (3-1) 頂部。

基於饋入高沸點成分之去除塔 (3-3) 之量，產率為 89wt%。

基於饋入低沸點成分之去除塔 (3-4) 之量，產率為 93wt%。

### 比較例 6

重複如實例 8 所述之類似程序，但進行水蒸餾時，未饋入新鮮水至水蒸餾塔 (3-1) 頂部。

基於饋入高沸點成分之去除塔 (3-3) 之量，產率為 83wt%。

基於饋入低沸點成分之去除塔 (3-4) 之量，產率為 89wt%。

雖參照特定具體例已詳細說明本發明，但業界人士了解於其中可作成各種變化及修改而未悖離其精髓及範圍。

。

## 五、發明說明(23)

### 圖中符號之說明

- 1-1 : 醛醇縮合反應器
- 1-2 : 中和槽
- 1-3 : 醛嗎烷分解塔
- 1-3-1 : 再沸器
- 1-3-2 : 冷凝器
- 1-4 : 乙醛精煉塔
- 1-4-1 : 再沸器
- 1-4-2 : 冷凝器
- 1-4-3 : 冷凝器
- 1-4-4 : 傾析器
- 1-4-5 : 排放管路
- 1-4-6 : 循環管路
- 2-1 : 氫化反應器
- 2-2 : 醛醇蒸餾塔
- 3-1 : 水蒸餾塔
- 3-2 : 鹽去除塔
- 3-3 : 除去高沸點成份用蒸餾塔
- 3-4 : 除去低沸點成份用蒸餾塔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：)

## 1,3-丁二醇之改良製法

所揭示者為1,3-丁二醇之改良製法，其中可減少副產物的產生，因而以高產率生產高品質（例如無臭，所謂的“化粧品級”）1,3-丁二醇。

一種經由步驟(a)，(b)及(c)製備1,3-丁二醇之方法；

(a) 於鹼性催化劑存在下進行乙醛之醛醇縮合反應，因而獲得主要含有醛呔烷(aldoxane)、乙醛、水及少量巴豆醛之反應粗溶液；

(b) 加熱分解醛呔烷而獲得二聚丁醇醛(paraldol)，同時由反應粗溶液中除去含乙醛、水及少量巴豆醛之組成份；

(c) 於催化劑存在下氫化二聚丁醇醛而獲得1,3-丁二醇；

其特徵為：於步驟(b)中，由蒸餾產物去除巴豆醛後，將含有低於2%（對於乙醛而言）巴豆醛之精製乙醛再循環至步驟(a)者，其中該巴豆醛之去除係於具有側流循環管路之乙醛蒸餾塔(1-4)內進行之。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

紙

四、英文發明摘要 (發明之名稱: AN IMPROVED PROCESS FOR THE PREPARATION)  
OF 1,3-BUTYLENE GLYCOL

Disclosed are the improvements of a process for the preparation of 1,3-butylene glycol, in which the generation of by-products can be decreased, resulting in being capable of producing 1,3-butylene glycol having high quality (e.g. an odorless, so-called "cosmetic grade") at a high-yield.

A process for the preparation of 1,3-butylene glycol by steps (a), (b) and (c);

- (a) aldol condensation step of acetaldehyde in the presence of an alkali catalyst to obtain a crude reaction solution primarily containing aldoxane, acetaldehyde, water and small amounts of croton aldehyde;
- (b) thermal decomposition step of aldoxane to obtain paraldol while removing components containing acetaldehyde, water and small amounts of croton aldehyde from the crude reaction solution;
- (c) hydrogenation step of paraldol to obtain 1,3-butylene glycol in the presence of a catalyst;

characterized in that a refined acetaldehyde not containing a substantial amount of croton aldehyde is recirculated to step (a) after removal of croton aldehyde from the distillate in step (b).

(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 82110290 號「1,3-丁二醇之改良製法」專利案

(85年10月24日修正)

## 六 申請專利範圍：

1. 一種經由步驟(a)，(b)及(c)製備1,3-丁二醇之方法；

(a) 於鹼性催化劑存在下進行乙醛之醛醇縮合反應，  
因而獲得主要含有醛嗎烷(aldoxane)、乙醛、水  
及少量巴豆醛之反應粗溶液；

(b) 加熱分解醛嗎烷而獲得二聚丁醇醛(paraldol)，  
同時由反應粗溶液中除去含乙醛、水及少量巴豆  
醛之組成份；

(c) 於催化劑存在下氫化二聚丁醇醛而獲得1,3-丁二  
醇；

其特徵為：於步驟(b)中，由蒸餾產物去除巴豆醛後，  
將含有低於2%（對於乙醛而言）巴豆醛之精製乙醛  
再循環至步驟(a)者，其中該巴豆醛之去除係於具有  
側流循環管路之乙醛蒸餾塔(1-4)內進行之。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該巴豆醛之去除  
係於配備有傾析器(1-4-4)之具有側流循環管路之乙  
醛蒸餾塔(1-4)內進行者。

3. 一種經由步驟(a)，(b)及(c)製備1,3-丁二醇之方法；

(a) 於鹼性催化劑存在下進行乙醛之醛醇縮合反應，  
因而獲得主要含有醛嗎烷(aldoxane)、乙醛、水  
及少量巴豆醛之反應粗溶液；

## 六、申請專利範圍

(b) 加熱分解醛呔烷而獲得二聚丁醇醛 (paraldol),  
同時由反應粗溶液中除去含乙醛、水及少量巴豆  
醛之組成份;

(c) 於催化劑存在下氫化二聚丁醇醛而獲得 1,3-丁二  
醇;

該特徵為: 於步驟 (b) 中該巴豆醛之除去係於具有側  
流循環管路之乙醛蒸餾塔 (1-4) 內進行, 且將水饋進  
醛呔烷分解塔 (1-3) 內者。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法, 其中該水為由乙醛蒸  
餾塔 (1-4) 底部排放之水者。

5. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之方法, 其中該有待饋入  
醛呔烷分解塔 (1-3) 之水係由新鮮水及由乙醛精製塔  
(1-4) 底部排放之水 [流 (G)] 中選出者。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法, 其中由醛呔烷分解塔  
(1-3) 底部排放之流 (B) 中之水含量範圍維持於大於  
5 wt%。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法, 其中由醛呔烷分解塔  
(1-3) 底部排放之流 (B) 中之水含量範圍維持於大於  
10 wt%。

8. 如申請專利範圍第 6 項之方法, 其中由醛呔烷分解塔  
(1-3) 底部排放之流 (B) 中之水含量範圍維持於大於  
20 wt%。

9. 一種經由步驟 (a), (b) 及 (c) 製備 1,3-丁二醇之方法;

## 六、申請專利範圍

(a) 於鹼性催化劑存在下進行乙醛之醛醇縮合反應，因而獲得主要含有醛嗎烷 (aldoxane)、乙醛、水及少量巴豆醛之反應粗溶液；

(b) 加熱分解醛嗎烷而獲得二聚丁醇醛 (paraldol)，同時由反應粗溶液中除去含乙醛、水及少量巴豆醛之組成份；

(c) 於催化劑存在下氫化二聚丁醇醛而獲得 1,3-丁二醇；

其特徵為：該巴豆醛之除去係於具有側流循環管路之乙醛蒸餾塔 (1-4) 內進行，且新鮮水饋入蒸餾塔頂，同時於由氫化步驟 (c) 產生的含乙醇及丁醇之粗 1,3-丁二醇溶液中去除乙醇及丁醇後，再去除水者。

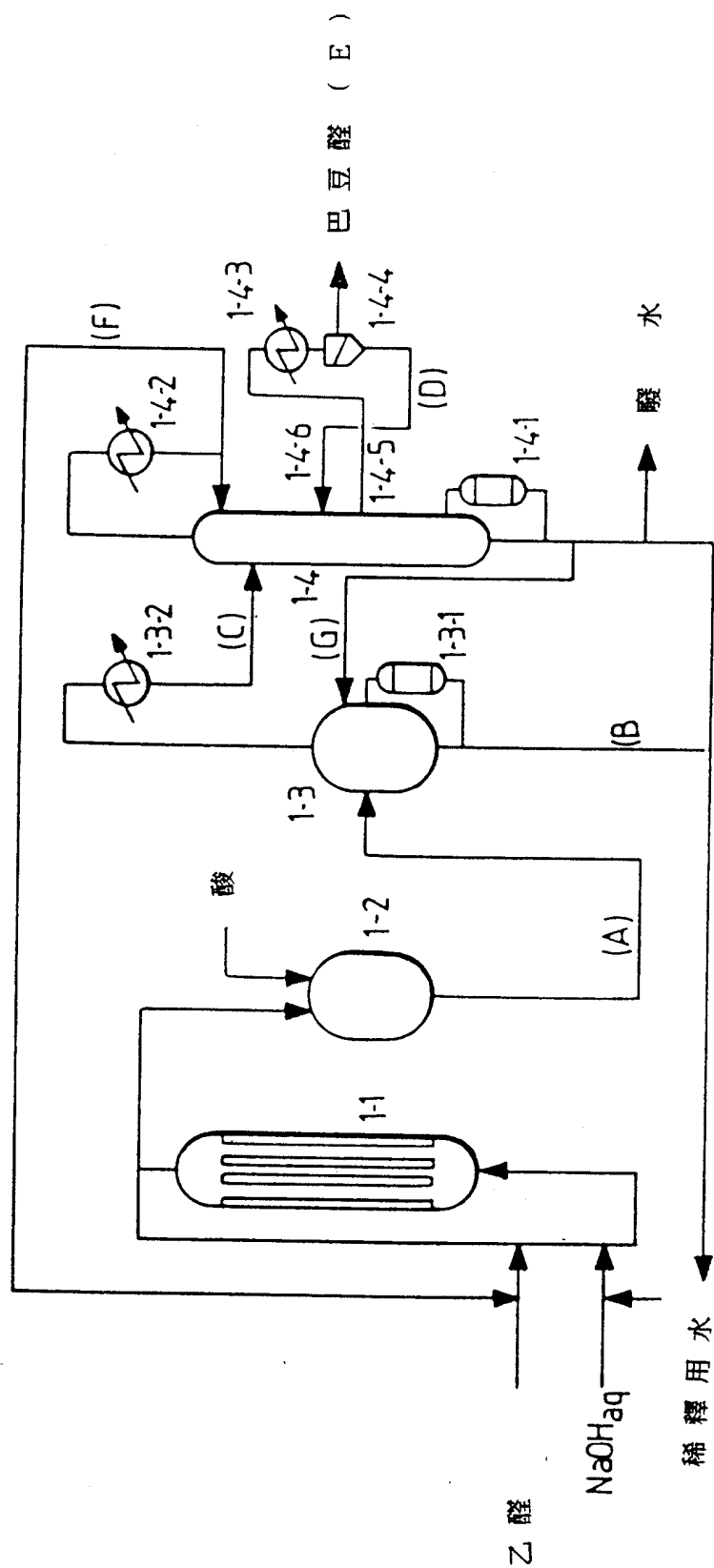
10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該新鮮水為去離子水者。

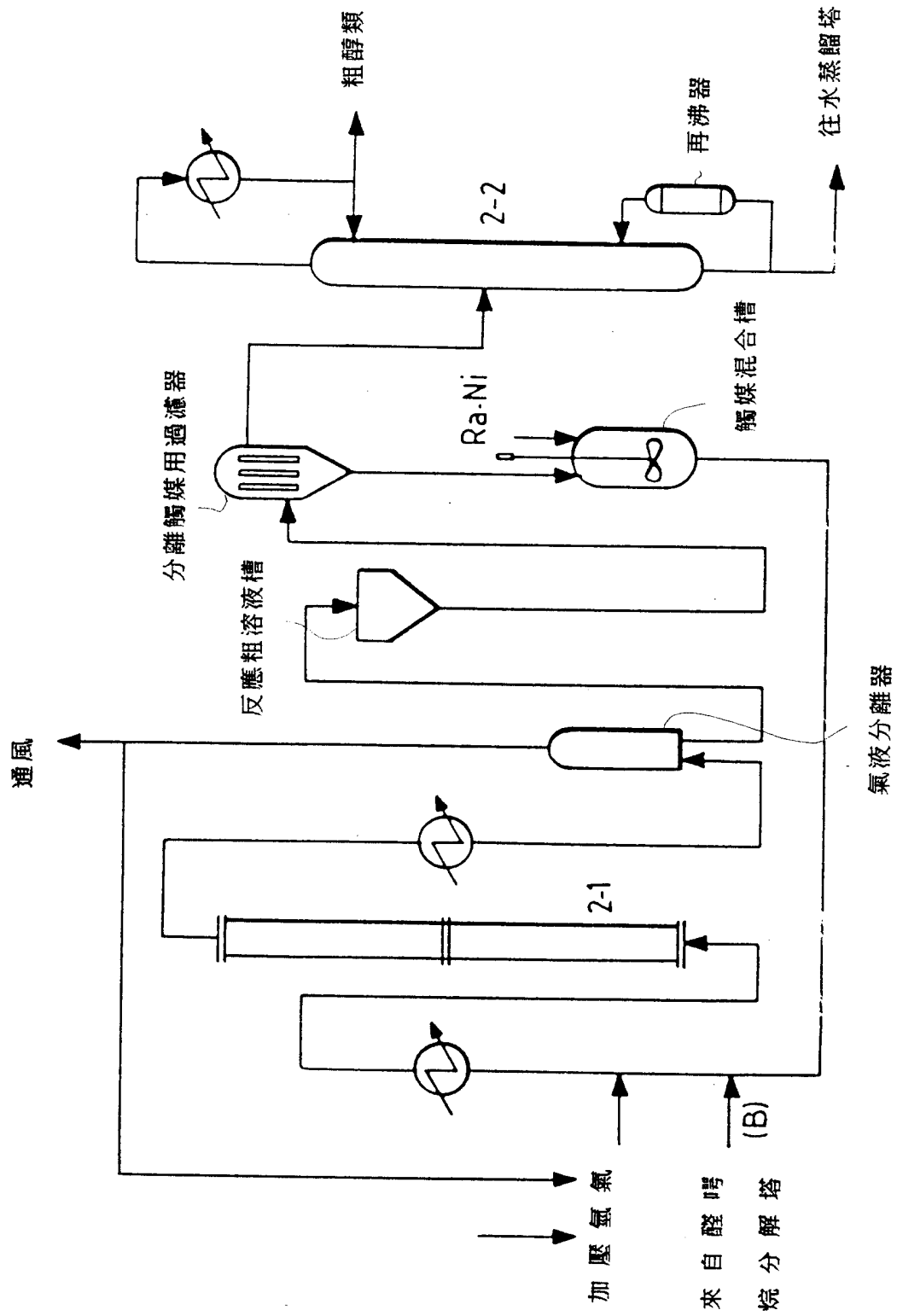
11. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之方法，其中以有待進料之粗液體數量為準，饋進水蒸餾塔 (3-1) 頂部之新鮮水為由 1 至 200 重量份。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中以有待進料之粗液體數量為準，饋進水蒸餾塔 (3-1) 頂部之新鮮水為由 5 至 50 重量份。

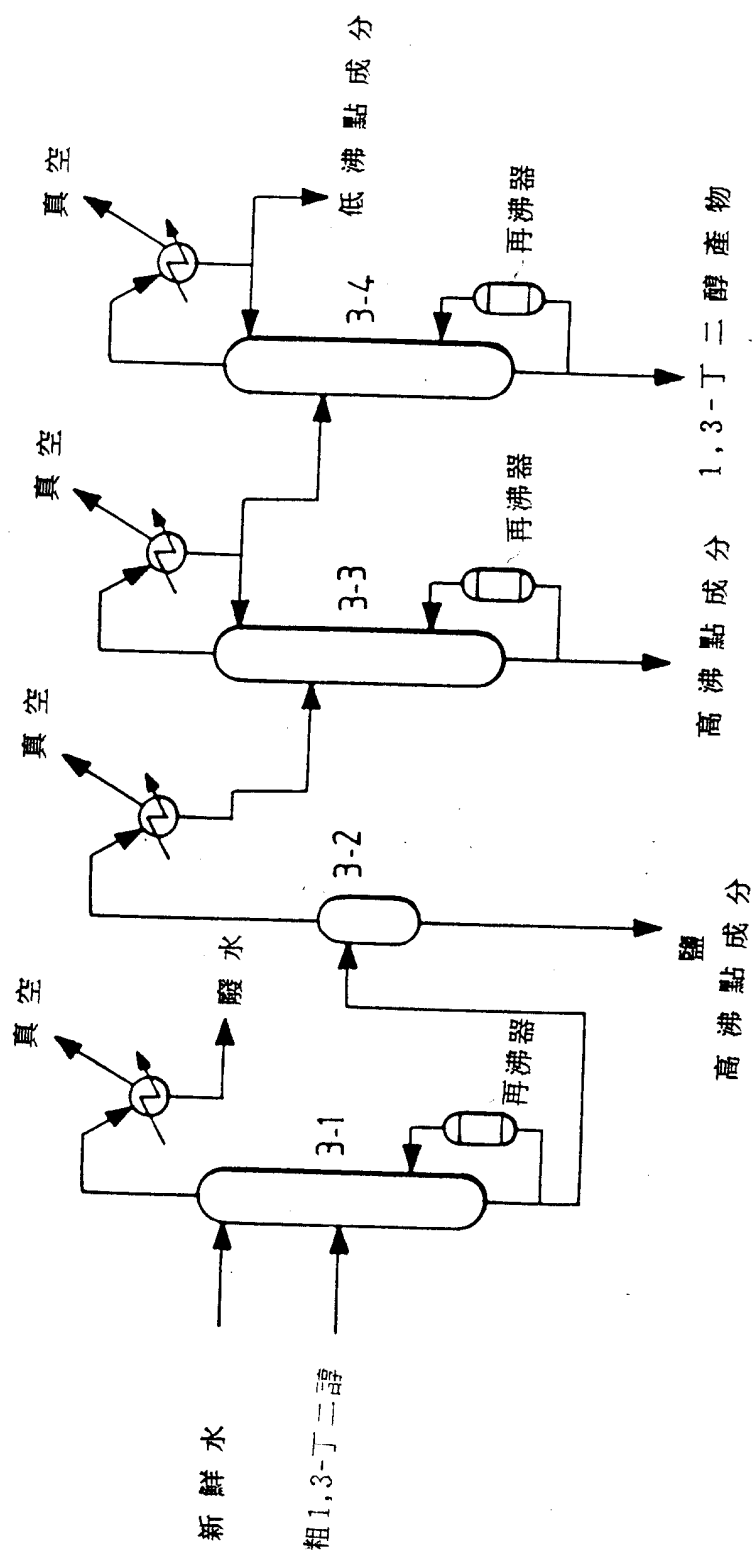
931-1282

修正 7.16  
本 年 月 日  
補充

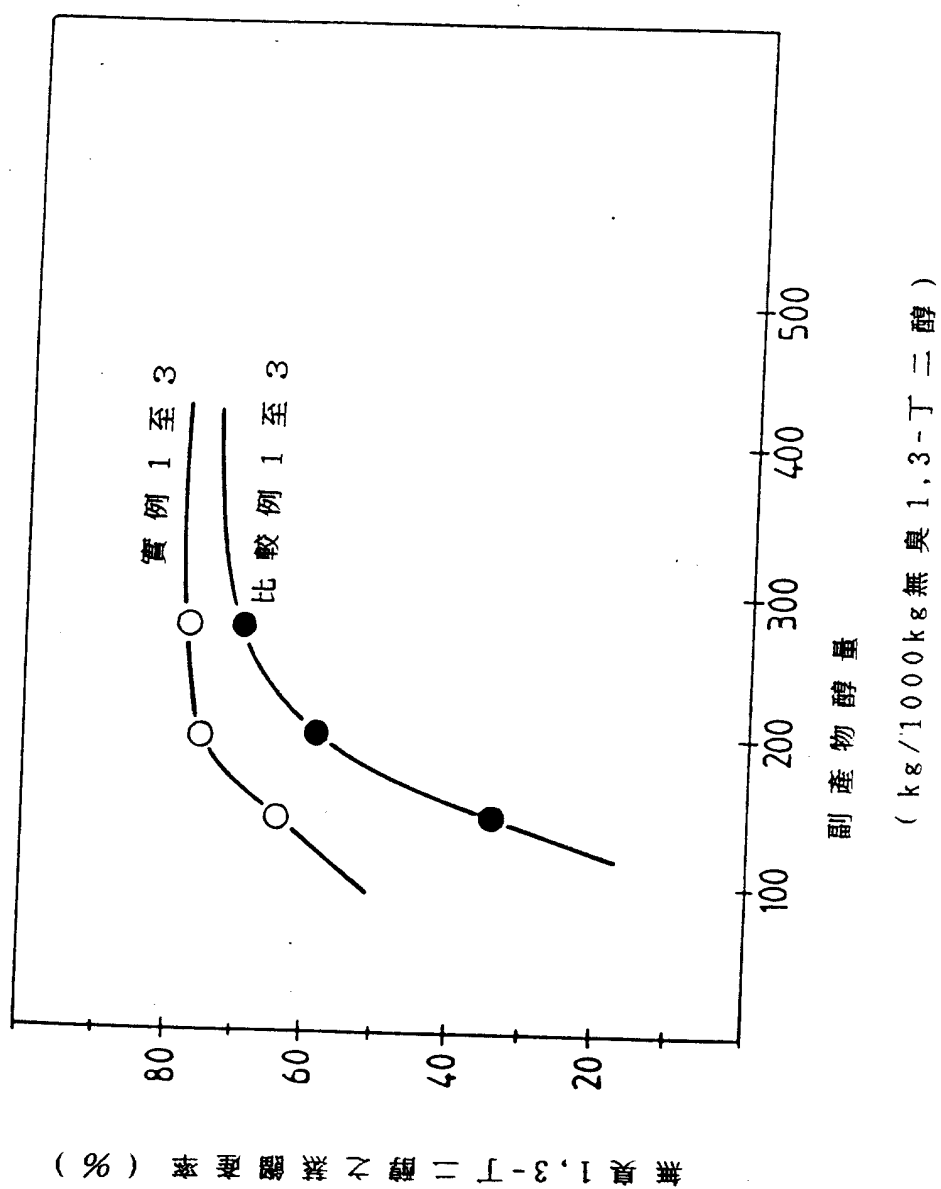




第2圖



第3圖



第4圖