



(21)申請案號：109111255 (22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 01 日
 (51)Int. Cl. : C07C67/54 (2006.01) C07C67/58 (2006.01)
 (30)優先權：2019/04/04 南韓 10-2019-0039718
 2020/03/30 南韓 10-2020-0038460
 (71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)
 南韓
 (72)發明人：金顯圭 KIM, HYUN KYU (KR)；李成圭 LEE, SUNG KYU (KR)；田炯 JUN,
 HYOUNG (KR)；陳贊携 JIN, CHAN HYU (KR)；文正周 MOON, JEONG JU
 (KR)；金宙鎬 KIM, JOO HO (KR)
 (74)代理人：林志剛
 (56)參考文獻：
 CN 108368025A EP 0917527A1
 JP 2004-517097A KR 10-1663586B1
 審查人員：王鼎瀚
 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：5 共 35 頁

(54)名稱

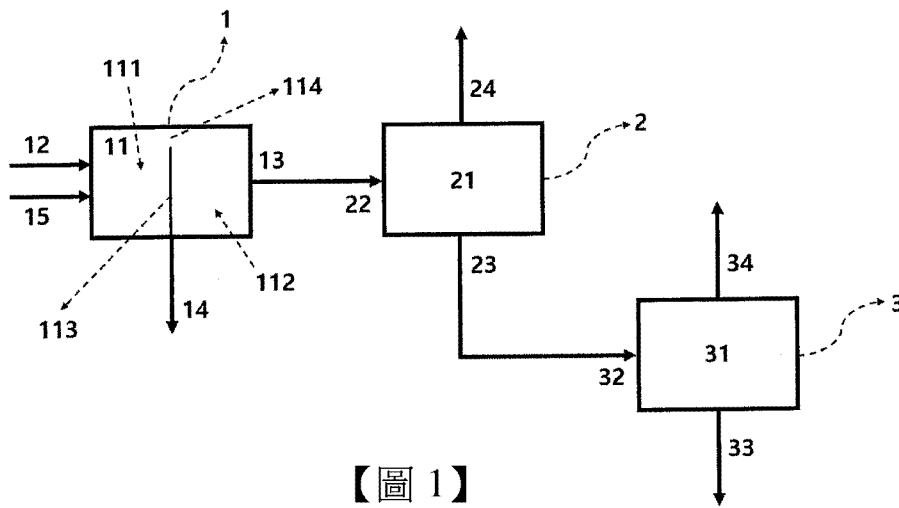
連續純化酯化之反應產物的系統

(57)摘要

本發明係關於一種連續純化酯化之反應產物的系統以及一種連續純化酯化之反應產物的方法，該方法可透過該連續純化的系統實施，其中該系統包括中和器、蒸餾器以及產物純化器，其中該中和器之內部空間係配置有一或多個分隔壁(partition wall)，使得該內部空間被區隔成分別在左方和右方之中和空間和層分離空間且連接該二個空間之通道被形成，且該通道開始於該中和空間之上部。透過本發明，可能有效率地進行連續純化製程，且降低在純化期間所產生之低碳醇廢水。

The present invention relates to a system for continuously purifying a reaction product of esterification and a method for continuously purifying a reaction product of esterification, the method which may be implemented through the continuous purification system, wherein the system includes a neutralizer, a distiller and a product purifier, wherein the inner space of the neutralizer is provided with one or more partition walls such that the inner space is divided into a neutralization space and a layer separation space in the left and right directions respectively and a passage connecting the two spaces is formed, and the passage starts from an upper portion of the neutralization space. Through the present invention, it is possible to perform a continuous purification process efficiently, and to reduce lower alcohol wastewater generated during purification.

指定代表圖：



【圖 1】

符號簡單說明：

- 1:中和器
- 2:蒸餾器
- 3:產物純化器
- 11:內部空間
- 12:入口
- 13:第一排放埠
- 14:第二排放埠
- 15:中和劑注射埠
- 21:分離空間
- 22:有機層部分注射埠
- 23:富酯物流排放埠
- 24:富醇物流排放埠
- 31:純化空間
- 32:純化器入口
- 33:產物排放埠
- 34:醇排放埠
- 111:中和空間
- 112:層分離空間
- 113:多個分隔壁
- 114:通道



I840546

【發明摘要】

【中文發明名稱】

連續純化酯化之反應產物的系統

【英文發明名稱】

SYSTEM FOR CONTINUOUSLY PURIFYING REACTION PRODUCT
OF ESTERIFICATION

【中文】

本發明係關於一種連續純化酯化之反應產物的系統以及一種連續純化酯化之反應產物的方法，該方法可透過該連續純化的系統實施，其中該系統包括中和器、蒸餾器以及產物純化器，其中該中和器之內部空間係配置有一或多個分隔壁(partition wall)，使得該內部空間被區隔成分別在左方和右方之中和空間和層分離空間且連接該二個空間之通道被形成，且該通道開始於該中和空間之上部。透過本發明，可能有效率地進行連續純化製程，且降低在純化期間所產生之低碳醇廢水。

【英文】

The present invention relates to a system for continuously purifying a reaction product of esterification and a method for continuously purifying a reaction product of esterification, the method which may be implemented through the continuous purification system, wherein the system includes a neutralizer, a distiller and a product purifier, wherein the inner space of the neutralizer is provided with one or more partition walls such that the inner space is divided into a neutralization space and a layer separation space in the left and right directions respectively and a passage connecting the two spaces is formed, and the passage starts from an upper portion of the neutralization space. Through the present invention, it is possible to perform a continuous purification process efficiently, and to reduce lower alcohol wastewater generated during purification.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1:中和器

2:蒸餾器

3:產物純化器

11:內部空間

12:入口

13:第一排放埠

14:第二排放埠

15:中和劑注射埠

21:分離空間

22:有機層部分注射埠

23:富酯物流排放埠

24:富醇物流排放埠

31:純化空間

32:純化器入口

33:產物排放埠

34:醇排放埠

111:中和空間

112:層分離空間

113:多個分隔壁

114:通道

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

連續純化酯化之反應產物的系統

【英文發明名稱】

SYSTEM FOR CONTINUOUSLY PURIFYING REACTION PRODUCT
OF ESTERIFICATION

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種連續純化酯化之反應產物的系統。

[相關申請案之交叉參照]

【0002】本申請案主張在2019年4月4日向韓國智慧財產局提出之韓國專利申請案號10-2019-0039718以及在2020年3月30日提出之韓國專利申請案號10-2020-0038460之權益，二者藉由整體引用方式被併入本文中。

【先前技術】

【0003】鄰苯二甲酸酯系塑化劑在過去20世紀已佔有全球塑化劑市場的92%(Mustafizur Rahman and Christopher S.Brazel的“The plasticizer market : an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges” Progress in Polymer Science 2004, 29, 1223-

1248)，且為藉由賦予可撓性、持久性、耐冷性及類似者且降低熔化期間之黏度來改良聚氯乙烯(下文也稱為PVC)的加工性所用的添加劑。將不同含量之鄰苯二甲酸酯系塑化劑導入PVC中且不僅用於硬式產品諸如剛性管，也用於軟式產品諸如食物包裝用材料、血袋、及地板材料，因為該鄰苯二甲酸酯系塑化劑是軟且可延伸的。因此，該鄰苯二甲酸酯系塑化劑比任何其他材料，與現實生活更密切相關且被廣泛地用於與人體直接接觸之材料。

【0004】然而，雖然有與PVC之相容性和鄰苯二甲酸酯系塑化劑之優越的柔軟賦予性質，針對該鄰苯二甲酸酯系塑化劑之有害本質曾有爭論，因為當將含有鄰苯二甲酸酯系塑化劑之PVC產品用在現實生活時，該鄰苯二甲酸酯系塑化劑可一點一點地由該產物滲出且作為疑似的內分泌干擾物(環境賀爾蒙)及等同重金屬程度的致癌物質(NR Janjua 等人之“Systemic Uptake of Diethyl Phthalate, Dibutyl Phthalate, and Butyl Paraben Following Whole-body Topical Application and Reproductive and Thyroid Hormone Levels in Humans” Environmental Science and Technology 2008, 42, 7522-7527)。尤其，因為在1960年代美國出版一篇報告：鄰苯二甲酸二乙基己酯(鄰苯二甲酸二-(2-乙基己酯)，即DEHP，其為最常用的鄰苯二甲酸酯塑化劑)由PVC產品滲出，除了在1990年代因逐漸關注環境賀爾蒙所促進之針對該鄰苯二甲酸酯系塑化劑對人體的有害本質的多種研究，也已開始執行全球的環境規定。

【0005】因此，為要反映由於鄰苯二甲酸酯系塑化劑之滲漏所致之環境賀爾蒙問題和環境規定，很多研究者正進行研究，以在沒有用於製造鄰苯二甲酸酯系塑化劑之鄰苯二甲酸酐的情況下，發展新的非鄰苯二甲酸酯系的替代塑化劑，或發展抑制鄰苯二甲酸酯系塑化劑之滲漏的滲漏抑制技術，從而明顯減少對人體的危害且符合環境標準。

【0006】同時，作為非鄰苯二甲酸酯系塑化劑，對苯二甲酸酯系塑化劑不僅具有與鄰苯二甲酸酯系塑化劑相等程度之物理性質，也已是受矚目之無環境問題之材料，以致已發展不同類型之對苯二甲酸酯系塑化劑。此外，已經積極地進行具有優越物理性質之對苯二甲酸酯系塑化劑的發展研究以及用於製造此種對苯二甲酸酯系塑化劑之設備的研究，且鑒於製程設計，需要更具效率、更經濟且更簡單之製程設計。

【0007】鑑於多種態樣諸如產物之產率、純化製程之分離效率、產物之純度、藉由共沸蒸餾之廢水處理、及能量損失，也持續需要改良用於製造此種對苯二甲酸酯塑化劑之製程。

【0008】先前技術之文件

【0009】(專利文件1)韓國專利公開公告號 10-2013-0042743

【0010】(非專利文件1) Mustafizur Rahman and Christopher S.Brazel 的 “The plasticizer market : an assessment of traditional plasticizers and research trends to

meet new challenges” Progress in Polymer Science 2004, 29, 1223-1248。

【0011】(非專利文件2) N.R. Janjua等人之“Systemic Uptake of Diethyl Phthalate, Dibutyl Phthalate, and Butyl Paraben Following Whole-body Topical Application and Reproductive and Thyroid Hormone Levels in Humans” Environmental Science and Technology 2008, 42, 7522-7527。

【發明內容】

技術問題

【0012】本發明係關於一種能連續純化由酯化反應所製造之未經純化的產物混合物的系統以及使用該系統的連續純化方法。本發明之一態樣提供一種純化酯化之反應產物的系統和一種純化酯化之反應產物的方法，其中將具有低碳醇之廢水量減少且可將在該廢水中所含之低碳醇連續且有效率地分離。

技術解決方式

【0013】根據本發明之一態樣，提供一種連續純化酯化之反應產物的系統，其中該系統包括中和器，其包括將含有酯和二種具有不同碳原子數之醇混合物的未純化產物混合物注射進入其中的入口、作為中和劑之鹼性水溶液注射所經過的中和劑注射埠、在其中進行中和及水分離的內

離的內部空間、有機層部分排放所經過的第一排放埠、以及水層部分排放所經過之第二排放埠；蒸餾器，其包括與該中和器之第一排放埠連接之有機層部分注射埠、在其中進行該醇混合物之分離的分離空間、配置在該分離空間之上部之富醇物流排放埠、以及配置在該分離空間之下部之富酯物流排放埠；以及產物純化器，其包括與該蒸餾器之富酯物流排放埠連接之純化器入口、在其中進行氣液分離的純化空間、配置在該純化空間之上部且醇部分排放所經過之醇排放埠、以及配置在該純化空間之下部且酯部分排放所經過之產物排放埠，其中該中和器之內部空間係配置有一或多個分隔壁，使得該內部空間被區隔成分別在左方和右方之中和空間和層分離空間且連接該二個空間之通道被形成，且該通道開始於該中和空間之上部。

【0014】 根據本發明之另一態樣，提供一種連續純化酯化之反應產物的方法，該方法可透過以上之連續純化系統實行，其中該方法尤其包括步驟 S1：在具有分隔壁結構之中和器中，於鹼性水溶液存在下，對未經純化之產物混合物(其包括作為未經反應之材料而含有二種具有選自 3 至 10 個碳原子之不同碳原子數之醇的醇混合物且包括為酯化反應產物之酯)進行層分離成為富含酯之有機層部分和包括低碳醇之水層部分；步驟 S2：將該有機層部分注射進入蒸餾器，以由該蒸餾器之上部移除富醇物流且由其下部排放富酯物流；以及步驟 S3：將該富酯物流注射進入產物純化器以由該產物純化器之下部分離酯部分且由其上部分離

醇部分。

有利效果

【0015】根據本發明，可以提供一種純化系統和一種純化方法，其中將含低碳醇之廢水量減少且將在該廢水中所包括之低碳醇在純化酯化反應之產物中有效率地分離且該方法可連續地進行。

【圖式簡單說明】

進行本發明之最佳模式

【0016】以下本說明書之附圖舉例描繪本發明之較佳實例，且其連同以下所給之本發明的詳述，用來使本發明之技術觀念能進一步被了解，且因此本發明不應僅利用在此等圖中之事物來解釋。

【0017】[圖1]是製程流程圖，其描繪根據本發明之一實施態樣之配置有中和器、蒸餾器、及產物純化器的連續純化系統；

【0018】[圖2]是製程流程圖，其描繪根據本發明之一實施態樣之配置有中和器、蒸餾器、產物純化器、及過濾器的連續純化系統；

【0019】[圖3]是製程流程圖，其描繪根據本發明之一實施態樣之配置有過濾器、中和器、蒸餾器、及產物純化器的連續純化系統；

【0020】[圖4]是製程流程圖，其描繪根據本發明之

一實施態樣之配置有中和器、蒸餾器、產物純化器、混合型醇分離塔、及廢水處理槽的連續純化系統；及

【0021】[圖5]是作圖，其顯示在一般批式方法和本發明之連續方法的廢水中的醇量。

【實施方式】

本發明之實施模式

【0022】在以下，本發明將更詳細地被描述以促進了解本發明。

【0023】將會了解：不應將在本發明之描述和申請專利範圍中之用字或用詞視為受限於具有在通用字典中所定義之意義。進一步會了解：基於本發明人可合適地界定該等字或詞之意義以最佳說明本發明的原則，應將該等字或詞解釋成具有與彼等在本發明之相關技術背景和技術概念中之意義一致的意義。

【0024】根據本說明書之詞「未經純化之反應產物」可以是在反應器中進行反應之稍後的粗製反應產物，且可特別地意指未透過蒸氣進行萃取製程的反應產物。

【0025】根據本說明書之詞「富」意指一種成分，其當在一部分中有2種成分時，含量為50 wt%或更高，或當其中有3或更多種成分時，含量佔最大。

【0026】在本說明書中描述之裝置(該裝置是例如塔、蒸餾器、中和器、廢水處理槽、或類似者)的「上部」，除非特別說明，否則可包括每一件裝置之頂部表

面，從而包括位於一側表面之高度方向上的中心以上的側頂部表面，且該裝置之「下部」除非特別說明，否則可包括每件該等裝置之底部表面，從而包括位於一側表面之高度方向上的中心以下的側底部表面。

【0027】連續純化系統

【0028】根據本發明之一實施態樣的連續純化系統包括中和器1，其包括將未純化產物混合物注射進入其中的入口12、將鹼性水溶液注射所經過的中和劑注射埠15、在其中進行中和及水分離的內部空間11、有機層部分排放所經過的第一排放埠13、以及水層部分排放所經過之第二排放埠14；蒸餾器2，其包括與該中和器之第一排放埠13連接之有機層部分注射埠22、在其中進行該醇混合物之分離的分離空間21、配置在該分離空間21之上部之富醇物流排放埠24、以及配置在該分離空間之下部之富酯物流排放埠23；以及產物純化器3，其包括與該蒸餾器之富酯物流排放埠23連接之純化器入口32、在其中進行氣液分離的純化空間31、配置在該純化空間之上部且醇部分排放所經過之醇排放埠34、及配置在該純化空間之下部且酯部分排放所經過之產物排放埠33。

【0029】此外，該中和器之內部空間11係配置有一或多個分隔壁113，使得該內部空間被區隔成分別在左方和右方之中和空間111和層分離空間112且連接該二個空間之通道114被形成，且該通道114開始於該中和空間111之上部。

【0030】引用圖1，在根據本發明之實施態樣的連續純化系統中，未經純化之產物混合物在該中和器1中被分離成有機層和水層，該中和器1具有藉由該一或多個分隔壁113被區隔成左方和右方之內部空間11(其中該中和空間111是在左方且該層分離空間112是在右方)，且包括配置在該中和空間111之側面的該入口12和該中和劑注射埠15，配置在該層分離空間112之上側的第一排放埠13，及配置在該層分離空間112之下側的該第二排放埠14。

【0031】在該中和器1中所分離之有機層部分透過該第一排放埠13與該蒸餾器2連接，且具體地，與該蒸餾器2之有機層部分注射埠22連接。該蒸餾器2內配置有該分離空間21，其中進行醇分離諸如低壓萃取及蒸氣萃取，且該富醇物流排放埠24係配置在該分離空間之上部且該富酯物流排放埠23係配置在其下部。該蒸餾器2可用來控制待設置在後端之該產物純化器3之負載量，同時透過該醇之萃取，降低在該有機層部分中醇的含量。

【0032】富酯物流係經由該富酯物流排放埠23(其與該產物純化器3之純化器入口32連接)由該蒸餾器2之下部排放，且將該富酯物流注射進入該純化空間31。在該純化空間中，可以進行共沸蒸餾形式(亦即透過蒸氣之蒸餾製程)之氣液分離，且結果，在該富酯物流中所含之醇係由配置在該純化空間上部之該醇排放埠34排放且待商品化之酯係由配置在其下部之該產品排放埠33排放。

【0033】根據本發明之連續純化系統可進一步包括過

濾器。

【0034】參照圖2和圖3，過濾器4如圖2中所顯示的，與該產物純化器3之產物排放埠33連接，以在過濾空間41中進行過濾，且成品可經由經過濾之材料排放管線42被排放。此外，該過濾器4可在進行純化製程之前被設置，且如圖3中所顯示的，可將該過濾器4設置在該中和器1之後端，以使該有機層部分首先被過濾。在此情況下，該有機層部分注射埠22可與該過濾器4連接，或該經過濾之材料排放管線42可與該蒸餾器2連接。然而，鑑於該成品的品質，可能更佳的是：該過濾器係經設計以如圖2中所顯示的，被定位在該產物純化器後端。

【0035】根據本發明之一實施態樣，該系統可進一步包括混合型醇分離塔5，該塔5包括混合型醇供應單元52(其中該蒸餾器2之富醇物流排放埠24與該產物純化器3之醇排放埠34被連接)、排放水之上方移除單元55、排放低碳醇的中間排放單元54、以及排放高碳醇之下方排放單元53；以及廢水處理槽6，其包括與該中和器1之該第二排放埠14連接之低碳醇廢水管線62、與該混合型醇分離塔5之該下方排放單元53連接之高碳醇供應管線63、廢水處理空間61(其中進行混合及層分離)、排放高碳醇和低碳醇之醇混合物排放管線64、以及製程廢水處理管線65。

【0036】該廢水處理槽6之廢水處理空間61係配置有一或多個分隔壁，使得該廢水處理空間被區隔成分別在左方和右方之混合空間和層分離空間且形成連接該二空間之

通道，其中該通道可開始於該混合空間之上部。該廢水處理槽之醇混合物排放管線 64 可與該混合型醇分離塔 5 之該混合型醇供應單元 52 連接。

【0037】參照圖 4，可進一步設置該廢水處理槽 6 和該混合型醇分離塔 5。在該混合型醇分離塔 5 的情況下，由該蒸餾器 2 之上部排放之該富醇物流排放埠 24 和該產物純化器 3 之該醇排放埠 34 可與該混合型醇分離塔 5 之供應單元 52 連接。水可由該上方移除單元 55 排放。低碳醇可由該中間排放單元 54 排放，且高碳醇可由該下方排放單元 53 排放。進一步地，在該醇分離空間 51 中，進行該水、低碳醇和高碳醇之分離，此將在稍後描述。

【0038】此外，該廢水處理槽 6 可以是一個空間，其中由該中和器 1 之該第二排放埠 14 排放之該水層部分被處理，且在該廢水處理槽中，該中和器 1 之該第二排放埠 14 可與該廢水處理槽 6 之該低碳醇廢水管線 62 連接。該廢水處理可藉由從該混合型醇分離塔 5 所分離之高碳醇進行，其中該高碳醇可經由該高碳醇供應管線 63，再經由該下方排放單元 53 被供應。在廢水處理槽中，高碳醇和低碳醇係藉由層分離被分離進入該有機層中，且該混合型醇係經由可與該混合型醇分離塔之該供應單元 52 連接之該醇混合物排放管線 64 排放。實質不含醇或含最少量醇之廢水可經由該製程廢水處理管線 65 排放或可作為製程水被再循環。

【0039】連續純化之方法

【0040】根據本發明之一實施態樣，提供一種連續純

化酯化之反應產物的方法，該方法包括步驟 S1：在具有分隔壁結構之中和器中，於鹼性水溶液存在下，對未經純化之產物混合物(其包括作為未經反應之材料而含有二種具有選自 3 至 10 個碳原子之不同碳原子數之醇的醇混合物且包括為酯化反應產物之酯)進行層分離成為富含酯之有機層部分和包括低碳醇之水層部分；步驟 S2：將該有機層部分注射進入蒸餾器，以由該蒸餾器之上部移除富醇物流且由其下部排放富酯物流；以及步驟 S3：將該富酯物流注射進入產物純化器，以由該產物純化器之下部分離酯部分且由其上部分離醇部分。

【0041】一般，純化係藉由在反應器中進行反應後，以非連續方式進行去醇化、中和/水洗、及產物分離而進行，或藉由在個別裝置中，以非連續方法進行每一製程而進行。在連續製程之情況下，作為一個暫時性的解決手段，一件裝置諸如緩衝槽一般係在塔之前端被導入，在該塔中連續進行分離，以控制該塔之負載量且賦予連續性。然而，在根據本發明之純化方法的情況下，在中和器中提供分隔壁以同時充作緩衝槽，且中和及水分離係藉由在該中和器中以溢流(overflow)方式橫越該分隔壁而同時進行，以致因為有機部分係連續被供應至塔而具有優點。

【0042】可對包括 50-95 重量份之酯和 5-50 重量份之醇混合物的未經純化的反應產物進行根據本發明之一實施態樣之連續純化方法。在該術語定義中所定義的，該未經純化之反應產物可以是一種被包括在直接來自反應器之物

流中的產物，或在其中之醇並未透過蒸氣萃取而分離性地移除的狀態中的產物。

【0043】然而，本發明並不排除藉由過濾器之過濾或在反應器與該中和器之間之用於熱交換的物流交換，且不排除在製程設計上通過裝置諸如再沸器、冷凝器、或泵之製程。

【0044】反應原料和酯化反應

【0045】根據本發明之一實施態樣的連續純化方法是一種純化酯化之反應產物的方法，其中該酯化反應可以是使酯和醇反應之轉酯化反應。

【0046】該酯是指具有一或多個酯基的化合物，且可以是例如羧酸酯系化合物、二羧酸酯系化合物、三羧酸酯系化合物或四羧酸酯系化合物。另外，在二羧酸酯系化合物之事例中，該酯可選自由以下所組成之群組：對苯二甲酸酯、間苯二甲酸酯、鄰苯二甲酸酯、環己烷1,2-二酯、環己烷1,3-二酯、及環己烷1,4-二酯，且在三羧酸酯系化合物之事例中，該酯可選自由以下所組成之群組：檸檬酸酯、苯偏三酸酯、及環己烷三羧酸酯系化合物，且在四羧酸酯系化合物的事例中，該酯可選自由以下所組成之群組：苯四羧酸酯系化合物、呋喃四羧酸酯系化合物、環己烷四羧酸酯系化合物和四氫呋喃四羧酸酯系化合物。

【0047】該酯可以是二或多種酯化合物之混合物，且「二或更多種酯化合物之混合物」是指包含同類或不同類之二或多種酯，但在純化一類之酯化反應產物的態樣中，

其較佳是包含同類之二或多種酯。

【0048】此外，該醇可以是具有不同碳原子數之二類之醇的混合物，且碳原子數可以是3至10。該二種醇中具有較小碳原子數的醇可被稱為低碳醇，且具有較大碳原子數的醇可被稱為高碳醇。較佳地，該高碳醇可具有6至10個碳原子，且該低碳醇可具有3至5個碳原子。

【0049】在此，該低碳醇可以是轉酯化反應之反應物或其未經反應之材料，且該高碳醇可以是直接酯化反應之反應物或其未經反應之材料，該反應中，酯(該轉酯化反應之反應物)被製備。此外，可將該低碳醇用在製備該酯之直接酯化反應中，且可將該高碳醇用在該轉酯化反應中，以致與以上事例相反地，可進行該反應。然而，不管反應如何進行，該未經純化之產物混合物可包括該低碳醇和該高碳醇二者。

【0050】可以應用在此技術中普遍應用之反應條件作為該轉酯化反應和該直接酯化反應的特定反應條件(溫度、壓力、時間等)。然而，本發明不特別受限於這些。

【0051】根據本發明之實施態樣，內部進行該轉酯化反應之反應器可以是連續攪拌槽型反應器(CSTR)及/或塞流反應器(PFR)。較佳地，該反應可在塞流反應器中或在其中依序裝設塞流反應器和連續攪拌槽行反應器之設施中進行。

【0052】步驟S1：中和步驟

【0053】根據本發明之一實施態樣，該連續純化方法

首先進行該步驟 S1：在具有分隔壁結構之中和器中，於鹼性水溶液存在下，對未經純化之產物混合物(其包括作為未經反應之材料而含有二類具有選自 3 至 10 個碳原子之不同碳原子數之醇的醇混合物且包括為酯化反應產物之酯)進行層分離成為富含酯之有機層部分和包括少量該醇混合物之水層部分。

【0054】同時，在純化酯化之反應產物之一般製程中，當該反應完成時，進行中和以優先鈍化觸媒，且在該中和之後，於反應器或蒸餾裝置(其中已進行酯化反應)中，在低壓下進行醇之蒸餾。這是一種已普遍進行之方法，因為有將未經反應之醇由酯產物高效率分離的優點。此外，因為在該中和之後，由於設施之結構而於低壓下進行該蒸餾，通常，水與醇混合物一同由該設施之上部移除。

【0055】如上述，當該水與該醇混合物(尤其是低碳醇)混合且之後被分離時，該低碳醇高度可溶於水，以致難以分離該醇。並且，該低碳醇在該整個物流中為多於約 3.0 wt%，且因此可以造成被分類為嚴重廢水程度的問題，且需要大量的成本和能量以供其分離和處理。此外，在致力於降低該廢水中之該低碳醇含量時，可以在該反應完成後，立即進行去醇化製程以在低壓下蒸餾未經反應之醇。

【0056】因此，在根據本發明之連續純化方法中，將具有分隔壁之中和器導入，且透過該中和器之導入，可以

伴隨中和製程進行水分離製程至明顯程度。當中和及水分離係透過根據本發明之該中和器進行時，可將該醇混合物送至富含酯之有機層，且因此，可使滲到水層中之醇(尤其是低碳醇)的量最少化。

【0057】亦即，一般，水和醇必須在不存在酯之狀態下被分離。然而，根據本發明，層分離係在酯存在的狀態下進行，從而，使醇進入該有機層中，以致有使水中所含之低碳醇之量最少化的優點。在已進行如上述之層分離的水層中，低碳醇之含量以100重量份之水和該低碳醇之混合重量計為0.5-3.0重量份。實質上，該低碳醇可以是2.0重量份或更少，甚至更實質是1.0重量份，且在該廢水中低碳醇之含量相較於一般製程可被降低。

【0058】同時，在根據本發明之連續純化製程中，該未經純化之產物混合物包括50-95重量份之酯以及5-50重量份之醇，且既然沒有進行移除未經反應之材料的步驟，醇成份之含量可以有點大於酯(其為產物)之含量。

【0059】中和器

【0060】根據本發明之一實施態樣，因為該中和器具有分隔壁結構，純化製程可連續地被操作。該分隔壁結構之結構性質不特別受限。然而，應裝設一或多個分隔壁，使得在該中和器內之空間被分成至少二個空間且配置連接該二個空間之通道。例如，該中和器可具有與上述關於連續純化系統者相同之結構。

【0061】此外，有機層部分所流經之該中和器之出口

物流(有機層部分之排放埠)以及該未經純化之產物混合物所流經之該中和器之入口物流(注射埠)可以是達成互相熱交換之處。已經進行轉酯化反應之該未經純化之產物混合物需要冷卻，因為該未經純化之產物混合物被導入，同時由於高溫之反應而處於高溫且該待注射於下述之蒸餾塔有機層部分需要加熱以供蒸餾，能量消耗可藉由利用該中和器之入口物流的非必須熱作為用於其出口物流所需之熱而降低。

【0062】 根據本發明之實施態樣，在該中和器中，進行藉由該酯化反應所製造之該未經純化之反應產物的中和，且中和劑可以是具有0.1-50 wt%之鹼濃度的鹼性水溶液，且可以是例如氫氧化鈉水溶液或碳酸氫鈉水溶液。可以供應具有上述鹼濃度之鹼性水溶液作為該中和劑，且觸媒之中和以及反應產物之中和可以使用彼來進行。因此，由該中和所產生之鹽可經由廢液處理埠來排放。

【0063】 可將該未經純化之產物混合物注射進入中和器中且與鹼性水溶液(其為中和劑)一同添加，以中和觸媒和反應產物，且可被分成有機層部分和水層部分，其中該有機層部分可富含酯，但含有醇，且該水層部分可含少量醇及微量酯。

【0064】 在此，該有機層部分可包括50-95重量份之酯以及5-50重量份之醇，且大部分的該醇在中和及水分離製程期間被分離。僅低碳醇(其為該醇之一部分)的一部分可被導入該水層。同時，已經描述在該水層中所包括之該

低碳醇的含量，且因此，將省略其之描述。

【0065】此外，形成由於該中和單元之分隔壁所分開之中和空間和分離空間以及通道，以致所導入之該未經純化之產物混合物係以鹼性水溶液中中和，以在該中和空間形成鹽，且預定量係以打翻(overthrow)的方式被移動經過該通道且至該層分離空間以引起層分離。因為該層分離係在該層分離空間中達成，該有機層之液體表面持續地提升，以致該有機層部分可由該層分離空間之上端排放且含該鹽和該低碳醇之水層部分可經由配置在該層分離空間之下方部分之廢液處理埠被排放。

【0066】在該中和器中所進行之該中和及水分離可在約30-150°C之範圍中進行，且該中和器之容量可為約5-300 m³。在沒有特別限制下，可以應用那些在此技術中所應用者作為在本說明書中未被描述的其他特徵。

【0067】步驟S2：醇移除步驟

【0068】根據本發明之實施態樣，該連續純化方法進行該步驟S2：將該有機層部分注射進入蒸餾器，以將富醇物流由該蒸餾器之上部移除，且將富酯物流由其下部排放。

【0069】根據本發明之連續純化方法進行該步驟S2，以移除在該有機層部分中所存在之該醇，且該步驟S2可以特別地是在其中移除大部分之該低碳醇的步驟。

【0070】塔可應用於該蒸餾器。然而，可將低壓蒸餾應用於鼓型裝置中，且任何能移除醇(主要是低碳醇)之裝

置可在沒有特別限制下被應用。並且，當塔被裝設時，在其前端可以裝設緩衝槽作為另外的裝置。然而，一件裝置諸如鼓型之閃蒸鼓較佳可被裝設，以用來控制在後端之產物純化器的裝填量。

【0071】亦即，在根據本發明之實施態樣的步驟 S2 中，該有機層部分可包括酯、低碳醇、及高碳醇，且當醇係在該蒸餾器中被移除時，有一優點是：僅具有該最低沸點之低碳醇容易只利用小量能量被分離，且同時，在後端之該產物純化器的裝填量可被控制。

【0072】在此時，由該蒸餾單元之上部所分離之富醇物流可包括，以 100 重量份之在該富醇物流中的所有材料計，50-100 重量份之低碳醇及 0-50 重量份之高碳醇，且由其下部所分離之該富酯物流可包括以 100 重量份之在該富醇物流中的所有材料計，50-99 重量份之酯及 1-50 重量份之高碳醇。

【0073】該蒸餾器可具有約 1-300 m³之容量，可在約 30-200°C 下進行分離，且可被施加常壓至 10 mmHg 之低壓水平的壓力條件。此範圍是一種使精煉製程能正常地且有效率地進行的水平，且若滿足以上範圍，則可有效率地實施精煉。

【0074】廢水處理槽

【0075】根據本發明之一實施態樣，可將由該中和器所分離之水層部分送至廢水處理槽且處理成廢水。將該中和器之水層部分注射進入該廢水處理槽中，且同時，可將

在純化製程中所分離(由以下混合型醇塔所分離)之高碳醇用於廢水處理。亦即，透過另外注射該高碳醇，可以進行層分離成包括高碳醇和低碳醇之醇層以及廢水層。

【0076】 該廢水處理槽可具有與上述中和器實質相同之結構，且可以是其中該高碳醇係與該水層部分一同注射以致可以進行有機/水分離者。當廢品(該高碳醇)及低碳醇被分離進入有機層和水層中之時，該有機層可包括醇混合物且該水層可包括以該廢水層之總重量計0.01-3.0 wt%或更低之量的該低碳醇，且可包括實質不具有低碳醇之製程廢水。

【0077】 典型地，中和係在反應完成後進行且醇混合物係藉由蒸餾由水分離出。該經分離之物流則被注射進入下方之醇分離塔中且進行分離，從而含有明顯量之水，以致曾有塔分離效率極低且該分離消耗很多能量的問題。然而，當透過根據本發明之廢水處理槽進行該層分離時，具有在無能量消耗下容易分離在該廢水中之低碳醇的優點。

【0078】 混合型醇塔

【0079】 根據本發明之實施態樣的連續純化方法可進行轉酯化反應作為其中包括二或更多醇之反應，且因此用過的或未經反應的醇之分離及回收對純化效率可具有顯著影響。例如，當低碳醇和高碳醇皆被用在該轉酯化反應時，在該製程中所產生之水分(諸如產物純化器之上方物流)可與該醇一同被包括，以致三相是共沸的，且可能有諸如需要很多個的塔階(column stage)數或導入數件蒸餾塔

裝置的問題。

【0080】然而，根據本發明之實施態樣的連續純化方法導入混合型醇塔與混合型醇槽以供緩衝醇之裝填量，以致可促進水、低碳醇、以及高碳醇之該三相混合物之分離。

【0081】可將由上述蒸餾器之上部所分離之該富醇物流、由上述產物純化器之上部所分離之醇部分、以及該廢水處理槽之醇層導至該混合型醇塔。

【0082】在該混合型醇塔中，可分離水、高碳醇、及低碳醇，且可由該塔之上端移除該水，且可透過在該塔之中端側表面部分上所配置之排放埠排放且回收，且在該反應中再循環該低碳醇，且可由定位在該塔最下端之排放埠排放該高碳醇。也可在該製程中再循環該高碳醇(在該製程中可將其一部分注射進入上述廢水處理槽中，以回收包括在該廢水中之該低碳醇)，然後在該混合型醇槽中與該低碳醇一同被回收。

【0083】步驟S3：在產物純化器中獲得酯之步驟

【0084】根據本發明之實施態樣，該連續純化方法進行步驟S3：將該富酯物流注射進入產物純化器中，以將酯部分由該產物純化器之下部分離且將醇部分由其上部分離。

【0085】在該步驟S3中，可以使用該產物純化器以分離成品，且在該產物純化器中，在該有機層部分(該低碳醇係由此被移除)中殘留之醇可由該產物純化器之上部分

離且待商品化之酯可由其下部分離。使用蒸氣之蒸餾也可在該純化器中進行，且該純化器可以是塔形式或鼓形式，但較佳可以是塔。

【0086】該產物純化器可具有約10-300 m³之容量，可在30-200℃下進行，且可被施加常壓至10 mmHg之低壓水平的壓力條件。此範圍是使精煉製程能正常且有效率地進行的水平，且若滿足以上範圍，精煉可有效率地進行。

【0087】將由該產物純化器所分離之酯部分商品化，且將由其上部所分離之該醇部分轉移至該混合型醇槽，以致在該混合型醇槽中可以進行三相分離。

【0088】過濾步驟

【0089】根據本發明之一實施態樣，該連續純化方法可進一步包括透過過濾器過濾的步驟。

【0090】該過濾步驟可以是在該步驟S1之前對未經純化之產物混合物進行，或在該步驟S3之後對該酯部分(其為經由下部所分離之產物)進行。亦即，可將該過濾器裝設在該中和器之前端且裝設在該分離塔下方物流(其為成品塔)之後端。在該技術中已知之任何方法可在無特別限制下被應用至該過濾，且可使用具有不同材料之過濾器及類似者來進行該過濾。

【0091】實例

【0092】比較在當使用一般分批純化製程所產生之廢水中殘留醇之含量與在當使用本發明之連續純化製程所產生之廢水中殘留醇之含量。在該一般分批純化製程中，將

未經純化之產物混合物全部轉移到該先前技術之不具有分隔壁之中和器，然後將合適量之鹼性水溶液添加於該中和器作為中和劑。然後，攪拌該混合物至完全中和。之後，將該經中和之未經純化的產物混合物全部轉移到不同的層分離裝置以分離水層，且然後，轉移到另一個不同之廢水處理槽以處理高碳醇，從而獲得具有低量殘留醇之廢水。

【0093】 在該純化製程中所用之未經純化的產物混合物彼此相同且包括丁醇。最後，在該等製程之每一者中所得之廢水中所殘留的丁醇含量被比較，以比較在每一純化製程中的純化效果。使用氣相層析法(G.C.)測量在該廢水中之丁醇含量。此外，在每一製程中獲得之廢水係以不同量之2-乙基己醇處理，以測定在廢水中有多少丁醇含量可被降低。具體地，將合適量之2-乙基己醇添加至60 g之廢水且將該混合物攪拌30分鐘，接著靜置30分鐘。之後，由此分離廢水層，以藉由氣相層析法確認殘留丁醇的含量。與2-乙基己醇之注射量相關之在該廢水中的丁醇含量在作圖中描述且顯示在圖5中。

【0094】 在圖5中顯示的，在該分批純化製程中獲得之廢水顯示3%之丁醇含量，但在本發明之連續純化製程中獲得之廢水顯示1.4%之丁醇含量，以致確認：在該廢水中之醇含量與該一般分批純化製程者比較是相等或低於一半的。此外，對廢水係以2-乙基己醇處理以由該廢水移除丁醇的所有情況，經確認：在本發明之連續純化製程的廢水中丁醇的含量低於該一般分批純化製程者。

【符號說明】

【0095】

- 1：中和器
- 11：內部空間
- 12：入口
- 13：第一排放埠
- 14：第二排放埠
- 15：中和劑注射埠
- 2：蒸餾器
- 21：分離空間
- 22：有機層部分注射埠
- 23：富酯物流排放埠
- 24：富醇物流排放埠
- 3：產物純化器
- 31：純化空間
- 32：純化器入口
- 33：產物排放埠
- 34：醇排放埠
- 4：過濾器
- 42：經過濾材料的排放管線
- 5：混合型醇分離塔
- 51：混合型醇分離空間
- 52：混合型醇供應單元

- 53：下方排放單元
- 54：中間排放單元
- 55：上方移除單元
- 6：廢水處理槽
- 61：廢水處理空間
- 62：醇廢水管線
- 63：高碳醇供應管線
- 64：醇混合物排放管線
- 65：製程廢水處理管線

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種連續純化酯化之反應產物的系統，該系統包含：

中和器，其包括將含有酯和二種具有不同碳原子數的醇之混合物的未純化產物混合物注射進入其中的入口、作為中和劑之鹼性水溶液注射所經過的中和劑注射埠、在其中進行中和及水分離的內部空間、有機層部分排放所經過的第一排放埠、以及水層部分排放所經過之第二排放埠；

蒸餾器，其包括與該中和器之第一排放埠連接之有機層部分注射埠、在其中進行該醇混合物之分離的分離空間、配置在該分離空間之上部之富醇物流排放埠、以及配置在該分離空間之下部之富酯物流排放埠；以及

產物純化器，其包括與該蒸餾器之富酯物流排放埠連接之純化器入口、在其中進行氣液分離的純化空間、配置在該純化空間之上部且醇部分排放所經過之醇排放埠、以及配置在該純化空間之下部且酯部分排放所經過之產物排放埠，

其中該中和器之內部空間係配置有一或多個分隔壁，使得該內部空間被區隔成分別在左方和右方之中和空間和層分離空間且連接該二個空間之通道被形成，且該通道開始於該中和空間之上部。

【請求項2】如請求項1之系統，其中該中和器進一步包含將鹼性水溶液注射進入該中和空間所經過的中和劑注射埠以及從該層分離空間排放廢液所經過的廢液處理埠。

【請求項3】如請求項1之系統，其進一步包含

混合型醇分離塔，其包括混合型醇供應單元(其中該蒸餾器之富醇物流排放埠和該產物純化器之醇排放埠被連接)、水排放所經過的上方移除單元、低碳醇排放所經過的中間排放單元、以及高碳醇排放所經過的下方排放單元；以及

廢水處理槽，其包括與該中和器之第二排放埠連接之低碳醇廢水管線、與該混合型醇分離塔之下方排放單元連接之高碳醇供應管線、在其中進行混合及層分離的廢水處理空間、高碳醇和低碳醇排放所經過的醇混合物排放管線、以及製程廢水處理管線，其中該廢水處理槽之廢水處理空間係配置有一或多個分隔壁，使得廢水處理空間被區隔成分別在左方和右方之混合空間和層分離空間且連接該二空間之通道被形成，且該通道開始於該混合空間之上部。

【請求項4】一種藉由使用如請求項1之系統連續純化酯化之反應產物的方法，該方法包含：

步驟S1：在具有分隔壁結構之中和器中，於鹼性水溶液存在下，對未經純化之產物混合物(其包括作為未經反應之材料而含有二種具有選自3至10個碳原子之不同碳原子數之醇的醇混合物且包括為酯化反應產物之酯)進行層分離成為富含酯之有機層部分和包括低碳醇之水層部分；

步驟S2：將該有機層部分注射進入蒸餾器，以由該蒸餾器之上部移除富醇物流且由其下部排放富酯物流；以及

步驟 S3：將該富酯物流注射進入產物純化器，以由該產物純化器之下部分離酯部分且由其上部分離醇部分。

【請求項 5】如請求項 4 之方法，其中該水層部分包含水和低碳醇，且該水層部分之低碳醇含量以 100 重量份之該水和該低碳醇之混合重量計為 0.5-3.0 重量份。

【請求項 6】如請求項 4 之方法，其中觸媒之中和和該未經純化之產物混合物之中和皆在該中和器中進行。

【請求項 7】如請求項 4 之方法，其中在該有機層部分所流經之該中和器的出口物流與該未經純化產物混合物所流經之該中和器的入口物流之間進行相互的熱交換。

【請求項 8】如請求項 4 之方法，其中注射入該中和器之該鹼性水溶液具有 0.1-50 wt% 之鹼濃度。

【請求項 9】如請求項 4 之方法，其中在該步驟 S3 之產物純化器中，藉由使用蒸汽之蒸餾進行分離。

【請求項 10】如請求項 4 之方法，其進一步包含使用過濾器過濾的步驟，其中該過濾步驟是在該步驟 S1 之前對未經純化之產物混合物進行，或是在該步驟 S3 之後對該酯部分(其為經由下部所分離之產物)進行。

【請求項 11】如請求項 4 之方法，其中將該水層部分注射入廢水處理槽且透過高碳醇之注射進行層分離成為包括該高碳醇和低碳醇之醇層、和廢水層。

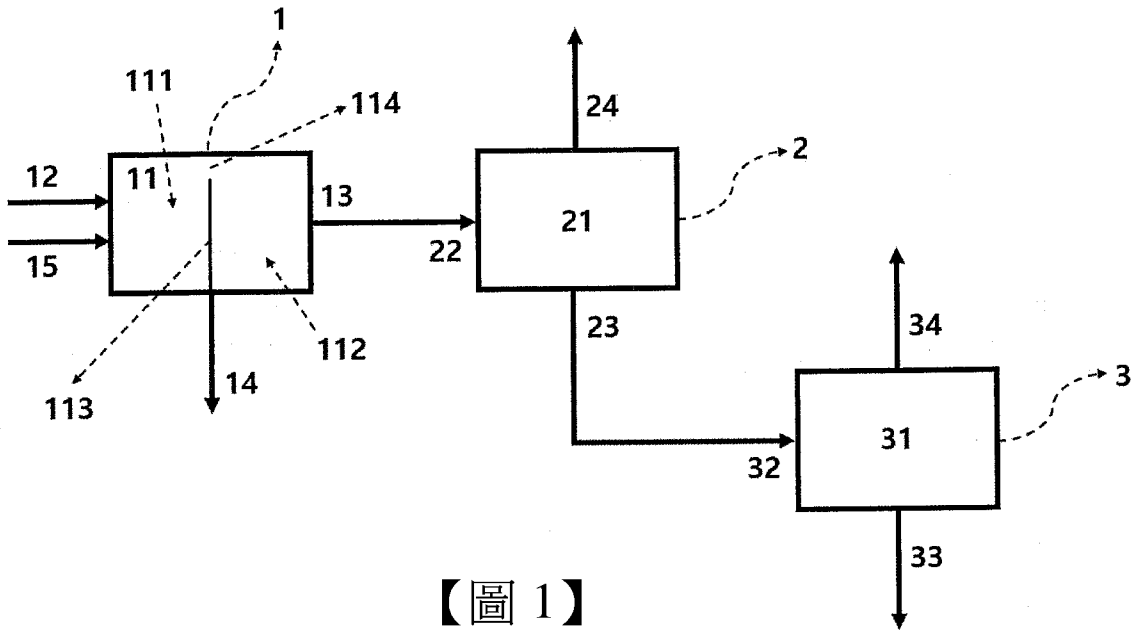
【請求項 12】如請求項 11 之方法，其中將由該蒸餾器之上部所分離之富醇物流和由該產物純化器之上部所分離之醇部分、及該廢水處理槽之醇層注射進入混合型醇分離

塔，以分離高碳醇和低碳醇。

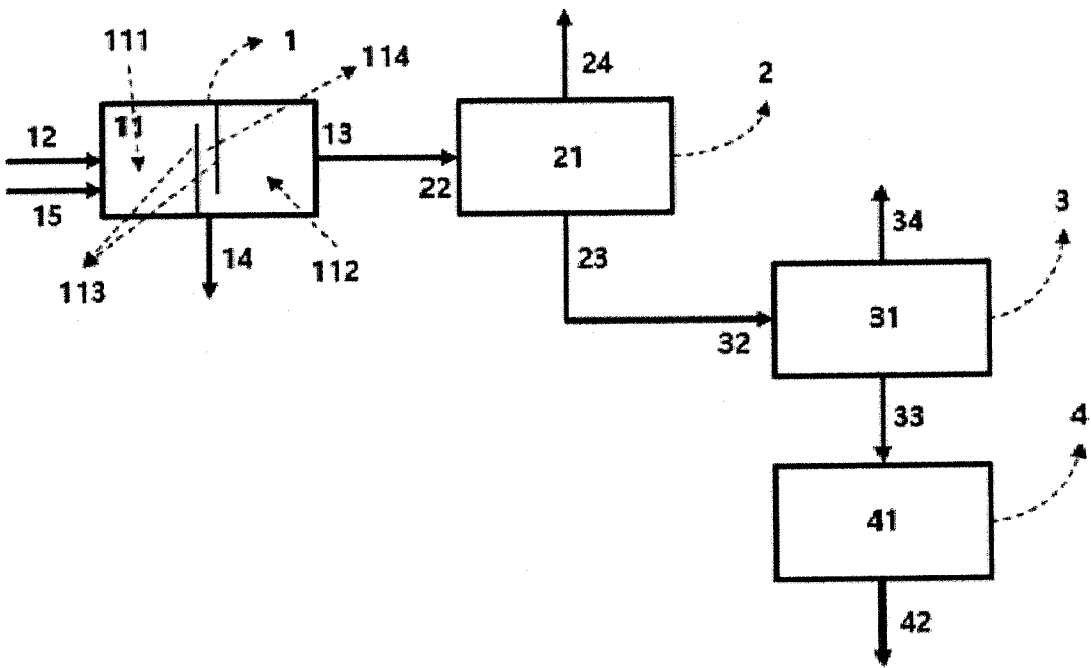
【請求項 13】如請求項 11 之方法，其中該廢水層含有以該廢水層之總重量計 3.0 wt% 或更低之量的低碳醇。

【請求項 14】如請求項 4 之方法，其中該酯是選自由以下所組成之群組之一或多者：對苯二甲酸酯、間苯二甲酸酯、鄰苯二甲酸酯、環己烷 1,2-二酯、環己烷 1,3-二酯、環己烷 1,4-二酯、檸檬酸酯、苯偏三酸酯、環己烷三羧酸酯系化合物、苯四羧酸酯系化合物、呋喃四羧酸酯系化合物、環己烷四羧酸酯系化合物和四氫呋喃四羧酸酯系化合物。

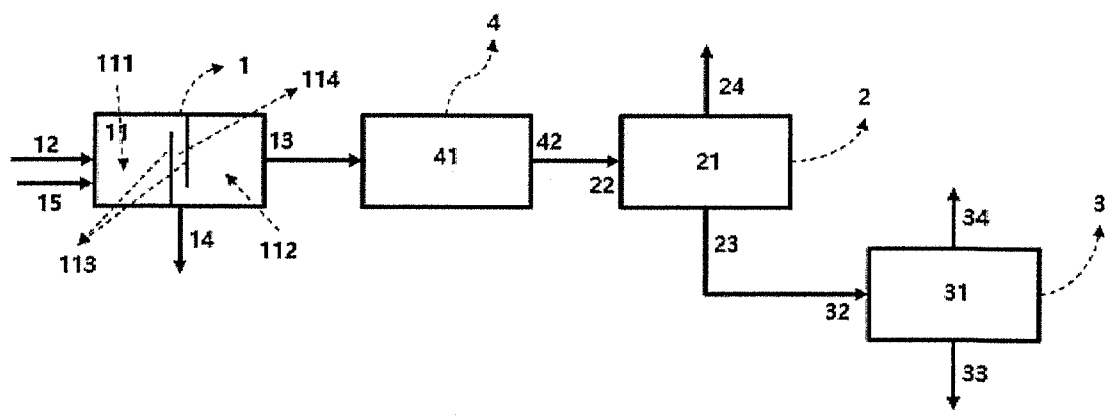
【發明圖式】



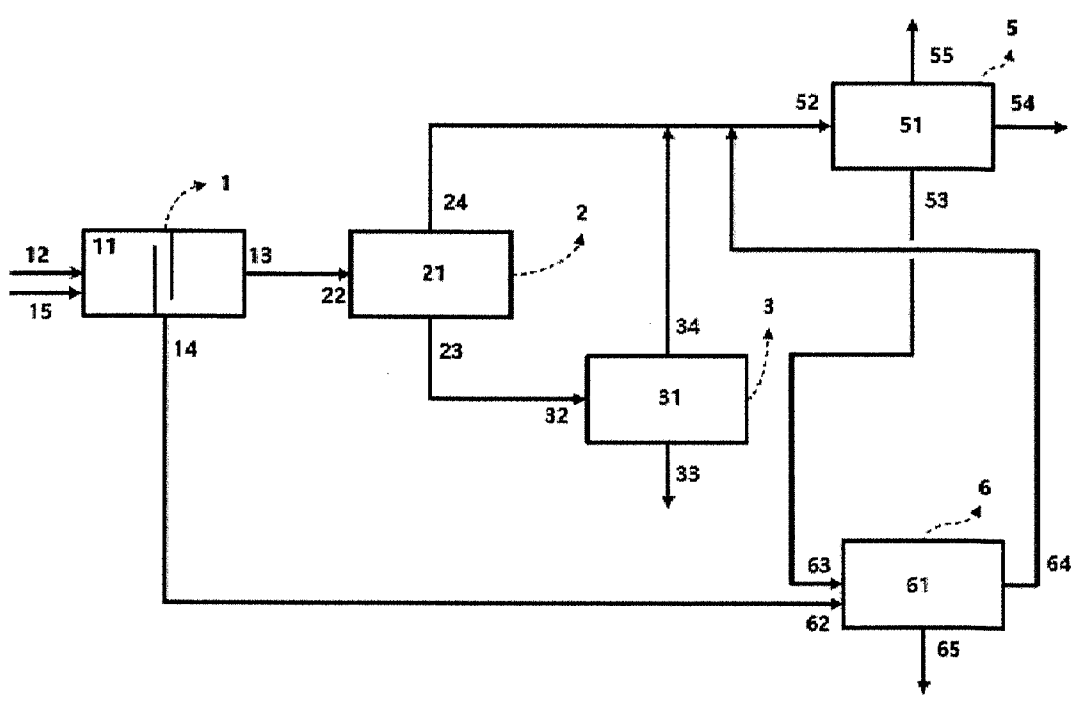
【圖 1】



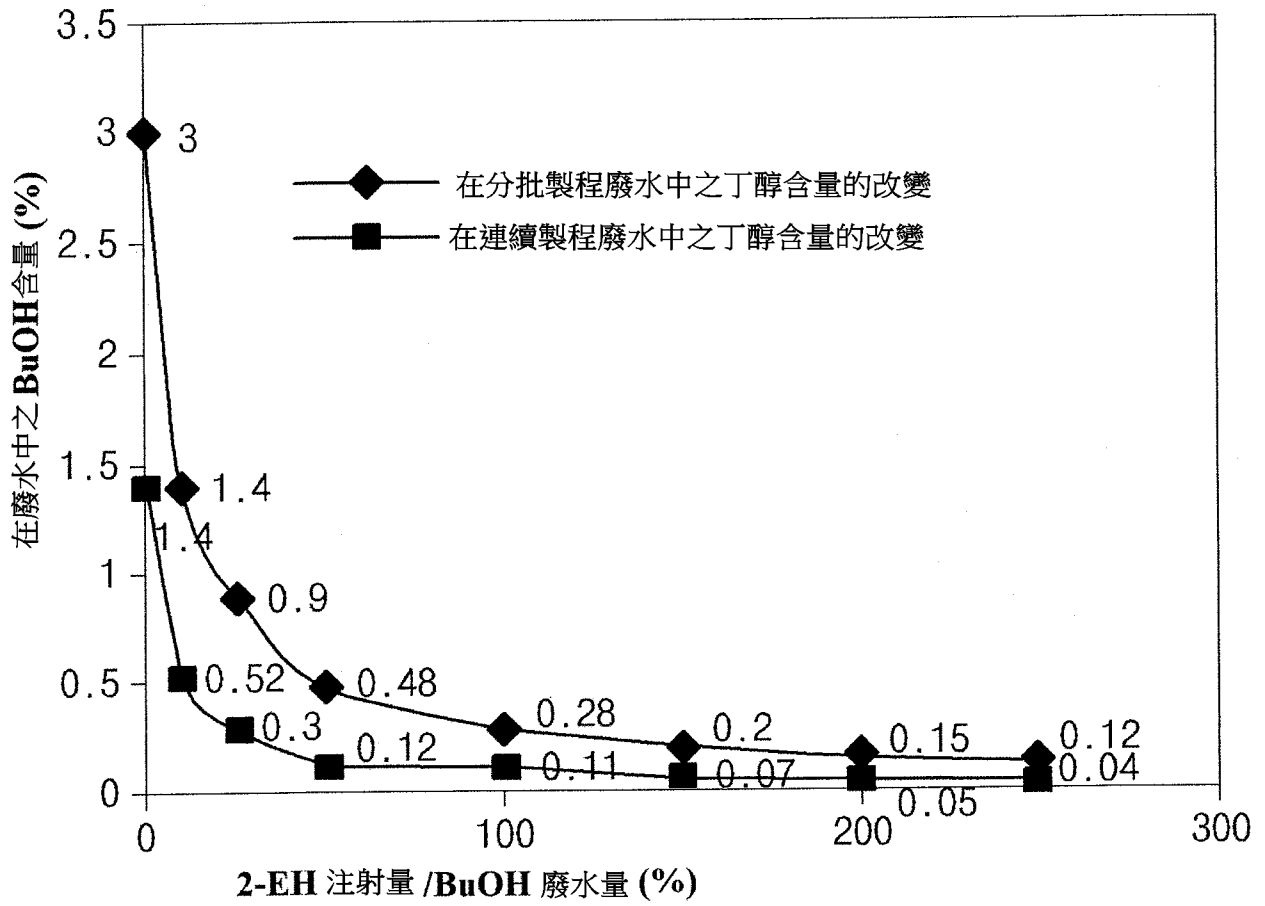
【圖 2】



【圖 3】



【圖 4】



【圖 5】