

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-536880  
(P2004-536880A)

(43) 公表日 平成16年12月9日(2004.12.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>C07C 67/54  
C07C 69/14

F 1

C07C 67/54  
C07C 69/14

テーマコード(参考)

4H006

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

|               |                              |          |   |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号     | 特願2003-517003 (P2003-517003) | (71) 出願人 | 591001798<br>ビーピー ケミカルズ リミテッド<br>B P C H E M I C A L S L I M I T E<br>D<br>イギリス国、ティーダブリュー16 7ビ<br>ーピー、ミドルセックス、サンバリー オ<br>ン テムズ、チャートシー ロード |
| (86) (22) 出願日 | 平成14年7月25日 (2002.7.25)       | (74) 代理人 | 100064012<br>弁理士 浜田 治雄  |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成16年1月27日 (2004.1.27)       | (72) 発明者 | ヒーザーリントン, スティーブン, ウォー<br>レン<br>イギリス国、アルジー27 9エスピー<br>、ハムブシャー、フック、ドリフトウェイ<br>ロード 5   |
| (86) 國際出願番号   | PCT/GB2002/003411            |          |   |
| (87) 國際公開番号   | W02003/011809                |          |   |
| (87) 國際公開日    | 平成15年2月13日 (2003.2.13)       |          |   |
| (31) 優先権主張番号  | 0118553.7                    |          |   |
| (32) 優先日      | 平成13年7月30日 (2001.7.30)       |          |   |
| (33) 優先権主張国   | 英國(GB)                       |          |   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】酢酸エチルから s - ブタノールへの分離方法

## (57) 【要約】

酢酸エチル (E t A c) から s - ブタノール不純物を、酢酸エチル不純物を 1 バール絶対値未満の圧力で操作する蒸留カラムに供給することにより分離する方法であり、(1) 主要成分として酢酸エチルを含有する流れと、(2) 前記酢酸エチル不純物からの少なくともいくらかの s - ブタノールを含有する残留物あるいは第二の流れとを提供することを特徴とする。この方法は、(a) エチレンと酢酸の触媒反応及びそれに続く (b) 水素添加工程により酢酸エチルを精製することに利用される。工程 (a) により生成された 2 - メチルエチルケトン不純物は酢酸エチルから分離することは困難であり、工程 (b) によりその 2 - メチルエチルケトン不純物を s - ブタノールに転化させて、本発明である減圧分留を利用して分離される。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

酢酸エチルを s - ブタノールから分離する方法であり、その方法は、  
酢酸エチル及び s - ブタノールを含有する生成物流を取得し、  
生成物流を蒸留カラムに供給し、  
蒸留カラムを 1 バール絶対値未満の圧力で操作し酢酸エチル流及び s - ブタノール流を得ることを特徴とする方法。

**【請求項 2】**

s - ブタノール不純物を酢酸エチルから分離する方法であり、その方法は、  
少なくとも酢酸エチル及び s - ブタノールを含有する生成物流を蒸留カラムに供給し、 10  
少なくとも 1 バール絶対値未満の圧力で蒸留カラムを操作して少なくとも  
(1) 主要成分として酢酸エチルを含有する流れと  
(2) 生成物流からの少なくともいくらかの s - ブタノールを含有する残留物あるいは第二の流れを提供する方法。

**【請求項 3】**

蒸留カラムの圧力は 0 . 0 1 - 0 . 9 5 バール絶対値の範囲である請求項 1 または 2 記載の方法。

**【請求項 4】**

蒸留カラムの圧力は 0 . 1 - 0 . 7 バール絶対値の範囲である請求項 1 または 2 記載の方法。 20

**【請求項 5】**

蒸留カラムの圧力は 0 . 3 - 0 . 5 バール絶対値の範囲である請求項 1 または 2 記載の方法。

**【請求項 6】**

生成物流はカラム行程の 4 分の 1 から 4 分の 3 の間の蒸留カラムに供給される請求項 1 乃至 5 のいずれか一つに記載の方法。

**【請求項 7】**

生成物流は蒸留カラムの 3 等分の中心部に供給される請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の方法。

**【請求項 8】**

酢酸エチル / s - ブタノール流は酢酸エチル及びメチルエチルケトン (M E K) を含有する流れ (3) から誘導され、M E K は水素添加されて s - ブタノールを生成することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一つに記載の方法。 30

**【請求項 9】**

酢酸エチル / M E K 流 (3) は、それ自体はエチレン及び酢酸の反応から誘導されるか、あるいはアルコール供給原料が i) 脱水素、ii) 酸化、iii) アルデヒドとの反応、あるいはiv) 対応するアルデヒドへの酸化と引き続くティシエンコ (Tischenko) 反応により酢酸エチルへ転化することにより誘導されることを特徴とする請求項 8 記載の方法。

**【請求項 10】**

生成物流 (3) 中の M E K は選択的水素添加触媒の存在下において全てあるいは一部の生成物流 (3) と水素を接触させることにより水素添加させて s - ブタノールを生成することを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の方法。 40

**【請求項 11】**

選択的水素添加触媒は炭素あるいはシリカ上に担持される 3 - 5 重量 % のルテニウム触媒を含有する請求項 9 記載の方法。

**【請求項 12】**

前述の実施例に記載される実質的な酢酸エチルの精製方法。

**【請求項 13】**

前述の請求項のいずれか一つに記載される方法により生成される酢酸エチル。

**【発明の詳細な説明】**

10

20

30

40

50

## 【0001】

本発明は、酢酸エチルを含有する生成物流からs-ブタノール不純物を除去する方法に関するものである。

## 【0002】

酢酸エチルは従来公知の様々な方法により生成される。その中の一つに酸性触媒、例えば酸性ヘテロポリ酸触媒などの存在下でエチレンを酢酸と反応する方法がある。別 の方法として、酢酸エチルはアルコール供給原料をi)脱水素、ii)酸化、iii)アルデヒドとの反応、あるいはiv)対応するアルデヒドへの酸化と引き続くティシエンコ(Tischenko)反応により転化して生成される(欧洲特許第0992484号明細書(特許文献1)参照)。

10

## 【0003】

これらの反応は酢酸エチル、未反応の出発材料、多量のアルデヒド及びケトン不純物、例えばアセトアルデヒド、メチル-i-プロピルケトン、ブチルアルデヒド、メチルプロピルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-s-ブチルケトン、メチル-i-ペンチルケトン、メチルエチルケトン(MEK)など、またC8多様体、枝分かれした高級アルケン、例えばメチルヘプテン及びジメチルヘキセンなどを含有する生成物流を生成することができる。未反応出発材料は生成物流から回収され反応器へ再循環される。酢酸エチルは生成物流の残留物から、例えば蒸留により回収される。不都合にも、いくらかのアルデヒド及び/又はケトン不純物、例えばMEKなどは酢酸エチルの沸点とほとんど同じ沸点を有しており、またこの方法を使用すると例えば最終生成物のMEK濃度を50ppm以下に減少あるいは維持することは困難である。

20

## 【0004】

更にアルキルアルカノエート流に存在するアルデヒド及び/又はケトン不純物の濃度を減少させるために様々な試みがなされてきた。アルデヒド類及びケトン類はアルキルアルカノエートと共に共沸混合物を生成するため、共沸蒸留を使用して不純物を分離することを試みてきた(例えば、欧洲特許第0151886号明細書(特許文献2)参照)。

30

## 【0005】

欧洲特許第0992484号明細書(特許文献1)には、不純アルキルアルカノエート生成物流を水素存在下で例えばルテニウムなどの選択的水素添加触媒と接触させることによりアルデヒド及び/又はケトン不純物をアルキルアルカノエート生成物流から分離する方法が記載される。水素添加反応は好適には25-50barの高圧下で実施される。この反応条件下でアルデヒド及び/又はケトン不純物は選択的に対応するアルコール類へ水素添加され実質的に未反応のアルキルアルカノエートを除去する。多量のアルコール類は非常に多様な温度でアルキルアルカノエートに気化されるため、前者は単純な蒸留で分離できる。

30

## 【0006】

しかしながら、酢酸エチル及びMEKの場合、酢酸エチル及びs-ブタノールは大気圧の従来の蒸留条件下においてピンチを形成するため、MEKを水素添加して生成されるアルコール、s-ブタノールは所望の酢酸エチルから分離することが困難であることが分かつてきた。成分バランスラインが平衡曲線に非常に近似した場合、カラムは狭窄される。実際問題としては、ほとんど分離が起こらず、多くの分離段階を使用しても成分において非常に少量の転化しか起こらない。したがって、酢酸エチル中のs-ブタノールを低量に減少させることは非常に困難である。ピンチは還流及び再沸騰を増加させることで取り除くことが可能であり、したがって成分バランスラインと平衡曲線は更に隔てて描くことができるが、非常に多くのエネルギー消費の不利益をもって達成される。

40

## 【特許文献1】

欧洲特許第0151886号明細書

## 【特許文献2】

欧洲特許第0992484号明細書

## 【0007】

50

今般、対応する蒸留カラム中の圧力を減少する方法を利用してピンチが取り除かれ、また酢酸エチル中の s - ブタノールの量も更に減少させる、すなわち、高純度の酢酸エチルが得られることを発見した。

#### 【 0 0 0 8 】

したがって、本願発明は、s - ブタノールから酢酸エチルを分離する方法を提供し、その方法は、酢酸エチル及びs - ブタノールを含有する生成物流を取得し、生成物流を蒸留カラムに供給し、蒸留カラムを1バール絶対値未満の圧力で操作し酢酸エチル流とs - ブタノール流を提供することを特徴とする。

#### 【 0 0 0 9 】

すなわち本願発明の一態様として、酢酸エチルからs - ブタノール不純物を分離する方法を提供し、その方法は少なくとも酢酸エチル及びs - ブタノールを含有する生成物流を蒸留カラムに供給し、1バール絶対値未満の圧力で蒸留カラムを操作し、少なくとも(1)主要成分として酢酸エチルを含有する流れと(2)生成物流から少なくともいくらかのs - ブタノールを含有する残留物あるいは第二の流れとを提供することを特徴とする。

#### 【 0 0 1 0 】

本願発明の減圧条件下で酢酸エチル / s - ブタノールピンチは取り除かれ分離がより改善されることを発見した。このように酢酸エチル生成物はオーバーヘッド流として除去される。

#### 【 0 0 1 1 】

好適には、本願発明の蒸留カラムは、カラム中の圧力が0 . 0 1 - 0 . 9 5 バール絶対値の範囲で維持されるよう操作し、より好適には0 . 1 - 0 . 7 バール絶対値の範囲であり、最適には0 . 3 - 0 . 5 バール絶対値の範囲である。

#### 【 0 0 1 2 】

蒸留カラムへの供給物は、カラム行程の4分の1と4分の3の間に導入され、より好適には3等分にしたものの中間部に導入される。最適には供給物はベースからカラムの上方に3分の1と中間部の間に存在する。カラムの正確な操作条件は多数の因子に依存し、例えば多数の段階、供給物の純度及び所望の生成物の純度などに依存することは当業者にとって容易に理解できる。例えば、25の理論段階を有する蒸留カラムにおいて、カラムへの供給物は好適にはカラムのトップから下に15段階配置される。好適にはカラムは2 : 1の還流比で操作される。これらの条件及び0 . 5 b a r a の圧力下で、多量の酢酸エチルを含有するカラムの頭部の温度は57 . 3である。

#### 【 0 0 1 3 】

酢酸エチル最終生成物中のs - ブタノールの量は蒸留カラムのベースページを制御することで更に減少する。一般的に、ページ比を増加させるとs - ブタノールのベースレベルを減少させ、したがって頭部のレベルを減少させることができる一方ページ中の他の生成物を損失させる。

#### 【 0 0 1 4 】

蒸留カラムの操作条件において、ページ比を変化させてページ比を減少することが有利であるとする第二の効果を発見した。s - ブタノールはカラムのベースにおいて酢酸(カラム中で酢酸エチルが加水分解することにより生成される)か、あるいは直接酢酸エチルと反応することを発見した。これらの反応は両方とも水副産物及びエタノールをそれぞれ伴ってs - ブチルアセテートを生成する。生成されたs - ブチルアセテートは本発明のカラムにより酢酸エチルから容易に分離される。減少したページ比を有するベースに存在するs - ブタノールは滞留時間が増加し、したがって反応度が増加する。

#### 【 0 0 1 5 】

したがって、カラムのベースにあるs - ブタノールの量を決定する2つの競争過程が存在する。s - ブタノールのベースの量を減少させると直接ページ比を増加させることができる。しかしながら、s - ブタノールのベースの量を減少させるとs - ブタノールの反応を増加させることもできる。このs - ブタノールの反応における競争過程のため、蒸留に要求されるページ比は競争過程のない場合に要求されるものよりも低いことが予測される。

10

20

30

40

50

## 【0016】

好適には、バージ比は触媒の一生を通して調整される。例えば、初バージ比は新鮮な触媒がほとんどM E Kを生成しないため低いが、触媒が古くなるとM E K（したがってs - ブタノール）が増加し、バージ比が増加する。

## 【0017】

s - ブタノールと酢酸の反応速度はカラムのベースに存在する酢酸の量に依存する。そのため、s - ブタノールと酢酸との反応速度はカラムのベースに存在する酢酸の量を変化させることにより制御可能である。例えば、反応速度はカラムのベースに直接、あるいはカラム以前の酢酸エチル / s - ブタノール流へ酢酸を更に追加することにより増加できる。これは蒸留カラムに必要なバージ比にも影響する。

10

## 【0018】

減少させた圧力下における蒸留を使用する本願発明の方法は、なんらかの原料から誘導される酢酸エチル / s - ブタノール流を分離するために容易に適用できることは当業者にとって容易に理解できる。

## 【0019】

本願発明のより好適な実施態様において、酢酸エチル / s - ブタノール流は酢酸エチル及びメチルエチルケトン（M E K）を含有する流れから誘導され、M E Kは水素添加されてs - ブタノールを生成する。

## 【0020】

更に別の好適な実施態様として、酢酸エチル / M E Kの流れは、それ自体がエチレン及び酢酸の反応から誘導されるか、あるいはアルコール供給原料から酢酸エチルにi) 脱水素、ii) 酸化、iii) アルデヒドとの反応、あるいはiv) 対応するアルデヒドへの酸化と引き続くティシエンコ（Tischenko）反応により転化することにより誘導される。

20

## 【0021】

例えば、エチレンと酢酸の間の反応から酢酸エチルを生成するのに必要な反応条件は従来から公知であり、英国特許出願公開第1259390号明細書の実施例に記載がある。酢酸エチルと同様に、生成物流はアルデヒド及び / 又はケトン不純物を含有する。アルデヒド不純物の例として、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、バレルアルデヒドなどを包含する。ケトン不純物の例として、メチルイソ - プロピルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソ - ブチルケトン、メチル - s - ブチルケトン、メチル - イソ - ペンチルケトン及びM E K（メチルエチルケトン）を包含する。これらの不純物は、処理前に生成物流の5 ppm以上、好適には5 - 1000 ppm、より好適には5 - 500 ppmが生成される。

30

## 【0022】

この生成物流のM E Kは水素添加されて、例えば、M E Kを含有する全てのあるいは一部の生成物流を選択的水素添加触媒の存在下で水素と接触させることによりs - ブタノールを生成する。生成物流を含有する別の不純物についても選択的に水素添加される。この選択的水素添加触媒はアルデヒド及び / 又はケトンカルボニル基を水素添加させるのに比較的活性化されるように、しかしながら、アルキルアルカノエートカルボニル基に関しては比較的不活性であるように選択される。適切な触媒としてニッケル、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、レニウムなどの遷移金属が含まれる。このような触媒は例えばアルミナ、シリカあるいは炭素上に担持される。この担持された触媒上の金属荷重は0 . 1 - 50重量%の範囲であり、好適には0 . 5 - 10重量%の範囲である。具体的な触媒の例としては、アルミナまたはシリカ上のニッケル、炭素またはシリカ上のルテニウム、炭素上のパラジウム、炭素上のロジウム及び炭素上の白金などが含まれる。より好適な実施態様として、炭素あるいはシリカ上に担持される3 - 5重量%のルテニウムが用いられる。

40

## 【0023】

選択的水素添加工程はいずれかの適切な溶媒、水、及び / あるいはアルキルアルカノエートの存在下で実施される。

50

## 【0024】

選択的水素添加工程で使用される水素は純粋あるいは不純な形態で使用される。任意に、窒素のような不活性ガスが反応に共供給される。

## 【0025】

選択的水素添加工程は40-120で実施され、好適には80-100で実施される。水素添加工程で使用される生成物流と水素を結合した分圧は1-80 barg (バールゲージ)、より好適には1-50 barg、最適には1-40 bargの範囲である。

## 【0026】

生成物流と使用される水素とのモル比は、1000:1から5:1の範囲であり、好適には100:1から10:1の範囲であり、例えば60:1の範囲である。

10

## 【0027】

生成物流は時間当りの液体空間速度 (LHSV) が  $0.1 \text{ hr}^{-1}$  から  $20 \text{ hr}^{-1}$ 、好適には  $1 - 15 \text{ hr}^{-1}$ 、最適には  $5 - 10 \text{ hr}^{-1}$  で選択的水素添加触媒へ通過する。

## 【0028】

本願発明の好適な方法において使用される選択的水素添加条件下では、MEK不純物は選択的にs-ブタノールに水素添加される。別のアルデヒド及び/あるいはケトン不純物もまた、それに対応するアルコール類に水素添加される。このように生成される水素添加流は酢酸エチル及びs-ブタノールを含有する。ある実施態様において、この流れは前述したように1バール絶対値よりも低い圧力で操作される蒸留カラムに供給される前に更なる処理が行われる。好適にはこの流れは未反応の水素を除去するよう処理される。水素分離は例えばフラッシュタンクかあるいは分離カラムを使用して実施される。分離された水素は除去されるかあるいは再利用するために再循環される。別の態様として、流れは酢酸エチル及びs-ブタノールを分離する前に別の分離段階へ流れ、水素添加反応で生成される例えば水、エタノール、及び別のアルコール類などの別の成分が除去される。水相は例えば沈殿器を利用して除去される。最適には水素添加流は水と混合された後にデカンタへ供給される。水相は分離可能となるためエタノール部分を除去することができる。酢酸エチルの大部分を含有する油相はまた蒸留カラムに供給されて更に分離された後に、酢酸エチル及びs-ブタノールを含有する流れが本願発明の減圧された蒸留カラムに供給される。

20

## 【実施例1】

30

## 【0029】

実験は、最終生成物からs-ブタノールを除去する効率を試験するために、50トレーバイロットプラント蒸留カラムで実施した。カラムのベースにあるリボイラーサンプル及びカラムのトップにある還流ドラムの両方からの区間と、蒸留カラム内の前記多様な中間トレイからの区間において小サンプルが収集された。カラムリボイラは以下の表1に示す混合状態で満たされた。

## 【0030】

## 【表1】

| 成分         | m/m% |
|------------|------|
| 酢酸エチル      | 62   |
| エチルプロピオネート | 10   |
| s-ブチルアセテート | 3    |
| s-ブタノール    | 9    |
| 炭化水素混合物    | バランス |

40

## 【0031】

s-ブタノールはカラムへの供給物が典型的には330 ppmのs-ブタノールが含まれるように混合器へ投入された。計算供給速度はおよそ4050 g/hrで平均化され、中

50

心供給点（すなわちトレイ20）を介して導入され、カラムは2:1の還流比でベースにおいて計測されるカラム圧により操作された。1.06baraの圧力でs-ブタノール平均留出濃度がおよそ20ppmとなった。圧力を0.52baraに減少させると留出物中のs-ブタノールの濃度は平均値が7ppmに減少する。

【0032】

実験は次に原料供給速度を3230g/hrに減少させてベースにおけるs-ブタノールの濃度が減少するように(5m/m%未満に)実施した。カラムは0.54と0.6baraの間で実施され、これらの条件下において留出物は検出可能なs-ブタノールをほとんど含まなかった(すなわち、1ppmあるいはそれ以下)。

【実施例2】

【0033】

“D7600”のベースにおけるs-ブタノールエステル化及びトランス-エステル化

D7600は酢酸エチルの精製に使用される市販の50トレー蒸留カラムである。少量の酢酸は酢酸エチル加水分解を介して生成され、蒸留カラムのベースに蓄積する。MEKをs-ブタノールに転化するために17Cumの水素添加反応器を仮定すると、酢酸の測定流が21kg s/hrのときおよそ18重量%の定常状態濃度に達し、130kg s hrのベースページが予測されることが測定された。カラムのベースで実測された滞留時間はまたページ比でも記録され、60-70時間の滞留時間となる。

【0034】

これらの方法の比率を更に理解するために試験をパイロットプラント上で実施し、蒸留カラムのベースの組成はベースにおける酸及びs-ブタノールをそれぞれ13.34%及び8.85%まで増加するよう調整した。

【0035】

以下の表2は試験の間の成分の変化を示す。

【0036】

【表2】

| 成分         | 始動重量% | 70時間後の重量% | 70時間後の修正重量% | 70時間後の変化重量% | モル変化   |
|------------|-------|-----------|-------------|-------------|--------|
| 酢酸         | 13.34 | 12.69     | 10.94       | -2.38       | -0.040 |
| s-酢酸エチル    | 3.12  | 10.56     | 9.12        | +6.00       | +0.052 |
| s-ブタノール    | 8.85  | 5.41      | 4.67        | -4.18       | -0.056 |
| エチルプロピオネート | 7.61  | 8.81      | 7.61        | -           | -      |

【0037】

エチルプロピオネートは生じる反応による影響はほとんどないことが予測され、そのためサンプレベルを変化させる成分を調整する方法として使用した。

【0038】

s-酢酸エチルのモル増加分はs-ブタノールにおけるモル減少分と一致する結果が得られた。その結果は滞留時間70時間を使用して定常状態に達した時、ブタノールの47%が反応し、残留物はその系から取り除かれたことを示している。更に、エステル化による酸の減少はブタノール反応の74%を占める主反応によるものであることを示す。トランス-エステル化反応はブタノール転化の26%を占めるより緩やかなものである。

【実施例3】

10

20

30

40

50

## 【0039】

実施例1に記載の50トレーパイロットプラント蒸留カラムを使用して、全体を通して2:1の還流比により一連の試験を実施した。結果を以下の表3に示す。s-ブタノール不純物の以下に示した量を含有する酢酸エチルは以下に示す割合でカラムへ供給した。カラム圧力が1baraから0.52baraに減少すると、酢酸エチル留出液中のs-ブタノール不純物の濃度は7ppmに急激に降下することが示される。供給量を減少させると留出液中のs-ブタノール量を1ppm未満まで更に減少させる結果が得られる。

## 【0040】

## 【表3】

| 試験No. | 供給速度 | カラム圧力<br>Bara | s-ブタノール      |            |              | 精度 |
|-------|------|---------------|--------------|------------|--------------|----|
|       |      |               | 供給量<br>(ppm) | ベース<br>(%) | 留出液<br>(ppm) |    |
| 1     | 3.8  | 1.0           | 30           | 2.3        | 5            | 2  |
| 2     | 3.8  | 1.0           | 320          | 4.5        | 15           | 3  |
| 3     | 3.8  | 1.0           | 320          | 2.5        | 10           | 2  |
| 4     | 4.0  | 1.0           | 330          | 8.0        | 20           | 2  |
| 5     | 4.0  | 0.52          | 330          | 9.0        | 7            | 2  |
| 6     | 4.2  | 0.54          | 330          | 5.0        | 0            | 2  |

10

20

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
13 February 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/011809 A1(51) International Patent Classification<sup>5</sup>: C07C 67/54,  
69/14, 29/80MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/GB02/03411

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
Bolivian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, FI,  
IS, IT, FR, GB, GR, HU, IE, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR),  
OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) International Filing Date: 25 July 2002 (25.07.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
0118553.7 30 July 2001 (30.07.2001) GB

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted

a patent (Rule 4.17(i)) for the following designations AE,  
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI,  
GB, GD, GH, GI, GM, HR, HU, ID, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, JK, LR, LS, TT, TU, TZ, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SD, SE, SG, SL, SK, SL, TZ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZH, ARIPO patent (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian  
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European  
patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG)

— of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/011809 A1

(54) Title: PROCESS FOR SEPARATING SEC-BUTANOL FROM ETHYL ACETATE

(57) Abstract: A process for separating secondary-butanol impurity from ethyl acetate (EtAc) by feeding the impure EtAc to a distillation column operating at a pressure of less than 1 bar absolute to provide (1) a stream comprising EtAc as a major component and (2) a residue or a second stream comprising at least some sec-butanol from said impure EtAc. The process can be applied to purifying EtAc derived from (a) a catalytic reaction of ethylene with acetic acid followed by (b) a hydrogenation step. The 2-butanone impurity produced in step (a) is difficult to separate from EtAc, and step (b) converts it to sec-butanol which can be separated by the reduced pressure fractionation of the invention.

WO 03/011809

PCT/GB02/03411

## PROCESS FOR SEPARATING SEC-BUTANOL FROM ETHYL ACETATE

This invention relates to process for removing a sec-butanol impurity from a product stream comprising ethyl acetate.

Ethyl acetate may be produced by several methods known in the art. One such method comprises reacting ethylene with acetic acid in the presence of an acidic catalyst, for example, an acidic heteropolyacid catalyst. In a second such method, ethyl acetate is produced by converting an alcohol feedstock by i) dehydrogenation, ii) oxidation, iii) reaction with an aldehyde or iv) oxidation to the corresponding aldehyde followed by the Tischenko reaction (see, for example, EP 0992484).

These reactions can produce a product stream comprising ethyl acetate, unreacted starting materials, a number of aldehyde and ketone impurities, such as acetaldehyde, methyl i-propyl ketone, butyraldehyde, methyl propyl ketone, methyl i-butyl ketone, methyl - s-butyl ketone, methyl i-pentyl ketone, methyl ethyl ketone (MEK), as well as variety of C8, branched and higher alkenes, such as methyl heptene and dimethyl hexene. The unreacted starting materials are recovered from the product stream, and recycled to the reactor. The ethyl acetate may be recovered from the remainder of the product stream, for example, by distillation. Unfortunately, some aldehyde and/or ketone impurities, such as MEK, have a boiling point that is very similar to the boiling point of ethyl acetate and, for example, it is difficult to reduce or maintain the MEK concentrations of the final product to below 50 ppm using this method.

Various attempts have been made to reduce the concentration of such aldehyde and/or ketone impurities in alkyl alkanoate streams further. As aldehydes and ketones may form azeotropes with alkyl alkanoates, attempts have been made to separate the

WO 03/011809

PCT/GB02/03411

impurities using azeotropic distillation (see for example EP 0151886).

EP 0992484 describes a process in which aldehyde and/or ketone impurities are removed from an alkyl alkanoate product stream by contacting the impure alkyl alkanoate product stream with a selective hydrogenation catalyst of, for example,

5     ruthenium in the presence of hydrogen. The hydrogenation reaction is preferably carried out at elevated pressures of 25 to 50 barg. Under the reaction conditions, the aldehyde and/or ketone impurities are selectively hydrogenated to the corresponding alcohols, leaving the alkyl alkanoate substantially unreacted. As many alcohols tend to boil at a  
10    very different temperature to alkyl alkanoates, the former can be separated by simple distillation.

However, it has been found that in the case of ethyl acetate and MEK, the alcohol formed by hydrogenation of MEK, sec-butanol, is harder to separate from the desired ethyl acetate, because the ethyl acetate and sec-butanol form a pinch under conventional distillation conditions at atmospheric pressure. A column is said to be  
15    pinched when the component balance line is too close to the equilibrium curve. The practical significance is that very little separation is taking place and the use of many separation stages may only result in a very small change in composition. Hence it becomes very difficult to reduce the sec-butanol in the ethyl acetate to a low level. A pinch can be remedied by increasing the reflux and reboil, thus drawing the component  
20    balance line and the equilibrium curve further apart, but this is achieved at a penalty of significantly greater energy consumption.

We have now found that the pinch can also be eased, and the sec-butanol level in ethyl acetate can be reduced further, i.e. ethyl acetate of higher purity can be obtained, by the use of reduced pressure in the corresponding distillation column.

25     Accordingly, the present invention provides a process for separating ethyl acetate from sec-butanol, said process comprising:

      taking a product stream comprising ethyl acetate and sec-butanol,  
      feeding the product stream to a distillation column,  
      operating the distillation column at a pressure of less than 1 bar absolute to give an  
20    ethyl acetate stream and a sec-butanol stream.

Thus one aspect of the present invention provides a process for separating sec butanol impurity from ethyl acetate, said process comprising:

WO 03/011809

PCT/GB02/03411

feeding to a distillation column a product stream comprising at least ethyl acetate and sec-butanol,

operating the distillation column at a pressure of less than 1 bar absolute to provide at least

5 (1) a stream comprising ethyl acetate as a major component and  
(2) a residue or a second stream which residue or second stream comprises at least some sec-butanol from said product stream

Under the reduced pressure conditions of the present invention it has been found that the ethyl acetate / sec-butanol pinch can be eased and improved separation can be 10 obtained. Ethyl acetate product is thus removed as an overhead stream.

Preferably the distillation column of the present invention is operated so that the pressure in the column lies in the range 0.01 and 0.95 bar absolute, more preferably between 0.1 and 0.7 bar absolute, and most preferably between 0.3 and 0.5 bar absolute.

The feed to the distillation column will preferably be introduced between one-quarter and three-quarters of the way up the column, more preferably in the central third. Most preferably the feed will be between one-third and halfway up the column from the base. It will be readily apparent to one skilled in the art that the exact operating conditions of the column may depend on a number of factors, for example, the number of stages, the purity of the feed and the purity of product desired. For example, in a 20 distillation column with 25 theoretical stages, the feed to the column is preferably located 15 stages below the top of the column. Preferably the column is operated at a reflux ratio of 2:1. Under these conditions and at a pressure of 0.5 bara, then the temperature at the head of the column, containing largely EtAc, would be 57.3 deg C.

The level of sec-butanol in the final EtAc product may be further reduced by 25 control of the base purge of the distillation column. In general an increased purge rate will lead to a reduction in the base level of sec-butanol and hence a reduced level in the heads, but at the expense of loss of other products in the purge.

It has now been found that under the conditions of operation of the distillation column that there is a second effect of varying the purge rate which favours reduced 30 purge rates. It has been found that sec-butanol may react in the base of the column with either acetic acid (which is produced in the column by hydrolysis of the EtAc) or directly with EtAc. Both of these reactions lead to production of sec-butylacetate, with

WO 03/011809

PCT/GB02/03411

by-products of water and ethanol respectively. The sec-butylacetate formed may be easily separated from the EtAc by the column of the current invention. With reduced purge rates any sec-butanol in the base will have an increased residence time and hence the extent of reaction will be increased.

5 Hence there are two competing processes determining the level of sec-butanol in the base of the column. Reduction of the base level of sec-butanol can be achieved directly by increased purge rate. However reduction of the base level of sec-butanol can also be achieved by increased reaction of the sec-butanol. Due to the competing process of sec-butanol reaction, the purge rate required in the distillation may be expected to be  
10 less than that required in the absence of the competing process.

Prefarably, purge rates are adjusted throughout the life of a catalyst. For example, initial purge rates may be low as a fresh catalyst may produce less MEK, but as the catalyst ages it may produce increased MEK (and hence sec-butanol) and purge rates may be increased.

15 It will also be apparent that the rate of reaction of sec-butanol with acetic acid will depend on the amount of acetic acid in the base of the column. It is therefore possible to control the rate of reaction of the sec-butanol with acetic acid by changing the amount of acetic acid in the base of the column. For example, increased reaction rates can be obtained by addition of further acetic acid directly in the base of the column or to the  
20 EtAc / sec-butanol stream prior to the column. This will also affect the purge rate required in the distillation column.

It will be readily apparent to one skilled in the art that the process of the present invention using distillation under reduced pressure is readily applicable to separation of an ethyl acetate / sec-butanol stream derived from any source.

25 In a preferred embodiment of the present invention the ethyl acetate / sec-butanol stream is derived from a stream comprising ethyl acetate and methyl ethyl ketone (MEK), wherein the MEK has been hydrogenated to produce the sec-butanol.

In a further preferred embodiment the ethyl acetate / MEK stream has itself been derived from the reaction of ethylene and acetic acid, or from the conversion of an  
30 alcohol feedstock to ethyl acetate by i) dehydrogenation, ii) oxidation, iii) reaction with an aldehyde or iv) oxidation to the corresponding aldehyde followed by the Tischenko reaction.

WO 03/011809

PCT/GB02/03411

For example, the reaction conditions necessary for producing ethyl acetate from the reaction between ethylene and acetic acid are well-known in the art, and are described by way of example in GB-A-1259390. As well as ethyl acetate, the product stream comprises aldehyde and/or ketone impurities. Examples of aldehyde impurities 5 include acetaldehyde, propionaldehyde, butyraldehyde, valeraldehyde. Examples of ketone impurities include methyl iso-propyl ketone, methyl propyl ketone, methyl iso-butyl ketone, methyl-sec-butyl ketone, methyl-iso-pentyl ketone and MEK (methyl ethyl ketone). These impurities may form more than 5 ppm, preferably, 5 to 1000 ppm, more preferably, 5 to 500 ppm of the product stream, prior to treatment.

10 The MEK in this product stream is hydrogenated to produce sec-butanol, for example, by contacting all or a part of the product stream comprising MEK with hydrogen in the presence of a selective hydrogenation catalyst. Other impurities that comprise the product stream may also be selectively hydrogenated. The selective hydrogenation catalyst is selected to be relatively active with respect to the 15 hydrogenation of aldehyde and/or ketone carbonyl groups, but relatively inactive with respect to the hydrogenation of alkyl alkanoate carbonyl groups. Suitable catalysts comprise transition metals such as nickel, palladium, platinum, ruthenium, rhodium and rhenium. Such catalysts may be supported, for example, on alumina, silica or carbon. The metal loadings on such supported catalysts may range from 0.1 to 50 wt %, 20 preferably, 0.5 to 10 wt %. Examples of specific catalysts include Ni on alumina or silica, Ru on carbon or silica, Pd on carbon, Rh on carbon and Pt on carbon. In a preferred embodiment, a 3-5wt% Ru catalyst supported on carbon or silica is employed.

The selective hydrogenation step may be carried out in the presence of any suitable solvent, for example, water, and/or alkyl alkanoate.

25 The hydrogen employed in the selective hydrogenation step may be employed in pure or impure form. Optionally, an inert gas such as nitrogen may be co-fed to the reaction.

The selective hydrogenation step may be carried out at 40 to 120°C, preferably, 80-100°C. The combined partial pressure of the product stream and hydrogen employed 30 in the hydrogenation step may range from 1 to 80 barg (bar gauge), preferably, 1 to 50 barg, more preferably, 1 to 40 barg.

The mole ratio of the product stream to hydrogen employed may be 1000:1 to 5:1,

WO 03/011809

PCT/GB02/03411

preferably from 100:1 to 10:1, for example, 60:1.

The product stream may be passed over the selective hydrogenation catalyst at a liquid hourly space velocity (LHSV) of 0.1 hr<sup>-1</sup> to 20 hr<sup>-1</sup>, preferably, 1 hr<sup>-1</sup> to 15 hr<sup>-1</sup>, and most preferably 5 to 10 hr<sup>-1</sup>.

5 Under the selective hydrogenation conditions used in the preferred process of the present invention, the MEK impurity is selectively hydrogenated to sec-butanol. Any other aldehyde and/or ketone impurities are also hydrogenated to their corresponding alcohols. The hydrogenated stream so produced comprises ethyl acetate and sec-butanol. In certain embodiments this stream may be further treated prior to feeding to  
10 the distillation column operating at a pressure of less than 1 bar absolute as described previously. Preferably the stream may be treated to remove any unreacted hydrogen. Hydrogen separation may be achieved, for example, by using a flash tank or a separation column. The separated hydrogen may be purged or recycled for re-use. In another embodiment the stream may undergo further separation stages prior to the separation of  
15 the ethyl acetate and sec-butanol, to remove other components, such as, for example, water, ethanol and other alcohols formed in the hydrogenation reaction. Aqueous phases may be removed, for example, using a settling unit. Most preferably the hydrogenated stream may be mixed with water and then fed to a decanter. The aqueous phase is allowed to separate, thus removing a proportion of the ethanol. The oil rich  
20 phase comprising a major proportion of ethyl acetate may also be fed to a distillation column for further separations prior to the stream comprising ethyl acetate and sec-butanol being fed to the distillation column at reduced pressure of the present invention.

**Example 1**

Experiments were run on a 50-tray pilot plant distillation column to test the efficiency  
25 for removing s-BuOH from the final product. Small samples could be taken at intervals from both the reboiler sump at the base of the column and the reflux drum at the top, and from above various intermediate trays within the distillation column. The column reboiler was charged with the mixture in table 1 below:

WO 03/011809

PCT/GB02/03411

5

| Component          | m/m %   |
|--------------------|---------|
| Ethyl acetate      | 62      |
| Ethyl propionate   | 10      |
| s-Butyl acetate    | 3       |
| s-BuOH             | 9       |
| Misc. hydrocarbons | balance |

Table 1.

S-BuOH was dosed into a mixer such that the feed to the column typically contained 330ppm s-BuOH. The calculated feed rate averaged some 4050 g/hr, entering 10 via the center feed point (i.e. tray 20) and the column was operated at a reflux ratio of 2:1, with the column pressure being measured at the base. At a pressure of 1.06bara an average s-BuOH distillate concentration of approximately 20ppm was achieved. When the pressure was reduced to 0.52 bara the concentration of s-BuOH in the distillate reduced to an average of 7ppm

15 The experiment was then run with a reduced feed supply rate of 3230 g/hr such that the base contained a reduced concentration of s-BuOH (< 5m/m%). The column was operated at between 0.54 and 0.6 bara and under these conditions the distillate no longer contained any detectable s-BuOH (i.e. 1 ppm or less).

20 **Example 2**  
s-Butanol Esterification and Trans-esterification in the Base of "D7600"

D7600 is a commercial 50 tray distillation column used for the purification of 25 ethyl acetate. A small amount of acetic acid is produced via ethyl acetate hydrolysis and accumulates in the base of the distillation column. It was calculated that, assuming a 17 CuM hydrogenation reactor for converting the MEK to sec-butanol, a measured flow of 21 kgs/hr of acetic acid reaches a steady state concentration of approximately 18 wt% assuming a base purge of 130 kgs/hr. The residence times observed in the base of the column are also dictated by the purge rate and lead to residence times of the order of 60 to 70 hours.

30 In order to further understand the rates of these processes a test was carried out on the pilot plant where the base composition of the distillation column was adjusted to increase both acid and s-BuOH in the base to 13.34% and 8.85%, respectively.

Table 2 below shows the composition change during the test:

| Component   | Starting wt% | Wt% after 70 hours | Corrected wt% after 70 hours | Wt% change over 70 hours | Molar change |
|-------------|--------------|--------------------|------------------------------|--------------------------|--------------|
| Acetic Acid | 13.34        | 12.69              | 10.94                        | - 2.38                   | - 0.040      |
| s-BuAc      | 3.12         | 10.56              | 9.12                         | + 6.00                   | + 0.052      |
| s-Butanol   | 8.85         | 5.41               | 4.67                         | - 4.18                   | - 0.056      |
| Et Prop     | 7.61         | 8.81               | 7.61                         | -                        | -            |

Table 2.

Ethyl propionate was expected not to be significantly effected by the reactions taking place and were therefore used as a means for adjusting the compositions for 10 changing sump level.

The results show that the molar increase in s-BuAc is consistent with the decrease in s-Butanol. The data shows that when steady state is reached, using a 15 residence time of 70 hours, 47% of the butanol will have reacted; the remainder will have been purged from the system. In addition the data shows that the loss of acid due to esterification is the predominant reaction accounting for 74% of the butanol reaction. The trans-esterification reaction is slower accounting for 26% of the butanol conversion.

**Example 3**

Using the 50 tray pilot plant distillation column referred to in Example 1, a series of tests was carried out using a 2:1 reflux ratio throughout. The results are shown in Table 20 3 below. Ethyl acetate containing the indicated quantity of sec-butanol impurity was fed to the column at the indicated rate. The concentration of sec-butanol impurity in the ethyl acetate distillate can be seen to fall dramatically to 7 ppm when the column pressure is reduced from 1 bara down to 0.52 bara. Reduction of the feed rate results in a further drop in sec-butanol level in the distillate to less than 1 ppm.

| Test No. | Feed Rate | Column Pressure Bara | s-BuOH     |          |                  | Precision |
|----------|-----------|----------------------|------------|----------|------------------|-----------|
|          |           |                      | Feed (ppm) | Base (%) | Distillate (ppm) |           |
| 1        | 3.8       | 1.0                  | 30         | 2.3      | 5                | 2         |
| 2        | 3.8       | 1.0                  | 320        | 4.5      | 15               | 3         |
| 3        | 3.8       | 1.0                  | 320        | 2.5      | 10               | 2         |
| 4        | 4.0       | 1.0                  | 330        | 8.0      | 20               | 2         |
| 5        | 4.0       | 0.52                 | 330        | 9.0      | 7                | 2         |
| 6        | 4.2       | 0.54                 | 330        | 5.0      | 0                | 2         |

Table 3

## Claims:

1. A process for separating ethyl acetate from sec-butanol, said process comprising:
  - 1 taking a product stream comprising ethyl acetate and sec-butanol,
  - 2 feeding the product stream to a distillation column,
  - 3 operating the distillation column at a pressure of less than 1 bar absolute to give an ethyl acetate stream and a sec-butanol stream.
- 5 2. A process for separating sec-butanol impurity from ethyl acetate, said process comprising:
  - 1 feeding to a distillation column a product stream comprising at least ethyl acetate and sec-butanol,
  - 10 2 operating the distillation column at a pressure of less than 1 bar absolute to provide at least
    - (1) a stream comprising ethyl acetate as a major component and
    - (2) a residue or a second stream which residue or second stream comprises at least some sec-butanol from said product stream.
- 15 3. A process as claimed in Claim 1 or 2 wherein the pressure in the distillation column lies in the range 0.01 and 0.95 bar absolute.
4. A process as claimed in Claim 1 or 2 wherein the pressure in the distillation column lies in the range 0.1 and 0.7 bar absolute.
5. A process as claimed in Claim 1 or 2 wherein the pressure in the distillation column lies in the range between 0.3 and 0.5 bar absolute.
- 20 6. A process as claimed in any one of the preceding Claims wherein the product stream is fed to the distillation column between one-quarter and three-quarters of

WO 03/011809

PCT/GB02/03411

the way up the column.

7. A process as claimed in any one of the preceding Claims wherein the product stream is fed to the central third of the distillation column.
8. A process as claimed in any one of the preceding Claims wherein the ethyl acetate / sec-butanol stream is derived from a stream (3) comprising ethyl acetate and methyl ethyl ketone (MEK), wherein the MEK has been hydrogenated to produce the sec-butanol.
9. A process as claimed in Claim 8 wherein the ethyl acetate / MEK stream (3) has itself been derived from the reaction of ethylene and acetic acid, or from the conversion of an alcohol feedstock to ethyl acetate by i) dehydrogenation, ii) oxidation, iii) reaction with an aldehyde or iv) oxidation to the corresponding aldehyde followed by the Tischenko reaction.
10. A process as claimed in Claim 8 or 9 wherein the MEK in the product stream (3) is hydrogenated to produce sec-butanol by contacting all or a part of product stream (3) with hydrogen in the presence of a selective hydrogenation catalyst.
11. A process as claimed in Claim 9 wherein the selective hydrogenation catalyst comprises a 3-5wt% Ru catalyst supported on carbon or silica.
12. A process for purifying ethyl acetate substantially as hereinbefore described in the Examples.
- 20 13. Ethyl acetate prepared by the process described in any one of the preceding claims.

25

30

10

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT   |  | International Application No<br>PCT/GB 02/03411 |
|---|--|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>IPC 7 C07C67/54 C07C69/14 C07C29/80  |  |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |   |
| B. FIELDS SEARCHED<br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 C07C   |  |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched   |  |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC  |  |   |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  |  |   |
| Category *  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.                           |
| X   | EP 0 990 638 A (KVAERNER PROCESS TECH LTD)<br>5 April 2000 (2000-04-05)<br>paragraphs<br>'0050!, '0057!- '0061!, '0077!, '0079!; claims<br>1,7-14; example 13; tables 1-3<br>----- | 1-11,13   |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.  |  |   |
| * Special categories of cited documents:<br>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>*E* earlier document but published on or after the international filing date<br>*I* document which may throw doubt on inventiveness of claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but which understand the principle or theory underlying the invention<br>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>*A* document member of the same patent family |  |   |
| Date of the actual completion of the international search<br>8 October 2002   | Date of mailing of the International search report<br>12/11/2002   |   |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.O. Box 5016 Patentlan 2<br>NL - 2290 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo n.<br>Fax. (+31-70) 340-3016  | Authorized officer<br>Seelmann, M  |   |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1995)

|   |   |  |                          |   |                          |   |
|---|---|--|--------------------------|---|--------------------------|---|
| INTERNATIONAL SEARCH REPORT   |   | International application No.<br>PCT/GB 02/03411 |                          |   |                          |   |
| <b>Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)</b>  |   |  |                          |   |                          |   |
| <p>This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:</li> <li>2. <input checked="" type="checkbox"/> Claims Nos.: 12 because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:<br/>see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210</li> <li>3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).</li> </ol>   |   |  |                          |   |                          |   |
| <b>Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)</b>  |   |  |                          |   |                          |   |
| <p>This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.</li> <li>2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.</li> <li>3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:</li> <li>4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:</li> </ol> |   |  |                          |   |                          |   |
| <p><b>Remark on Protest</b></p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 15%;"><input type="checkbox"/></td> <td>The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>No protest accompanied the payment of additional search fees.</td> </tr> </table>   |   |  | <input type="checkbox"/> | The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. | <input type="checkbox"/> | No protest accompanied the payment of additional search fees. |
| <input type="checkbox"/>  | The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. |  |                          |   |                          |   |
| <input type="checkbox"/>  | No protest accompanied the payment of additional search fees.           |  |                          |   |                          |   |

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/GB 02 03411

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 12

Claim 12 relies on the examples of the description. Such a formulation is absolutely unclear and does not fulfil the requirements of Rule 6.2a) and 6.3 PCT. It has accordingly not been searched.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT<br>Information on patent family members |                  |   |  |
|---|------------------|---|--|
| Patent document cited in search report                              | Publication date | Patent family member(s)   | Publication date   |
| EP 0990638 A  | 05-04-2000       | EP 0990638 A1<br>AU 6107399 A<br>BR 9914249 A<br>EP 1117631 A1<br>GB 2357504 A<br>WO 0020375 A1 | 05-04-2000<br>26-04-2000<br>19-06-2001<br>25-07-2001<br>27-06-2001<br>13-04-2000 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,N Z,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 パーシンコ, ウィトルド, フランシスゼック  
イギリス国、エイチユー 17 7ジェイキュー、イースト ヨークシャー、ベバリー、ディーンズ  
ウェイ 6

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB84 AD11 BC52 BD60