



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I452033 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 11 日

(21) 申請案號：101145935 (22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 07 日

(51) Int. Cl. : C07C51/235 (2006.01) C07C51/44 (2006.01)
 C07C51/48 (2006.01) C07C53/126 (2006.01)

(30) 優先權：2011/12/08 德國 10 2011 120 587.3

(71) 申請人：奧克昔亞公司 (德國) OXEA GMBH (DE)
 德國

(72) 發明人：弗瑞 古伊多 D FREY, GUIDO D. (DE)；阿諾 約格 ARNOLD, JORG (DE)；赫
 夫斯 沃夫根 HOFES, WOLFGANG (DE)；克拉瑪 馬希斯 KRAMER, MATTHIAS
 (DE)；穆勒 湯瑪斯 MULLER, THOMAS (DE)；史特勞斯 海因茲 STRUTZ,
 HEINZ (DE)

(74) 代理人：陳詩經

(56) 參考文獻：
 CN 100567245C

審查人員：謝敏哲

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：1 共 0 頁

(54) 名稱

從蒸餾殘餘物回收 4 至 11 個碳原子的脂族單羧酸之製法

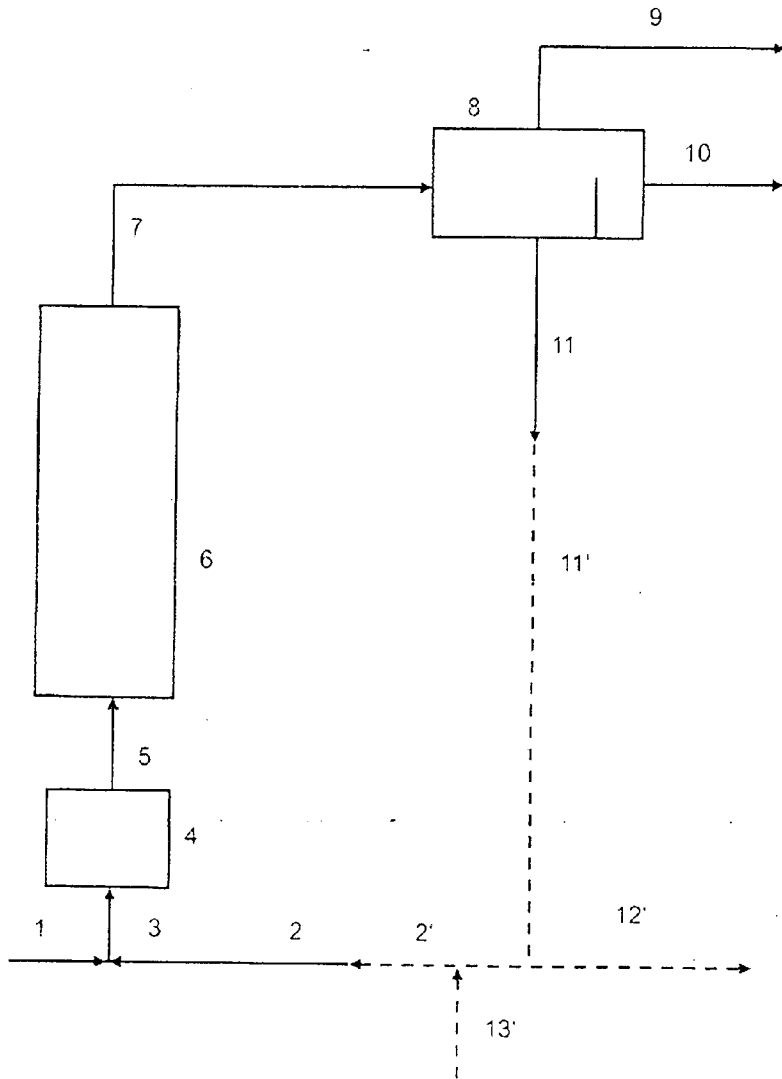
PROCESS FOR RECOVERING ALIPHATIC MONOCARBOXYLIC ACIDS FROM DISTILLATION
 RESIDUES

(57) 摘要

本發明係關於從蒸餾殘餘物回收具有 4 至 11 個碳原子的脂族單羧酸之製法，蒸餾殘餘物係利用氧或含氧之氣體混合物，在羧酸鹼金屬和羧酸鹼土金屬鹽存在下，將相對應醛類氧化，形成相對應單羧酸，隨後蒸餾而得，其中蒸餾殘餘物係與酸水溶液在管式反應器內反應。

The present invention relates to a process for recovering aliphatic monocarboxylic acids having from 4 to 11 carbon atoms from the distillation residue obtained in the oxidation of the corresponding aldehyde by means of oxygen or oxygen-containing gas mixtures in the presence of alkali metal carboxylates and alkaline earth metal carboxylates to form the corresponding monocarboxylic acid and subsequent distillation, wherein the distillation residue is reacted with an aqueous acid in a tube reactor.

圖 1



- 1 . . . 蒸餾殘餘物供應管線
- 2 . . . 硫酸水溶液供應管線
- 3 . . . 液體合併管線
- 4 . . . 靜態混合器
- 5 . . . 混合物輸送管線
- 6 . . . 豎式填充塔
- 7 . . . 反應器頂部出料管線
- 8 . . . 相分離器
- 9 . . . 氣態成份排放管線
- 10 . . . 粗製 2-乙基己酸排出管線
- 11 . . . 水相排放管線
- 11', 2' . . . 再循環管線
- 12' . . . 水溶液排除管線
- 13' . . . 酸新料添加管線

103年6月6日(訂)修正本
P.1~13

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101145935

C07C 51/35 (2006.01)

※ 申請日：101.12.7

※IPC 分類：

51/44 (2006.01)

51/48 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

53/126 (2006.01)

從蒸餾殘餘物回收 4 至 11 個碳原子的脂族單羧酸之製法

PROCESS FOR RECOVERING ALIPHATIC MONOCARBOXYLIC

ACIDS FROM DISTILLATION RESIDUES

二、中文發明摘要：

本發明係關於從蒸餾殘餘物回收具有 4 至 11 個碳原子的脂族單羧酸之製法，蒸餾殘餘物係利用氧或含氧之氣體混合物，在羧酸鹼金屬和羧酸鹼土金屬鹽存在下，將相對應醛類氧化，形成相對應單羧酸，隨後蒸餾而得，其中蒸餾殘餘物係與酸水溶液在管式反應器內反應。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for recovering aliphatic monocarboxylic acids having from 4 to 11 carbon atoms from the distillation residue obtained in the oxidation of the corresponding aldehyde by means of oxygen or oxygen-containing gas mixtures in the presence of alkali metal carboxylates and alkaline earth metal carboxylates to form the corresponding monocarboxylic acid and subsequent distillation, wherein the distillation residue is reacted with an aqueous acid in a tube reactor.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | | | |
|-----|-----------|--------|---------------|
| 1 | 蒸餾殘餘物供應管線 | 2 | 硫酸水溶液供應管線 |
| 3 | 液體合併管線 | 4 | 靜態混合器 |
| 5 | 混合物輸送管線 | 6 | 豎式填充塔 |
| 7 | 反應器頂部出料管線 | 8 | 相分離器 |
| 9 | 氣態成份排放管線 | 10 | 粗製 2-乙基己酸排出管線 |
| 11 | 水相排放管線 | 11',2' | 再循環管線 |
| 12' | 水溶液排除管線 | 13' | 酸新料添加管線 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於從蒸餾殘餘物回收脂族單羧酸之製法，係將此等殘餘物在管式反應器內，用酸水溶液處理。

【先前技術】

醛類是常用出發物料，以製得羧酸。此使用領域之優先位置，端視其各種類之可用，以及把羰基利用氧化作用轉化成羧基之易。在工業上進行之製法中，醛類轉化成羧酸類，都是在有或無觸媒或添加劑存在下進行。可行之觸媒主要為過渡金屬鹽類，特別是鈷和鎂，以及鉻、鐵、銅、鎳、銀、鈳等鹽。由醛類形成羧酸，常常牽涉到副反應和降解反應，即使守住最佳溫度條件。此同樣適用於有和無觸媒存在下之反應。在如此情況下，使用弱酸的鹼金屬或鹼土金屬鹽為添加劑，可大為改進反應之選擇性。見 Ullmanns 《工業化學百科》第 4 版，1975 年，第 9 卷 139 頁。

特別是在鄰羰基碳的碳原子帶有烷基支鏈的脂族 α -烷基支鏈醛類氧化中，先前技術是建議添加少量羧酸鹼金屬鹽，以改進選擇性。因此，例如由 DE 950 007 已知在 α 位置有支鏈的醛類氧化，需添加少量羧酸鹼金屬鹽，以獲得高產率和高純度之所需羧酸。由 US 5 504 229 已知 α -烷基支鏈羧酸蒸餾中所得含鹼金屬之蒸餾殘餘物，可再利用於醛之氧化。另指出可利用酸化，蒸餾殘餘物釋放出 α -烷基支鏈羧酸。然而，隨後純化之羧酸顯示中度色值而已。

按照公告日本專利申請案 53-105413 之教示，脂族 α -烷基支鏈醛類是利用氧，在用量為總反應系統的 0.01-10% 重量之鋰化合物或鹼土金屬化合物存在下氧化，以製成脂族 α -烷基支鏈羧酸。法國專利申請案 2 769 624 所載低溫氧化法，亦在鹼金屬化合物或鹼土金屬化合物添加劑存在下進行。DE-C1-100 10 771 揭示在 2-甲基丁醛氧化中單用鹼金屬鹽，和要混用過渡金屬之二種情況。

在 α 位置不帶烷基支鏈的脂族直鏈或支鏈醛類氧化中，也記載使用羧酸鹼金屬鹽或羧酸鹼土金屬鹽與過渡金屬之混合物。DE 10 2004 055 252 A1 揭示正戊醛或基於 3,5,5-三甲基己醛的異壬醛，在相對應羧酸鉀和鐵存在下氧化。氧化後所得粗製酸利用蒸餾分離，所得含金屬之蒸餾殘餘物，可再利用於醛之氧化。按照 DE 10 2006 022 168 A1，在第一次醛氧化中，製成羧酸鹼金屬鹽或羧酸鹼土金屬鹽與過渡金屬之混合物，做為反應生成物，此反應生成物再利用於脂族直鏈或 β -烷基支鏈單羧酸之隨後氧化。

各羧酸可先在分別反應中，與鹼金屬化合物或鹼土金屬化合物之水溶液，最好是鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物水溶液反應，加以分別轉化成羧酸，與要氧化之醛混合。鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物水溶液，亦可添加於反應混合物，故在氧化中分別形成羧酸鹽。已知使用羧酸鉀特別有用。氧化反應完成後，粗製酸利用蒸餾加工，得高度粘稠性蒸餾殘餘物，含有羧酸鹼金屬鹽或羧酸鹼土金屬鹽。此蒸餾殘餘物可某種程度再循環到氧化製程。然而隨再循環量增加，醛氧化之選擇性降低，蒸餾殘餘物最終必須排出製程外。

然而，由於高度粘稠性蒸餾殘餘物不但含有高沸物，也包含優勢比例之所需脂族單羧酸，不論是呈羧酸鹽形式，或物理上混入游離脂族單羧酸，必須以簡單方式從單羧酸蒸餾殘餘物回收脂族羧酸，因此改進生產率，亦即氧化製程之經濟。所得高度粘稠性蒸餾殘餘物量也應降低，以減少廢棄費用。

【發明內容】

因此，本發明提供蒸餾殘餘物回收 C_4 - C_{11} 脂族單羧酸之製法，蒸餾殘餘物係從相對應醛，利用氧或含氧之氣體混合物，在羧酸鹼金屬鹽和羧酸鹼土金屬鹽存在下氧化，形成相對應單羧酸，隨後蒸餾而得，其特徵為，令蒸餾殘餘物與酸水溶液，在管式反應器內接觸。

處理過的有機蒸餾殘渣和離開管式反應器後存在的酸水

溶液之二相混合物，在下游沉降容器內，意外地毫無問題就分離成液體有機相和水相。相分離自然而立刻發生，不形成泡沫般中間層。從未預料到如此有利之立刻相分離，因為羧酸鹼金屬鹽和羧酸鹼土金屬鹽之表面活性，預料與水相接觸時會形成泡沫。快速而立刻之相分離，首先可能造成有機蒸餾殘餘物和酸水溶液之高度通過量。此外，相分離後，水相受到有機成份的污染有限，有機相之鹼金屬或鹼土金屬含量會降到可接受的程度。

出發物料可用 C₄-C₁₁ 脂族單羧酸蒸餾所得含鹼金屬或鹼土金屬之殘餘物，此單羧酸係由相對應醛類，利用氧或含氧之氣體混合物，在羧酸鹼金屬鹽或羧酸鹼土金屬鹽存在下氧化製成。羧酸鹼金屬鹽或羧酸鹼土金屬鹽，有例如鋰、鈉、鉀、鈣、鋇等羧酸鹽。醛之氧化最好在相對應羧酸鉀存在下進行。一般而言，含羧酸鹼金屬鹽或羧酸鹼土金屬鹽之溶液，係由含鹼金屬化合物或鹼土金屬化合物之水溶液，以過量之所需羧酸中和製成，溶液添加於待氧化之脂族醛。適合此目的之鹼金屬化合物或鹼土金屬化合物，特別指氫氧化物、碳酸鹽和碳酸氫鹽。亦可在反應混合物內產生羧酸鹼金屬鹽或羧酸鹼土金屬鹽，即於反應混合物添加鹼金屬化合物或鹼土金屬化合物，在反應條件下轉化成羧酸鹽。例如可使用鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽或氧化物。可以固體形式或呈水溶液添加。

待加工的蒸餾殘餘物之鹼金屬或鹼土金屬含量，一般佔總蒸餾殘餘物之 3-15% 重量範圍，以 5-10% 重量為佳。除適當結合之羧酸鹽外，蒸餾殘餘物亦含有游離脂族單羧酸，其量視蒸餾條件而定。蒸餾殘餘物之有機成份視蒸餾條件，包括 98% 重量以下之個別脂族單羧酸，呈游離脂族單羧酸和相對應羧酸鹽形式。補足 100% 的其餘有機成份主要包含有含氧高沸物。所示組成份可視為指標值，可藉蒸餾條件，例如稠化度而變化。惟應避免濃度過高，否則要加工之蒸餾殘餘物過份粘

稠，無法滿意泵送。由於高粘性稠度，宜將蒸餾殘餘物在引進入管式反應器之前，預熱到溫度 30-90°C，以 50-80°C 為佳。

令待加工之蒸餾殘餘物在管式反應器內，與酸水溶液接觸。此時，有機相和水相物流可分開，亦可同時引進入管式反應器內。二種液體最好先加以混合，做為有機相和水相之二相混合物引進入管式反應器內。在特佳具體例中，把二相混合物輸送通過上游靜態混合元件，使二相在進入管式反應器之前強烈接觸。此等混合元件市上有售及提供，例如 Sulzer 混合器或 Kenicks 混合器，具有特殊產品線，供不同粘度之液體混合。

待加工的蒸餾殘餘物和酸水溶液，可分開或以混合物引進入管式反應器內。以分開添加情況言，有機相和水相可以順流或逆流，流入管式反應器內。適用管式反應器係例如具有任何所需配置之測流量管，例如豎型或橫型測流量管，或只是盤繞測流量管。管式反應器同樣可含填充元件或內件，例如 Raschig 環、鞍形填料、Pall 環、單環、阻板或靜態混合物或混合填充料。反應器最好是連續性操作。

酸水溶液可用無機酸水溶液，具有充分酸價，以便將待加工蒸餾殘餘物內存在之羧酸鹼金屬鹽或羧酸鹼土金屬鹽，轉化成相對應脂族單羧酸。適用無機鹽有例如鹽酸、硫酸、磷酸、硝酸，以水溶液使用，酸含量 1-20%，以 5-10% 重量為佳。已知特別有用的是 5-10% 重量硫酸水溶液。基於完全轉化所需酸量，每當量羧酸鹼金屬鹽或羧酸鹼土金屬鹽，使用 1-20% 當量過量之酸水溶液，以 10% 當量過量為佳。由於蒸餾殘餘物之高粘度，脂族單羧酸之轉化或釋出，最好在自生壓力或稍微超壓下，於溫度 30-90°C，尤其在 50-80°C 進行，雖然使用高一點壓力，例如在 0.8 MPa 以下，並不排除。

當二物流分開但同時加料入管式反應器時，已知待加工蒸餾底餾份至管式反應器之空間速率 V/Vh ，宜為 $0.1-10 h^{-1}$ ，而酸水溶液之相對應空間速率為 $0.5-25 h^{-1}$ ，均對反應器容積和時間而言。若蒸餾底餾份和酸水溶液先經混合，最好利用位在管

式反應器上游之靜態混合元件，則非均勻二相混合物以基於反應器容積和時間之空間速率 $0.5-35 \text{ h}^{-1}$ 引進入管式反應器內。空間速率可在重大範圍內變化，甚至通過反應器之空間速率可高達 $20-32 \text{ h}^{-1}$ ，發現所需脂族單羧酸可滿意釋出，相對應減少有機相之鹼金屬或鹼土金屬含量。

從管式反應器流出之二相混合物，引進入沉降容器內，水相在此與有機相自然分離。相分離明顯，不形成泡沫般中間層。有機相內測得 pH 與鹼金屬或鹼土金屬殘餘含量相關，應在 4.5 pH 單位或以下。於此 pH 範圍內，可保證有機相內之鹼金屬或鹼土金屬含量充分低，在 1000 ppm 以下。若有機相 pH 超過 4.5，則必須改變反應條件，例如所用酸量和濃度，以及酸水溶液通過管式反應器之空間速率，使相分離後之有機相 pH 為 4.5 或以下。有機相內 pH 與鹼金屬或鹼土金屬含量間之相關性，可供簡單監驗轉化製程，因為即使在進行製程中，利用測量即可很簡單監驗 pH 值。上層有機相基本上包含脂族單羧酸，係利用轉化釋出，進一步在下游蒸餾裝置中加工。為免在隨後之蒸餾純化中發生分解和形成著色成份，鹼金屬鹽和鹼土金屬鹽殘餘含量，宜在 1000 ppm 以下。

沉降容器內所得水溶液，含相對應無機酸和為轉化而過量添加的無機酸之鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽。從製程除去的水相 pH 在 0.2-1.8 範圍，當做廢水，可用極性有機溶劑，例如醇類、酯類或醚類萃取，以減少有機雜質含量。然而，亦可把分離之水相，再循環到管式反應器，並添加新鮮酸溶液。

利用本發明製法從蒸餾殘餘物回收之 $\text{C}_4\text{-C}_{11}$ 脂族單羧酸，係由相對應 $\text{C}_4\text{-C}_{11}$ 醛類，利用氧或含氧之氣體氧化而得。醛類來源不限特定製法。由於其方便可得，以利用羰氫化法，即由 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 烯烴與一氧化碳和氫反應所得醛類為佳。在本說明書中，關鍵不在採用羰氫化法之特別具體以獲得醛類，即不拘反應是否利用鈷或鎳加以催化，所用金屬是否單獨或與錯合劑一起，和觸媒是否均勻溶於反應混合物內，或形成分離之非均

勻相。本發明製法適用於脂族直鏈或支鏈單羧酸。

本發明製法特別適於回收 C_4-C_{11} 脂族 α -烷基支鏈單羧酸，因為往往是在羧酸鹼金屬鹽或羧酸鹼土金屬鹽存在下進行氧化，以改進選擇性。尤指異丁酸、2-乙基丁酸、2-甲基丁酸、2-甲基戊酸、2-甲基己酸、2-乙基己酸、2-甲基辛酸、2-甲基壬酸和 2-丙基庚酸，可從蒸餾殘餘物回收。然而，本發明製法成功採用來回收直鏈脂族單羧酸或具有 α -烷基支鏈以外任何支鏈之脂族單羧酸，只要醛之氧化是在羧酸鹼金屬鹽或羧酸鹼土金屬鹽存在下進行即可。例如正丁酸、正戊酸、正己酸、正庚酸、正辛酸、正壬酸、正癸酸，具有任何支鏈之異戊酸、具有任何支鏈之異己酸、具有任何支鏈之異庚酸、具有任何支鏈之異辛酸、具有任何支鏈之異壬酸、具有任何支鏈之異癸酸、具有任何支鏈之異十一碳酸，均可利用本發明製法回收。在具有任何支鏈的異壬酸例當中，特別有益於回收的是具有 3,5,5-三甲基己酸為主成份之異壬酸，CAS 編號 3302-10-1，其相對應醛可使用二異丁烯為出發物料，利用羰氫化法製得。具有任何支鏈之異戊酸，可回收 3-甲基丁酸。本發明製法同樣可延伸到回收不飽和脂族單羧酸，例如不飽和脂族 α -烷基支鏈單羧酸，諸如 2-乙基丁烯酸、2-甲基戊烯酸、2-乙基己烯酸、2-丙基庚烯酸，雖則此等類型的單羧酸製造中的蒸餾殘餘物加工，傾向於保留限制在特殊情況。

從含鹼金屬和鹼土金屬的蒸餾殘餘物，單離所需脂族單羧酸，致使脂族單羧酸製造的整體製程經濟及其產率，大獲改進。

【實施方式】

茲借助第 1 圖所示原則性流程圖，說明本發明製法。然而，本發明製法並不限於圖示具體例。

脂族單羧酸蒸餾中含鹼金屬或鹼土金屬之殘餘物，加熱至 $50-80^{\circ}\text{C}$ ，經管線(1)供應，而無機酸之稀水溶液經管線(2)供應，二者在管線(3)內合併後，在靜態混合器(4)內激烈混合。二相混合物隨即經管線(5)進到管式反應器(6)底部。在反應器

頂部，液體之反應器出料經管線(7)排出，引進入沉降容器(8)，較輕的有機相在此與較重水相分離。氣態成份經管線(9)排出。沉析出的有機相含有所需脂族單羧酸，經管線(10)離開沉降容器(8)，在隨後蒸餾步驟（第 1 圖中未示）中蒸餾，得純酸。沉降容器(8)內所得水溶液，含有所添加無機酸之鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽，經管線(11)排出。為減少有機物料比例，水相可用極性有機溶劑萃取，例如用有機醇，諸如 2-乙基己醇。

在又一具體例中，經管線(11)排出之水溶液，可經管線(11')和管線(2')再循環至製程，可視情形經管線(12')除去上游，並經管線(13')添加酸新料。

本發明借助一些實施例說明如下，但不限於所述實施例。

實施例

回收 2-乙基己酸：

所用含鉀之蒸餾殘餘物，係來自 2-乙基己醛在 2-乙基己酸鉀存在下氧化，形成 2-乙基己酸，隨後蒸餾所得，由氣體分析術測得組成份如下（重量%）：

初餾份	0.5
中間餾份	0.6
2-乙基己酸	96.2
終餾份	2.7
經氣體分析術測得組成份	
基於蒸餾殘餘物之鉀含量（重量%）	8.7

2-乙基己酸製造和蒸餾所得含鉀殘餘物之處理，使用第 1 圖原則上所示實驗設施進行。已加熱至 50°C 之蒸餾殘餘物，經管線(1)供應，而同樣已加熱至 50°C 之硫酸 5 重量%水溶液，經管線(2)供應。二液體在管線(3)內合併，於靜態混合器(4)，即 Sulzer SMX DN4 型混合器內強烈混合。二相混合物經管線(5)送至長 20 厘米，有 2 毫米 V2A 單環填充成容積 250 毫升床之豎型填充塔。經管線(7)在反應器頂部取出之二相混合物，

進入相分離器(8)，數秒內發生自然相分離，有分明之相界面。釋出之粗製 2-乙基己酸，經管線(10)排出，含過量硫酸和硫酸鉀 / 硫酸鉀之下層水相，經管線(11)排出，氣態成份經管線(9)排出。

下表 1 顯示不同的 pH 設定結果。於此可見，在相分離後，pH 和有機相內之鉀含量有相關性，故有機相內之鉀含量，可從簡單易行的 pH 測量總結。pH 測量是使用 Schott CG836 型 pH 計進行。

表 1：2-乙基己酸製造中蒸餾殘餘物與 5% 硫酸水溶液在管式反應器內反應

實驗	有機相之 pH	水相之 pH	有機相內之鉀含量 (%) ^(*)	有機相 / 水相比	V/Vh (1/h) ^(**)
1	6.5	6.3	1.8	1.58	n.d.
2	5.9	4.8	1.4	0.52	1.7
3	5.7	2.9	0.67	0.74	n.d.
4	5.1	0.8	0.08	0.39	n.d.
5	4.7	1.2	0.04	0.32	n.d.
6	4.3	1.3	b.d.l.	0.28	1.4
7	4.1	1.0	b.d.l.	0.17	1.6
8	2.6	1.3	b.d.l.	0.23	1.5

(*) b.d.l. = 檢測限度以下； (**) n.d. = 未定

如實驗 5 和 6 結果所示，有機相內之 pH 應低於 4.5，以確保充分大量除去鉀。鉀含量之測定是，用鹽酸滴定 2-乙基己酸鉀，並轉化為鉀，檢測限度為 100 ppm。若採用水相 pH 做為有機相內鉀含量之指標，則 pH 應設定在 1.3 以下。

水相再利用：

實驗 7 之實驗條件經修改，令相分離器(8)內分離出的酸性水溶液，經管線(11')和(2')再循環，不添加酸新料至中和製

程。結果如下表 2 所示。

表 2：水相再利用於 2-乙基己酸製造中蒸餾殘餘物反應

實驗	有機相 之 pH	水相之 pH	有機相內 之鉀含量 (%)	有機相 / 水相比	V/Vh (1/h)
7	4.1	1.0	b.d.l.	0.17	1.6
7(a)	4.3	1.1	b.d.l.	0.22	1.6

實驗 7(a)內之再利用，也證明有機相之 pH 數據可用來總結有機相內之鉀含量。

通過反應器的空間速率變化：

在以下實驗中，減少填充塔的容積，通過之空間速率即告提高。使用之填充塔，長 20 厘米，直徑 10 毫米，含 2 毫米 V2A 單環為床，填充高度 30 厘米。

表 3：2-乙基己酸製造中蒸餾殘餘物與 5% 硫酸水
溶液在管式反應器內反應變化空間速率

實驗	有機相 之 pH	水相之 pH	有機相內 之鉀含量 (%)	有機相 / 水相比	V/Vh (1/h)
9	5.0	0.9	0.22	0.36	27
10	4.9	1.6	0.22	0.41	21
11	3.2	0.2	0.06	0.26	29

實驗 9 至 11 也證明有機相內之 pH，得以直接總結鉀含量。若有機相內之 pH 充分降低，即使通過反應器之空間速率高，仍可達成從有機相滿意除去鉀。

回收 2-甲基丁酸：

使用從 2-甲基丁醛在 2-甲基丁酸鉀存在下氧化形成 2-甲基丁酸，隨即蒸餾所得含鉀蒸餾殘餘物，利用氣體層析術測得組成份(%)如下：

初餾份	0.7
2-甲基丁酸	62.6
終餾份	36.7
經氣體分析術測得組成份	
基於蒸餾殘餘物之鉀含量 (重量%)	4.1

2-甲基丁酸製造和蒸餾所得含鉀殘餘物之處理，使用第 1 圖原則上所示實驗設施進行。蒸餾殘餘物經管線(1)供應，而硫酸 5 重量%水溶液經管線(2)供應。二液體在管線(3)內合併，於靜態混合器(4)，即 Sulzer SMX DN4 型混合器內強烈混合。二相混合物經管線(5)送至長 40 厘米，直徑 10 毫米，有 2 毫米 V2A 單環做為床，填充高度 30 厘米之豎型填充塔。經管線(7)在反應器頂部取出之二相混合物，進入相分離器(8)，數秒內發生自然相分離，有分明之相界面。釋出之粗製 2-甲基丁酸，經管線(10)排出，含過量硫酸和硫酸氫鉀 / 硫酸鉀之下層水相，經管線(11)排出，氣態成份經管線(9)排出。

下表 4 顯示不同的 pH 設定結果。於此可見，在相分離後，pH 和有機相內之鉀含量有相關性，故有機相內之鉀含量，可從簡單易行的 pH 測量總結。pH 測量是使用 Schott CG836 型 pH 計進行。

表 4：2-甲基丁酸製造中蒸餾殘餘物與 5%硫酸水溶液在管式反應器內反應

實驗	有機相之 pH	水相之 pH	有機相內之鉀含量 (%)	有機相 / 水相比	V/Vh (1/h)
12	4.2	2.9	0.44	0.96	16
13	2.6	1.6	0.05	1.12	23
14	2.5	1.3	0.03	0.66	18
15	2.6	1.0	0.01	0.50	18

如實驗 12 和 13 結果所示，有機相內之 pH 應低於 4.0，

以確保充分大量除去鉀。鉀含量之測定是，用鹽酸滴定 2-甲基丁酸鉀，並轉化為鉀，檢測限度為 100 ppm。若採用水相 pH 做為有機相內鉀含量之指標，則 pH 應設定在 1.6 以下。

水相再利用：

實驗 14 之實驗條件經修改，令相分離器(8)內分離出的酸性水溶液，經管線(11')和(2')再循環，不添加酸新料至中和製程。結果如下表 5 所示。

表 5：水相再利用於 2-甲基丁酸製造中蒸餾殘餘物反應

實驗	有機相之 pH	水相之 pH	有機相內之鉀含量 (%)	有機相 / 水相比	V/Vh (1/h)
14	2.5	1.3	0.03	0.66	18
14 (a)	3.6	1.9	0.25	0.43	17
14 (b)	4.6	4.8	1.4	0.84	20

實驗 14(a)和 14(b)內之再利用，也證明有機相之 pH 數據可用來總結有機相內之鉀含量。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為本發明製法流程圖。

【主要元件符號說明】

- | | | | |
|-----|-----------|--------|---------------|
| 1 | 蒸餾殘餘物供應管線 | 2 | 硫酸水溶液供應管線 |
| 3 | 液體合併管線 | 4 | 靜態混合器 |
| 5 | 混合物輸送管線 | 6 | 豎式填充塔 |
| 7 | 反應器頂部出料管線 | 8 | 相分離器 |
| 9 | 氣態成份排放管線 | 10 | 粗製 2-乙基己酸排出管線 |
| 11 | 水相排放管線 | 11',2' | 再循環管線 |
| 12' | 水溶液排除管線 | 13' | 酸新料添加管線 |

107年3月28日 修正(更)正本
P.14-15

七、申請專利範圍：

1.一種從蒸餾殘餘物回收 4 至 11 個碳原子的脂族單羧酸之製法，該蒸餾殘餘物係由相對應醛，利用氧或含氧之氣體混合物，在羧酸鹼金屬鹽或羧酸鹼土金屬鹽存在下氧化，形成相對應單羧酸，隨即蒸餾所得，其特徵為，令蒸餾殘餘物與酸水溶液，在管式反應器內反應，而從管式反應器流出之二相混合物，即引進入沉降容器內，其中在分離之有機相內測定之 pH 值在 4.5 或以下者。

2.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中在管式反應器上游安裝有靜態混合元件者。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中管式反應器含有填充元件或內件者。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中蒸餾殘餘物預熱至溫度 30-90°C 者。

5.如申請專利範圍第 4 項之製法，其中蒸餾殘餘物係預熱至溫度 50-80°C 者。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中反應係在溫度 30-90°C 進行者。

7.如申請專利範圍第 6 項之製法，其中反應是在溫度 50 至 80°C 進行者。

8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中使用無機酸之水溶液，做為酸水溶液者。

9.如申請專利範圍第 8 項之製法，其中無機酸使用鹽酸、硫酸、磷酸或硝酸者。

10.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中使用來自製造脂族直鏈或支鏈單羧酸之蒸餾殘餘物者。

11.如申請專利範圍第 10 項之製法，其中使用來自製造脂族直鏈單羧酸之蒸餾殘餘物，其脂族直鏈單羧酸係選自包含正丁酸、正戊酸、正己酸、正庚酸、正辛酸、正壬酸和正癸酸群組者。

12.如申請專利範圍第 10 項之製法，其中使用來自製造脂族 α -烷基支鏈單羧酸之蒸餾殘餘物者。

13.如申請專利範圍第 12 項之製法，其中脂族 α -烷基支鏈單羧酸係使用異丁酸、2-乙基丁酸、2-甲基丁酸、2-甲基戊酸、2-甲基己酸、2-乙基己酸、2-甲基辛酸、2-甲基壬酸、2-丙基庚酸、2-乙基丁烯酸、2-甲基戊烯酸、2-乙基己烯酸或 2-丙基庚烯酸者。

14.如申請專利範圍第 10 項之製法，其中所用脂族支鏈單羧酸製造中之蒸餾殘餘物，為非 α -烯支鏈者。

15.如申請專利範圍第 14 項之製法，其中脂族支鏈單羧酸係使用具有任何支鏈之異戊酸、具有任何支鏈之異己酸、具有任何支鏈之異庚酸、具有任何支鏈之異辛酸、具有任何支鏈之異壬酸、具有任何支鏈之異癸酸，或具有任何支鏈之異十一碳酸，惟不具有 α -烷基支鏈者。

16.如申請專利範圍第 15 項之製法，其中具有任何支鏈之異戊酸，係使用 3-甲基丁酸者。

17.如申請專利範圍第 15 項之製法，其中具有任何支鏈之異壬酸，係使用具有主成份 3,5,5-三甲基己酸之異壬酸者。

18.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中令相對應單羧酸含羧酸鉀或羧酸鈉的蒸餾殘餘物，與酸水溶液反應者。

圖 1

