

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4889860号
(P4889860)

(45) 発行日 平成24年3月7日 (2012.3.7)

(24) 登録日 平成23年12月22日 (2011.12.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 67/44 (2006.01)

C O 7 C 67/40 (2006.01)

C O 7 C 67/54 (2006.01)

C O 7 C 67/44

C O 7 C 67/40

C O 7 C 67/54

請求項の数 28 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2000-574493 (P2000-574493)	(73) 特許権者	399012402
(86) (22) 出願日	平成11年9月29日 (1999.9.29)		クヴェルナー・プロセス・テクノロジー・
(65) 公表番号	特表2002-526520 (P2002-526520A)		リミテッド
(43) 公表日	平成14年8月20日 (2002.8.20)		イギリス国ロンドン・ダブリュー2・6エ
(86) 国際出願番号	PCT/GB1999/003230		ルイー, イーストボーン・テラス・20
(87) 国際公開番号	W02000/020375	(74) 代理人	100087642
(87) 国際公開日	平成12年4月13日 (2000.4.13)		弁理士 古谷 聡
審査請求日	平成18年9月1日 (2006.9.1)	(74) 代理人	100076680
(31) 優先権主張番号	98308011.0		弁理士 溝部 孝彦
(32) 優先日	平成10年10月1日 (1998.10.1)	(72) 発明者	コーレイ, ステファン, ウィリアム・
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		イギリス国クリーブランド・ティーエス1
前置審査			0・5ディーエックス, レッドカー, ドー
			マンスタウン, グリンクル・ロード・14
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酢酸エチルの製造用プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酢酸エチルの製造のためのプロセスであって、
(a) エタノールを含むC₂原料を酢酸エチルへと酢酸エチル製造帯域に於て次のものから選択された過程により転化すること；
(i) 脱水素，
(ii) アセトアルデヒドとの反応，及び
(b) 酢酸エチル製造帯域から水素及び酢酸エチル、エタノール及び反応性カルボニル基を含む副生物から成る液化可能な生成物から成る中間反応生成物混合物を回収すること；
(c) 中間反応生成物混合物の液化可能な生成物を選択的水素化触媒と、水素の存在に於て、反応性カルボニル基を含む副生物の選択的水素化に対し有効でそれにより該副生物を対応するアルコールを含む水素化された副生物へと選択的に水素化する選択的水素化条件下に保持された選択的水素化帯域に於て接触させることであって、当該選択的水素化条件が1000：1から1：1までの反応生成物混合物：水素のモル比、5バール（5×10⁵Pa）から80バール（8×10⁶Pa）までの中間反応生成物の液化可能な生成物及び水素の組合された分圧、及び20 から160 までの範囲内の温度の使用を含む、接触させること；
(d) 選択的水素化帯域から酢酸エチル、エタノール、水素及び水素化された副生物から成る選択的に水素化された反応生成物混合物を回収すること；
(e) 選択的に水素化された反応生成物混合物の材料を一つ又はより多くの蒸留帯域に於て蒸留して、実質上純粋な酢酸エチルから成る第一の組成物とエタノールと水から成る第

10

20

二の組成物を製造すること；

(f) ステップ(e)の第二の組成物をそれから水を分離する様に処理して、減少された水含量を有するエタノールからなる第三の組成物を生じること；

(g) ステップ(f)の第三の組成物を回収すること；
から成るプロセス。

【請求項2】

ステップ(a)に於て C_2 原料が脱水素過程により酢酸エチルへと転化され、この過程はエタノール及び水素を含む蒸気状混合物を脱水素触媒とエタノールの脱水素により酢酸エチルを生ずるために有効な脱水素条件下に保持された脱水素帯域に於て接触させることから成る請求項1によるプロセス。

10

【請求項3】

脱水素条件が1:10から1000:1までのエタノール:水素モル比、3バール(3×10^5 Pa)から50バール(5×10^6 Pa)までのエタノール及び水素の組合された分圧、及び100から260 までの範囲内の温度の使用を含む請求項2によるプロセス。

【請求項4】

脱水素条件が少なくとも6バール(6×10^5 Pa)から30バール(3×10^6 Pa)までのエタノール及び水素の組合された分圧の使用を含む請求項3によるプロセス。

【請求項5】

脱水素触媒が還元前はアルミナ上の酸化銅から成る銅含有触媒である、請求項2乃至4の何れか1項によるプロセス。

20

【請求項6】

C_2 原料の脱水素帯域への供給速度が 0.5hr^{-1} から 1.0hr^{-1} までのエタノール液時空間速度(LHSV)に対応する請求項2乃至5の何れか1項によるプロセス。

【請求項7】

ステップ(c)に於ける中間反応生成物の液化可能な生成物及び水素の組合された分圧が25バール(2.5×10^6 Pa)から50バール(5×10^6 Pa)までである請求項1乃至6の何れか1項によるプロセス。

【請求項8】

選択的水素化触媒がニッケル、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム及びレニウムを含む請求項1乃至7の何れか1項によるプロセス。

30

【請求項9】

触媒が炭素上のルテニウムから成る請求項8によるプロセス。

【請求項10】

選択的水素化帯域への中間反応生成物混合物の供給速度が 0.5hr^{-1} から 2.0hr^{-1} の液時空間速度(LHSV)に対応する請求項1乃至9の何れか1項によるプロセス。

【請求項11】

ステップ(e)が選択的に水素化された反応生成物混合物の材料をそれからの酢酸エチル、エタノール及び水から成る第一の留分の蒸留に対し有効な蒸留条件下に保持された第一の蒸留帯域に供給すること、酢酸エチル、エタノール及び水からなる第一の留分とエタノール及び水からなるボトム生成物を回収すること、第一の留分の材料をそれからのエタノール、水及び酢酸エチルからなる第二の留分の蒸留に対し、有効な蒸留条件下に保持された第二の蒸留帯域に供給すること、及び実質上純粋な酢酸エチルのボトム生成物を生ずる様にすること、及び第二の蒸留帯域から実質上純粋な酢酸エチルボトム生成物を回収することからなる請求項1乃至10の何れか1項によるプロセス。

40

【請求項12】

第一の蒸留帯域が4バール(4×10^5 Pa)より少ない圧力で操作される請求項11によるプロセス。

【請求項13】

第一の蒸留帯域が1バール(10^5 Pa)から2バール(2×10^5 Pa)の圧力で操作される請求項11又は請求項12によるプロセス。

50

【請求項 1 4】

第二の蒸留帯域が 4 バール ($4 \times 10^5 \text{Pa}$) から 25 バール ($2.5 \times 10^6 \text{Pa}$) の圧力で操作される請求項 1 1 乃至 1 3 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 1 5】

第二の蒸留帯域が 9 バール ($9 \times 10^5 \text{Pa}$) から 15 バール ($15 \times 10^5 \text{Pa}$) の圧力で操作される請求項 1 1 乃至 1 4 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 1 6】

第一の留分が 10 モル % より少ない水を含む請求項 1 1 乃至 1 4 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 1 7】

選択的に水素化された反応生成物混合物中の実質上凡ての水を含むエタノールに富む流れが第一の蒸留帯域のボトムから回収され、一方選択的に水素化された反応生成物混合物中に存在する酢酸エチル及びその水及びエタノールとの共沸混合物よりも低い沸点を有する " 軽い " 成分を含む塔頂の流れが第一の蒸留帯域から回収され、且つ第一の留分が第一の蒸留帯域の上部区域から回収される液体引出流れからなり、そしてそれは酢酸エチル、エタノール、水及び少量の他の成分からなる、請求項 1 1 乃至 1 6 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 1 8】

液体引出流れが 40 モル % から 55 モル % の酢酸エチル、1 モルから 6 モル % の水、1 モル % より少ない他の成分及びバランスのエタノールを含む請求項 1 7 によるプロセス。

【請求項 1 9】

液体引出流れが 45 モル % の酢酸エチル、50 モル % のエタノール、4 モル % の水及び 1 モル % の他の成分を含む請求項 1 8 によるプロセス。

【請求項 2 0】

液体引出流れが第二の蒸留帯域へと通過され、それは 4 バール ($4 \times 10^5 \text{Pa}$) 絶対圧から 25 バール ($2.5 \times 10^6 \text{Pa}$) 絶対圧の圧力で操作される請求項 1 7 乃至 1 9 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 2 1】

第二の蒸留帯域からのボトム生成物が 99.8 モル % から 99.95 モル % の酢酸エチルを含む請求項 2 0 によるプロセス。

【請求項 2 2】

第二の留分が第二の蒸留帯域からの塔頂流れから成り、且つ第一の蒸留帯域に戻される請求項 1 9 乃至 2 1 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 2 3】

第二の蒸留帯域からの塔頂流れが 25 モル % の酢酸エチル、68 モル % のエタノール、6 モル % の水、及び 1 モル % の他の成分を含む、請求項 2 2 によるプロセス。

【請求項 2 4】

第二の蒸留帯域からの塔頂流れが、第一の蒸留帯域へ、選択的に水素化された反応生成物混合物の液化可能な生成物の供給点の上方にある点に於て戻される、請求項 2 2 又は請求項 2 3 によるプロセス。

【請求項 2 5】

ステップ (f) に於て、第一の蒸留帯域のボトムから回収されたエタノールに富む流れが、それからの水の除去のための処理に付され、それによりステップ (a) へのリサイクルに対し適当な比較的に乾いたエタノール流を生成する請求項 1 7 乃至 2 4 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 2 6】

ステップ (f) の比較的に乾いたエタノールの流れがステップ (a) にリサイクルされる請求項 1 乃至 2 5 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 2 7】

ステップ (e) がポリエチレングリコール及びジプロピレングリコール、ジエチレング

10

20

30

40

50

リコール又はトリエチレングリコールからなる抽出剤による抽出蒸留からなる請求項 1 乃至 11 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 28】

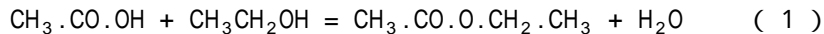
ステップ (d) がジメチルスルホキシドを含む抽出剤の存在に於ける抽出蒸留からなる請求項 1 乃至 11 の何れか 1 項によるプロセス。

【発明の詳細な説明】

本発明は酢酸エチルの製造のためのプロセスに関する。

【0001】

酢酸エチルは比較的高価な大量の (bulk) 化学品で従来式 (1) に従う酢酸のエタノールによるエステル化により製造される：



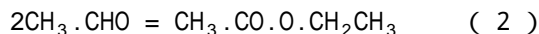
この反応は酢酸エチルの沸点に近い沸点を有する副生物の生成へと導く様に向わないから、エステル化生成物混合物からの実質上純粋な酢酸エチルの回収はエステル化反応の副生物の存在によって通常複雑化されない。

【0002】

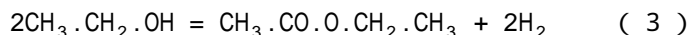
エタノールの酢酸エチルへの転化のために提案されたある他の方法は、併しながら、酢酸エチルの夫れに近い沸点を有する副生物、特に n - ブチルアルデヒド及びブタン - 2 - オンの形成へと導く傾向があり、この故に実質上純粋な酢酸エチルを結果として生ずる反応生成物混合物からの回収をエステル化反応混合物からよりもより困難とする。これらの方法はエタノールの脱水素、エタノールの酸化、エタノールのアセトアルデヒドとの反応、及びエタノールのアセトアルデヒドへの酸化と引続くテイシエンコ (Tischenko) 反応を含む。

【0003】

酢酸エチルは式 (2) で与えられるテイシエンコ反応に従ってアセトアルデヒドから製造され得る：



又酢酸エチルは式 (3) に従ってエタノールから脱水素により作られ得る：



China Chemical Reporter, 1996年3月26日号によれば、エタノールの脱水素による酢酸エチルの製造のための年5000トンの能力をもつプラントがQinghua大学により発展された触媒を用いてShandongのLinshu Chemical Fertilizer Plantで建設された。

【0004】

エタノールは大量にエチレンの水和、フィッシャートロプシュ (Fischer Tropsch) プロセスを含む各種のプロセスにより製造され、又は発酵生成物として製造される。エタノールの純度はしばしばその製造のために使用された方法に依存する。例えばエチレンの水和は実質上純粋なエタノール製品を生ずるけれども、フィッシャートロプシュプロセスは又多数の副生物を生じ、それらはエタノール製品から取除くのが厄介である。発酵の場合にはエタノール生成物は水溶液として得られ、これは又そのエタノールからの除去が困難であるある種の副生物を含有し得る。

【0005】

ある環境下に於ては、エタノールは過剰能力に於て入手可能であり、一方酢酸は必要な量では容易に入手出来ない。従って、特に酢酸に関してエタノールの相対的豊富さを有する国に於て、何故エタノール、アセトアルデヒド又はそれらの混合物から酢酸エチルを製造するのが商業的に興味があるかは多くの理由がある。

【0006】

還元された銅による紫外光下のアルコールの触媒的脱水素はS.Nakamura等により、Bulletin of the Chemical Society of Japan(1971), 44巻, 1072乃至1078頁に述べられている。

【0007】

K.Takeshita等は還元銅触媒による一級アルコールのエステル及びケトンへの転化をBulletin

10

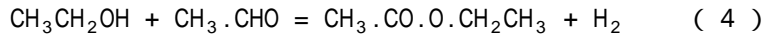
20

30

40

50

tin of the Chemical Society of Japan, (1978), 51巻(9), 2622乃至2627頁に述べた。
これらの著者はエステル生成に対するメカニズムは文献中テイシエンコ反応として述べられていと云っている。それは即ちエタノールの脱水素はアセトアルデヒドを中間体として生じ、これがテイシエンコ反応に従って結合して酢酸エチルを製造するということである。代りに、或いは同様にエタノールの1モルはアセトアルデヒドの1モルと結合して式(4)に従って酢酸エチルの1モルと水素の1モルを生じる：



US-A-4996007は一級アルコール類のアルデヒド類、酸類及びエステル類への、特にアルデヒド類への酸化のためのプロセスを教示する。このプロセスに於て、一級アルコールは分子状酸素と一緒に、ルテニウム、ロジウム、白金、パラジウム、レニウム及びそれらの混合物から選ばれた触媒、任意に四級C₁乃至C₂₀アルキルアンモニウム共触媒、及び酸素活性化剤として、ジヒドロジヒドロキシナフタレン、ジヒドロジヒドロキシアンスラセン又はそれらの混合物と接触される。生成物のアルデヒド類、酸類及びエステル類は次で反応混合物から分離される。

【0008】

US-A-4220803には本質的にバリウムを含まない担持された酸化銅触媒を用いてアセトアルデヒド及び酢酸を製造するためのエタノールの触媒的脱水素が提案されている。

【0009】

銀 - カドミウム合金触媒が、一級アルカノールを蒸気相で触媒と約250 及び600 の間の温度で接触させることによる、アルキルアルカノエートエステル類の製造に用いられることが、US-A-40542424に示唆された。

【0010】

US-A-4440946には、アルコールとアルデヒドの混合物を蒸気相中で実質上フリーの金属形である銀 - カドミウム - 亜鉛 - ジルコニウムを含む共沈組成物と接触させることを含むカルボキシレートエステルの製造のためのプロセスが述べられている。

【0011】

混合エステル類のアルデヒド類からの製造のためのテイシエンコ反応の使用はUS-A-3714236中に述べられている。

【0012】

US-A-5334751はエタノールと酸素の固体触媒の存在に於ける反応による酢酸エチルの製造を教示し、この触媒は結晶性TiP₂O₇を含み、且つ式Pd_aM_bTiP_cO₇を有し、ここでMはCd, Au, Zn, Ti又はアルカリ金属又はアルカリ土類金属であり、aは0.0005 - 0.2, bは0.3a, cは0.5 - 2.5, xは原子価を満す値を有し、且つ結晶状TiP₂O₇のTi及びPは結晶性TiP₂O₇の部分を表わす。

【0013】

BR-A-91 / 04652はエタノールの空気での直接酸化による酢酸エチルの製造のためのシリカ担体上のパラジウムの再処理を教示している。

【0014】

一級アルコールからの酸媒体中の亜臭素酸又はその塩を用いる脱水素によるエステルの製造はJP-A-59 / 025334中に述べられている。

【0015】

SU-A-362814には、亜鉛を活性化剤として含む銅触媒の存在に於ける180 乃至300 でのエタノールの脱水素による酢酸エチルの製造のためのプロセスで、エタノールの供給速度が触媒リットル当たり時間当たり250乃至700リットルのプロセスが述べられている。

【0016】

酢酸エチルを生成するためのエタノールの脱水素がGB-A-287846中に述べられている。これは銅触媒の如き脱水素剤の使用、250 乃至500 の温度、及び10気圧(1.013×10⁶Pa)より大きな圧力の使用を提案している。

【0017】

エタノールのその臨界温度より上の温度に於ける銅及び酸化亜鉛又は、酸化マグネシウム

10

20

30

40

50

の如き難還元性の酸化物を含む触媒との蒸気相接触がGB-A-312345に於て、酢酸エチルの製造に対し提案され、375 の温度及び4000psi (27.58Mpa) の圧力の使用が示唆されている。

【 0 0 1 8 】

GB-A-470773はエタノールの酢酸エチルへの転化のためのプロセスで、還元された金属、例えば促進剤として10%の酸化ウランをもつ纖毛虫類土 (infusorial earth) 上の銅からなる触媒上で、220 乃至260 の温度に維持され、凝縮により反応から生ずる水素に富むガス - 蒸気生成物のあるものを除去し、そして水素に富むガス状の残分を触媒ゾーンに戻して、エタノールを脱水素することによるプロセスを教示している。

【 0 0 1 9 】

EP-A-0151886は、 C_{2+} 一級アルコールからのアルキルカルボン酸の C_{2+} エステルの調製のためのプロセスで、一次 C_{2+} アルコールと水素をアルカノール：水素モル比が1：10から約1000：1で、アルカノールと水素の組合せの分圧が約0.1バール (10^3Pa) から約40バール (4×10^6Pa) で且つ約180 乃至約300 の範囲内の温度にある蒸気状混合物を、実質上酸化銅及び酸化亜鉛の還元混合物から成る触媒をもつ触媒的反応帯域内で接触させ、そしてアルキルカルボン酸の一級 C_{2+} アルキルエステルを含む反応生成物混合物を回収し、このエステルは一級 C_{2+} アルカノールの2倍の多さの炭素原子を含むプロセスを述べている。

【 0 0 2 0 】

EP-A-0201105には、エタノールの如き一級アルコールをそれらの対応するアルカノエートエステルへと転化するための方法が述べられ、それは銅クロマイト含有触媒の反応帯域内の水素ガスのアルカノールに対するモル供給比の規制を含んでいる。

【 0 0 2 1 】

酢酸エチルをエタノール及び水から分離する一つの方法は、US-A-4569726中に述べられる如きポリエチレングリコール及びジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、又はトリエチレングリコールを含む抽出剤での抽出蒸留、又はUS-A-4379028に述べられている如きジメチルスルホキシドを含む抽出剤での抽出蒸留を包含する。

【 0 0 2 2 】

酢酸エチル、エタノール及び水を含む組成物からの酢酸エチルの分離はJP-A-05 / 186392中に開示され、これは組成物を蒸留コラムに供給して酢酸エチル、エタノール及び水を含む擬共沸混合物を得て、夫れを凝縮し、凝縮物を有機層及び水性層へと分離し、有機層をコラムへ戻し、そして酢酸エチルをボトム生成物としてコラムから回収することによる。

【 0 0 2 3 】

EP-A-0331021は如何にしてモノカルボキシレートエステル類を生成するためのオレフィン類のカルボニル化が副生物としてのアルデヒド類及びアセタール類の形成を惹起するかを述べている。

この様にして生成されたモノカルボキシレートエステル類は強い酸性の剤による処理、続いての水素化及び蒸留を含む三つのステップの精製プロセスに付される。強い酸性の剤による最初の処理はアセタール類をビニルエーテル類へ、そしてアセデヒド類及びアセタール類をアルドール類へ転化することを意図している。引続く水素化ステップは次でこれらの化合物を所望のモノカルボキシレートエステルからより容易に分離される副生物へと転化する。

EP-A-0101910はモノカルボキシレートエステル類を与えるためのオレフィン類のカルボニル化に関する同様な開示を含む。それはモノカルボキシレートエステルの水素による、高温での酸性イオン交換剤又は周期表の第VIII族の一又はより多くの金属で含浸されたゼオライトの存在に於ける処理、と引続く水素化を提案している。それは副生物として存在するアセタール類がビニルエーテル類に転化され、それらは水素化により低沸点エステル類に転化されるか、又はアルデヒド類及びアセタール類がアルドール反応により高沸点物に転化されると述べられている。不飽和ケトン類は飽和ケトン類に転化される。

【 0 0 2 4 】

エタノールをより価値ある生成物である酢酸エチルへと等級を上げる改良された商業的方法を提供することは、特にエタノールに対し過剰能力が存在する場合、望ましいであろう。又別個のアセトアルデヒド又は酢酸プラントに対する必要性を除く高純度酢酸エチルへの新規なルートを提供することは又望ましいであろう。更にエタノール原料の一部をアセトアルデヒド又は酢酸へ転化する必要なしにエタノールから直接実質上純粋な酢酸エチルを製造するためのプロセスを提供することは望ましいであろう。加うるに、著しい量の不純物を含むエタノール供給流から高純度酢酸エチルを生じ得る、エタノールの脱水素による酢酸エチルへの一つのルートを提供することは望ましいであろう。

【0025】

エタノールの脱水素による酢酸エチルの製造に於ける一つの特別な課題は、反応生成物混合物がエステル、アルコール、アルデヒド及びケトンを含む複雑な混合物となり易いことである。反応混合物はエタノール供給物が不純物を含む時より複雑になり得る。反応生成物混合物は酢酸エチルに近い沸点をもつ成分（*n*-ブチルアルデヒド及びブタン-2-オンの如き）を含み酢酸エチル及び/又は混合物の他の成分と共沸混合物を形成し得る成分を含む。これは高純度の酢酸エチルが所望される時特別な問題である。他の問題は原料エタノール中に存在するか又は脱水素の間に副生物として製造される水が、脱水素触媒に対し不活性化効果を有し、転化されないエタノールの脱水素反応器へのリサイクルは例えあっても、望ましくは、低レベルの水しか含むべきではないことである。

【0026】

本発明は従って酢酸エチルの比較的低コストに於て、且つ単純なプラントを含めての製造を可能にする、エタノールからの酢酸エチルの製造のための新規なプロセスを提供することを求める。本発明の他の目的はエタノールから、又はエタノールの主割合とイソ-プロパノールの如き不純物の小割合とを含む原料から高純度の酢酸エチルの製造のための改良されたプロセスを提供することである。

【0027】

本発明によれば酢酸エチルの製造のためのプロセスが提供され、それは次のものから成る：

(a) エタノールを含むC₂原料を酢酸エチルへと酢酸エチル製造帯域に於て次のものから選択された過程により転化すること：

(i) 脱水素，

(ii) 酸化，

(iii) アセトアルデヒドとの反応，及び

(iv) アセトアルデヒドへの酸化と引続くテイシエンコ反応；

(b) 酢酸エチル製造帯域から水素及び酢酸エチル、エタノール及び反応性カルボニル基を含む副生物から成る液化可能な生成物から成る中間反応生成物混合物を回収すること；

(c) 中間反応生成物混合物の液化可能な生成物を選択的水素化触媒と、水素の存在に於て、反応性カルボニル基を含む副生物の選択的水素化に対し有効でそれにより該副生物を対応するアルコールを含む水素化された副生物へと選択的に水素化する選択的水素化条件下に保持された選択的水素化帯域に於て接触させること；

(d) 選択的水素化帯域から酢酸エチル、エタノール、水素及び水素化された副生物から成る選択的に水素化された反応生成物混合物を回収すること；

(e) 選択的に水素化された反応生成物混合物の材料を一つ又はより多くの蒸留帯域に於て蒸留して、実質上純粋な酢酸エチルから成る第一の組成物とエタノールと水から成る第二の組成物を製造すること；

(f) ステップ(e)の第二の組成物をそれから水を分離する様に処理して、減少された水含量を有するエタノールからなる第三の組成物を生じること；

(g) ステップ(f)の第三の組成物を回収すること。

【0028】

発明のステップ(a)に於て、C₂原料は(i)脱水素、(ii)酸化、(iii)アセトアルデヒドとの反応又は(iv)アセトアルデヒドへの酸化と引続くテイシエンコ反応により、

10

20

30

40

50

酢酸エチルへ転化される。これらのプロセスの凡てに於て、反応の副生物は酢酸エチルの沸点（沸点77.1）に近い沸点を有するC₄化合物を含み、この故に酢酸エチル生成物の精製に於て問題を生ずる。これらの副生物の間で注目すべきはブタン - 2 - オン（沸点79.6）及びn - プチルアルデヒド（沸点75.7）である。かかる副生物はエタノールの酢酸によるエステル化による酢酸エチルの製造の経路に於ては製造されない。

【 0 0 2 9 】

ステップ（a）に於て使用されるC₂原料はエチレンの水和により、フィッシャートロプシュプロセスにより又は、澱粉の如き、炭水化物の発酵により製造されたエタノールから成る。その代りに他の産業的プロセスの副生物であってもよい。それはエタノールの他に、少量の水、並びにその合成の間に副生物形成から生じた少量の不純物を含み得る。もしC₂原料がリサイクルされた未反応のエタノールを含有するならば、その時はリサイクルされたエタノール中に含有される脱水素ステップに於て形成される任意の副生物も又C₂原料中に存在する副生物のレベルに貢献するであろう。C₂原料中に存在する不純物は、例えば、n - プロパノール、イソ - プロパノール、n - ブタノール及び二級ペンタノールの如き高級アルコール類；ジエチルエーテル及びジ - イソ - プロピルエーテルの如きエーテル類；酢酸イソプロピル、酢酸二級ブチル及び酪酸エチルの如きエステル類；及びアセトン、ブタン - 2 - オン及び2 - ペンタノンの如きケトン類を含み得る。少なくともこれらの不純物のあるものが、それらが約0.1モル%又はそれより低い量で存在する時でさえ、伝統的な蒸留過程により酢酸エチルから除去するのが困難であり、それはそれらが酢酸エチルの夫れに近い沸点を有するか、及び/又はそれらと一定沸点の混合物を形成するからである。

【 0 0 3 0 】

ステップ（a）に於て、C₂原料は上記式（3）に従って脱水素に付せられ得る。この場合に於てC₂原料は脱水素過程により酢酸エチルへ転化され得るが、これはエタノール及び水素を含む蒸気状混合物を脱水素触媒とエタノールの脱水素が、酢酸エチルを生ずるに有効な脱水素条件下に保持された脱水素帯域に於て接触させることから成る。

【 0 0 3 1 】

典型的な脱水素条件は約1：10から約1000：1のエタノール：水素モル比、約50バール（5 × 10⁶Pa）までのエタノール及び水素の組合せの分圧、及び約100 から約260 までの範囲内の温度の使用を含む。

【 0 0 3 2 】

好ましくはエタノール及び水素の組合せの分圧は約3バール（3 × 10⁵Pa）から約50バール（5 × 10⁶Pa）までの範囲で、より好ましくは少なくとも6バール（6 × 10⁵Pa）で約30バール（3 × 10⁶Pa）であり、そして尚より好ましくは約10バール（10⁶Pa）から約20バール（2 × 10⁶Pa）までの範囲、例えば約12バール（1.2 × 10⁶Pa）から約15バール（1.5 × 10⁶Pa）までの範囲である。

【 0 0 3 3 】

脱水素は好ましくは脱水素帯域に於て約200 から約250 までの温度で、好ましくは約210 から約240 までの温度で、尚より好ましくは約220 の温度に於て好ましく実施される。

【 0 0 3 4 】

脱水素触媒と接触する様供給された蒸気混合物中のエタノール：水素モル比は約400：1又は約500：1を超えないであろうし、且つ約50：1より多くないかもしれない。

【 0 0 3 5 】

脱水素触媒は好ましくは銅を含み、任意にクロム、マンガン、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、又はこれらの金属中の二つ又はより多くの組合された触媒であり、銅、マンガン、及びアルミニウム含有触媒の如きである。好ましい触媒は、還元前には、アルミナ上の銅酸化物からなり、その一例はMallinckrodt Specialty Chemicals, Inc.によりE408Tuの名称の下に販売された触媒であり、アルミナの8重量%を含む触媒である。他の好ましい触媒はPG85 / 1の名称（Kvaerner Process Technology Limited）下で入手し得るクロム助

10

20

30

40

50

成 (promoted) 銅触媒、T4489の名称 (Sued Chemie AG) 下で販売されるマンガン助成銅触媒及びD-32-Jの名称 (Sued Chemie AG) 下で販売される担持銅触媒である。E408Tuは特に好ましい脱水素触媒である。

【 0 0 3 6 】

脱水素ステップに於て脱水素帯域へのエタノール原料の供給速度は典型的には約 0.5hr^{-1} から約 1.0hr^{-1} までのエタノールの液時空間速度 (LHSV) に対応する。

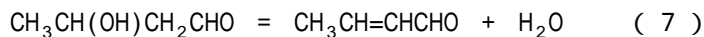
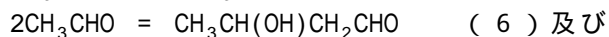
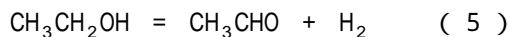
【 0 0 3 7 】

水素は脱水素反応の結果として製造され、プロセスに於ける下流から脱水素帯域へリサイクルされ得る。水素は実質上純粋な水素であり得るし、又はエタノール原料に対し且つ脱水素触媒に対し不活性である他のガスとの混合物の形であり得る。かかる他のガスの例は窒素、メタン及びアルゴンの如き不活性ガスを含む。

10

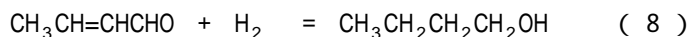
【 0 0 3 8 】

脱水素帯域に於て、水の形成を含めて副反応が又生起し得る。かかる副反応は、酢酸エチルの製造の場合にはアセトアルデヒドの形成を含み、これは順にアルドール生成を経ることが出来、続いて脱水により不飽和アルコール及び水を形成する。これらの反応はかくして次の様に総括され得る：



式 (7) により製造されたクロトンアルデヒドは次で水素化を経て n - ブタノールをかくして形成し得る：

20



水を副生物として放出する他の副反応はアセトン及びブタン - 2 - オンの如きケトン類の生成、及びジエチルエーテルの如きエーテルの形成を含む。

【 0 0 3 9 】

その代りにUS-A-5334751により、又はUS-A-4996007により教示される如く酢酸エチルの製造を行なわせるために C_2 原料を酸化に付すことも可能である。

【 0 0 4 0 】

それに代えBR-A-91 / 04652により教示される如く C_2 原料は空気と混合してシリカ担体上のパラジウムの上を通過させて、それによりエタノールの空気による直接酸化により酢酸エチルを製造することができる。

30

【 0 0 4 1 】

C_2 原料の酸化を行なわせて酢酸エチルを製造する尚他の方法は、JP-A-59 / 025334中に述べられる如く亜臭素酸又はその塩を酸性媒体中で使用することである。

【 0 0 4 2 】

C_2 原料を酢酸エチルへ転化する尚他の方法は、例えばUS-A-4220803のプロセスによるエタノールのアセトアルデヒドへの酸化と、引続く上記式 (2) のテイシエンコ反応によるアセトアルデヒド生成物の酢酸エチルへの転化を含む。典型的テイシエンコ反応条件はUS-A-3714236中に設定されている。再び水はこの反応の副生物であることが出来、それは上記式 (6) 及び (7) により形成されると仮定されている。

40

【 0 0 4 3 】

本発明のステップ (b) に於て、酢酸エチル製造帯域から水素と酢酸エチル、エタノール、水及び反応性カルボニル基を含む副生物からなる液化可能な生成物から成る中間反応生成物混合物が回収される。このステップは任意の便宜なやり方で行なわせることが出来、中間反応生成物混合物中に存在する液化可能な生成物を凝縮するための凝縮ステップを含み得る。その代りに中間反応生成物は直接何らの中間凝縮ステップ無しにステップ (c) に通過させられ得る。

【 0 0 4 4 】

一連の望ましからざる副生物が中間反応生成物混合物中に存在し得て、それらのあるものはもし中間反応生成物混合物が直接精製さるべきであるなら、それらの沸点が酢酸エチル

50

の夫れに近いからか、又はそれらが酢酸エチルと共にそれらの沸点が酢酸エチルの夫れと近い共沸混合物を形成するから、分離の問題を惹起するであろう。かかる副生物は C_2 原料中に存在するかも知れないし、又はステップ(c)に於て生成されるかも知れない。問題のある副生物はn-ブチルアルデヒド及びブタン-2-オンの如きアルデヒド類及びケトン類である。蒸留ステップ(e)に於てかかる副生物の存在による問題を、約0.1モル%又はそれ以下、例えば約0.01モル%又はそれ以下の少量に於てさえ、回避するために、問題のある副生物は選択的水素化ステップ(c)の結果として実質上除去される。従ってステップ(b)の中間反応生成物混合物中に存在する液化可能な生成物はステップ(c)に於て適当な選択的水素化触媒上で水素と反応される。触媒のタイプ及び反応条件はアルデヒド類及びケトン類がそれらの夫々のアルコールへと水素化され、一方酢酸エチルの水素化が最小である様に選ばれる。存在するかも知れないアルデヒド及びケトン副生物の間で、ブタン-2-オン及びn-ブチルアルデヒドは特に、任意の後続する蒸留に於てさもなくば問題を惹起するであろう。これらの化合物はステップ(c)に於て選択的水素化帯域に於て対応するアルコール類、即ち夫々2-ブタノール及びn-ブタノールへ水素化され、それらは容易に蒸留により酢酸エチルから分離され得る。

10

【0045】

ステップ(c)に於て選択的水素化帯域へ供給される混合物は、エタノールに加えて、水素を単独で、又は本発明のプロセスの選択的水素化ステップ(c)中の反応物及び触媒に対し不活性である一つ又はより多くの不活性ガスと混合して含む。かかる不活性ガスの例は上記に与えられている。選択的水素化ステップに於て使用される水素源は脱水素ステップに於て形成された水素であることが出来、それは選択的水素化帯域の下流端からリサイクルされたガスを含有し得る。

20

【0046】

選択的水素化ステップ(c)は典型的には約20 から約160 までの温度、好ましくは約40 から約120 までの温度で、尚より好ましくは約60 から約80 までの範囲内の温度で実行される。典型的な選択的水素化条件は約1000:1から約1:1まで、好ましくは約100:1から約5:1まで、例えば約20:1の反応生成物混合物:水素モル比の使用を含む。

【0047】

選択的水素化帯域中の結合された原料及び水素の分圧は典型的には約5バール(5×10^5 Pa)から約80バール(8×10^6 Pa)までの範囲内にあり、尚更に典型的には約25バール(2.5×10^6 Pa)乃至約50バール(5×10^6 Pa)である。

30

【0048】

本発明のプロセスのステップ(c)に於て用いられた選択的水素化触媒は反応性のカルボニル含有化合物の水素化に対して良好な活性を有するが、比較的貧弱なエステル水素化活性を有する様に選択される。適当な触媒はニッケル、パラジウム及び白金から選択された金属を含む。炭素、アルミナ又はシリカ上に担持されたルテニウムも又、ロジウム及びレニウムの如き他の金属触媒と同様に有効である。好ましい触媒はアルミナ又はシリカ上のニッケル及び炭素上のルテニウムを包含する。特に好ましい触媒はEngelhardから入手可能な炭素上の5%ルテニウムを包含する。

40

【0049】

選択的水素化帯域への中間反応生成物混合物の供給の速度は選択的水素化触媒の活性に依存するが、しかし典型的には約 0.1hr^{-1} から約 2.0hr^{-1} まで、好ましくは約 0.2hr^{-1} から約 1.5hr^{-1} までの液時空間速度(LHSV)に対応する。例えば炭素上のルテニウム触媒を用いる時は、LHSVは例えば約 0.5hr^{-1} から約 2.0hr^{-1} までであり得る。ニッケル含有触媒を用いる時は、LHSVは例えば約 0.3hr^{-1} から約 0.5hr^{-1} までであり得る。

【0050】

本発明のプロセスのステップ(d)は酢酸エチル、エタノール、水素及び水素化された不純物からなる選択的に水素化された反応生成物混合物を選択的水素化帯域から回収することを含む。典型的にはこれは未反応の水素を含むガス流から液化可能な物質を分離するた

50

めの凝縮ステップを含み、未反応水素は脱水素のため又は選択的水素化のためにリサイクルされ得る。

【0051】

本発明のプロセスのステップ(e)は選択的に水素化された反応生成物混合物の材料を—又はより多くの蒸留帯域に於て蒸留して実質的に純粋な酢酸エチルからなる第一の組成物とエタノール及び水からなる第二の組成物を生成する様にする。このステップに於て、蒸留に付される材料は典型的には約20モル%より少ない水含量、より普通には約15モル%より多くない水含量を有する。

【0052】

エタノール、水及び酢酸エチルはその蒸留に於て最小沸点の三成分共沸混合物を形成する。

10

【0053】

ステップ(e)はUS-A-4569726又はUS-A-4379028に述べられる如き抽出蒸留過程を包含する。

【0054】

好ましくは、しかしながら、蒸留はステップ(e)に於て、エタノール、水及び酢酸エチルにより形成される最小沸点三成分共沸混合物の組成は蒸留が行なわれる圧力により定まるという事実を利用する過程により遂行される。ここから好ましい蒸留過程は選択的に水素化された反応生成物混合物の材料を、酢酸エチル、エタノール及び水からなる第一の留分のそれからの蒸留のために有効な蒸留条件下に維持された第一の蒸留帯域へ供給すること、第一の蒸留帯域から酢酸エチル、エタノール及び水からなる第一の留分とエタノール及び水からなるボトム生成物を回収すること、第一の留分の材料をエタノール、水及び酢酸エチル(好ましくは少量の酢酸エチル)からなる第二の留分のそれからの蒸留のために有効な蒸留条件下に維持された第二の蒸留帯域に供給し、実質上純粋な酢酸エチルのボトム生成物を生じる様にする、及び第二の蒸留帯域から実質上純粋な酢酸エチルボトム生成物を回収することを含む。第一の蒸留帯域は好ましくは約4バール($4 \times 10^5 \text{Pa}$)より少ない圧力、好ましくは約1バール(10^5Pa)から約2バール($2 \times 10^5 \text{Pa}$)に於て操作され、一方第二の蒸留帯域は第一の蒸留帯域の圧力より高い圧力、例えば約4バール($4 \times 10^5 \text{Pa}$)から約25バール($2.5 \times 10^6 \text{Pa}$)の圧力、好ましくは約9バール($9 \times 10^5 \text{Pa}$)から約15バール($15 \times 10^5 \text{Pa}$)の圧力で操作される。

20

30

【0055】

この好ましい蒸留過程に於て第一の蒸留帯域から第二の蒸留帯域への第一の留分の流速及び第二の蒸留帯域から第一の蒸留帯域への第二の留分の対応する流速は、蒸留帯域の一つを留分がその圧力に於ける三成分共沸混合物の夫れに非常に近い組成を有する様に操作することにより最小にされ得ることが示され得る。併しながらその帯域を留分がその操作圧力に於ける三成分共沸混合物の夫れに近い組成を有する様に操作するためには、高度の分離が要求され、それは多くの蒸留トレイ及び高い熱入力の使用を必要とする。加うるに、水は三成分共沸混合物の三成分の中で最高の蒸発潜熱を有するから、二つの帯域に対する全部の熱入力は蒸留帯域への供給物の含水量を最小化することにより最小化され得る。

【0056】

三成分共沸混合物を形成することに加えて、三成分共沸混合物の三成分は、又他の成分の一つと二成分共沸混合物を形成し得る。例えばエタノールは水と、又酢酸エチルと二成分共沸混合物を形成する。第二の蒸留帯域の操作の圧力をその圧力に於けるエタノールと酢酸エチルとの間の二成分共沸混合物がその圧力に於ける三成分共沸混合物よりより低い酢酸エチル含量を有する様に選択すること、そして更に第一の蒸留帯域に対する操作の圧力を選択し且つ第一及び第二の帯域間の留分の流速を第一の留分が出来るだけ低い水含量を有する様に調節することが好ましい。この様にして、第二の蒸留帯域から回収された第二の留分は酢酸エチルの低い含量を有するであろう。

40

【0057】

好ましい蒸留過程に於て、選択的に水素化された反応混合物中の実質上凡ての水を含むエ

50

タノールに富む流れは第一の蒸留帯域のボトムから回収され、一方選択的に水素化された反応生成物混合物中に存在する " 軽い (light) " 成分を含むオーバーヘッドの流れは第一の蒸留帯域から回収され、そして第一の留分は第一の蒸留帯域の上部区域から回収される液体引出 (draw) 流れから成り、且つそれは酢酸エチル、エタノール、水及び少量の他の成分から成る。 " 軽い " 成分の用語は、それにより酢酸エチル及びその水及びエタノールとの共沸混合物よりも低い沸点を有する成分を意味する。液体引出流れは典型的には約 10 モル % より少ない水を含む。例えばそれは適当には、約 1 モル % から約 6 モル % の水、約 40 モル % から約 55 モル % の酢酸エチル、約 2 モル % より多くない少量の生成物 (好ましくは約 1 モル % より多くない少量の生成物) 及びバランスのエタノールから成る。かくしてそれは典型的には約 45 モル % の酢酸エチル、約 50 モル % のエタノール、約 4 モル % の水、及び約 1 モル % の他の成分を含む。この液体引出流れは第二の蒸留帯域に通過される。第二の留分は約 25 モル % の酢酸エチル、約 68 モル % のエタノール、約 6 モル % の水及び約 1 モル % の他の成分という典型的組成を以て、第二の蒸留帯域からオーバーヘッド流れとして回収され、一方酢酸エチルを含むボトム生成物は第二の蒸留帯域から回収され、それは典型的には約 99.8 モル % 乃至約 99.95 モル % の酢酸エチルを含む ; この第二の留分は第一の蒸留帯域へ、好ましくは選択的に水素化された反応生成物混合物の液化可能な生成物の供給点の上方の点で戻される。

10

【 0 0 5 8 】

第一の蒸留帯域からのオーバーヘッド流れはジエチルエーテル、アセトアルデヒド及びアセトンの如き、中間の反応生成物混合物中に存在する " 軽い " 成分を含む。それは燃料として燃焼され得る。

20

【 0 0 5 9 】

本発明のプロセスのステップ (f) に於て、第一の蒸留帯域のボトムから回収されたエタノールに富む流れは、それからの水の除去のための処理に付され、それにより比較的乾いたエタノールの流れを生成し、これは所望ならばステップ (a) へのリサイクルに対し適当である。このエタノールに富む流れは任意の " 重質分 (heavies) " 、即ち未知の生成物を含めて、エタノール及び酢酸エチルの沸点と比較して高い沸点をもつ生成物を含むであろう。これらはエタノール及び水から蒸留により、所望ならば結果として生ずる留分からの水の除去を行なわせる前に分離され得る。エタノールに富む流れからの、又は " 重質物 " 除去から結果する留分からの水の除去のための一つの適当な方法は、モレキュラーシーブ吸着である。ベンゼン又はシクロヘキサンの如き適当な共沸剤での共沸蒸留がそれに代えて使用され得る。膜が現在発展下にあり、これらはエタノールからの水の分離を可能にするであろう ; これらは商業的開発に対し殆ど用意されていると報告されている。ここから膜の使用はエタノールに富む流れから水を分離するために利用し得る他のオプション (選択権) である。

30

【 0 0 6 0 】

好ましくはかくして製造された比較的乾いたエタノールの水含量は約 5 モル % より少なく、好ましくは約 2 モル % より少ない。

【 0 0 6 1 】

本発明が明確に理解され且つ容易に実行され得るために、酢酸エチルの製造のための好ましいプラントの形及び本発明に従うプロセスが以下例示としてのみ、添付図面を参照して述べられるであろう。

40

【 0 0 6 2 】

図面中の図 1 を参照して、図面は図式的であるから、ポンプ、サージ (surge) ドラム、フラッシュドラム、熱交換器、温度コントローラ、圧力コントローラ、保持 (holding) タンク、温度ゲージ、圧力ゲージ等の如き、操作プラントで必要されるであろう所の多くの慣用の設備アイテムは簡略化のために省略されていることが当業者には認識されるであろう。かかる設備アイテムは実際のプラントに於ては標準の化学工学のプラクティスに従って組入れられるであろうし、本発明の部分を形成しないであろう。更に熱交換を実行する多くのやり方があり、各々それ自身の加熱又は冷却ラインをもつ別個の熱交換器の叙述

50

は必ずしも単一の熱交換器ユニットが必要であることを意味しない。実際多くの場合に於て一個の代りに二個の別個の熱交換器を各々に於て起る温度のステップ変化を以て使用することはより実用的且つ経済的であり得る。又慣用の熱回収技術を用いてプラントの他の流れとの熱交換により一つの流れから熱を回収すること、又はその温度を増加することは実用的である。

【0063】

図1のプラントに於て粗エタノールの流れはプラントへ適当な保持タンク（図示せず）からライン1に於て16.2バール絶対（ $16.2 \times 10^5 \text{Pa}$ ）及び約30の温度に於てポンプで送られ、且つライン2からのリサイクルされた物質と混合される。ライン3中のその結果生じた混合物は熱交換器4により166まで加熱され、それにより蒸気状流れを形成し、これはライン5中に通過させられ、ライン6からの水素の流れと混合される。結果として得られた混合物はライン7中に通過し、過加熱器（superheater）8中で高圧流を用いて過加熱され、そしてライン9中に14.8バール絶対（ $14.8 \times 10^5 \text{Pa}$ ）及び235の温度に於て出る。ライン9は第一の脱水素反応器10へ導き、これはある仕込量の還元酸化銅触媒を含む。適当な触媒はMallinckrodt Specialty Chemicals, Inc.によりE408Tuの名称で販売されるものである。第一の脱水素反応器10を通過する際、エタノール及び水素の混合物は一部上記式（3）による脱水素によって転化されて、酢酸エチルを形成する。この脱水素反応は吸熱である。

10

【0064】

第一の中間脱水素混合物は反応器10を205から220までの範囲内の温度に於てライン11に出て、加熱器12に於て高圧流れの影響下に再加熱される。再加熱された混合物はライン13に於て第二の脱水素反応器14へ流れ、これは又ある仕込量の反応器10内のものと同じ脱水素触媒を含む。エタノールの酢酸エチルへの更なる脱水素が第二の脱水素反応器14を通過する際に生起する。

20

【0065】

酢酸エチル、未反応エタノール及び水素を含む第二の中間脱水素混合物は反応器14をライン15に於て出て、高圧流の手段により加熱される。再加熱器16に於て再加熱される。再加熱された流れはライン17に於て第三の脱水素反応器18へ流れ、これは反応器10及び14内に存在するものと同じ脱水素触媒のある仕込量を含む。

【0066】

結果として生ずる第三の中間反応混合物はライン19中を熱交換器20へ流れ、これも又高圧流の手段により加熱される。再加熱された混合物はライン21内を第四の脱水素反応器22へと流れ、これは第一、第二及び第三の脱水素反応器10、14及び15中に仕込まれる同じ脱水素触媒の更なる仕込量を含む。

30

【0067】

粗生成物混合物は第四の脱水素反応器22をライン23内に出て、熱交換器24を通過する際冷却され、そしてライン25に60の温度及び11.3バール（ $11.3 \times 10^5 \text{Pa}$ ）絶対の圧力に於て出現する。

【0068】

ライン25中の粗生成物混合物は水素、酢酸エチル、未転化エタノール、水及び供給物中の汚染又は反応器10、14、18及び22内の副反応の何れかから存在する少量の不純物からなる。これらの不純物の例はイソ・プロパノール、アセトアルデヒド、ジエチルエーテル、メタノール、アセトン、ジ・イソ・プロピルエーテル、n・ブチルアルデヒド、ブタン・2・オン、二級ブタノール、酢酸イソ・プロピル、ペンタン・2・オン、n・ブタノール、酢酸二級ブチル、酪酸エチル、酢酸n・ブチル及びジ・n・ブチルエーテルを含む。本発明に関連して特別に重要なのはそれらの沸点が酢酸エチルの夫れに近い、又は酢酸エチルと共沸混合物を形成する所のそれらの不純物である。これらはエタノール、並びにアセトン、アセトアルデヒド及びブタン・2・オンの如きある種のカルボニル含有化合物を包含する。

40

【0069】

50

ライン25中の粗混合物はノックアウトポット (knockout pot) 26中に流れ、これには冷却された冷却剤が供給される凝縮器 (図示せず) が設けられる。未凝縮のガスは今や - 10 の温度にあり、ライン27中に回収される。これらのガスの一部はライン28に於てリサイクルされ且つガスリサイクルコンプレッサー29の手段により15.5バール ($1.55 \times 10^6 \text{Pa}$) 絶対の圧力へ圧縮され、第一の脱水素反応器10への供給のためのライン6内のガス流を形成する。他の部分はライン30内に以下に述べられるであろう目的のために取られる。パージ流はライン31に於て取られる。

【0070】

凝縮物はノックアウトポットからライン32に於て除去され、ポンプ (図示せず) によって熱交換器33へポンプで送られる。今や60 乃至80 の温度にある結果として生ずる再加熱された液体はライン34を通して供給され、119 の温度にあり、第二のガスコンプレッサー35により43.1バール ($4.31 \times 10^6 \text{Pa}$) 絶対の圧力まで圧縮されてライン36に沿って通過する様にされた水素含有ガスと混合される。結果として生ずる混合物はライン37中を反応器38へと流れ、これは選択的水素化触媒のある仕込量を含有しており、この触媒はn - ブチルアルデヒド、ブタン - 2 - オン等の如き反応性カルボニル含有化合物を夫々の対応するアルコールへ選択的に水素化するが、酢酸エチルのエタノールへの顕著な水素化を何ら行なわない様に選択される。反応器37への入口温度は触媒の不活性化の程度に依存するが、受容可能な反応速度を得ることと調和して出来る限り低くある様に選ばれる60 から80 までの範囲内の温度に必要な応じ調整されるが、これは平衡が高温に於けるよりもより低い温度に於て好ましいからである。好ましい触媒はEngelhardから入手可能な炭素上の5 %ルテニウムである。

【0071】

結果として得られる選択的に水素化された反応生成物は今やアルデヒド類及びケトン類の如き反応性カルボニル化合物を本質的に含有せず、そして反応器38を未反応の水素と混合して、ライン39に於て70 乃至90 の温度に於て出る。このラインは第一の蒸留コラム40の低部へと導き、これは1.5バール ($1 \times 10^5 \text{Pa}$) 絶対の圧力に維持される。ボトム生成物は蒸留コラム40からライン41内へ引き出される。この一部分はライン42、コラムリボイラー43及びライン44を通して蒸留コラムへリサイクルされる。残りはライン45により精製セクション (又は水除去パッケージ) 46へと通過され、この中で任意の便宜なやり方でそれからの水 (及び出来れば他の不純物) の除去のため処理され、ライン2による第一の脱水素反応器10へのリサイクルのための適度に乾いたエタノールの流れを生ずる様にする。水除去パッケージ46の精確な設計はライン1に於けるエタノール供給流の組成に依存するであろう。ライン41中のボトム生成物は典型的には主としてエタノールと、例えば、イソ - プロパノール、水、 C_4+ アルカノール類の少量、及びケトン類、他のエステル類及びエーテル類の痕跡量とを含む。

【0072】

典型的にはジエチルエーテルの主割合と他のエーテル類、メタノール、エタノール、n - ブチルアルデヒド及びアルカン類、並びに痕跡量のアルデヒド、酢酸エチル及び水のより少ない量とからなる塔頂留出物流はライン47に於て回収され、凝縮器48の手段により凝縮される。未凝縮ガスはライン49に於てパージされ、一方結果として得られた凝縮物は蒸留コラム38の頂部へライン50中のリフラックス流としてリサイクルされる。側部引出流が蒸留コラム40からライン51に於て取られ、ポンプ (図示せず) により第二の蒸留コラム52へポンプで送られ、これは12バール ($1.2 \times 10^6 \text{Pa}$) 絶対の塔頂圧力に保持される。

【0073】

蒸留コラム52の底部からは実質上純粋な酢酸エチルからなる流れがライン53に於て回収され、その一部は蒸留コラム52の低部へとライン54、コラムリボイラー55及びライン56によりリサイクルされる。残部はプラントからのライン中の製品流を形成する; これは貯蔵へと取ることが出来、又は更に一つ又はより多くの更なる蒸留コラム中で、所望ならば酢酸イソプロピル、ジ - プロピルエーテル及び1 - エトキシブタンの少量を除くために更に蒸留され得る。

【 0 0 7 4 】

主としてエタノール、酢酸エチル及び水と、その外に 1 - メトキシブタン、メタノール、ジエチルエーテル及びジ - プロピルエーテルの少量と、アルカン類の痕跡量とからなる塔頂留出生成物はライン58に於て取られ、凝縮器59によって凝縮される。結果として生ずる凝縮物はライン60内を通過し、ある部分はライン61により第一の蒸留コラムへリサイクルされ、一方残部はリフラックス流として第二の蒸留コラム52へライン62に於てリサイクルされる。参照番号63は水除去パッケージ46からの水及び他の物質の回収のためのラインを指示する。

【 0 0 7 5 】

図 1 のプラントに於けるより重要な流れのあるもののモル % での組成が下記の表 1 中に設置される。

10

【 0 0 7 6 】

【表 1】

	1	2	9	25	27	32	37	39	45	49	51	57	61	63
流れ	0.00	0.00	1.96	32.43	95.67	0.24	5.32	3.26	0.00	64.41	0.00	0.00	0.00	0.00
水素	0.00	0.00	0.01	0.17	0.49	0.00	0.03	0.03	0.00	0.64	0.00	0.00	0.00	0.00
一酸化炭素	0.13	0.13	0.13	1.20	0.04	1.80	1.71	1.73	2.26	0.93	3.94	0.00	5.36	39.80
水	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.20	0.06	0.00	0.09	0.00
メタノール	99.84	99.84	97.82	49.25	1.39	73.50	69.67	72.70	96.52	16.76	50.42	0.02	68.73	37.90
エタノール	0.00	0.00	0.01	15.03	0.91	22.32	21.18	20.86	0.00	7.17	45.40	99.98	25.57	0.00
酢酸エチル	0.00	0.00	0.00	0.51	0.03	0.75	0.71	0.01	0.00	0.13	0.14	0.00	0.19	0.00
アセトアルデヒド	0.00	0.00	0.00	0.09	0.20	0.03	0.04	0.04	0.00	0.82	0.00	0.00	0.00	0.00
エタン	0.00	0.00	0.03	0.41	1.17	0.03	0.09	0.09	0.00	1.78	0.00	0.00	0.00	0.00
メタン	0.01	0.00	0.01	0.27	0.09	0.37	0.35	0.36	0.00	7.09	0.04	0.00	0.06	0.00
ジエチルエーテル	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
プロピルアルデヒド	0.00	0.01	0.00	0.12	0.00	0.18	0.17	0.19	0.25	0.01	0.00	0.00	0.00	4.53
ブタノール	0.00	0.01	0.00	0.26	0.00	0.38	0.36	0.51	0.67	0.05	0.00	0.00	0.00	12.15
二級ブタノール	0.01	0.00	0.01	0.10	0.01	0.14	0.14	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
ブタン-2-オン	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.08	0.07	0.07	0.10	0.01	0.00	0.00	0.00	1.81
酢酸プロピル	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.03	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.73
酢酸二級ブチル	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.07	0.06	0.06	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	1.63
酢酸エチル	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18
ジブチルエーテル	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18
ヘキサン	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18
イソブタノール	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.91
その他	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.04	0.03	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

【 0 0 7 7 】

図 2 は 760mmHg (1.01×10^6 Pa) に於けるエタノール、水及び酢酸エチルの混合物の蒸留特性を図示する三角図表であり、その中では三つの成分の異なる混合物に対する蒸留ラインがプロットされている。図 3 は 9308mmHg (12.41×10^6 Pa) に於ける同じ三元システムの蒸留特性を図示する同様な図表である。異なる操作圧力に於て観察される蒸留ラインの間には顕著な差異が存在することが注目されるであろう。図 2 に於ては、図 1 のプラントのライン 39 に於て供給されるかも知れない典型的な供給物の組成が点 A により指示される。点 B はこの供給物に対するライン 51 に於ける側部引出流の組成を指示する。点 C はライン 41 に於ける結果として生ずるボトム流の組成を指示し、又点 D はライン 61 に於ける流れの組成を指示する。コラム 40 への有効な供給物組成は A 及び D を結ぶ直線の点 B 及び C を結ぶ直線との交点上にある。図 3 に於て点 B 及び D は図 2 の三角図表中の対応する点と同じ組成を表わす。点 E はライン 45 に於て回収された実質上純粋な酢酸エチルの組成を表わす。

【 0 0 7 8 】

本発明は更に次の例に於て記述される。

例 1 乃至例 5

これらの例は水素の存在に於けるエタノールの酢酸エチルへの脱水素を調査した。使用された装置はステンレススチール管で作られた脱水素反応器を包含し、これはある仕込量の還元酸化銅触媒を含み、且つそれは加熱目的のための熱オイル浴中に浸漬された。

【 0 0 7 9 】

運転開始に於てMallinckrodt Specialty ChemicalsからE408Tuの名称の下に入手し得るタプレット化された酸化銅触媒の200mlの仕込量 (charge) が反応器中に置かれ、それは次で14.5バール ($14.5 \times 10^5 \text{Pa}$) に於て窒素でパージされた。3バール ($3 \times 10^5 \text{Pa}$) にある N_2 中の希釈された H_2 のガス状混合物が触媒上に時間当り600標準リットルの速度で60時間通過され、触媒還元を行なわせた。オイル浴は下記の表 2 中に指示された温度まで上げられた。ガス供給物は次で純粋な水素へ変更された。

【 0 0 8 0 】

操作に於て水素は脱水素反応器へ時間当り2標準リットルの速度で圧力調整器及び流れ制御器によりオイル浴の底部に浸漬されたラインを通して導入された。表 2 中にその組成が提示されているエタノール流が液体として200ml / 時の速度で気化器へ供給され、そして水素と混合された。結果として生ずるエタノールと水素の蒸気状混合物は脱水素反応器へ供給された。

【 0 0 8 1 】

反応混合物は冷却され、そして液体凝縮物はガスクロマトグラフィーにより分析された。得られた結果は表 2 中に総括される。

【 0 0 8 2 】

【表 2】

例No.	供給物	1	2	3	4	5
温度(°C)	—	225	224	224	223	224
圧力(バール) [10^5Pa]	—	4.53	2.74	7.91	28.6	47.0
製品分析(wt%)						
アセトアルデヒド	0.007	2.578	5.317	1.388	0.114	0.027
メタノール	0.064	0.063	0.087	0.034	0.013	0.011
ジエチルエーテル	0.108	0.133	0.120	0.139	0.167	0.185
エタノール	95.093	63.184	66.778	64.050	67.236	72.676
アセトン	0.007	2.264	2.883	1.679	0.630	0.326
イソプロパノール	3.403	1.582	1.081	2.114	3.210	3.511
ジ-イソプロピルエーテル	0.116	0.139	0.134	0.138	0.136	0.138
n-ブチルアルデヒド	0	0.012	0.010	0.006	0.004	0.005
酢酸エチル	0.030	25.605	18.935	27.087	26.377	21.107
ブタン-2-オン	0.005	1.230	1.655	0.661	0.074	0.015
二級-ブタノール	0.004	0.768	0.543	0.761	0.360	0.174
酢酸イソプロピル	0	0.184	0.144	0.040	0.316	0.318
ペンタン-2-オン	0	0.316	0.309	0.233	0.055	0.010
n-ブタノール	0.097	0.329	0.410	0.274	0.203	0.431
二級-ペンタノール	0	0.138	0.075	0.180	0.148	0.087
酢酸二級ブチル	0	0.058	0.037	0.057	0.052	0.044
酪酸エチル	0	0.132	0.115	0.093	0.030	0.075
酢酸n-ブチル	0	0.123	0.096	0.086	0.022	0.076
水	0.540	0.789	0.920	0.660	0.450	0.460
その他	0.526	0.373	0.351	0.320	0.403	0.324
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

【 0 0 8 3 】

例 6 乃至 9

これらの例に於て酢酸エチルの存在に於ける反応性カルボニル化合物の選択的水素化が加熱目的のため熱オイル浴中に浸漬されたステンレススチールから構成された水素化反応器を用いて調査された。

【 0 0 8 4 】

操作に於て水素は圧力調整器及び流れ制御器により反応器へ導入され、これはEnglehardの炭素上 5 % ルテニウム粒状触媒の充填量を含んでいた。

【 0 0 8 5 】

運転開始に於て粒状触媒の100mlの充填量が反応器内に置かれ、これは次で水素が7.9バー($7.9 \times 10^5 \text{Pa}$)の圧力で供給され、且つ室温から時間当り20 の速度で180 ~ 200 へ温められた。反応器は180 ~ 200 に於て1時間保持され、次で冷却された。この過程の終りに於て触媒は完全に還元された。

【 0 0 8 6 】

脱水素反応生成物混合物はその組成が表 3 中に " 供給物 " の下に示されているが、加熱器へ130ml / 時の速度で導入され、選択的水素化反応器への受入れの前に毎時7.8標準リットルの水素と混合された。反応生成物は冷却され、そして液体凝縮物はガスクロマトグラフィーにより分析された。結果は表 3 中に総括される。

【 0 0 8 7 】

【表 3】

例No.	供給物	6	7	8	9
反応温度(°C)	—	91	80	72	110
圧力(バー)(10^5Pa)	—	14.2	14.2	14.4	14.1
製品分析(wt%)					
アセトアルデヒド	0.904	0.034	0.040	0.038	0.039
ジエチルエーテル	0.579	0.428	0.418	0.417	0.419
エタノール	68.223	70.040	70.121	70.163	70.301
アセトン	2.282	痕跡	痕跡	痕跡	痕跡
イソプロパノール	1.004	3.232	3.233	3.213	3.231
ジイソプロピルエーテル	0.003	0.098	0.097	0.097	0.097
n-ブチルアルデヒド	0.010	痕跡	痕跡	痕跡	痕跡
酢酸エチル	23.263	22.572	22.464	22.437	22.396
ブタン-2-オン	0.170	0.002	0.004	0.007	0.003
二級-ブタノール	0.371	0.567	0.566	0.560	0.567
酢酸イソプロピル	0.186	0.185	0.184	0.184	0.184
n-ブタノール	0.507	0.730	0.770	0.776	0.570
水	1.410	1.170	1.170	1.200	1.270
その他	1.088	0.942	0.933	0.908	0.923
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

【 0 0 8 8 】

註：供給物中の量と比較しての例 6 乃至例 9 に認められる n - ブタノールの増大した量は単に供給物中に存在する n - ブチルアルデヒドの水素化により形成された n - ブタノールに帰せられるのみならず(その量は、如何なる場合も、測定することが困難である)、又 C_4 基を含み且つ供給物中の " その他 " に対して与えられた数字中に含まれる他の生成物の水素化からの n - ブタノールのためである。

例10乃至12

例 6 乃至 9 の一般的過程が異なる供給物及び異なる反応条件を用いて繰返された。結果は下記の表 4 中に提示される。

【 0 0 8 9 】

【表 4】

例No.	供給物	10	11	12
反応温度(°C)	—	79	98	119
圧力(バール)[10 ⁵ Pa]	—	42.6	42.1	42.5
製品分析(Wt%)				
アセトアルデヒド	0.952	0.006	0.006	0.006
ジエチルエーテル	0.030	0.030	0.029	0.033
エタノール	64.703	65.930	66.034	65.627
アセトン	痕跡	0	0	0
イソプロパノール	0.022	0.032	0.035	0.038
n-ブチルアルデヒド	痕跡	0	0	0
酢酸エチル	31.692	31.410	31.155	31.409
ブタン-2-オン	0.301	痕跡	痕跡	0.001
二級-ブタノール	0.487	0.803	0.806	0.810
n-ブタノール	0.560	0.588	0.596	0.573
水	0.620	0.600	0.700	0.890
その他	0.633	0.601	0.639	0.613
合計	100.00	100.00	100.00	100.00

10

【 0 0 9 0 】

例13

20

エタノール、水、酢酸エチル及び他の成分を含む混合物が図1のコラム40及び52の一般的レイアウトを、ライン51がコラム40中のいくらかより低く位置された出口からの側部引出流よりもむしろライン50からの凝縮物を受けることを除いて、有する連続的供給実験室蒸留装置中で蒸留された。O₂を含まない窒素のブリード(bleed)がコラム40へ供給され、アルデヒドの如きライン39中の供給物中の任意の酸素感受性成分の酸化を防止するために酸素がコラム40から排除されることを保証する様にする。このためコラム40は大気圧を超える数ミリバールに於て操作される。コラム30への供給物はコラム40中への導入の前にO₂を含まない窒素流中に気化された。コラム40中の還流温度は64、塔頂温度は72、そしてコラムのボトムに於ける温度は73であった。還流比は5:1であった。コラム52中の操作圧力は12.4バール(1.24×10⁶Paゲージ)であった。塔頂温度は160、還流温度は150、そしてリボイラーの温度は204であった。還流比は2.8:1であった。蒸留コラムは頂部の近く、中間点及び底部近くに三個の熱電対を有し、それらの読取りは夫々163、180及び180であった。得られた結果は表5に表示され、それらの量は重量%である。

30

【 0 0 9 1 】

【表5】

ラインNo.	39	51	41	61	53
アセトアルデヒド	0.009	0.007	0.013	0.446	
メタノール	0.090	0.141		0.199	
ジエチルエーテル	0.073	0.113		0.226	
エタノール	57.626	31.077	96.579	71.382	0.064
イソプロパノール	0.027		0.087		
酢酸エチル	40.514	68.021	0.018	24.811	99.890
ブタン-2-オール	0.548		1.499		
n-ブタノール	0.192	0.021	0.519		0.010
酪酸エチル	0.117		0.307		
酢酸ブチル	0.136		0.358		
水	0.550	0.590	0.330	2.920	0.010
"軽"不明分	0.020	0.029		0.003	
"重"不明分	0.098	0.001	0.290	0.013	0.026
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

10

【図面の簡単な説明】

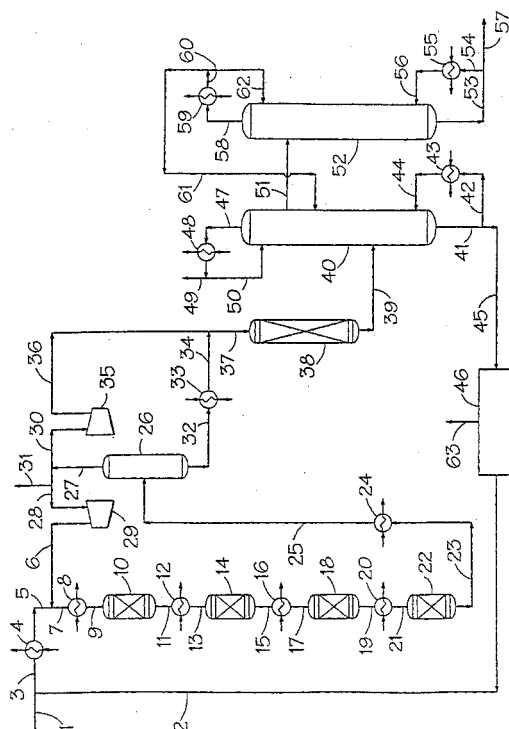
【図 1】 本発明によるプロセスを操作する様に構成された酢酸エチルの製造のためのプラントのフロー図である；

20

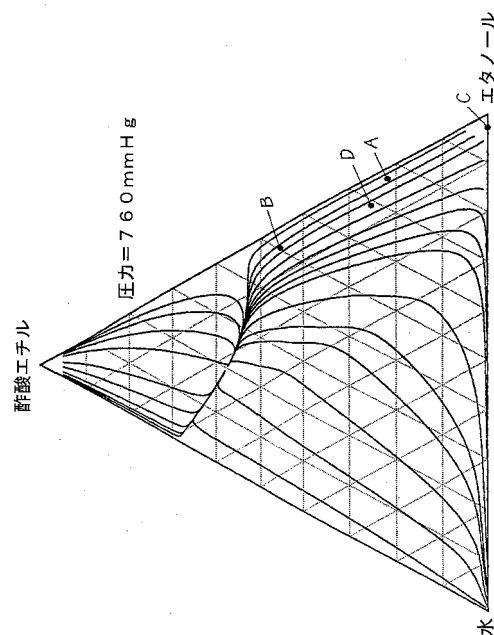
【図 2】 二つの異なる圧力に於けるエタノール、水及び酢酸エチルの三元混合物の沸騰挙動を図示される三角図表である。

【図 3】 二つの異なる圧力に於けるエタノール、水及び酢酸エチルの三元混合物の沸騰挙動を図示される三角図表である。

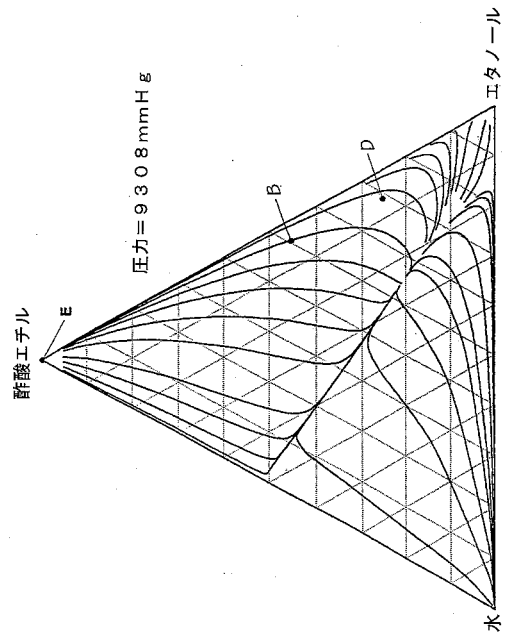
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 ファウセット, クリストファー, リチャード
イギリス国ロンドン・ダブリュー 13・9 ディーイー, セイント・キルダ・ロード・90
- (72)発明者 ラスメル, コリン
イギリス国クリーブランド・ティーエス 15・9 アールジー, ヤーム, マウント・レベン・ロード
・7
- (72)発明者 タック, マイケル, ウィリアム, マーシャル
イギリス国ロンドン・エスダブリュー 16・1 キューエル, リギンデイル・ロード・5

審査官 安藤 達也

- (56)参考文献 特開平 01 - 272550 (JP, A)
特開昭 59 - 044341 (JP, A)
特開昭 62 - 012745 (JP, A)
特公昭 40 - 005614 (JP, B1)
特表 2002 - 526518 (JP, A)
特表 2002 - 526520 (JP, A)
欧州特許第 00151886 (EP, B1)
特開平 05 - 186392 (JP, A)
特開平 07 - 188117 (JP, A)
特開昭 51 - 063117 (JP, A)
特公昭 44 - 024576 (JP, B1)
米国特許第 04379028 (US, A)
米国特許第 04569726 (US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07B31/00 ~ C07B63/04
C07C1/00 ~ C07C409/44