



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91110639.1

[51]Int.Cl⁶

C07C 51/10

[45]授权公告日 1996年2月7日

[24]颁证日 95.10.15

[21]申请号 91110639.1

[22]申请日 91.9.30

[30]优先权

[32]90.10.1 [33]US[31]590,838

[32]91.2.28 [33]US[31]662,158

[73]专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72]发明人 J·R·佐勒 S·L·库克

C·E·奥特洛 R·M·希斯拉

C07C 53/12

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C07C 53/08 C07C 49/08

代理人 张元忠

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 丙酮脱除方法

[57]摘要

本发明是一种用于从一生产系统中除去丙酮的、经过改进的方法，在该系统中通过使一氧化碳与包括有甲基碘和乙酸甲酯和/或二甲醚的混合物相接触，在存在羰基化催化剂或催化剂物系的条件下生产乙酐。该方法包括一个水-甲基碘萃取步骤，在该步骤中将丙酮从乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的混合物中分离出来。

权利要求书

1. 从一个生产系统中除去丙酮的方法，在所述系统中通过使一氧化碳与包括有甲基碘和乙酸甲酯和/或二甲醚的混合物相接触，在存在催化剂物系和乙酸条件下生产乙醇，所述方法包括以下步骤：

(1) 由所述生产系统中获取包括有乙酸甲酯、甲基碘、乙酸和丙酮的低沸点液流；

(2) 蒸馏步骤 (1) 的液流以获取：

(a) 包括有乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的塔顶馏出物液流；和

(b) 包括有乙酸甲酯、丙酮和基本上全部乙酸的塔底液流；

(3) 用水萃取步骤 (2) (a) 的含有乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的塔顶液流以获取：

(a) 底部含有乙酸甲酯的甲基碘相；和

(b) 顶部含有乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的水相；

(4) 蒸馏步骤 (3) (b) 的含有乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的水相以获取：

(a) 包括有乙酸甲酯、甲基碘和少量丙酮和水的塔顶蒸汽相；

(b) 含有乙酸甲酯和丙酮的塔底水流。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 (3) 和 (4) 还包括以下内容：

(3) 将基本上不含乙酸的步骤 (2) (a) 中的液流送到一个柱萃取器的上部，并将水送到该柱萃取器的下部，(a) 由所述萃取器的底部获取纯度至少为 90% (重量百分比) 的甲基碘液流，(b) 由所述萃取器顶部获取含有乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的水相；

(4) 将步骤 (3) (b) 中的水流送到一个分馏蒸馏柱的侧面，

(a) 由该蒸馏柱的顶部获取包括有乙酸甲酯、甲基碘和少量丙酮和水的蒸汽相；(b) 由所述蒸馏柱的底部获取包括有水、乙酸甲酯和丙酮的液流，其中乙酸甲酯与丙酮的重量比不超过 6。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，(i) 使步骤 (2) (b) 的液流和步骤 (3) (a) 的液流以及步骤 (4) (a) 的蒸汽相再循环，以回收至少 95% (重量百分比) 的步骤 (1) 的低沸点液流的甲基碘，(ii) 步骤 (4) (b) 的液流含碘少于 200ppm。

4. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，(i) 使步骤 (2) (b) 的液流和步骤 (3) (a) 的液流以及步骤 (4) (a) 的蒸汽相再循环，以回收至少 98% (重量百分比) 的步骤 (1) 的低沸点液流的甲基碘，(ii) 步骤 (4) (b) 的液流含碘少于 100ppm。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 (3) 和步骤 (4) 还包括以下内容：

(3) 将基本上不含乙酸的步骤 (2) (a) 的液流送入一个柱萃取器的上部，并将水送入该柱萃取器的下部，(a) 由所述萃取器的底部获取纯度至少为 90% (重量百分比) 的甲基碘液流，(b) 由所述萃取器的顶部获取含有乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的水相；

(4) 将步骤 (3) (b) 中的水相送入萃取蒸馏柱的侧面，使至少一部分含有水的液相由所述蒸馏柱的底部向所述蒸馏柱侧面高于步骤 (3) (b) 的水相的送入处的一点再循环，(a) 由上述蒸馏柱的顶部除去包括有乙酸甲酯、甲基碘和少量丙酮和水的蒸汽相，(b) 由该蒸馏柱的下部除去包括有水、乙酸甲酯和丙酮的蒸汽流，其中乙酸甲酯与丙酮的重量比不超过 6。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于 (i) 使步骤 (2) (b) 中的液流和步骤 (3) (a) 中的液流以及步骤 (4) (a) 的蒸汽相再循环，以回收至少 95% (重量百分比) 的步骤 (1) 的低沸点液流中的甲基碘，(ii) 步骤 (4) (b) 的蒸汽流含碘少于 200ppm。

7. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于 (i) 使步骤 (2) (b) 的和步骤 (3) (a) 的液流以及步骤 (4) (a) 的蒸汽相再循环，以回收至少 98% (重量百分比) 的步骤 (1) 的低沸点液流的甲基碘，(ii) 步骤 (4) (b) 的蒸汽流含碘少于 100ppm。

本发明与一个脱除丙酮的方法有关，所述丙酮是在利用羰基化工艺生产乙醇或乙醇与乙酸的混合物的过程中产生的。

在专利文献中，广泛地报道了在存在铑催化剂的条件下，通过使包括有甲基碘和乙酸甲酯和/或二甲醚的混合物同一氧化碳接触来制取乙醇。关于

这方面的例子可参看美国专利 3, 927, 078、4, 046, 807、4, 374, 070 和 4, 559, 183, 以及欧洲专利 8396 和 87, 870。这些专利公开了如果催化剂物系包括有诸如某些胺类、季胺化合物、膦类和无机化合物例如锂化合物的一种助催化剂, 可以使反应速度加快。由这样的乙醇生产工艺获得的粗的或部分提纯的产品, 就典型情况说, 包括有乙醇和乙酸的混合物, 这是由于使用乙酸作为工艺溶剂的结果, 和/或是由于投入羰基化反应器的物料中, 因含甲醇和/或水而使得同时产生乙酸的结果。

丙酮是在上述羰基化过程中形成的, 但是由于它在乙醇生产系统中的累积达到最高约为该羰基化反应器中各组分总重量的百分之五, 因此, 对于该生产系统的运行来说, 除去它并非是必不可少的。此外, 所形成的相对少量丙酮的值并不足以证明对于销售等级的丙酮产品来说, 它的分离和提纯的成本是合算的。尽管使丙酮达到最大稳定态浓度的机制还不为人们所知, 人们一般假定它在形成工艺“渣”时被消耗掉了。

在专利文献中介绍了许多丙酮脱除方法, 虽然使用这些方法并没有明显的经济效益。美国专利 4, 252, 748 介绍了一种复杂的方法, 在该方法中全部的甲基碘、全部的丙酮以及一些乙酸甲酯从一种低沸点再循环液流中被除去。然后, 将该液流加以分馏, 以便获得富含乙酸甲酯——丙酮的一种液流, 该液流而后同戊烷一起进行共沸蒸馏, 产生乙酸甲酯和含丙酮的戊烷液流。用水萃取丙酮, 并使戊烷再循环。这种复杂的方案需要处理大量的流出物, 并需要总共有五个操作步骤(四次蒸馏和一次萃取)。此外, 人们预期: 甲基碘的一部分, 即这液流中最有价值的工艺材料, 会聚集在这戊烷中。

美国专利 4, 444, 624 介绍了一种类似于 1748 专利的工艺的系统, 在该系统中, 低沸点流出物部分同一种乙酸逆流一起进行蒸馏, 以产生一种富含甲基碘和乙酸甲酯的馏分以及一种富含乙酸甲酯和丙酮的第二馏分, 这两种馏分都含有大量乙酸。进一步蒸馏含丙酮馏分, 以产生一种主要含乙酸甲酯和大部分丙酮的馏分。乙酸甲酯与丙酮之比非常大, 一般约为 50:1。丙酮是通过与戊烷共沸蒸馏以及接下去的除丙酮的水萃取, 从大量乙酸甲酯中除去的。这一方法使用了非常多的乙酸, 一般每两份欲进行萃取蒸馏的低沸点馏分大约用一份乙

酸, 这需要四个操作步骤(三次蒸馏和一次萃取)这一方法所需要的步骤比 1748 专利少一个步骤仅仅是因为它不试图从丙酮——水混合物中提纯丙酮。1748 和 1624 这两个专利的方法都需要使用带来产品污染危险的戊烷, 由于在乙醇生产系统中, 戊烷并不作另外的用途。

最后, 根据美国专利 4, 717, 454, 丙酮可以通过将它转化为冷凝产物而除掉, 所述冷凝产物在蒸馏过程中可以作为亚乙基双乙酸酯(ethylidene diacetate)成分从生产系统中除去。

本发明的方法使得从生产系统中除去丙酮, 在所述生产系统中, 通过使一氧化碳与包括有甲基碘和乙酸甲酯和/或二甲醚的混合物相接触, 在存在一种催化剂物系及乙酸的条件下, 并通过若干步骤来生产乙醇, 这些步骤包括:

(1) 从所述生产系统中得到一种包括有乙酸甲酯、甲基碘、乙酸和丙酮的低沸点混合物;

(2) 蒸馏步骤(1)的液流以得到:

(a) 一种包括有乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的塔顶馏出物液流;

(b) 包括有乙酸甲酯、甲基碘、丙酮和基本全部乙酸的底流液流;

(3) 用水萃取步骤(2)(a)的液流以得到:

(a) 含有乙酸甲酯的甲基碘相;

(b) 含有乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的一种水相;

(4) 蒸馏所述水相, 以得到:

(a) 包括有乙酸甲酯、甲基碘和少量丙酮和水的蒸汽相;

(b) 含有乙酸甲酯和丙酮的水流。

所述丙酮脱除方法的运用的结果导致在羰基化反应器中所存在的丙酮数量减少, 例如按反应器中各组分总重量计丙酮为 2% 至 2.5% (重量百分比)。在丙酮处于低含量的情况下, 所述羰基化工艺运行的结果导致产生含有较低含量的“还原物质”的乙醇。对于乙醇来说, 特别难以达到的纯度技术要求之一是“还原物质”的含量, 即一种对生产乙酸纤维素来说特别重要的技术要求。一种典型的技术要求需要高锰酸盐还原物质试验值至少为 30 分钟, 这是根据还原高锰酸盐试验的物质的一种改进, 这发表在 Reagent Chemicals 一书第 6 版第 66 和 68 页上的美国化学协会规程上(美国化学协会, 华盛顿, 哥伦比亚特区)。使用含有低含量还

原物质的乙酐减少了在乙酸纤维素生产工艺中所需要的漂白剂的量,因而降低了生产成本并进一步增强了乙酐的价值。由我们的发明所提供的工艺,提供了一种通过上述羰基化工艺生产乙酐的方法,该乙酐将更协调地通过还原物质试验。

附图 1 和 2 是说明具体体现本发明方法的原理的两个系统的工艺流程图。所述丙酮脱除方法可以通过改进由这些图所说明的特定的方法来加以运用,这一点当然是可能的。在该工艺中所使用的挥发性物质的沸点(℃)是:

物质	沸点
MeI	42.5
丙酮	56.2
MeOAc	57.0
MeI / 丙酮	42.4
MeI / MeOAc	42.1
MeOAc / 丙酮	55.8

其中 MeI 是甲基碘, MeOAc 是乙酸甲酯, MeI / 丙酮、MeI / MeOAc 和 MeOAc / 丙酮是一些恒定沸腾混合物(二元共沸物),这些恒定沸腾混合物按重量计组成分别为:95%的甲基碘和 5%的丙酮,97.3%的甲基碘和 2.7%的乙酸甲酯,以及 50%的乙酸甲酯和 50%的丙酮。

参见图 1,包括有乙酸甲酯、甲基碘、乙酸和丙酮的一低沸点混合物通过管道 10 被送入蒸馏柱 12。所述低沸点混合物可以从在美国专利 4,374,070 的例 1 中所述的乙酐生产系统中得到,也可以从其它乙酐生产工艺中得到。所述低沸点混合物是除去各催化剂成分、相当大数量的低沸点成分和基本上全部乙酐和较高沸点的副产物之后剩余的反应物流出部分。典型的情况是这种低沸点混合物包括 75%至 45%(重量百分比)的乙酸甲酯,30%至 15%(重量百分比)的甲基碘和 20%至 5%(重量百分比)的乙酸,丙酮浓度变化范围为 8%至 4%(重量百分比),具体组成取决于该丙酮脱除工艺操作时间的长度。该混合物还可能会有微量的乙酐,例如 0.1%至 0.5%(重量百分比)。可是这种混合物可能含有很大数量的乙酐,例如 30%至 40%(重量百分比),我们的方法通常要使用这样一种混合物来进行,在该生产系统中另外的部分已经从该混合物中除去了基本上所有的乙酐和其它高沸点物质,例如亚乙基双乙酸酯。

蒸馏柱 12 在周围压力下工作,底部温度由一个热源,例如再沸器 14,保持为 60℃至 70℃,顶部温度 40℃至 50℃,以便将该低沸点混合物分馏为(1)一种包括有乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的塔顶馏出物液流以及(2)一种底流液流,即底部产物液流,此底流液流包括乙酸甲酯、基本上全部(例如至少 95%(重量百分比))送入该柱的乙酸以及丙酮。该底流液流经由管道 16 从蒸馏柱 12 中被除去,并可以被补充的乙酸甲酯、甲基碘和各催化剂成分一道再循环到羰基化反应器。柱 12 的主要功能就是从低沸点混合物中除去所有的或基本上所有的乙酸。为了完成这一任务,送入柱 12 的相当大一部分甲基碘和丙酮,与乙酸一起被冲入底流。

被蒸发的塔顶馏出物液流利用管道 18 被除去并穿过冷凝器 20,在该冷凝器中,基本上全部汽流被转化为液体。一部分冷凝物经由通路 22 和 24 作为回流返回蒸馏柱 12。冷凝物的剩余部分利用管道 22 和 26 送入萃取柱 28 的上部。典型的冷凝物回流比(管道 24 的体积与管道 26 的体积之比)是从 2:1 到 4:1。水通过位于萃取柱 28 底部的管线 32 注入,该萃取柱 28 安装有 4 个用 0.625 吋鲍尔(Pall)环填充料填充的床。向上流的水萃取了基本上全部,例如至少 98%(重量百分比)的丙酮和相当大部分,例如 92%至 99%(重量百分比)的乙酸甲酯。注入萃取器的少量的,例如 5%(重量百分比)的甲基碘随水相溢出。含有剩余乙酸甲酯的绝大部分的甲基碘经由管线 30 从萃取器底部除去,并可以再循环到羰基化反应器或者用作美国专利 4,388,217 中所述的汽提脱除中的甲基碘的来源。由萃取器 28 得到的甲基碘液流的纯度一般至少为 95%(重量百分比),最好是至少为 98%(重量百分比)。

在顶部或接近顶部水相溢出萃取柱 28,并穿过管道 34、水萃取罐 36 和管道 38 被传送入分馏蒸馏柱 40 的中部。柱 40 有二个由 0.625 吋鲍尔环构成的填充床,并且大致在大气压下、底部温度由热源 42 保持为 98℃至 105℃及顶部温度 50℃至 55℃的情况下运行。包括有乙酸甲酯、甲基碘和少量丙酮和水的蒸汽流经由管道 44 从蒸馏柱 40 的顶部被回收,在冷凝器 46 被冷凝,而所产生的冷凝物可借助管线 48 和 50 再循环到上述羰基化

工序。由冷凝器 44 来的一部分冷凝物一般经由管线 48 和 50 返回蒸馏柱 40。

包括有水、乙酸甲酯和绝大部分丙酮（例如至少 75%（重量百分比）的送入蒸馏柱 40 的丙酮）的水流作为液体通过管线 54 从蒸馏柱 40 中除去，并输送到一个常规废水处理厂。该丙酮脱除系统可以按这样一种方式工作，这种方式是经管线 54 产生一工艺流出物，该工艺流出物含有的乙酸甲酯与丙酮的重量比不大于 6，最好不大于 3。此外，该系统的工作提供了 95%（重量百分比）的回收，通常是至少 99%（重量百分比）的甲基碘，即送入该系统的最有价值的化学物质。因此，从该系统经由管线 54 脱除的工艺流出物中所含碘量不超过 200ppm，通常少于 100ppm。

以下给出了图 1 中的管道与管线的典型组成，其中每一液流的乙酸甲酯（MeOAc）甲基碘（MeI）、乙酸（HOAc）、丙酮和水各成分按该液流总重量的百分比给出。

（表 1 见文后）

图 2 表示对图 1 所示方法的改进。参看图 2，溢出萃取柱 28 的水相经由管线 34、水萃取罐 36 和管线 38 送入萃取分馏柱 60 的下部，在那里基本上由含有少量丙酮的水构成的液相汇集在该柱的底部。液相由柱 60 的底部穿过管道 62 排出，一部分利用管道 66 送到热源 64，经由管道 68 再循环到该柱的底部，以保持底部温度为 90℃ 至 95℃。所述液相的其余部分利用管道 70 再循环到萃取分馏柱 60 的上部，即在注入由萃取器 36 来的水相的部位之上的一点。利用管道 70 传送的一部分液相，例如直到 60%（重量百分比）的液相可以任意地通过管道 72 和 32 再循环到萃取器 28，与由管道 74 提供的水一起用作所述萃取器的水源。

在该萃取蒸馏过程中，主要含乙酸甲酯及带有少量丙酮和水的甲基碘的蒸汽相在柱 60 的上部聚集，并通过管道 76 在柱 60 的顶部或接近顶部处被除去。管道 76 的蒸汽利用热交换器 78 冷凝并通过管道 80 和 82 返回到羰基化工序。来自热交换器的一部分冷凝物可以经由管道 80 和 84 在接近顶部的一点返回柱 60。

在本发明的这一实施例中，基本上由乙酸甲酯、丙酮（一般至少 80%（重量百分比）的丙酮

经管道 38 送入）和水构成的第二蒸汽相形式的水相聚集在柱 60 的下部。该水相作为第二蒸汽流从柱 60 的下部利用管道 86 被除去，在冷凝器 88 中被冷凝，并通过管道 90 传送到一个合适的工业废水处理厂。

以下给出了图 2 中被改进的流程图的各管道及管线的典型组成，在其中每一液流的乙酸甲酯（MeOAc）、甲基碘（MeI）、乙酸（HOAc）、丙酮和水各组分按该液流总重量的重量百分比给出。

（表 2 见文后）

本发明的工艺可以连续使用，或者必要时半连续使用，以将羰基化反应器中的丙酮浓度降低到预定的范围之内。如上所述，随着减少丙酮浓度，该羰基化工艺的运行使得能产生就还原物质规范而论更高质量的乙醚。我们还发现，这种较低的丙酮浓度导致生产率增加、乙醚产品颜色的改善、的形成速度的降低和减少所形成的与铯结合趋势。至少一部分增加的生产率只是由于所含丙酮的体积更小，使得反应器的容积中可以容纳更多的反应物。例如，将丙酮含量降低到如这里所述的 1.4%（重量百分比），结果使得由于增加了有用的反应器容积而使生产率增加 2%。

减少由该羰基化工艺所产生的~~落~~的数量需要处理较少量的催化剂—~~落~~混合物，例如美国专利 4, 388, 217 和 4, 945, 075 中所述那样，这明显地减少了这种工艺中铯损失的危险。由于铯的损耗的惊人的上升，任何减少整个乙醚生系统中铯的损耗的危险的工艺改进已经变得越来越重要。

以下的这些例子结合美国专利 4, 374, 070 中所述乙醚生产系统说明了我们的新颖的工艺的运行，在该工艺中使甲基碘和乙酸甲酯的混合物在存在一种包括有铯和锂盐的催化剂物系的条件下，在 160℃ 至 220℃ 的温度下和在 21.7 巴至 83.7 巴绝对气压（bar absolute）（大约 300 至 1200 磅/平方英寸表压）下，与一氧化碳接触。在该羰基化工艺中，含有乙酸甲酯的进料混合物连续地被送入一羰基化反应器中，而含有乙醚的反应产物混合物连续地被除去。向该反应器中进料是这样的，要保持在反应混合物中有 500 至 1000ppm 的铯，1500 至 3700ppm 的锂，7% 至 35%（重量百分比）的甲基碘和 5% 至 40%（重量百分比）的乙酸。

将出自液相羰基化反应器的流出物加以处

理,以从其中除去未反应的一氧化碳和其它不能冷凝的气体 and 催化剂成分。送入该羰基化反应器的任意的未转化为乙酸甲酯的二甲醚均要作为不可冷凝的气体被除去。然后,将流出物的剩余部分送入一个蒸馏柱,从其中得到粗的乙醇/乙酸混合物。在该蒸馏柱顶部或接近顶部处被除去的、被汽化的低沸点液流,包括乙酸甲酯、甲基碘、乙酸和丙酮。该低沸点液流被冷凝,全部或一部分(一般为5%至25%(重量百分比))的低沸点液流受到丙酮脱除工艺处理。

在该丙酮脱除工艺工作开始时,在反应器内丙酮的浓度为4.0%至5.0%(重量百分比)。所有部分都由体积给出。

例 1

根据图 1 的流程图,上述低沸点液流按每分钟 16 份的速率经由管道 10 送入在底部温度 60℃ 至 65℃ 下工作的蒸馏柱的中下部,以给出一利用管线 16 除去的乙酸底流液流。从柱 12 顶部被除去的蒸汽被冷凝,而且冷凝物在靠近萃取柱 28 的顶部处按每分钟 1.65 份送入。水在靠近萃取器 28 的底部处按每分钟 6.5 份利用管道 32 送入。纯度 98.6% 或更高些的甲基碘由该萃取柱通过管道 30 向下流出。

水相在靠近萃取器 28 顶部处被除去,并经由管道 34、水萃取罐 36 和管道 38,按每分钟 7.5 份的速率送入由热源 42 保持在 98℃ 至 100℃ 底部温度下的蒸馏柱 40。由乙酸甲酯、甲基碘和少量丙酮和水组成的蒸汽流从蒸馏柱 40 中除去并用冷凝器 40 冷凝。一部分冷凝物经由管道 48 和 52 按每分钟 1.5 份的速率被送回该柱的顶部,而剩余部分经由管道 48 和 50 按每分钟 0.5 份的速率加以回收。含有乙酸甲酯和丙酮的水利用管线 54 按每分钟 7.0 份的速率从该柱除掉。通常,从该柱底部被除去的乙酸甲酯和丙酮的重量比的分布范围从 4:1 到 2:1。

在下面给出了由管道 10、26、38、50 和 54 传送的液流的组成,其中每一液流的乙酸甲酯(MeOAc)、甲基碘(MeI)、乙酸(HOAc)、丙酮和水各组分都是按照该液流总重量的重量百分比给出的。对于每一组分所给出的值可以随着乙醇生产系统的蒸馏柱的操作而变化,从该乙醇生产系统中得到低沸点混合物。

(表 3 见文后)

丙酮脱除工艺运转 30 至 40 天后,该羰基化反应器的丙酮浓度被减少至 2.0% 至 2.5% (重量百分比)。丙酮浓度对羰基化反应速率、 CH_3I 的形成和由该生产系统中所得到的精制的乙醇的质量(一些还原物质和颜色)的影响列在表 I 中。丙酮的含量是在羰基化反应器中丙酮的重量百分比,塔的形成速率是:

所产生的 千克数

所产生的乙醇的百万成千克数

如按由乙醇生产装置所清除出的 CH_3I 的量所确定的那样,还原物质是每 100ml 精制乙醇在 30 分钟内所消耗的高锰酸钾的毫克当量数,这是用分光光度计来测定的,而颜色是根据关于该精制乙醇的 ASTM D 1209—84 所获得的值。相对反应速率值是通过以下两点确定的,这两点是(1)用所含铈的 ppm 数去除在每一丙酮,浓度每小时消耗的一氧化碳摩尔数,(2)用在丙酮浓度为 4% (重量百分比)时所获得的值除这样所得的每一个值。

表 I

丙酮 含量	相对反 应速率	形成 速 率	还原 物质	颜色
4.0	1.000	660	0.62	11.5
3.8	1.003	650	0.56	10.9
3.6	1.008	620	0.49	10.3
3.4	1.018	550	0.43	8.8
3.2	1.032	530	0.36	8.1
3.0	1.056	470	0.34	7.5
2.8	1.103	470	0.30	6.7
2.6	1.111	470	0.27	6.3

例 2

使用图 2 中所示萃取蒸馏实施例重复例 1 的方法。来自萃取器 36 的水相利用管道 38 按每分钟 7.5 份的速率送入萃取蒸馏柱 60 的侧壁,位置在距该柱底部近似为该柱总高度的 45% 的一点处。在稳定状态条件下,柱 60 的底部由再沸器 64 保持温度为 91℃ 至 94℃。液相由该柱底部经由管道 62 除去,而一部分利用管道 70 按每分钟 6.5 份在距该柱底部大约 75% 处一点送入柱 60。液相的第二部分经管道 62、70、72 和 32 按每分钟 6.5 份的速率与通过管道 74 按每分钟 0.1 份的速率提供

的补充水一起送入萃取器 28 的底部。

上部蒸汽相利用管道 76 从柱 60 的顶部除去，在冷凝器 78 中冷凝，而冷凝物由管道 80 和 82 按每分钟 0.7 份的速度再循环到该乙醇生产系统。低蒸汽压相在距该柱底部大约 20% 高度处由管道 86 除去，用冷凝器 88 冷凝，通过管道 90 按每分钟 0.3 份的速度除去。

相对于例 2，利用管道 38、62、82 和 90 传送的液流组成给出如下，其中每一液流的乙酸甲酯 (MeOAc)、甲基碘 (MeI)、乙酸 (HOAc)、丙酮和水各组分均按相对液流总重量的重量百分比给出。

(表 4 见文后)

本发明已特别参考它的一些最佳实施例作了详细说明，但要这样理解，在本发明的构思和范围之内可以作出若干变化和改进。

表 1

管道	成 分			丙酮	水
	MeOAc	MeI	HOAc		
16	30—90	10—40	1—25	1—20	0
26	3—15	75—98	0—1	0.5—6	0—1
30	0—15	85—100	0—1	0—2	0—2
38	0—8	0—20	0—1	0.5—4	70—100
50	0—65	0—98	0—2	0.5—6	0—5
54	0—5	0—2	0—1	0.5—3	89—100

表 2

管道	成 分			丙酮	水
	MeOAc	MeI	HOAc		
16	30—90	10—40	1—25	1—20	0
62	0—1	0—0.5	0—0.5	0—1	97—100
82	0—75	0—98	0—0.5	0—6	0—5
90	40—70	0—0.5	0—0.5	10—30	5—25

表 3

管道	成 分			丙酮	水
	MeOAc	MeI	HOAc		
10	59.0	22.5	11.5	7.0	0
26	14.0	82.5	0	3.0	0.5
38	4.5	2.5	0	1.5	91.5
50	53.0	40.0	0	4.0	3.0
54	3.5	0	0	1.5	95.0

表 4

管道	成 分			丙酮	水
	MeOAc	MeI	HOAc		
38	6.0	2.5	0	1.5	90
62	0.5	0	0	0	99.5
82	73.0	23.5	0	1.5	2.0
90	62.5	0	0	21.5	16.0

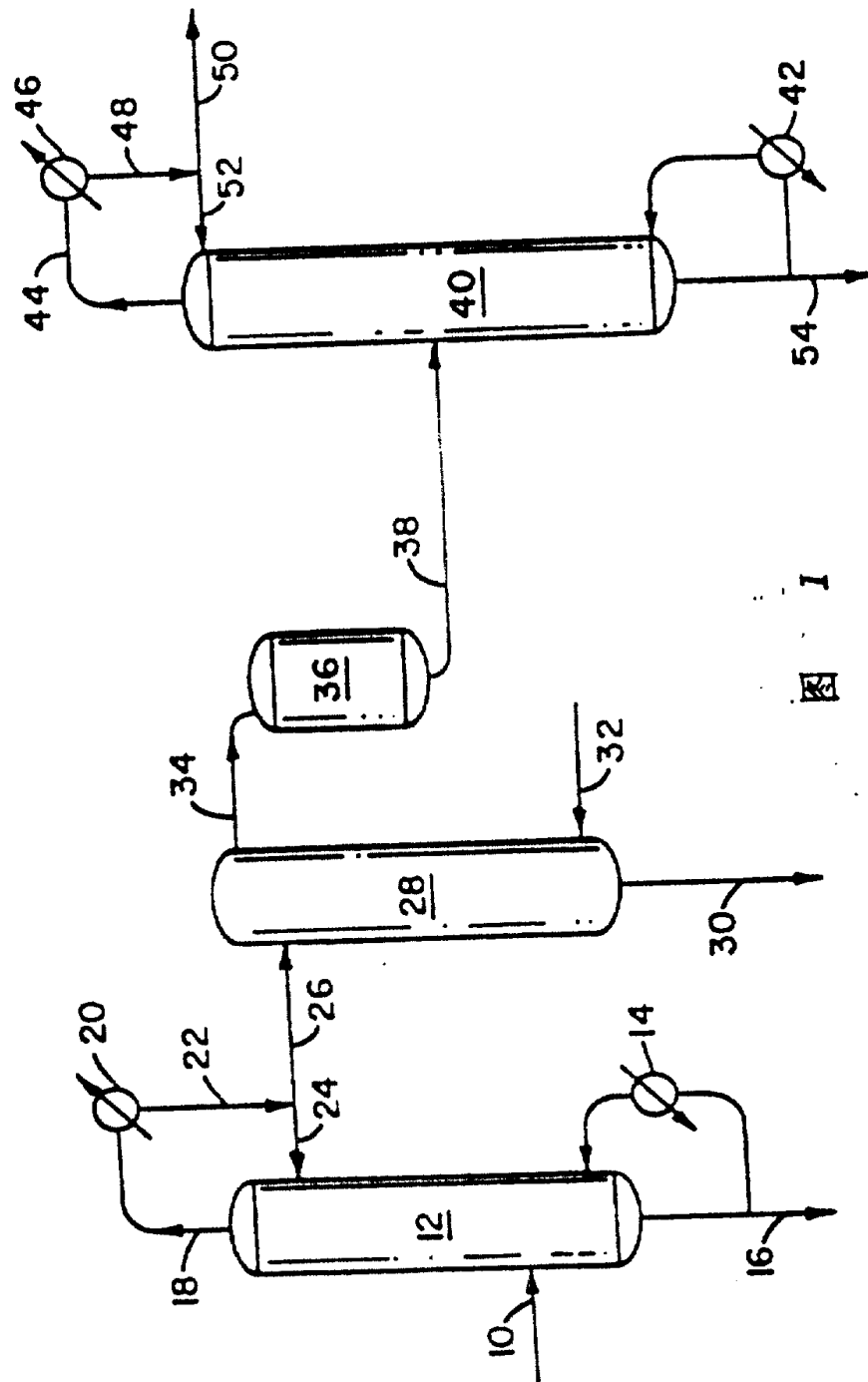


图 1

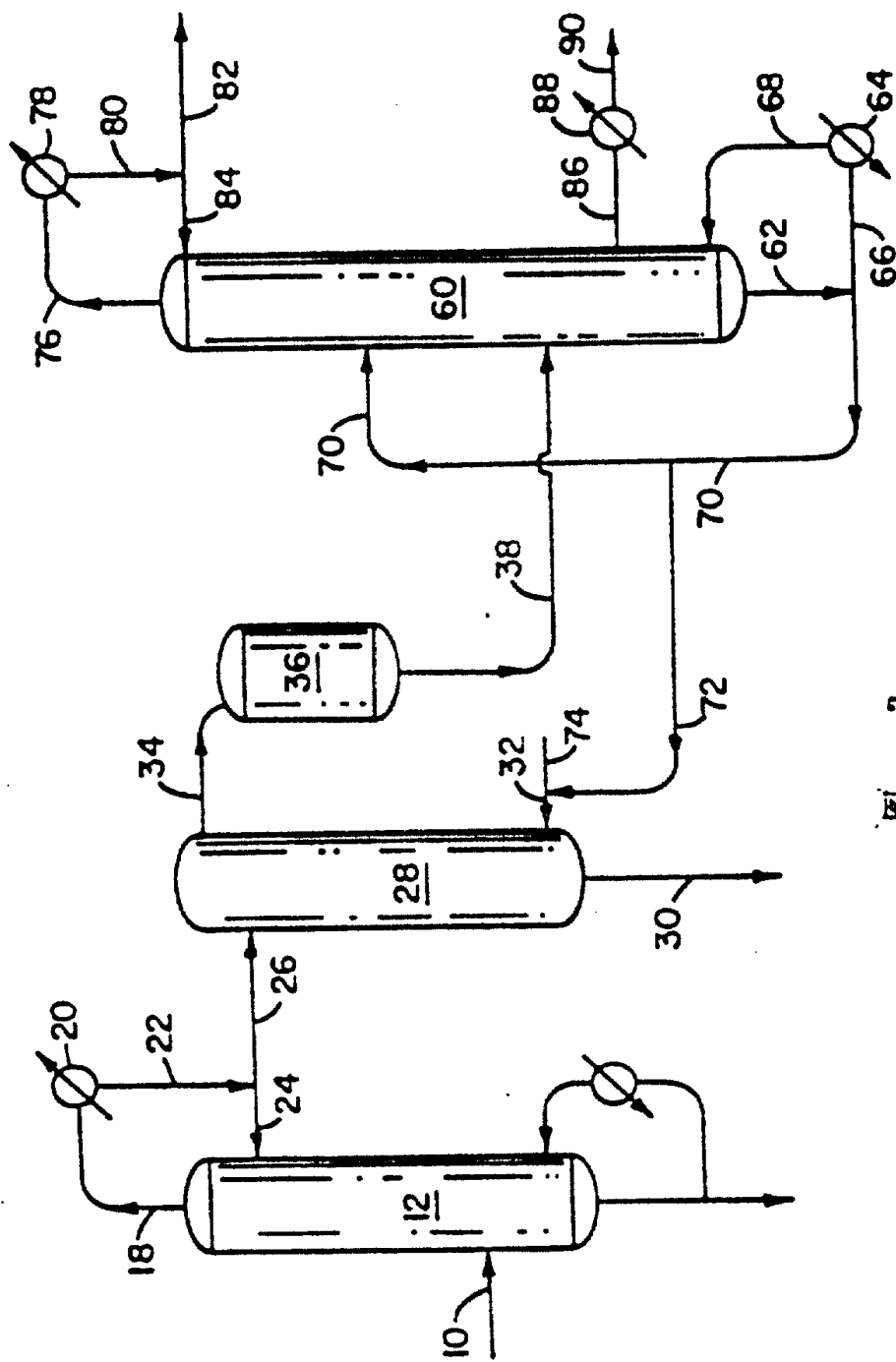


图 2