

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

歐洲專利披露 EP 1998年10月01日 98308010.2 ☐有 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝
訂
線

五、發明說明(1)

本發明係關於一種自包含乙酸乙酯、乙醇和水之混合物回收實質上純乙酸乙酯之方法。

自包含乙酸乙酯、乙醇和水之組合物分離乙酸乙酯揭示於日本專利申請案第05/186392號，其包括，將該組合物送入蒸餾塔，得到包含乙酸乙酯、乙醇和水之準共沸混合物，使之冷凝，冷凝液被分離成有機層和水性層，將有機層送回至塔中，乙酸乙酯則作為底部產物從塔中回收。

自包含乙酸乙酯、乙醇和水之混合物分離回收實質上純乙酸乙酯很難，因為乙酸乙酯和乙醇的沸點相近，兩種化合物形成了具有乙酸乙酯之二元共沸物，該二元共沸物之沸點亦接近乙酸乙酯之沸點。而且，乙酸乙酯、乙醇和水形成了三元共沸物，其沸點亦與乙酸乙酯沸點接近。

以前技藝曾試圖以萃取蒸餾使乙酸乙酯與乙醇和水分離。美國專利申請案第4,569,726號曾為此使用一種萃取劑，該萃取劑包括聚乙二醇、二乙二醇或三乙二醇，而美國專利申請案第4,379,028號則建議使用二甲亞砜作萃取劑。

我們知道，壓力敏感性蒸餾(有時稱作壓力搖擺蒸餾)能夠破壞共沸物。化學工程進展(Chemical Engineering Progress)，1997年4月，47頁至52頁本扎民A.赫維茲(Benjamin A. Horvitz)曾對該技術發表了一篇文章，其題目為“最佳壓力敏感性蒸餾”(Optimize Pressure-Sensitive Distillation)。在對壓力搖擺性蒸餾(PSD)進行討論時，作者在47頁中闡述：“但，首先，我們應理解、明白PSD的基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(2)

本概念：其係指利用壓力改變二元共沸組合物。”他接著說：“當然，PSD不是萬能良藥。對許多系統而言(如乙醇/水)，用壓力使共沸組合物發生變化，畢竟很小。如此消除了以PSD作為分離組分的可行選擇。”在化學工程進展，1997年4月第53頁至63頁還有一篇泰莫悉C. 弗朗克(Timothy C. Frank)的文章“壓力敏感性蒸餾法破壞共沸物”，文章聲明：“眾所周知，工業上可利用PSD分離四氫呋喃(THF)/水、乙腈/水、甲醇/丁酮(MEK)和丙酮/甲醇”。

用PSD破壞二元共沸物的進一步教示方法可參考美國專利申請案第4,362,603號和第5,346,595號。

亦有人提出以PSD技術分離某些含三種或更多組分的混合物。美國專利申請案第5,679,872號描述了一種自混合物提純醚之方法，該醚係由含至少兩個碳原子的脂肪系單醇和含至少四個碳原子的異烯烴生成，而該混合物含有該醚、該單醇和與異烯烴碳原子數目相同的烴。在該方法中，該混合物被送入第一蒸餾區域、幾乎所有的烴自塔頂回收，而經提純的醚(如乙基，第三-丁基醚)自塔底部回收，同時，至少有一個相自第一蒸餾區域作為側線餾分提取，並送至操作壓力低於第一蒸餾區域的第二蒸餾區域，經提純的單醇自塔底回收，而單醇、醚和烴之混合物則作為塔頂餾出物回收，且循環至第一蒸餾區域。

本發明在於尋求提供一種自包含乙酸乙酯、乙醇和水之混合物回收實質上純乙酸乙酯之方法，進一步提供用含有

五、發明說明(3)

乙酸乙酯、水和乙醇及和可能的其它較少組分之複雜混合物回收實質上純乙酸乙酯之方法。同時尋求不需要在萃取性蒸餾中加入溶劑下，提供用含乙酸乙酯、水和乙醇之混合物獲得純度大於99.5莫耳%乙酸乙酯之方法。

因此，本發明提供了一種自包含乙酸乙酯、乙醇和水之原料回收實質上純乙酸乙酯之方法，該方法包括：

(a) 提供第一蒸餾區域，使該區域保持在蒸餾條件下，該蒸餾條件包括使用第一蒸餾壓力，用包含乙酸乙酯、乙醇和水之混合物進行有效蒸餾，所得之第一餾出液包含乙酸乙酯、乙醇和不到10莫耳%水，而富含乙醇的底部產物包括乙醇和水；

(b) 提供第二蒸餾區域，使該蒸餾區域保持在蒸餾條件下，該蒸餾條件所使用之第二蒸餾壓力高於第一蒸餾壓力，用包含乙酸乙酯、乙醇和水之混合物進行有效蒸餾，所得之第二餾出液包含乙醇、水和較小比例的乙酸乙酯，同時產生了實質上純乙酸乙酯的底部產物。

(c) 向選自第一蒸餾區域和第二蒸餾區域之區域提供原料，該原料包括乙酸乙酯、乙醇和水；

(d) 自第一蒸餾區域回收第一餾出液，該餾出液包含乙酸乙酯、乙醇和不到約10莫耳%水；

(e) 將第一餾出液之物料供給第二蒸餾區域；

(f) 自第一蒸餾區域回收富含乙醇之底部產物，該底部產物包含乙醇和水；

(g) 自第二蒸餾區域回收實質上純乙酸乙酯之底部產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明（4）

物；

(h) 自第二蒸餾區域回收第二餾出液，該餾出液包含乙醇、水和較小比例的乙酸乙酯；及

(i) 將步驟(h)的第二餾出液之物料循環至第一蒸餾區域。

乙醇、水和乙酸乙酯對蒸餾形成了最低沸點三元共沸物。另外，乙醇和乙酸乙酯之混合物能夠形成二元共沸物，同時，不僅能夠形成乙酸乙酯和水之混合物，而且能夠形成乙醇和水之混合物。因此，當需要回收至少一種純組分時，分離該混合物非常困難。

在本發明之方法中，蒸餾步驟利用了這一事實，即，以乙醇、水和乙酸乙酯形成的最低沸點三元共沸物之組合物決定於蒸餾完成的壓力。

將原料供給第一蒸餾區域還是第二蒸餾區域依其組合物而定。有時將原料供給第一蒸餾區域較為有益，因為能夠將第一餾出液之流速和對應的第二餾出液之流速減小至最佳的低值。通過盡可能減小流速，操作兩個蒸餾區域的需要熱量能夠相應減少。例如，在原料的含水量低時（如小於約20莫耳%），使之提供給第一蒸餾區域通常更為有利。然而，當物料具有高含水量時，提供給第二蒸餾區域可能更為有利，因為能夠將第一餾出液的流速和第二餾出液的流速減小到最佳的最小值。

本發明之方法包括，在第一蒸餾區域產生含乙酸乙酯、乙醇和小於約10莫耳%水的第一餾出液，在第二蒸餾區域

五、發明說明(5)

產生含乙醇、水和較小比例(如小於50莫耳%)乙酸乙酯的第二餾出液。

在該方法中，第一蒸餾區域使用壓力小於第二蒸餾區域壓力。第一蒸餾區域較佳在小於約4巴(4×10^5 帕)壓力下操作，較佳自約1巴(10^5 帕)至約2巴(2×10^5 帕)，而第二蒸餾區域使用壓力高於第一蒸餾區域壓力，例如自約4巴(4×10^5 帕)至約25巴(2.5×10^6 帕)壓力，較佳自約9巴(9×10^5 帕)至約15巴(1.5×10^6 帕)。

在該蒸餾步驟中能夠顯示，通過設計和使用一個蒸餾區域，使該區域中形成的有關餾出液與其壓力下的三元共沸物之組合物接近，能夠將自第一蒸餾區域至第二蒸餾區域的第一餾出液流速減少到最小，同時亦將自第二蒸餾區域至第一蒸餾區域的相應第二餾出液流速減到最小。然而，為操作那個區域，使有關餾出液在操作壓力下具有與三元共沸物的組合物相近，需要進行高度分離，且必須使用具有很多蒸餾塔板的蒸餾塔和高熱量輸入。再加上，由於水在三元共沸物的三種組分中具有最高氣化潛熱，對兩個區域的總熱量輸入可通過減少送至蒸餾區域的含水量而減小。因此，在使用該方法時，較佳應盡可能降低第一餾出液中的水量，進而降低第二餾出液中的相應水量，如小於約6莫耳%，較佳小於約2莫耳%。

在形成三元共沸物的同時，三元共沸物的三種組分亦能夠與其它一種組分形成二元共沸物。例如，乙醇與水形成二元共沸物，亦與乙酸乙酯形成二元共沸物。較佳選擇第

五、發明說明(6)

二蒸餾區域壓力，使該壓力下乙醇和乙酸乙酯之間的二元共沸物之乙酸乙酯含量低於該壓力下三元共沸物的乙酸乙酯含量，且進一步選擇第一蒸餾區域壓力，調節蒸餾區域間的餾出液流速，使第一餾出液具有盡可能低水分含量。以此方法自第二蒸餾區域回收的第二餾出液將具有低乙酸乙酯含量，而且，兩個蒸餾區域所需的輸入熱量能夠保持盡可能低。

原料一般含小於約20莫耳%水，較佳小於約15莫耳%，較佳將此種原料提供給第一蒸餾區域。另外，乙酸乙酯、乙醇和水可進一步含有“輕”組分。

在一種較佳的方法中，幾乎含原料全部水分的富乙醇物流自第一蒸餾區域的底部回收，而含有輕組分(供給第一蒸餾區域的原料中存在)的塔頂流自第一蒸餾區域回收，第一餾出液則作為液態提取流自第一蒸餾區域的上部區域回收。“輕組分”指具有低於乙酸乙酯及其與水和乙醇的共沸物沸點之組分。

來自第一蒸餾區域的塔頂流含有原料中存在的輕組分，如乙醚、乙醛和丙酮。可使之作為燃料燃燒。

自第一蒸餾區域底部回收的富乙醇物流將含有任何一種“重產物”，該產物包括沸點高於乙醇和乙酸乙酯的未知產物。若需要，可在從生成的餾出液除去水之前，將此等產物通過蒸餾與乙醇和水分離。自富含乙醇物流或自除去重產物生成的餾出液除去水的適用方法為分子篩吸附法。可選擇使用適當的夾帶劑(如苯)進行共沸蒸餾。最近開發了用

五、發明說明(7)

隔膜將乙醇和水分離，據報道現已準備實際應用。因此，可視需要利用隔膜將水與富乙醇物流分離。

如此產生的相對無水乙醇之含水量小於約5莫耳%，較佳小於約2莫耳%。

第一蒸餾區域正常提供多個塔板，並從第一蒸餾區域的塔板取出第一餾出液，其各自液態組合物具有小於約10莫耳%之含水量，較佳小於約6莫耳%，例如，自約1莫耳%至約6莫耳%。

第一餾出液包括約1莫耳%至約6莫耳%水，約40莫耳%至約55莫耳%乙酸乙酯，不足約2莫耳%其它產物及餘量的乙醇。因此第一餾出液通常可含約45莫耳%乙酸乙酯、約50莫耳%乙醇、約4莫耳%水以及約1莫耳%其它組分。然後將該第一餾出液送入第二蒸餾區域，該區域一般在約4巴(4×10^5 帕)至約25巴(2.5×10^6 帕)壓力下操作，較佳自約9巴(9×10^5 帕)至約15帕(1.5×10^6 帕)。

第二餾出液可作為塔頂流自第二蒸餾區域回收，而包含乙酸乙酯之底部產物自第二蒸餾區域底部回收，第二餾出液可在高於供給第一蒸餾區域物料進料點的点送回至第一蒸餾區域。第二餾出液一般含約25莫耳%乙酸乙酯、約68莫耳%乙醇、約6莫耳%水以及約1莫耳%其它部分。自第二蒸餾區域的底部產物一般含約99.8莫耳%乙酸乙酯至約99.95莫耳%乙酸乙酯。若需要，可將該底部產物進行重蒸餾。

第一餾出液和第二餾出液之組成取決於原料的組成、蒸

五、發明說明(8)

餾塔或塔形成的各個蒸餾區域(尤其是塔的理論塔板數)的設計、供給重沸的熱量及操作壓力。因此，理論塔板數必須足以使所需組合物(如，組合物水量低，較佳小於約6莫耳%)的第一餾出液於各個設計壓力下形成。與之相似，必須將第二蒸餾區域設計成具有足夠的理論塔板數，使分離的所需組合物之第二餾出液亦具有低含水量，形成實質上純的乙酸酯底部產物。雖然可以認為較佳將第一蒸餾區域設計成使第一餾出液具有於或接近於三元共沸物(第一蒸餾區域操作壓力下)之組合物，但卻意外地沒有證實實例。然而，設計第一蒸餾區域，使第一餾出液具有低含水量之組合物，卻是切實可行的。以此方法，輸入至第一蒸餾區域的熱量不僅減到最小，而且蒸餾塔或塔組成的第一蒸餾區域需要的理論蒸餾塔板數亦可減少。因此，二者的操作損耗或設施成本能夠減少到最低限度。另外，由於操作條件的較小變化能夠使餾出液之組合物發生重大變化，所以使第一餾出液之組合物與三元共沸物接近進行的操作較為複雜。因此，在此條件下難以完成第一蒸餾區域和第二蒸餾區域的穩定操作。另一方面，在使第一餾出液的含水量降低的條件下，第一蒸餾區域的操作對操作條件的微小變化不太敏感，對設備更容易進行穩定操作。

本發明方法所用之原料應不含以下化合物，如乙醛、正-丁醛和丁酮，如果對該原料直接提純，原料中存在此等物質將產生分離問題，因為其沸點與乙酸乙酯沸點接近，且乙酸乙酯傾向於與此類化合物形成餾出液或共沸物。在

五、發明說明(9)

本發明之方法中，為將存在此類化合物產生的問題減到最小，即使存在約0.1莫耳%或更小，如約0.01莫耳%或更小，亦用適當的選擇性氫化觸媒經選擇氫化使之除去，如我們同在申請中的國際專利申請案第98308013.6和第98308011.0號所述，與本文同時歸檔。

在本發明之方法中，第二餾出液一般具有約25莫耳%乙酸乙酯、約68莫耳%乙醇、約6莫耳%水以及約1莫耳%其它組分，該餾出液自第二蒸餾區域作為塔頂流回收，而自第二蒸餾區域回收的包含乙酸乙酯之底部產物一般含約99.8莫耳%至約99.95莫耳%乙酸乙酯；該第二餾出液需送至第一蒸餾區域。如果向第一蒸餾區域供應原料，那麼第二餾出液較佳在高於原料進料點的點送至第一蒸餾區域。如果需要更高純度的乙酸乙酯產物，可將底部產物進行重蒸餾。

為更透徹地理解本發明和易於表達其作用，現在將通過實例及有關附圖描述製造乙酸乙酯設備的較佳形式以及本發明之方法，其中：

圖1為根據本發明之操作方法建造乙酸乙酯製造設備之流程圖；

圖2和圖3為三角形圖，用於說明在兩種不同壓力下乙醇、水和乙酸乙酯之三元化合物的沸騰特性。

熟諳此藝者將通過參考圖1很容易地瞭解本發明，該繪圖為圖解性，為了簡化，對操作設備中的多種習用裝置項目作了省略，如泵、收集筒、閃蒸槽(flash Drum)、熱交

五、發明說明(10)

換器、溫度控制器、壓力控制器、存儲槽、溫度表、壓力表及類似物。此類裝置的項目應結合標準化工程實施的實際設備，不構成本發明的任何部分。而且，有很多方法實現熱交換，對具有加熱線或冷卻線的分離熱交換器之描繪並不意味只需要單個熱交換器裝置。實際上在多種情況下，在溫度發生時用兩個單獨的熱交換器代替一個交換器一步交換可能更為實用和經濟。為從一個物流重新利用熱量，或者通過與設備另一物流進行熱交換而增加一個物流的溫度，用習用熱回收技術也是可行的。

在圖1的設備中，粗乙醇流於16.2巴絕對壓力(16.2×10^5 帕)和約30°C溫度自適當的儲罐於管線1泵送至設備，與來自管線2的循環物料混合。所得管線3中的混合物利用熱交換器4加熱至166°C，由之形成通過管線5的蒸氣流，該蒸氣流與來自管線6的氫氣流混合。所得之混合物通過管線7，在過熱器8中用高壓蒸氣過熱，流出後進入管線9，達到14.8巴絕對壓力(14.8×10^5 帕)和235°C。由管線9通向第一脫氫反應器10，該反應器合有經還原的氧化銅觸媒填充物。適用的觸媒為麥林克羅特種化學品公司(Mallinckrodt Specialty Chemicals Inc.)銷售的E408Tu。在通過第一脫氫反應器10時，乙醇和氫之混合物按照以上反應式(3)部分發生脫氫轉化，生成乙酸乙酯。該脫氫反應為吸熱反應。

第一中間脫氫混合物自反應器10流出，進入管線11時溫度在205°C至220°C範圍內，該物流於加熱器12中在高壓蒸氣作用下加熱。經重新加熱之混合物流經管線13進入

五、發明說明(11)

第二脫氫反應器14，該反應器14亦裝有與反應器10中脫氫觸媒相同的填充物。在通過第二脫氫反應器14時，乙醇進一步脫氫生成乙酸乙酯。

含有乙酸乙酯、未反應乙醇和氫的第二中間脫氫混合物流出反應器14進入管線15，在重加熱器16中用高壓蒸氣加熱。經重新加熱的物流流過管線17進入第三脫氫反應器18，該反應器18含有與反應器10和14中脫氫觸媒相同的填充物。

所得之第三中間反應混合流經管線19進入熱交換器20，仍用高壓蒸氣加熱。經重新加熱的混合物通過管線21進入第四脫氫反應器22，該脫氫反應器含有與裝入第一、第二和第三脫氫反應器10、14和18中脫氫觸媒相同的填充物。

粗產物混合物流出第四脫氫反應器22進入管線23，通過熱交換器24冷卻，在管線25中以60°C和11.3巴絕對壓力(11.3×10^5 帕)存在。

管線25中的粗產物混合物包括氫、乙酸乙酯、未轉化乙醇、水和少量雜質、雜質來源於進料中的污染物或循環物流，或者來源於反應器10、14、18和22的副反應。此等雜質之實例包括異丙醇、乙醛、乙醚、甲醇、丙酮、異丙醚、正-丁醛、2-丁酮、第二-丁醇、乙酸異丙酯、2-戊酮、正-丁醇、第二-戊醇、乙酸第二-丁酯、丁酸乙酯、乙酸正丁酯和正丁醚。與本發明尤其有重要關係的雜質、其沸點與乙酸乙酯接近，或者與乙酸乙酯形成共沸混合

五、發明說明（12）

物。此等雜質包括乙醇，以及某些含羰基的化合物，如丙酮、乙醛和2-丁酮。

管線25中的粗混合物流入分離罐26，該分離罐提供配有經冷卻冷卻劑的冷凝器。溫度為 -10°C 的未冷凝氣體於管線27中回收。此等氣體的一部分於管線28中循環，且經氣體循環壓縮機29壓縮到15.5巴(1.55×10^6 帕)絕對壓力，在管線6中形成氣流，供給第一脫氫反應器10。管線27中的另一部分氣體進入管線30，實現以下所述目的。排出氣流進入管線31。

冷凝液自分離罐26移入管線32，經泵(未顯示)送入熱交換器33。將所得的 60°C 至 80°C 的經重加熱液體經管線34進料，且與 119°C 含氫氣體混合，為通過管線36，該含氫氣體已經第二氣體壓縮機35壓縮至43.1巴(4.31×10^6 帕)壓力。所得之混合物流經管線37，進入反應器38，該反應器38含有選擇性氫化觸媒填充物，用於選擇氫化含活性羰基之化合物，如正-丁醛、2-丁酮及相似物，使之氫化成對應的醇，但不會將乙酸乙酯氫化成醇。反應器38的入口溫度須根據觸媒的去活化度調節至 60°C 至 80°C 範圍內，但由於較低溫度比較高溫度對平衡有益，所以選擇低溫應與獲得可接受的反應速率相一致。較佳之觸媒為自英吉哈德(Englehard)得到之5% Ru/C。

生成的選擇性氫化反應產物現已基本不含活性羰基化合物(如醛和酮)，該產物流出反應器38，在管線39中於 70°C 至 90°C 形成與未反應氫的混合物。該管線39通向第一

五、發明說明(13)

蒸餾塔40的較低部位，同時該第一蒸餾塔40保持於1.5巴(1×10^5 帕)絕對壓力下。底部產物自蒸餾塔40放入管41。其中有一部分通過管線42、塔重沸器43和管線44循環至蒸餾塔。餘者經管線45通至提純區域(或除水包)46，於其中以便利方法處理除去水(和可能的其它雜質)，由此產生適度無水的乙醇流經管線2循環至第一脫氫反應器10。除水包46的精確設計決定於管線1中乙醇進料流之組合物。管線41中的底部產物通常主要包括乙醇、且帶有少量的(例如)異丙醇、水、 C_{4+} 醇以及微量的酮、其它酯和醚。

塔頂流一般包括較多比例的乙醚和少量的其它醚、甲醇、乙醇、正-丁醛和烷，亦包括微量的乙醛、乙酸乙酯和水，該塔頂流於管線47回收，且通過冷凝器48冷凝。未冷凝氣體於管線49排出，而所得之冷凝液於管線50作為回流物流循環至蒸餾塔40的頂部。來自蒸餾塔40的側取流於管線51取出，且經泵(未顯示)輸送至第二蒸餾塔52，第二蒸餾塔52保持於12巴(1.2×10^6 帕)塔頂絕對壓力下。

包括實質上純乙酸乙酯之物流自蒸餾塔52底部回收進入管線53。其中一部分經管線54、塔重沸器55和管線56循環至蒸餾塔52的較低部位。餘者於管線57自該設備形成產物流；可將該產物取出貯存，若需要，可進一步在一個或多個其它蒸餾塔中蒸餾，以除去少量的乙酸異丙酯、丙醚和1-乙氧基丁烷。

五、發明說明（14）

該塔頂產物主要由乙醇、乙酸乙酯和水組成，尚包括少量1-乙氧基丁烷、甲醇、乙醚和丙醚及微量烷，該塔頂產物進入管線58，並通過冷凝器59冷凝。形成的冷凝液通入管線60，其中有些經管線61循環至第一蒸餾塔；而餘者於管線62作為回流循環至第二蒸餾塔52。參考數字63表示自除水包46回收水和它物質的一條管線。

以下表1列出了圖1設備一些重要物流組合物的莫耳百分數。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(15)

表 1

物流	1	2	9	25	27	32	37	39	45	49	51	57	61	63
氫	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
一氧化碳	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
水	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
甲醇	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
乙醇	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
乙酸乙酯	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
乙醛	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
乙烷	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
甲烷	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
乙醚	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
正丁醛	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
正丁醇	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
第二-丁醇	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
2-丁酮	0.01	0.00	0.01	0.10	0.01	0.14	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
乙酸正丁酯	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
乙酸第二-丁酯	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
丁酸乙酯	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
丁醚	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
正-己醇	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
異丁醇	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	0.18
其它	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	0.91
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

五、發明說明 (16)

圖2為三角圖，用於說明在760毫米汞柱(1.01×10^6 帕)壓力下乙醇、水和乙酸乙酯之混合物的蒸餾特性，其中繪製了三種組分的不同混合物之蒸餾線。圖3為相似的三角圖，用於說明相同三元物系在9308毫米汞柱(12.41×10^6 帕)蒸餾特性。我們注意到，在不同操作壓力下觀察的蒸餾線之間存在重大差異。在圖2中，可供應給圖1設備管線39的一般進料組合物以點A表示。點B表示用於給料的管線51之側取流之組合物。點C表示管線41中所得的底部物流之組合物，而點D表示管線61中的物流之組合物。塔40的有效進料組合物位於A和D的連接直線與B和C的連接直線之交叉點上。在圖3中，點B和D表示與圖2三角圖中對應點相同之組合物。點E表示管線45中回收的實質上純乙酸乙酯之組合物。

本發明進一步描述了以下實例。

實例1至5

此等實例研究了在氫存在下乙醇脫氫生成乙酸乙酯。所用裝置包括以不銹鋼管製造的脫氫反應器，反應器含有經還原氧化銅觸媒之填充物，且使之浸入熱油浴中，以實現加熱之意圖。

啟動時，在反應器中放入200毫升自麥林克羅特種化學品公司得到的經列表之氧化銅觸媒，其命名為E408Tu，然後用氮氣於14.5巴(14.5×10^5 帕)壓力下清洗。為實現觸媒還原，將稀氮氣(溶於氮氣)混合物在3巴(3×10^5 帕)壓力下以600標準升/小時速率通過觸媒60小時。油浴升高溫度

五、發明說明（17）

如表2所示。接著將氣體進料改為純氫氣。

操作時，使氫氣經壓力調節器和流量控制器通過一浸入油浴底部的管線，以2標準升/小時速率通入脫氫反應器。將乙醇流（其組合物於表2中列出）作為液體以200毫升/小時速率送入氣化器，且與氫氣混合。將乙醇和氫之氣態混合物供給脫氫反應器。

將反應產物冷卻、冷凝液用氣相色譜法分析。其結果摘要於表2中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明 (18)

表 2

實例編號	進料	1	2	3	4	5
溫度(°C)	-	225	224	224	223	224
壓力(巴)(10 ⁵ 帕)	-	4.53	2.74	7.91	28.6	47.0
產物分析(重量%)						
乙醛	0.007	2.578	5.317	1.388	0.114	0.027
甲醇	0.064	0.063	0.087	0.034	0.013	0.011
乙醚	0.108	0.133	0.120	0.139	0.167	0.185
乙醇	95.093	63.184	66.778	64.050	67.236	72.676
丙酮	0.007	2.264	2.883	1.679	0.630	0.326
異丙醇	3.403	1.582	1.081	2.114	3.210	3.511
異丙醚	0.116	0.139	0.134	0.138	0.136	0.138
正丁醛	0	0.012	0.010	0.006	0.004	0.005
乙酸乙酯	0.030	25.605	18.935	27.087	26.377	21.107
2-丁酮	0.005	1.230	1.655	0.661	0.074	0.015
第二丁醇	0.004	0.768	0.543	0.761	0.360	0.174
乙酸異丙酯	0	0.184	0.144	0.040	0.316	0.318
2-戊酮	0	0.316	0.309	0.233	0.055	0.010
正丁酮	0.097	0.329	0.410	0.274	0.203	0.431
第二-戊醇	0	0.138	0.075	0.180	0.148	0.087
乙酸第二-丁酯	0	0.058	0.037	0.057	0.052	0.044
乙酸乙酯	0	0.132	0.115	0.093	0.030	0.075
乙酸正丁酯	0	0.123	0.096	0.086	0.022	0.076
水	0.540	0.789	0.920	0.660	0.450	0.460
其它	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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (19)

實例 6 至 9

在此等實例中，研究了在乙酸乙酯存在下選擇氫化活性羰基化合物，其中所用不銹鋼構造之氫化反應器係浸入熱油浴中進行加熱。

操作時，將氫氣經壓力調節器和流量控制器通向反應器，該反應器中含有英吉哈德 (Englehard) 5% Ru/C 顆粒狀觸媒之填充物。

起始時，將 100 毫升顆粒狀觸媒放入反應器，然後提供 7.9 巴 (7.9×10^5 帕) 壓力氫氣，以 20°C / 小時之速率自室溫升至 180°C - 200°C 。將該反應器於 180 - 200°C 保持 1 小時，隨後冷卻。該步驟完成時，觸媒被完全還原。

將脫氫反應產物混合物 (其組分於表 3 中“進料”下列出) 以 130 毫升 / 小時速率通入加熱器，與 7.8 標準升 / 小時氫氣混合後送至選擇氫化反應器。將該反應物冷卻，冷凝液氣相色譜法分析。其結果摘列在表 3 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(20)

表 3

實例編號	進料	6	7	8	9
反應器溫度(°C)	-	91	80	72	110
壓力(巴)(10 ⁵ 帕)	-	14.2	14.2	14.4	14.1
產物分析(重量%)					
乙醛	0.904	0.034	0.040	0.038	0.039
乙醚	0.579	0.428	0.418	0.417	0.419
乙醇	68.223	70.040	70.121	70.163	70.301
丙酮	2.282	微量	微量	微量	微量
異丙醇	1.004	3.232	3.233	3.213	3.231
異丙醚	0.003	0.098	0.097	0.097	0.097
正丁醛	0.010	微量	微量	微量	微量
乙酸乙酯	23.263	22.572	22.464	22.437	22.396
2-丁酮	0.170	0.002	0.004	0.007	0.003
第二-丁醇	0.371	0.567	0.566	0.560	0.567
乙酸異丙酯	0.186	0.185	0.184	0.184	0.184
正丁醇	0.507	0.730	0.770	0.776	0.570
水	1.410	1.170	1.170	1.200	1.270
其它	1.088	0.942	0.933	0.908	0.923
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

注釋：實例 6-9 中正丁醇的量與進料相比增加，不僅歸因於
 氫化進料中存在的正丁醛生成正丁醇(其含量在一些
 情況下難以測量)，而且氫化含 C₄ 基團的其它產物，
 其包括於進料中“其它”給出的數字。

五、發明說明 (21)

實例 10 至 12

用不同進料和不同的反應條件重複實例 6 至 9 的一般步驟。其結果列於以下表 4 中。

表 4

實例編號	進料	10	11	12
反應器溫度(°C)	-	79	98	119
壓力(巴)(10 ⁵ 帕)	-	42.6	42.1	42.5
產物分析(重量%)				
乙醛	0.952	0.006	0.006	0.006
乙醚	0.030	0.030	0.029	0.033
乙醇	64.703	65.930	66.034	65.627
丙酮	微量	0	0	0
異丙醇	0.022	0.032	0.035	0.038
正丁醛	0	0	0	0
乙酸乙酯	31.692	31.410	31.155	31.409
2-丁酮	0.301	微量	微量	0.001
第二-丁醇	0.487	0.803	0.806	0.810
正-丁醇	0.560	0.588	0.596	0.573
水	0.620	0.600	0.700	0.890
其它	0.633	0.601	0.639	0.613
合計	100.00	100.00	100.00	100.00

實例 13

將含有乙醇、水、乙酸乙酯和其它組分之混合物在具有 1 的塔 40 和 52 一般佈置的連續進料實驗室蒸餾裝置中蒸餾，但以管線 51 自管線 50 接收冷凝液，而不從低於塔 40

五、發明說明 (22)

出口的側取流接受。為防止在管線39中進料的對氧敏感組分(如醛)發生氧化。將去氧的氮氣供給蒸餾塔40，以確使氧氣自塔40排除。因此，塔40在高於大氣壓數個毫巴壓力下操作。塔40的進料在進入塔40前於不含氧的氮氣流中氣化。塔40中的回流溫度為64℃，塔頂溫度為72℃，塔底溫度為73。回流比率為5:1。塔52中的操作壓力為12.4巴(1.24 x 10⁶帕表壓)。該塔頂溫度為160℃，回流溫度為153℃，鍋爐溫度為204℃。該回流比為2.8:1。該蒸餾塔具有3個熱電偶，分別接近塔的頂部、中點和接近底部安裝，其讀數分別為163℃、180℃和180℃。所得實例結果列於表5中，其中的量以重量%計。

表 4

管線號	39	51	41	61	53
乙醛	0.009	0.007	0.013	0.446	
甲醛	0.009	0.141		0.199	
乙醚	0.073	0.113		0.226	
乙醇	57.626	31.077	96.579	71.382	0.064
異丙醇	0.027		0.087		
乙酸乙酯	40.514	68.021	0.018	24.811	99.890
2-丁醇	0.548		1.499		
正-丁醇	0.192	0.021	0.519		0.010
丁酸乙酯	0.117		0.307		
乙酸丁酯	0.136		0.358		
水	0.550	0.590	0.330	2.920	0.010
未知“輕物”	0.020	0.029		0.003	
未知“重物”	0.098	0.001	0.290	0.013	0.026
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

四、中文發明摘要（發明之名稱：

）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

訂

線

英文發明摘要（發明之名稱：

）

returned to the first distillation zone. A typical feedstock to the process contains less than about 20 mol % water which is supplied to the first distillation zone. Typically the first distillation zone is operated at a pressure of less than about 4 bar (2×10^5 Pa), while the second distillation zone is preferably operated at a pressure of from about 9 bar (9×10^5 bar) absolute to about 15 bar (1.5×10^6 Pa) absolute.

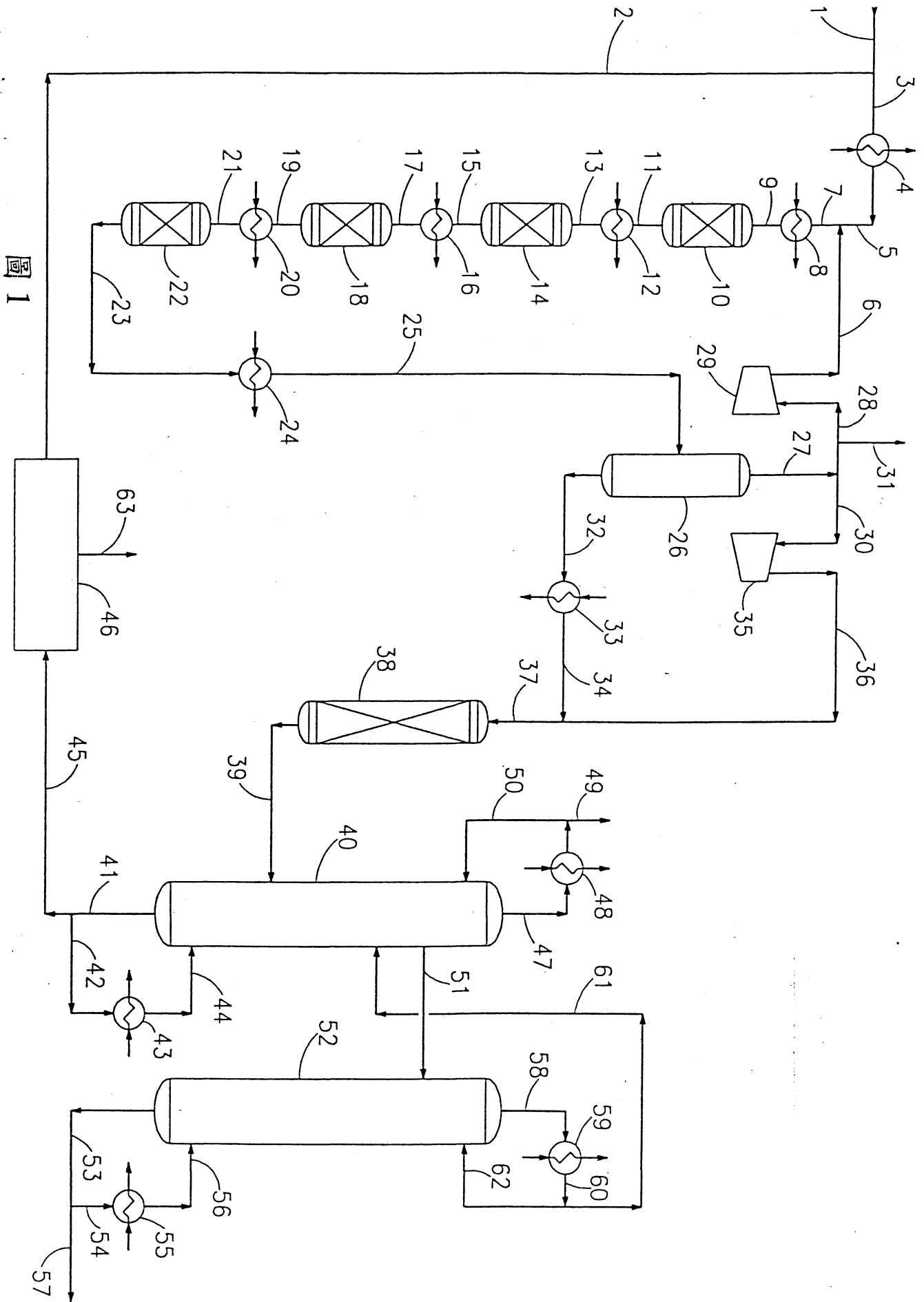


圖 1

乙酸乙酯

壓力=760毫米汞柱

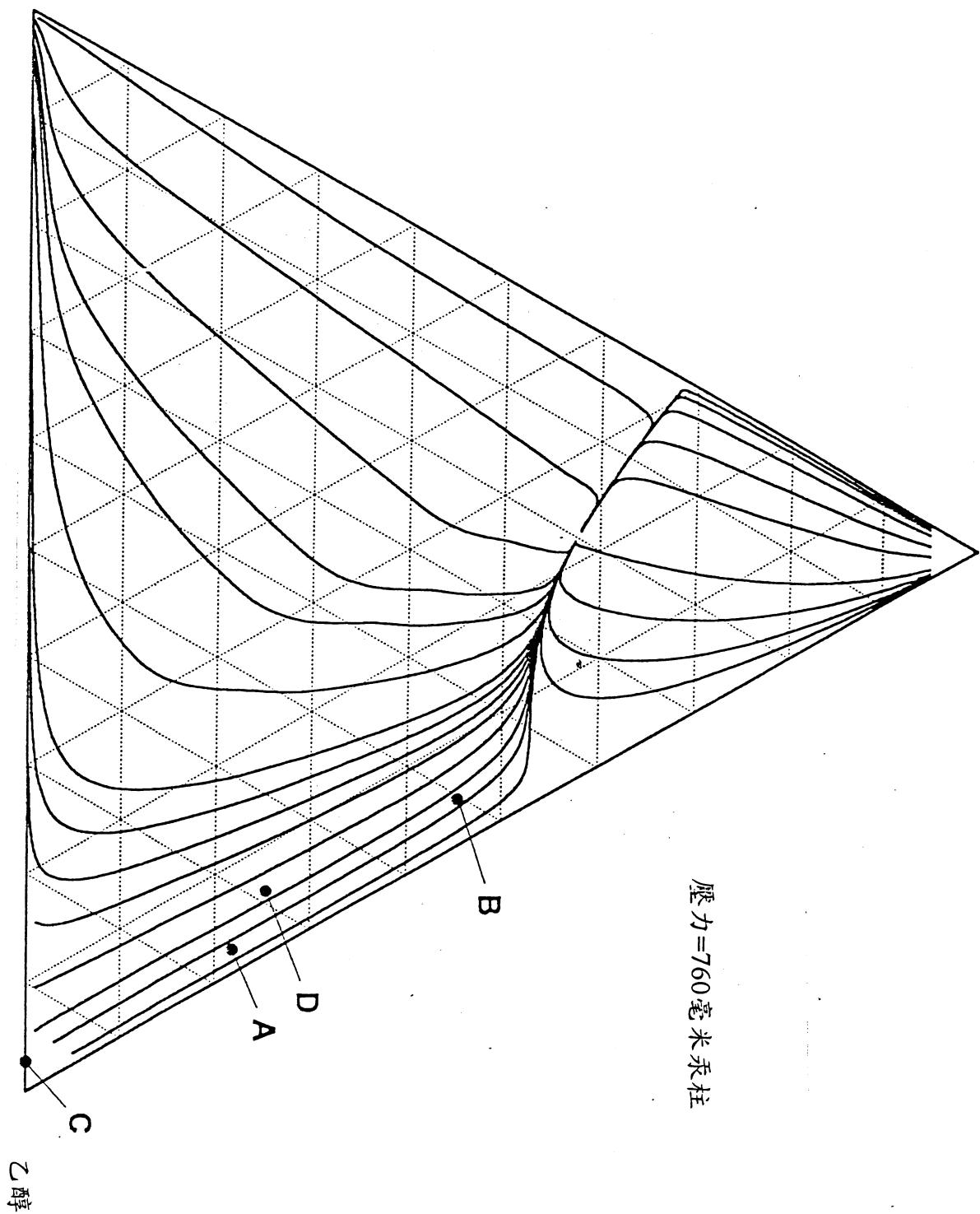
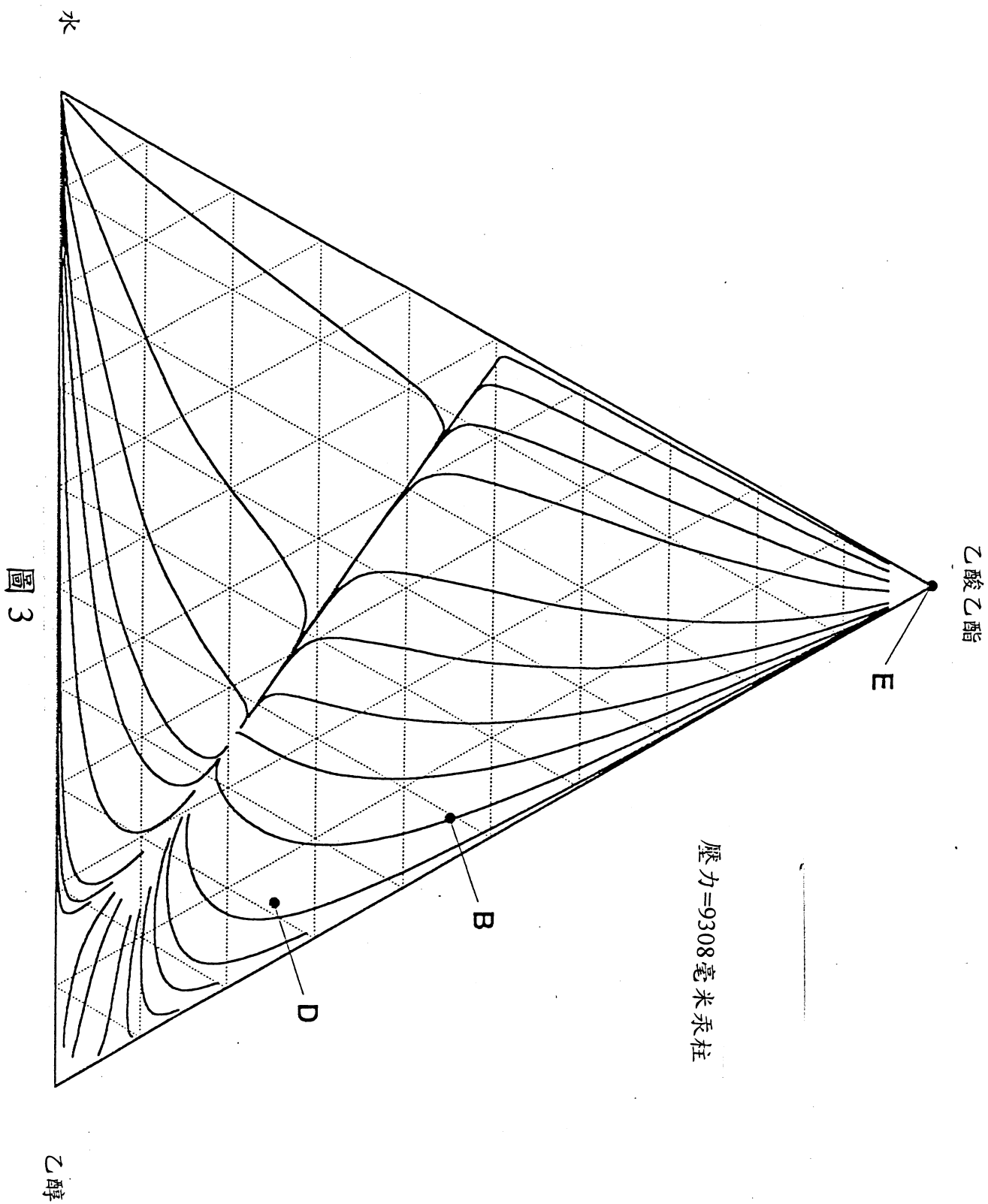


圖 2



申請日期	88.9.23
案 號	088116385
類 別	C07C67/54, 69/14

f1412

A4

C4

中文說明書修正頁 (91年4月)

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	自包含乙酸乙酯、乙醇和水之原料回收實質上純乙酸乙酯之方法
	英 文	"PROCESS FOR THE RECOVERY OF SUBSTANTIALLY PURE ETHYL ACETATE FROM A FEEDSTOCK COMPRISING ETHYL ACETATE, ETHANOL AND WATER"
二、發明人	姓 名	1.史蒂文 威廉 柯利 3.瑪哈姆 席爾夫 5.大衛 約翰 華森 2.克里斯托夫 理查 法歇特 4.麥克 威廉 瑪歇爾 圖克 6.麥克 安東尼 伍德
	國 籍	1.2.3.4.5.6.均英國
三、申請人	住、居所	1.英國克利夫蘭郡瑞卡市多曼斯鎮葛林寇路14號 2.英國倫敦市聖奇爾達路90號 3.英國克利夫蘭郡米多斯堡市魔頓區梅史東大道19號 4.英國倫敦市麗金達爾路5號 5.英國倫敦市柯林堡路10A號 6.英國克利夫蘭郡米多斯堡市努斯珀區瓦奇蓋路9號
	姓 名 (名稱)	英商克瓦納製程科技有限公司
三、申請人	國 籍	英國
	住、居所 (事務所)	英國倫敦市東堡特瑞斯20號
三、申請人	代 表 人 姓 名	湯瑪斯 喬治 史諾

四、中文發明摘要(發明之名稱：自包含乙酸乙酯、乙醇和水之原料回收實質上純乙酸乙酯之方法)

本發明描述了一種自包含乙酸乙酯、乙醇和水之原料回收實質上純的乙酸乙酯之方法。該方法在第一蒸餾條件下用第一蒸餾區域進行有效蒸餾。所得之第一餾出液包含乙酸乙酯、乙醇和小於約10莫耳%水。自第一蒸餾區域回收第一餾出液、並供給第二蒸餾區域、將第二蒸餾區域保持於第二蒸餾條件下、該第二蒸餾條件所用壓力高於第一蒸餾區域之壓力、進行有效蒸餾、所得之第二餾出液包括乙醇、水和較小比例的乙酸乙酯，且產生回收實質上純的乙酸乙酯底部產物。再將第二餾出液返回至第一蒸餾區域。供給第一蒸餾區域之原料一般含小於20莫耳%水。第一蒸餾區域一般在小於約4巴(2×10^5 帕)絕對壓力下操作，而第二蒸餾區域則較佳於約9巴(9×10^5 帕)至約15巴(1.5×10^6 帕)絕對壓力下操作。

英文發明摘要(發明之名稱："PROCESS FOR THE RECOVERY OF SUBSTANTIALLY PURE ETHYL ACETATE FROM A FEEDSTOCK COMPRISING ETHYL ACETATE, ETHANOL AND WATER")

A process is described for the recovery of substantially pure ethyl acetate from a feedstock comprising ethyl acetate, ethanol and water. This uses a first distillation zone maintained under first distillation conditions effective for distillation therefrom of a first distillate comprising ethyl acetate, ethanol, and less than about 10 mol % water. The first distillate is recovered from the first distillation zone and is supplied to a second distillation zone maintained under second distillation conditions which include use of a higher pressure than that of the first distillation zone, which are effective for distillation therefrom of a second distillate comprising ethanol, water, and a minor proportion of ethyl acetate and which yield a substantially pure ethyl acetate bottom product, which is recovered. The second distillate is

六、申請專利範圍

補充

1. 一種自包含乙酸乙酯、乙醇和水之原料回收實質上純乙酸乙酯之方法，該方法包括：
 - (a) 提供第一蒸餾區域，將該區域保持在蒸餾條件下，該條件包括使用第一蒸餾壓力在小於4巴(4×10^5 帕)，以有效用於自包含乙酸乙酯、乙醇和水之混合物蒸餾，該第一餾出液包含乙酸乙酯、乙醇和小於10莫耳%水，而產生的富含乙醇之底部產物包含乙醇和水；
 - (b) 提供第二蒸餾區域，使該蒸餾區域保持於蒸餾條件下，該蒸餾條件包括使用第二蒸餾壓力在4巴(4×10^5 帕)至25巴(2.5×10^6 帕)，其係高於第一蒸餾壓力，以有效用於自包含乙酸乙酯、乙醇和水之混合物蒸餾，第二餾出液包含乙醇、水和較小比例之乙酸乙酯，同時產生了實質上純乙酸乙酯之底部產物；
 - (c) 向選自第一蒸餾區域和第二蒸餾區域之一個區域提供原料，該原料包含乙酸乙酯、乙醇和水；
 - (d) 自第一蒸餾區域回收第一餾出液，該餾出液包含乙酸乙酯、乙醇和不到10莫耳%水；
 - (e) 將第一餾出液之物料供給第二蒸餾區域；
 - (f) 自第一蒸餾區域回收富含乙醇之底部產物，該底部產物包括乙醇和水；
 - (g) 自第二蒸餾區域回收實質上純乙酸乙酯之底部產物；
 - (h) 自第二蒸餾區域回收第二餾出液，該餾出液包含乙醇、水和較小比例之乙酸乙酯；以及

六、申請專利範圍

- (i) 將步驟(h)之第二餾出液之物料供給第一蒸餾區域。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(c)中之原料具有小於20莫耳%之含水量，且使之供給第一蒸餾區域。
 3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該第一蒸餾區域係自1巴(10^5 帕)至2巴(2×10^5 帕)壓力下操作。
 4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該第二蒸餾區域係自9巴(9×10^5 帕)至15巴(1.5×10^6 帕)絕對壓力下操作。
 5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該第一餾出液具有自1莫耳%至6莫耳%之含水量。
 6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中供給第一蒸餾區域之該原料另外含有“輕”組分，該富乙醇物流係自第一蒸餾區域之底部回收，其中該塔頂含有存在於混合物中之“輕”組分，且自第一蒸餾區域回收並供給第一蒸餾區域，其中該第一餾出液係自第一蒸餾區域之上部區域作為液態提取流回收。
 7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中該自第一蒸餾區域底部回收之富含乙醇流經除水處理，產生相對無水之乙醇流。
 8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該第一餾出液含1莫耳%至6莫耳%水、40莫耳%至55莫耳%乙酸乙酯、不多於1莫耳%其它產物和餘量之乙醇。
 9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中該第一餾出液含

六、申請專利範圍

45 莫耳% 乙酸乙酯、50 莫耳% 乙醇、4 莫耳% 水以及 1 莫耳% 其它組分。

10. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第二餾出液係自第二蒸餾區域作為塔頂流回收，該包括乙酸乙酯之底部產物係自第二蒸餾區域回收，該第二餾出液係在高於第一蒸餾區域的原料進料點之點送回至第一蒸餾區域。
11. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中自該第二蒸餾區域之底部產物含有 99.8 莫耳% 至 99.95% 莫耳% 乙酸乙酯。
12. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第二餾出液含有 25 莫耳% 乙酸乙酯、68 莫耳% 乙醇、6 莫耳% 水以及 1 莫耳% 其它組分。