



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101481307 B

(45) 授权公告日 2010.06.02

(21) 申请号 200910005678.8

(22) 申请日 2009.02.16

(66) 本国优先权数据

200910000454.8 2009.01.13 CN

(73) 专利权人 湖南瑞源石化股份有限公司

地址 414014 湖南省岳阳市云溪工业园

(72) 发明人 潘罗其 甘健

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

公司 11283

代理人 刘红梅 王凤桐

(56) 对比文件

CN 101007761 A, 2007.08.01, 全文.

CN 100443461 C, 2008.12.17, 全文.

CN 101130495 A, 2008.02.27, 全文.

审查员 刘广南

(51) Int. Cl.

C07C 69/14 (2006.01)

C07C 67/54 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

C07C 51/46 (2006.01)

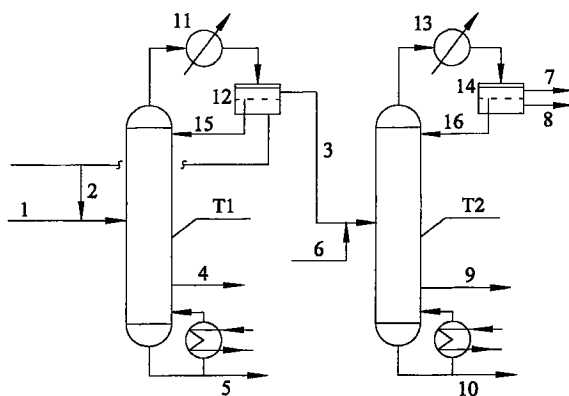
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种从反应产物中分离出乙酸和乙酸仲丁酯的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种从制备乙酸仲丁酯的反应产物中分离出乙酸和乙酸仲丁酯的方法,所述反应产物含有乙酸仲丁酯、乙酸和 C8 烯烃,该方法包括,在共沸精馏的操作条件下,使水与所述反应产物进入第一共沸塔中进行共沸精馏,从塔顶取得共沸物,从塔底得到乙酸;将所得共沸物经冷凝后进行油水分离,得到水相产物和含有 C8 烯烃与乙酸仲丁酯的油相产物;在共沸精馏的操作条件下,使水与上述得到的油相产物进入第二共沸塔中进行共沸精馏,从塔顶得到共沸物,从塔底得到乙酸仲丁酯。根据本发明的方法来分离上述反应产物可以获得高纯度的乙酸仲丁酯产品,同时回收高纯度乙酸;并且操作过程简单、能耗低、而且整个装置的投资较低。



1. 一种从制备乙酸仲丁酯的反应产物中分离出乙酸和乙酸仲丁酯的方法,所述反应产物含有乙酸仲丁酯、乙酸和 C8 烯烃,该方法包括,

在共沸精馏的操作条件下,使水与所述反应产物进入第一共沸塔中进行共沸精馏,从塔顶取得共沸物,从塔底得到乙酸;进入第一共沸塔中的水的量至少为使乙酸仲丁酯和 C8 烯烃以共沸物的形式从塔顶取得;

将所得共沸物经冷凝后进行油水分离,得到水相产物和含有 C8 烯烃与乙酸仲丁酯的油相产物;

在共沸精馏的操作条件下,使水与上述得到的油相产物进入第二共沸塔中进行共沸精馏,从塔顶得到共沸物,从塔底得到乙酸仲丁酯,进入第二共沸塔中的水的量至少为使 C8 烯烃以共沸物的形式从塔顶取得。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述反应产物中乙酸仲丁酯的含量为 5-90 重量%,所述乙酸的含量为 5-80 重量%,所述 C8 烯烃的含量为 0.2-50 重量%。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述反应产物还含有仲丁醇,且所述反应产物中仲丁醇的含量为 0.1-10 重量%;所述进入第一共沸塔中的水的量至少还使仲丁醇以共沸物形式从塔顶取得;所述进入第二共沸塔中的水的量至少还使仲丁醇以共沸物的形式从塔顶取得。

4. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其中,所述进入第一共沸塔中的水的量至多为使塔底所得到的乙酸中的水含量小于 1 重量%。

5. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其中,所述进入第一共沸塔中的水的量采用以下公式 1 计算:

$$W1 = W1' \times (1 \pm A1) \quad (1)$$

其中,

W1 为所述进入第一共沸塔中的水的量,以重量或重量流量表示,量纲与 W1' 相同;

A1 为 0-10%;

$$W1' = F1 \times [X2 \times 15/85 + X3 \times 32/45 + (X1 - X3 \times 23/45) \times 19.5/80.5],$$

F1 为进入所述第一共沸塔中的所述反应产物的量或流量,以重量或重量流量表示;

X1 为进入所述第一共沸塔中的所述反应产物中乙酸仲丁酯的质量百分含量;

X2 为进入所述第一共沸塔中的所述反应产物中 C8 烯烃的质量百分含量;

X3 为进入所述第一共沸塔中的所述反应产物中仲丁醇的质量百分含量。

6. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其中,所述进入第二共沸塔中的水的量至多为使塔底所得到的乙酸仲丁酯中的水含量小于 1 重量%。

7. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其中,所述进入第二共沸塔中的水的量采用以下公式 2 计算:

$$W2 = W2' \times K \quad (2)$$

其中, W2 为所述进入第二共沸塔中的水的量,以重量或重量流量表示,量纲与 W2' 相同;

K 为 1-2;

$$W2' = F2 \times [X2' \times 15/85 + X3' \times 32/45],$$

F2 为进入所述第二共沸塔中的所述油相产物的量或流量,以重量或重量流量表示;

X2' 为进入所述第二共沸塔中的所述油相产物中 C8 烯烃的质量百分含量；

X3' 为进入所述第二共沸塔中的所述油相产物中仲丁醇的质量百分含量。

8. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法, 其中, 进入所述第一共沸塔和第二共沸塔的水各自从所述第一共沸塔和第二共沸塔的进料口至第一块塔板之间的位置进入。

9. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法, 其中, 所述共沸精馏的操作条件包括塔顶的温度为 60-200℃, 塔底的温度为 100-300℃, 操作压力为 0.05-0.5MPa, 回流比为 0.5-200 : 1。

10. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法, 其中, 所述第一共沸塔和第二共沸塔为填料塔或板式塔, 且理论塔板数或塔板数为 10-200 块。

## 一种从反应产物中分离出乙酸和乙酸仲丁酯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种从制备乙酸仲丁酯的反应产物中分离出乙酸和乙酸仲丁酯的方法。

### 背景技术

[0002] 乙酸丁酯（包括乙酸正丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸异丁酯和乙酸叔丁酯）是一类重要的有机化学品，可广泛用作漆类、人造革、塑料、硝化纤维的溶剂，并用作反应过程、萃取分离过程的溶剂，还用于医药、塑料和香料工业等。特别是近年来，由于环保要求日益严格，含苯、甲苯、氯代烃等有毒溶剂的使用受到限制，酯类等环保溶剂的用量急剧增大，乙酸酯类产品已成为市场热销产品。

[0003] 目前，市场上乙酸丁酯类产品以乙酸正丁酯为主，但由于乙酸正丁酯需要由价格较高的正丁醇与乙酸进行酯化反应来得到，使得生产成本较高，因此，国内外许多公司正在纷纷开发乙酸仲丁酯，以作为乙酸正丁酯的替代品。乙酸仲丁酯的性质与乙酸正丁酯相近，但可以采用价格便宜的炼厂的大量副产品 C4 烯烃与乙酸直接进行加成反应的方法制取，因此乙酸仲丁酯的价格比乙酸正丁酯的低很多。

[0004] 使乙酸与 C4 烯烃进行加成反应来制取乙酸仲丁酯后，重要的步骤是从反应混合物中分离提纯乙酸仲丁酯作为最终产品，并分离提纯未反应的乙酸以作为反应原料循环使用。乙酸和 C4 烯烃进行加成反应所得到的反应产物中除乙酸仲丁酯外，还含有未反应的乙酸和 C4 烯烃、以及 C4 烯烃叠合形成的 C8 烯烃，当进行上述的加成反应采用仲丁醇作为反应调节剂时，所得到的反应产物中还含有一定量的仲丁醇。在反应产物中，由于 C4 烯烃与其它组分的沸点相差很大，很容易采用普通精馏的方法将其分离，而乙酸（沸点为 118℃）、乙酸仲丁酯（沸点为 113℃）、C8 烯烃（沸点为 101-120℃）、以及仲丁醇（沸点为 99.5℃）的沸点很接近，采用常规的精馏方法很难实现乙酸及乙酸仲丁酯的有效分离。

[0005] CN 101007761A 中公开了一种从乙酸与混合 C4 烯烃反应后的混合物中分离乙酸仲丁酯的方法，该方法包括，乙酸与混合 C4 烯烃反应后的混合物进入闪蒸塔，通过闪蒸从闪蒸塔塔顶脱除未反应的混合 C4 烯烃及轻组分；闪蒸塔底产物进入共沸精馏塔，加入共沸剂 A，通过共沸精馏将乙酸仲丁酯和乙酸分离；共沸精馏塔顶物料进入精制塔，通过精馏得到乙酸仲丁酯；当从共沸精馏塔下部采出的乙酸含共沸剂 A 的量对反应的进行造成影响或对催化剂活性和使用寿命造成影响时，共沸精馏塔下部的物料进入酸浓缩塔，并加入共沸剂 B，经过再一次的共沸精馏，将乙酸浓缩，乙酸经浓缩后循环利用；或：当从共沸精馏塔下部采出的乙酸含共沸剂 A 的量不会对反应的进行造成影响，也不会对催化剂的使用寿命造成影响时，共沸精馏塔下部物料直接回到反应系统循环利用。然而，该方法没有提到乙酸与混合 C4 烯烃的加成反应过程中所生成的 C8 及 C8 以上重烯烃的分离，因此而使最终产品乙酸仲丁酯的纯度较低。

[0006] CN101168504A 中公开了一种在乙酸和丁烯或混合 C4 烯烃反应制备乙酸仲丁酯的工艺中分离乙酸仲丁酯、乙酸和重烃的方法，该方法包括，将含有乙酸仲丁酯、乙酸和重

烃的混合物送入共沸精馏塔,加入共沸剂,通过共沸精馏塔将乙酸仲丁酯和乙酸分离,乙酸仲丁酯和共沸剂所形成的共沸物从塔顶蒸出,乙酸和重烃则落入塔釜;从共沸精馏塔抽出塔底物料,将塔底物料与水充分接触,塔底物料中的重烃和水自然分层,将上面的重烃层排出,将下面溶有乙酸的水层注入共沸精馏塔,所述共沸剂为任意一种能与乙酸仲丁酯形成共沸物,且其共沸点与乙酸的沸点相差 10℃ 以上的物质。该专利申请提到乙酸与丁烯或混合 C4 烯烃的加成反应过程中会生成 C8 及 C8 以上的重烃,并通过水洗的方法将塔釜的重烃与乙酸分离,但是 C8 及 C8 以上的重烃会混入乙酸仲丁酯产品中,从而使最终产品乙酸仲丁酯的纯度较低。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的在于克服上述现有技术中存在的由于最终产品中混有 C8 烯烃及 C8 以上烯烃而使乙酸仲丁酯产品的纯度较低的缺陷,提供一种可以使最终分离得到的乙酸仲丁酯产品纯度较高的从制备乙酸仲丁酯的反应产物中分离出乙酸和乙酸仲丁酯的方法。

[0008] 本发明提供了一种从制备乙酸仲丁酯的反应产物中分离出乙酸和乙酸仲丁酯的方法,所述反应产物含有乙酸仲丁酯、乙酸和 C8 烯烃,该方法包括,在共沸精馏的操作条件下,使水与所述反应产物进入第一共沸塔中进行共沸精馏,从塔顶取得共沸物,从塔底得到乙酸;进入所述第一共沸塔中的所述水的量至少为使乙酸仲丁酯和 C8 烯烃以共沸物的形式从塔顶取得;将所得共沸物经冷凝后进行油水分离,得到水相产物和含有 C8 烯烃与乙酸仲丁酯的油相产物;在共沸精馏的操作条件下,使水与上述得到的油相产物进入第二共沸塔中进行共沸精馏,从塔顶得到共沸物,从塔底得到乙酸仲丁酯,进入所述第二共沸塔中的所述水的量至少为使 C8 烯烃以共沸物的形式从塔顶取得。

[0009] 根据本发明提供的方法,可以从制备乙酸仲丁酯的反应产物中分离出其中的乙酸、C8 烯烃和仲丁醇的含量均很低的较高纯度的乙酸仲丁酯产品;并且操作过程简单、能耗低、而且整个装置的投资较低。而且,在优选情况下,通过对整个过程中所使用的水的量的控制,无需对所得到的乙酸和乙酸仲丁酯中的水进行再次分离即可使乙酸和乙酸仲丁酯的纯度高达 99% 以上,从而可以简化操作,节约用水,并且分离效率很高。

## 附图说明

[0010] 图 1 为本发明方法的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0011] 本发明提供的从制备乙酸仲丁酯的反应产物中分离出乙酸和乙酸仲丁酯的方法包括,所述反应产物含有乙酸仲丁酯、乙酸和 C8 烯烃,在共沸精馏的操作条件下,使水与所述反应产物进入第一共沸塔中进行共沸精馏,从塔顶取得共沸物,从塔底得到乙酸;进入所述第一共沸塔中的所述水的量至少为使乙酸仲丁酯和 C8 烯烃以共沸物的形式从塔顶取得,该水的量包括补加的水、系统内循环的水和进入第一共沸塔内的反应产物中可能带有的水的总量;将所得共沸物经冷凝后进行油水分离,得到水相产物和含有 C8 烯烃与乙酸仲丁酯的油相产物;在共沸精馏的操作条件下,使水与上述得到的油相产物进入第二共沸塔中进行共沸精馏,从塔顶得到共沸物,从塔底得到乙酸仲丁酯,进入所述第二共沸塔中的所

述水的量至少为使 C8 烯烃以共沸物的形式从塔顶取得, 该水的量包括补加的水、系统内循环的水和进入第二共沸塔内的油相产物中可能带有的水的总量。

[0012] 根据本发明提供的方法, 制备乙酸仲丁酯时乙酸与 C4 烯烃的加成反应产物的组成与所采用的催化剂、反应器以及反应条件有很大关系, 其组成在较大范围内变化。一般来说, 所述反应产物中乙酸仲丁酯的含量为 5-90 重量%, 所述乙酸的含量为 5-80 重量%, 所述 C8 烯烃的含量为 0.2-50 重量%。本发明提供的方法适用于具有上述组成范围内的各种制备乙酸仲丁酯的乙酸与 C4 烯烃的加成反应产物。

[0013] 根据本发明提供的方法的另一个实施方式, 当进行上述的加成反应采用仲丁醇作为反应调节剂或者反应原料中含有水时, 所得到的反应产物中还含有一定量的仲丁醇, 且所述反应产物中仲丁醇的含量为 0.1-10 重量%。此时, 在本发明的方法中, 进入所述第一共沸塔中的所述水的量至少还使仲丁醇以共沸物形式从塔顶取得, 此时进入所述第二共沸塔中的所述水的量至少还使仲丁醇以共沸物的形式从塔顶取得。

[0014] 根据本发明提供的方法, 进入第一共沸塔中的共沸剂水的加入量极其重要。进水量过多, 塔底醋酸带水, 进水量过少不足以将全部的醋酸仲丁酯、C8 烯烃、仲丁醇以共沸物的形式从塔顶蒸出。在现有技术中提出应按乙酸仲丁酯: 水 = 4 : 1 重量比例加入水。而在本发明中, 该进水量是依靠第一共沸塔的进料量以及进料中所含有的 C<sub>8</sub> 烯烃、乙酸仲丁酯以及任选含有的仲丁醇的含量来确定的。

[0015] 根据本发明提供的方法, 在优选情况下, 进入所述第一共沸塔中的所述水的量至多为使塔底所得到的乙酸中的水含量小于 1 重量%。由此, 可以使乙酸不需再次经过脱水过程而可以直接回到反应装置中循环使用, 因此可以简化操作, 并减少能耗, 同时可以节水。

[0016] 具体的, 根据本发明提供的方法, 在优选情况下, 进入所述第一共沸塔中的所述水的量可以采用以下公式 1 计算:

$$[0017] \quad W1 = W1' \times (1 \pm A1) \quad (1)$$

[0018] 其中,

[0019] W1 为进入所述第一共沸塔中的所述水的量, 以重量或重量流量表示, 量纲与 W1' 相同;

[0020] A1 为 0-10%、优选为 0-1%;

$$[0021] \quad W1' = F1 \times [X2 \times 15/85 + X3 \times 32/45 + (X1 - X3 \times 23/45) \times 19.5/80.5],$$

[0022] F1 为进入所述第一共沸塔中的所述反应产物的量或流量, 以重量或重量流量表示, 如克、千克、克/小时或千克/小时;

[0023] X1 为进入所述第一共沸塔中的所述反应产物中乙酸仲丁酯的质量百分含量;

[0024] X2 为进入所述第一共沸塔中的所述反应产物中 C8 烯烃的质量百分含量;

[0025] X3 为进入所述第一共沸塔中的所述反应产物中仲丁醇的质量百分含量。

[0026] 采用上述公式 1 所计算的进入第一共沸塔中的所述水的量来进行共沸精馏可以精确控制水量, 使得该水足以将反应产物中的乙酸仲丁酯、C8 烯烃、仲丁醇以共沸物的形式从塔顶取得, 并且可以使塔底的乙酸只含有很少量的水或不含有水, 所得到的乙酸的纯度可以高达 99% 以上。因此可以有效地分离出乙酸, 并且无需后续步骤即可将得到的乙酸直接回到反应系统中进行乙酸仲丁酯的制备而循环利用。

[0027] 进入第二共沸塔中的所述水的量也极其重要。水量过少不足以使 C8 烯烃和仲丁醇以共沸物的形式从塔顶蒸出,水量过多,因水也会与乙酸仲丁酯形成共沸物,造成过多的乙酸仲丁酯进入塔顶。本发明人发现,在第一共沸塔中通常会有少量乙酸仲丁酯与水发生水解反应,生成乙酸和仲丁醇。因此,第一共沸塔塔顶的油相产物中也通常会含有仲丁醇,从而作为第二共沸塔的进料的进入所述第二共沸塔中的所述油相产物中通常会含有仲丁醇。

[0028] 根据本发明提供的方法,在优选情况下,进入所述第二共沸塔中的所述水的量至多为使塔底所得到的乙酸仲丁酯中的水含量小于 1 重量%。由此,可以使乙酸仲丁酯不需再次经过脱水过程即可得到纯度较高的产品,因此可以进一步简化操作,并减少能耗,同时可以节水。

[0029] 根据本发明提供的方法,在优选情况下,进入所述第二共沸塔中的所述水的量采用以下公式 2 计算:

$$[0030] \quad W2 = W2' \times K \quad (2)$$

[0031] 其中,W2 为进入所述第二共沸塔中的所述水的量,以重量或重量流量表示,量纲与 W1' 相同;

[0032] K 为 1-2;

$$[0033] \quad W2' = F2 \times [X2' \times 15/85 + X3' \times 32/45],$$

[0034] F2 为进入所述第二共沸塔中的所述油相产物的量或流量,以重量或重量流量表示;

[0035] X2' 为进入所述第二共沸塔中的所述油相产物中 C8 烯烃的质量百分含量;

[0036] X3' 为进入所述第二共沸塔中的所述油相产物中仲丁醇的质量百分含量。

[0037] 采用上述公式 2 所计算的进入第二共沸塔中的所述水的量来进行共沸精馏可以精确控制水量,使得该水足以将反应产物中的 C8 烯烃、仲丁醇以共沸物的形式从塔顶取得,而控制乙酸仲丁酯从塔顶蒸出,并且可以使塔底的乙酸仲丁酯只含有很少量的水或不含有水,所得到的乙酸仲丁酯的纯度可以高达 99% 以上。因此可以有效地分离出乙酸仲丁酯,并且无需后续步骤即可得到乙酸仲丁酯产品,从而进一步简化了操作。

[0038] 根据本发明提供的方法,在优选情况下,进入所述第一共沸塔和第二共沸塔的水各自从所述第一共沸塔和第二共沸塔的进料口至第一块塔板之间的位置进入,可以从所述第一共沸塔和第二共沸塔的进料口至第一块塔板之间的各个位置进入,更优选与反应产物一起从塔中部的进料口进入,这样可以更有效地提高乙酸仲丁酯和乙酸的纯度。

[0039] 根据本发明提供的方法,所述共沸精馏的操作条件根据所需要分离的反应产物中各成分形成共沸物的共沸点来确定,一般情况下,所述共沸精馏的操作条件包括塔顶的温度为 60-200℃,塔底的温度为 100-300℃,操作压力为 0.05-0.5MPa,回流比为 0.5-200 : 1。在优选情况下,在所述第一共沸塔中塔顶的温度为 80-100℃,塔底的温度为 120-150℃,所述回流比为 2-5 : 1,所述操作压力为 0.08-0.3MPa,最好为常压。在所述第二共沸塔中塔顶的温度为 70-90℃,塔底的温度为 110-140℃,所述回流比为 5-50 : 1,所述操作压力为 0.08-0.3MPa,最好为常压。

[0040] 根据本发明提供的方法,所述第一共沸塔和第二共沸塔可以是填料塔、可以是板式塔、也可以是填料和板式复合型塔。

[0041] 所述填料塔中所装填的填料可以为本领域技术人员公知的各种填料,例如该填料可以选自拉西环、鲍尔环、阶梯环、鞍型环、弧鞍型、矩鞍型、 $\theta$  网环、压延孔环、板波纹和网波纹规整填料中的一种或几种。

[0042] 所述板式塔中可以安装有泡罩、筛板、斜孔、浮阀中的一种或几种。

[0043] 为了获得理想的分离效果,所述第一共沸塔和第二共沸塔优选具有一定的理论塔板数或塔板数,例如 10-200 块、优选为 20-100 块、更优选为 40-80 块。

[0044] 下面参考图 1 对本发明的方法进行流程描述。

[0045] 参见图 1,来自管线 1 的反应产物作为原料与来自管线 2 的补充水混合后从作为第一共沸塔的共沸精馏塔 T1 的中部进入进行共沸精馏,从塔底抽出乙酸;乙酸仲丁酯、仲丁醇和 C8 烯烃分别与水形成共沸物从塔顶采出,经过塔顶冷却器 11 冷却后进入分相器 12 进行油水分离,所得到的部分水相产物和部分油相产物按共沸组成比例沿管线 15 返回塔内作为回流,其余的水相产物作为进料水与管线 2 的补充水一起进入共沸精馏塔 T1,其余的油相产物抽出。

[0046] 乙酸从共沸精馏塔 T1 的塔底 5 和 / 或低部侧线 4 采出,低部侧线 4 采出口可根据需要开设 1-5 个,其位置为共沸精馏塔 T1 的中下部。低部侧线采出量的比例可以在 0-100% 的范围内变化,即,可以在全部由塔底采出乙酸到全部由侧线采出乙酸之间调节。

[0047] 从共沸精馏塔 T1 抽出的乙酸纯度一般高于 99.5%,但仍可能含有微量的高沸物以及由于进料中带来的或者因塔的腐蚀等原因而含有微量金属阳离子,可以采用蒸馏、吸附等方式将它们除去,或者取出部分乙酸用稀碱进行中和处理,以防止微量的金属阳离子和高沸物在系统中的累积。因此,如果乙酸中含有上述高沸物和金属阳离子,则优选情况下,本发明提供的方法还包括除去乙酸中所含的高沸物和金属阳离子等杂质的步骤。经过上述除杂步骤后的乙酸可以用作制备乙酸仲丁酯的原料。所述高沸物通常为由 C4 烯烃原料在制备乙酸仲丁酯的反应过程中发生聚合反应而产生的大于 C8 的重烃 (C8<sup>+</sup> 重烃),如 C12 烃。

[0048] 接着,将所抽出的油相产物沿管线 3 与来自管线 6 的注入水一起进入作为第二共沸塔的共沸精馏塔 T2 的中部进行共沸精馏,从塔底抽出乙酸仲丁酯;仲丁醇和 C8 烯烃分别与水形成共沸物从塔顶采出,经过塔顶冷却器 13 冷却后进入分相器 14 进行油水分离,所得到的部分水相产物和部分油相产物按共沸组成比例沿管线 16 返回塔内作为回流,得到塔顶水相产物 7、和塔顶油相产物 8。

[0049] 乙酸仲丁酯从共沸精馏塔 T2 的塔底 10 和 / 或低部侧线 9 采出。低部侧线 9 采出口可根据需要开设 1-5 个,其位置为共沸精馏塔 T1 的中下部。低部侧线采出量的比例可以在 0-100% 的范围内变化,即,可以在全部由塔底采出乙酸仲丁酯到全部由侧线采出乙酸仲丁酯之间调节。

[0050] 本发明中,尽管图 1 中未示出,但本领域技术人员完全可以理解,从共沸精馏塔 T1 塔顶采出的剩余部分的水相产物也可以用作共沸精馏塔 T2 的注入水而循环使用;从共沸精馏塔 T2 塔顶采出的剩余部分的水相产物可以循环使用,用做共沸精馏塔 T1 和 / 或共沸精馏塔 T2 的注入水。共沸精馏塔 T1 和 / 或共沸精馏塔 T2 的注入水可以全部为该循环水,也可以部分为该循环水且剩余部分为新鲜补充水。

[0051] 根据本发明提供的方法,所述反应产物中除含有乙酸仲丁酯、未反应的乙酸、C8 烯



烃、以及一些情况下的仲丁醇外，一般还含有未反应的 C4 烯烃及其它轻组分。因此，在优选情况下，首先将反应产物中的 C4 烯烃及其它轻组分脱除。由于 C4 烯烃及轻组分的沸点与其它组分的沸点相差很大，因此可以采用闪蒸或精馏的方法来分离。本发明可以采用具有足够塔板数的精馏塔，并在一定的回流比下操作，以完全脱除 C4 烯烃及轻组分。显然，本领域的普通技术人员可以依据化工分离操作的基本原理很容易地设计出从乙酸与 C4 烯烃加成反应产物中分离 C4 烯烃及轻组分的精馏方案。

[0052] 下面以实施例的方式对本发明进行进一步详细地描述。以下实施例中，除非特别说明，表中的组成以及含量是通过 Agilent 6890 气相色谱仪分析得到的，色谱分析采用氢火焰检测器 / 热导检测器，校正峰面积归一法定量。

[0053] 实施例 1

[0054] 按照图 1 所示的流程来设立本实施例的分离装置。共沸精馏塔 T1 和共沸精馏塔 T2 均为内径 50mm 的不锈钢填料塔，T1 内装有高度为 2.5m 的  $\phi 3$  不锈钢  $\theta$  网环填料（理论塔板数为 50 块），T2 内装有高度为 3m 的  $\phi 3$  不锈钢  $\theta$  网环填料（理论塔板数为 60 块），T1 塔配设有塔顶冷却器 11、分相器 12、塔釜、塔釜加热器、以及在塔下部开设的侧线抽出口；T2 塔配设有塔顶冷却器 13、分相器 14、塔釜、塔釜加热器、以及在塔下部开设的侧线抽出口。

[0055] 将来自管线 1 的流量为 1000g/h 的作为进料的反应产物与流量为 116g/h 的进水（组成及含量见表 2）一起进入共沸精馏塔 T1，在表 1 所示的稳定的共沸操作条件下进行连续共沸精馏。从共沸精馏塔 T1 的下部得到乙酸，从共沸精馏塔 T2 的下部得到乙酸仲丁酯，取样分析各采样点的物料组成，结果见表 2。表 2 中，T1 进水表示共沸精馏塔 T1 的注入水，包括循环水和新鲜补充水；T2 进水表示共沸精馏塔 T2 的进水，包括循环水和新鲜补充水，不包括 T1 塔顶油相出料中带入共沸精馏塔 T2 中的水。以下的实施例和对比例中也同样。

[0056] 表 1

[0057]

共沸精馏塔 T1		共沸精馏塔 T2	
总填料高度	2.5m	总填料高度	3m
进料位置	1.5m(距填料底端)	进料位置	2m(距填料底端)
底部侧线位置	0.4m(距填料底端)	底部侧线位置	0.5m(距填料底端)
回流比	2	回流比	10
塔顶温度	94℃	塔顶温度	83℃
塔底温度	135℃	塔底温度	122℃
操作压力	常压	操作压力	常压

[0058] 表 2

[0059]

	流量 (g/h)	组成 (质量%)				
		乙酸仲丁酯	乙酸	C8 烯烃	水	仲丁醇
T1 进料	1000.0	45.9	51.3	2.6	—	0.2
T1 进水	116	0.3	—	—	99.6	0.1
T1 塔顶油相出料	491	91.9	—	5.3	1.5	1.3
T1 塔顶水相出料	108	0.4	—	—	99.5	0.1
T1 低部侧线出料	500	0.2	99.7	—	0.1	—
T1 塔底出料	17	0.4	99.5	—	0.1	—
T2 进水	10	—	—	—	100	—
T2 塔顶油相出料	54	41.6	—	47.4	0.5	10.5
T2 塔顶水相出料	17	0.8	—	—	97.0	2.2
T2 低部侧线出料	400	99.8	—	0.1	—	0.1
T2 塔底出料	30	99.7	—	0.2	—	0.1

[0060] 实施例 2

[0061] 采用与实施例 1 相同的分离装置, 并采用与实施例 1 相同的共沸精馏塔 T1 和共沸精馏塔 T2。

[0062] 将来自管线 1 的流量为 1000g/h 的作为进料的反应产物与流量为 140g/h 的进水 (组成及含量见表 4) 一起进入共沸精馏塔 T1, 在表 3 所示的稳定的共沸操作条件下进行连续共沸精馏。从共沸精馏塔 T1 的下部得到乙酸, 从共沸精馏塔 T2 的下部得到乙酸仲丁酯, 取样分析各采样点的物料组成, 结果见表 4。

[0063] 表 3

[0064]

共沸精馏塔 T1		共沸精馏塔 T2	
总填料高度	2.5m	总填料高度	3m
进料位置	1.5m(距填料底端)	进料位置	2m(距填料底端)
底部侧线位置	0.4m(距填料底端)	底部侧线位置	0.5m(距填料底端)
回流比	2.5	回流比	15
塔顶温度	90	塔顶温度	82
塔底温度	135	塔底温度	125
操作压力	常压	操作压力	常压

[0065] 表 4

[0066]

名称	流量 (g/h)	组成 (质量%)					
		乙酸仲丁酯	乙酸	C8 烯烃	高沸物	水	仲丁醇
T1 进料	1000.0	52.5	41.2	5.8	0.2	0.1	0.2
T1 进水	140	0.3	—	—	—	99.6	0.1
T1 塔顶油相出料	592	87.1	—	9.8	0.3	1.5	1.3
T1 塔顶水相出料	130	0.3	—	—	—	99.6	0.1
T1 低部侧线出料	386	0.1	99.8	—	—	0.1	—
T1 塔底出料	32	0.1	99.4	—	0.4	0.1	—
T2 进水	12	—	—	—	—	100	—
T2 塔顶油相出料	94	29.5	—	61.5	1.5	—	7.5
T2 塔顶水相出料	20	1.5	—	—	—	96.0	2.5
T2 低部侧线出料	470	99.8	—	0.1	0.1	—	—
T2 塔底出料	18	99.3	—	0.1	0.5	—	0.1

[0067] 实施例 3

[0068] 采用与实施例 1 相同的分离装置, 并采用与实施例 1 相同的共沸精馏塔 T1 和共沸精馏塔 T2。

[0069] 将来自管线 1 的流量为 1000g/h 的作为进料的反应产物与流量为 160g/h 的进水 (组成及含量见表 6) 一起进入共沸精馏塔 T1, 在表 5 所示的稳定的共沸操作条件下进行连续共沸精馏。从共沸精馏塔 T1 的下部得到乙酸, 从共沸精馏塔 T2 的下部得到乙酸仲丁酯, 取样分析各采样点的物料组成, 结果见表 6。

[0070] 表 5

[0071]

共沸精馏塔 T1		共沸精馏塔 T2	
总填料高度	2.5m	总填料高度	3m
进料位置	1.5m(距填料底端)	进料位置	2m(距填料底端)
底部侧线位置	0.4m(距填料底端)	底部侧线位置	0.5m(距填料底端)
回流比	2.5	回流比	10
塔顶温度	92	塔顶温度	82
塔底温度	125	塔底温度	115
操作压力	常压	操作压力	常压

[0072] 表 6

[0073]

	流量 (g/h)	组成 (质量%)					
		乙酸仲丁酯	乙酸	C8 烯烃	高沸物	水	仲丁醇
T1 进料	1000.0	58.7	30.2	10.5	0.5	0.1	0
T1 进水	160	0.3	—	—	—	99.5	0.2
T1 塔顶油相出料	702	82.0	—	14.9	0.5	1.5	1.1
T1 塔顶水相出料	148	0.3	—	—	—	99.5	0.2
T1 低部侧线出料	270	—	99.5	—	0.4	0.1	—
T1 塔底出料	40	—	99.2	—	0.7	0.1	—
T2 进水	19	—	—	—	—	100	—
T2 塔顶油相出料	140	20.1	—	74.0	0.8	—	5.1
T2 塔顶水相出料	30	0.7	—	0.3	—	98.8	0.2
T2 低部侧线出料	476	99.3	—	0.2	0.4	—	0.1
T2 塔底出料	75	98.8	—	0.2	0.8	—	0.2

[0074] 对比例 1

[0075] 采用与实施例 1 相同的分离装置, 并采用与实施例 1 相同的塔 T1 和 T2, 但只有塔 T1 作为共沸精馏塔, 而塔 T2 作为精馏塔, 而且精馏塔 T2 中不加入补充水。进入 T1 塔的进料和进水的流量、组成及含量均与实施例 1 中的相同。

[0076] 在表 7 所示的稳定的共沸操作条件下, 将进料和进水在共沸精馏塔 T1 中进行连续共沸精馏。从共沸精馏塔 T1 的下部得到乙酸, 从精馏塔 T2 的下部得到乙酸仲丁酯, 取样分析各采样点的物料组成, 结果见表 8。

[0077] 表 7

[0078]

共沸精馏塔 T1		共沸精馏塔 T2	
总填料高度	2.5m	总填料高度	3m
进料位置	1.5m(距填料底端)	进料位置	2m(距填料底端)
底部侧线位置	0.4m(距填料底端)	底部侧线位置	0.5m(距填料底端)
回流比	2.5	回流比	10
塔顶温度	87	塔顶温度	95
塔底温度	125	塔底温度	115
操作压力	常压	操作压力	常压

[0079] 表 8

[0080]

	流量 (g/h)	组成 (质量%)					
		乙酸仲丁酯	乙酸	C8 烯烃	高沸物	水	仲丁醇
T1 进料	1000.0	58.7	30.2	10.5	0.5	0.1	0
T1 进水	142	0.3	0.1	—	—	99.4	0.2
T1 塔顶油相出料	686	82.5	0.2	14.6	—	1.5	1.2
T1 塔顶水相出料	124	0.4	0.1	—	—	99.3	0.2
T1 低部侧线出料	—	—	—	—	—	—	—
T1 塔底出料	332	2.4	92.8	1.5	1.5	1.8	—
T2 进水	0	—	—	—	—	—	—
T2 塔顶出料	136	53.0	0.2	36.8	—	6.8	3.2
T2 塔底出料	550	89.8	0.2	9.1	—	0.2	0.7

[0081] 从上述实施例 1-3 和对比例 1 的分离过程以及测试结果可以看出,与现有技术相比,采用本发明的方法所得到的乙酸和乙酸仲丁酯的纯度很高,最高可分别达到 99.7% 和 99.8%,而且分离的效率很高。

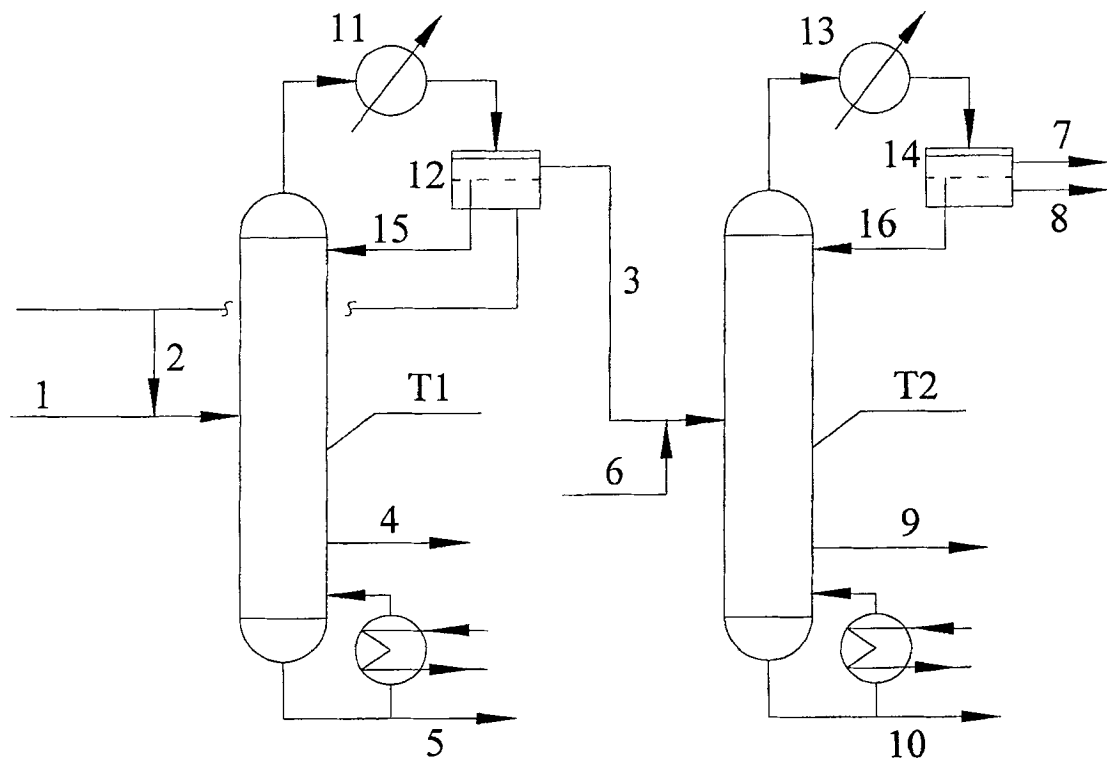


图 1