

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02819293.1

[51] Int. Cl.

C07C 67/54 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

C07C 29/80 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1246290C

[22] 申请日 2002.7.25 [21] 申请号 02819293.1

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 30 [33] GB [31] 0118553.7

[86] 国际申请 PCT/GB2002/003411 2002. 7. 25

[87] 国际公布 WO2003/011809 英 2003. 2. 13

[85] 进入国家阶段日期 2004. 3. 30

[71] 专利权人 英国石油化学品有限公司

地址 英国英格兰伦敦

[72] 发明人 S·W·赫特林格顿

W·F·帕伊恩科

审查员 陈 宁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

从乙酸乙酯中分离仲 - 丁醇的方法

[57] 摘要

用于从乙酸乙酯(EtAc)中分离仲 - 丁醇杂质的方法, 即, 将含杂质的 EtAc 注入蒸馏塔中, 蒸馏塔在低于 1 巴的绝对压力下操作以提供(1)含有 EtAc 作为主要组分的物流和(2)残余物流或第二物流, 该残余物流或第二物流含有至少一些来自所述产物流的仲 - 丁醇。 该方法被用于纯化来源于以下所述的 EtAc: (a) 乙烯与乙酸的催化反应, 随后 (b) 加氢步骤。 在步骤(a)中生成的甲乙酮杂质难以从 EtAc 中分离出来, 步骤(b)将其转化为仲 - 丁醇, 仲 - 丁醇可以通过本发明的减压精馏得以分离。

1. 一种用于从仲-丁醇中分离乙酸乙酯的方法，所述方法包括：
取得含有乙酸乙酯和仲-丁醇的产物流，
将产物流注入蒸馏塔，

5 在1-95kPa即0.01-0.95巴的绝对压力下操作蒸馏塔以产生乙酸乙酯物流和仲-丁醇物流。

2. 权利要求1要求的方法，所述方法包括：

将至少含有乙酸乙酯和仲-丁醇的产物流注入蒸馏塔，

在1-95kPa即0.01-0.95巴的绝对压力下操作蒸馏塔以提供至少

10 (1) 含有乙酸乙酯作为主要组分的物流和

(2) 剩余物或第二物流，该剩余物或第二物流含有至少一些来自所述产物流的仲-丁醇。

3. 权利要求1要求的方法，其中蒸馏塔中的压力为10-70kPa即0.1-0.7巴绝对压力。

15 4. 权利要求1要求的方法，其中蒸馏塔中的压力为30-50kPa即0.3-0.5巴绝对压力。

5. 权利要求1要求的方法，其中产物流在塔向上的方向四分之一和四分之三之间处送入蒸馏塔中。

20 6. 权利要求1要求的方法，其中产物流送入蒸馏塔中央三分之一处。

7. 权利要求1要求的方法，其中乙酸乙酯/仲-丁醇物流源于含有乙酸乙酯和甲基乙基酮的物流(3)，其中甲乙酮已经被加氢成仲丁醇。

25 8. 权利要求7要求的方法，其中乙酸乙酯/甲乙酮物流(3)本身源于乙烯和乙酸的反应，或来源于醇原料通过以下反应向乙酸乙酯的转化：i) 脱氢，ii) 氧化，iii) 与醛反应或iv) 氧化为相应的醛随后进行Tischenko反应。

30 9. 权利要求7或8要求的方法，其中产物流(3)中的甲乙酮通过使产物流(3)的全部或其中的一部分在选择加氢催化剂存在下与氢气接触而加氢生成仲-丁醇。

10. 权利要求9要求的方法，其中选择加氢催化剂含有载于碳或二氧化硅的3-5wt%的钨催化剂。

从乙酸乙酯中分离仲-丁醇的方法

本发明涉及从含有乙酸乙酯的产物流中除去仲-丁醇杂质的方法。

5 乙酸乙酯可以通过多个本领域中已知的方法制备。其中之一包括将乙烯与乙酸在酸性催化剂例如酸性杂多酸催化剂存在下反应。在第二种这样的方法中，乙酸乙酯是将醇原料通过i)脱氢，ii)氧化，iii)与醛反应或iv)氧化为相应的醛等转化，随后进行Tischenko反应制备的(参见，例如，EP0992484)。

10 这些反应可以生成包括乙酸乙酯、未反应的原料、多种醛和酮杂质如乙醛，甲基异丙基酮，丁醛，戊酮，甲基异丁基酮，甲基仲丁基酮，甲基异戊基酮，甲基乙基酮(MEK)及多种C8的支链与高级烯烃，如甲基庚烯和二甲基己烯的产物流。未反应的原料从产物流中回收，然后再循环回反应器中。乙酸乙酯可以通过例如蒸馏从产物流的剩余物中回收。遗憾的是，某些醛和/或酮杂质，如甲乙酮，沸点与乙酸乙酯的沸
15 点非常接近，并例如使用该方法难以将最终产物中甲乙酮的浓度降低到或保持在低于50ppm。

已经进行了各种尝试来进一步降低烷羧酸烷基酯物流中这种醛和/或酮杂质的浓度。因为醛和酮能与烷羧酸烷基酯形式共沸物，因此已经尝试使用共沸蒸馏来分离该杂质(参见例如EP0151886)。
20

EP0992484描述了一种方法，在该方法中，通过将含杂质的烷羧酸烷基酯产物流与选择加氢催化剂，例如钨在氢气的存在下接触而将醛和/或酮杂质从烷羧酸烷基酯产物流中除去。加氢反应优选在25-50barg的高压下进行。在该反应条件下，醛和/或酮杂质选择加氢为相应的醇，保持烷羧酸烷基酯基本上不反应。因为多数醇倾向于在完全不同于烷羧酸烷基酯的温度下沸腾，因此前者可通过简单蒸馏被分离出来。
25

但是，现已发现在乙酸乙酯和甲乙酮的情况下，由甲乙酮加氢形成的醇，仲丁醇难于从需要的乙酸乙酯中分离出来，因为乙酸乙酯和仲-
30 丁醇在常规的常压蒸馏条件下形成箍缩(pinch)。一个塔在组分平衡线太接近平衡曲线时被称为箍缩的(pinched)。实际效果就是发生极少的分离，并且使用许多塔板也只能产生组成上细微的改变。因此仲

丁醇在乙酸乙酯中的浓度很难降低到低水平。箍缩可通过提高回流及重沸得到补偿，由此来将组分平衡线和平衡曲线进一步地分开，但代价是显著提高了能量消耗。

5 我们现在发现，通过在相应的蒸馏塔中使用减压也可以减弱箍缩，并且可进一步地降低乙酸乙酯中的仲-丁醇浓度，即可以得到较高纯度的乙酸乙酯。

因此，本发明提供一种用于将乙酸乙酯与仲-丁醇分离开来的方法，所述方法包括：

取得含有乙酸乙酯和仲-丁醇的产物流，

10 将产物流注入蒸馏塔，

在低于1巴的绝对压力下操作蒸馏塔以产生乙酸乙酯物流和仲-丁醇物流。

由此，本发明的一个方面提供一种用于从乙酸乙酯中分离仲丁醇杂质的方法，所述方法包括：

15 将至少含有乙酸乙酯和仲-丁醇的产物流注入蒸馏塔，

在低于1巴的绝对压力下操作蒸馏塔以提供至少

(1) 含有乙酸乙酯作为主要组分的物流和

(2) 残余物流或第二物流，该残余物流或第二物流至少含有一些来自所述产物流的仲-丁醇。

20 在本发明的减压条件下，现已发现，乙酸乙酯/仲-丁醇箍缩可以减弱并可得到改善的分离。由此乙酸乙酯产物作为塔顶馏出物流排出。

25 优选本发明蒸馏塔的操作条件使塔内绝对压力范围为0.01-0.95，更优选在0.1-0.7巴绝对压力之间，并且最优选在0.3-0.5巴绝对压力之间。

30 蒸馏塔的进料点将优选在塔向上的方向四分之一和四分之三处之间，更优选在中段的三分之一处。最优选进料点在从塔底向塔上的三分之一和一半之间。对本领域技术人员来说显而易见的是塔的确切操作条件可能取决于许多因素，例如，塔板数、原料纯度和所需产品的纯度。例如对于具有25块理论塔板的蒸馏塔，塔的进料点优选位于塔顶部之下15块塔板处。优选塔的操作条件为回流比2:1。在这些条件及0.5巴的压力下，主要含有EtAc的塔顶温度将为57.3摄氏度。

EtAc最终产物中仲-丁醇的浓度可通过控制蒸馏塔的塔底吹洗 (purge) 进一步降低。一般而言, 吹洗速率的提高可使塔底仲-丁醇的浓度降低由此降低塔顶浓度, 但是以吹洗中其他产品的损失作为代价。

- 5 现已发现改变蒸馏塔的操作条件有利于降低吹洗速率的辅助效果。现已发现, 仲-丁醇可在塔底与乙酸(在塔中通过EtAc的水解生成) 或直接与EtAc反应。这两个反应均导致生成乙酸仲丁酯, 副产物分别是水和乙醇。所形成的乙酸仲丁酯可以很容易地通过本发明的塔与EtAc分离。在降低的吹洗速率下塔底的任何仲丁醇将具有增长的停留
10 时间并由此增加反应的程度。

因此塔底的仲丁醇浓度由两个竞争过程决定。提高吹洗速率可直接实现仲-丁醇塔底浓度的降低。但是通过增强仲-丁醇的反应也可以实现仲-丁醇塔底浓度的降低。由于仲丁醇反应的竞争作用, 可期望蒸馏中所需的吹洗速率比没有该竞争作用下所需的吹洗速率低。

- 15 优选, 在催化剂的整个寿命期间对吹洗速率进行调节。例如, 初始吹洗速率可以低一些, 因为新鲜催化剂会生成较少的甲乙酮, 但是当催化剂陈化时其可生成更多的甲乙酮(由此产生仲-丁醇), 于是可能要提高吹洗速率。

- 显而易见, 仲-丁醇与乙酸的反应速率将取决于塔底中乙酸的量。
20 因此可以通过改变乙酸在塔底内的量控制仲-丁醇与乙酸的反应速率。例如, 通过将另外的乙酸直接添加到塔底中或在进入塔之前加入到EtAc/仲-丁醇物流中可得到提高的反应速率。这还将影响蒸馏塔中所需的吹洗速率。

- 对本领域技术人员来说显而易见的是本发明使用的减压蒸馏工艺
25 可易适用于任何来源的乙酸乙酯/仲-丁醇物流的分离。

在本发明一个优选实施方案中, 乙酸乙酯/仲-丁醇物流源于含有乙酸乙酯和甲基乙基酮(甲乙酮, MEK) 的物流, 其中甲乙酮加氢生成仲丁醇。

- 在进一步优选的实施方案里, 乙酸乙酯/甲乙酮物流本身源于乙烯
30 和乙酸的反应, 或来源于醇原料通过以下反应向乙酸乙酯的转化: i) 脱氢, ii) 氧化, iii) 与醛反应或 iv) 氧化为相应的醛随后进行Tischenko反应。

例如,用于通过乙烯和乙酸的反应来制备乙酸乙酯所需的反应条件在本领域是公知的,并举例描述在GB-A-1259390中。除乙酸乙酯外,产物流还含有醛/或酮杂质。醛杂质的例子包括乙醛,丙醛,丁醛,戊醛。酮杂质的例子包括甲基异丙基酮,甲基丙基酮,甲基异丁基酮,5 甲基仲丁基酮,甲基异戊基酮和甲乙酮(甲基乙基酮)。这些杂质在处理之前可为产物流的5ppm以上,优选,5-1000ppm,更优选,5-500ppm。

产物流中的甲乙酮可通过,例如将全部或一部分含有甲乙酮的产物流在选择加氢催化剂存在下与氢气接触加氢生成仲-丁醇。产物流所含其他的杂质也可能被选择加氢。选择加氢催化剂的选择使其对于醛和/10 或酮羰基的加氢相对活泼,而对于烷羧酸烷基酯羰基的加氢相对不活泼。适合的催化剂包括过渡金属如镍,钨,铂,钨,铑和铱。这些催化剂可以负载在,例如,在氧化铝,二氧化硅或碳上。这种负载催化剂上的金属负载量可为0.1-50wt%,优选,0.5-10wt%。具体的催化剂实例包括镍载于氧化铝或二氧化硅,钨载于碳或二氧化硅,钨载于碳,15 铑载于碳和铂载于碳。在一个优选实施方案中,使用载于碳或二氧化硅的3-5wt%钨催化剂。

选择加氢步骤可以在任何适合的溶剂,例如水,和/或烷羧酸烷基酯存在下进行。

用于选择加氢步骤的氢气可以以不纯或纯的形式使用。任选,惰性20 气体如氮气可以一同加入该反应中。

选择加氢步骤可以在40-120℃,优选80-100℃下进行。产物流和用于加氢步骤的氢气的合并分压可为1-80巴(表压),优选1-50巴(表压),更优选1-40巴(表压)。

产物流对所用氢气的摩尔比可以是1000:1-5:1,优选100:1至25 10:1,例如,60:1。

产物流通过选择加氢催化剂的液时空速(LHSV)可以是0.1小时⁻¹ - 20小时⁻¹,优选1小时⁻¹-15小时⁻¹,最优选5-10小时⁻¹。

在本发明优选工艺的选择加氢条件下,甲乙酮杂质被选择加氢为仲-丁醇。任何其他的醛和/或酮杂质也被加氢为其相应的醇。如此制备30 的加氢物流含有乙酸乙酯和仲丁醇。在某些实施方案中,在送入如前所述的在低于1巴的绝对压力下操作的蒸馏塔之前,对该物流可以进行另外的处理。优选可以对该物流进行处理以除去任何未反应的氢气。

氢分离可以通过例如，使用闪蒸罐或分馏塔实现。分离的氢气可以吹洗或再循环以再次使用。在另一个实施方案中，该物流可在分离乙酸乙酯和仲-丁醇之前通过另外的分离步骤以除去其他的组分，如，水、乙醇及其他在加氢反应中形成的醇。含水相可以使用例如，沉降单元除去。最优选加氢物流可以与水混合然后送入沉降槽。允许分离掉含水相，由此除去一定量的乙醇。包含大部分乙酸乙酯的富油相还可送入蒸馏塔以便在含有乙酸乙酯和仲丁醇的物流被送入本发明的减压蒸馏塔之前进行另外的分离。

实施例1

10 试验在一个50个塔板的中试蒸馏塔上运行以测试从最终产物中除去仲丁醇的效率。少量样品可周期性地从塔底的再沸器集液槽和塔顶的回流罐，以及蒸馏塔内各中间塔板中取出。塔再沸器中充满下文表1的混合物：

表1

组分	m/m%
乙酸乙酯	62
丙酸乙酯	10
乙酸仲丁酯	3
仲丁醇	9
其他少量烃	余量

15 将仲丁醇计量投入混合器中以使送入塔中的物料典型地含有330ppm仲丁醇。计算的进料速度平均为约4050克/小时，经中心进料点进入（即塔板20）并且塔的操作在回流比为2:1下进行，塔压力是在塔底测量的。压力为1.06bara时获得大约20ppm的平均仲丁醇馏出物浓度。当压力降至0.52bara时，仲丁醇在馏出物中的浓度降至平均7ppm。

20 然后以3230克/小时的降低的进料速率进行实验以使塔底含有降低了浓度的仲丁醇（<5m/m%）。塔在0.54-0.6bara之间操作并且在这些条件下馏出物中不再含有可检测到的仲丁醇（即其量为1ppm或更少）。

25 实施例2：在"D7600"塔底的仲丁醇酯化作用和反酯化作用

D7600是用于乙酸乙酯纯化的工业用50塔板蒸馏塔。通过乙酸乙酯水解生成少量乙酸并且它们聚集在蒸馏塔的塔底。计算得出，假设17CuM加氢反应器用于将甲乙酮转化至仲-丁醇，假设塔底吹洗速率为130kgs/小时，测定流量为21kgs/小时的乙酸达到稳态时浓度约为18wt%。塔底中观察到的停留时间还取决于吹洗速率并且导致停留时间为60-70小时左右。

为了进一步地了解这些工艺的速率，在中试装置上进行测试，其中蒸馏塔的基础组成被调节到使得塔底的酸和仲丁醇分别增至13.34%和8.85%。

下表2示出试验过程中的组成变化：

表2

组分	起始wt%	70小时 后的wt%	70小时后 校正的wt%	70小时时 wt%的变化	摩尔数 变化
乙酸	13.34	12.69	10.94	-2.38	-0.040
乙酸仲丁酯	3.12	10.56	9.12	+6.00	+0.052
仲丁醇	8.85	5.41	4.67	-4.18	-0.056
丙酸乙酯	7.61	8.81	7.61	-	-

预期丙酸乙酯不会明显受到所发生反应的影响，因此可用作调节用于改变集液槽浓度的组成的方法。

结果表明乙酸仲丁酯摩尔数的增加与仲丁醇的减少一致。数据表明当达到稳态时，使用70小时的停留时间，将有47%的丁醇反应掉，其余的将被吹洗出该系统。另外，数据也表明，由于酯化作用而造成酸的损失是主要反应，占丁醇反应的74%。反酯化作用反应较慢，占丁醇转化的26%。

实施例3

使用实施例1所述的50塔板蒸馏塔中试装置，全部使用2:1回流比进行一系列测试。结果列于下表3中。含有标明量仲-丁醇杂质的乙酸乙酯以标明速率送入塔中。塔压从1bara减少为0.52bara时可见仲-丁醇杂质在乙酸乙酯馏出物中的浓度明显降低到7ppm。降低进料速度导致仲-丁醇在该馏出物中的浓度进一步低于1ppm。

表3

试验号	进料 速率	塔压 Bara	仲丁醇			精确度
			进料 (ppm)	塔底 (%)	馏出物 (ppm)	
1	3.8	1.0	30	2.3	5	2
2	3.8	1.0	320	4.5	15	3
3	3.8	1.0	320	2.5	10	2
4	4.0	1.0	330	8.0	20	2
5	4.0	0.52	330	9.0	7	2
6	4.2	0.54	330	5.0	0	2

5