

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4889859号
(P4889859)

(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	
C07C 67/40	(2006.01)	C O 7 C	67/40
C07C 67/44	(2006.01)	C O 7 C	67/44
C07C 67/54	(2006.01)	C O 7 C	67/54
C07C 69/14	(2006.01)	C O 7 C	69/14
C07C 69/24	(2006.01)	C O 7 C	69/24

請求項の数 22 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2000-574492 (P2000-574492)
 (86) (22) 出願日 平成11年9月29日 (1999. 9. 29)
 (65) 公表番号 特表2002-526519 (P2002-526519A)
 (43) 公表日 平成14年8月20日 (2002. 8. 20)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB1999/003228
 (87) 国際公開番号 W02000/020374
 (87) 国際公開日 平成12年4月13日 (2000. 4. 13)
 審査請求日 平成18年9月5日 (2006. 9. 5)
 (31) 優先権主張番号 98308013.6
 (32) 優先日 平成10年10月1日 (1998. 10. 1)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 399012402
 クヴェルナー・プロセス・テクノロジー・
 リミテッド
 イギリス国ロンドン・ダブリュー2・6エ
 ルイー、イーストボーン・テラス・20
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (72) 発明者 コーレイ、ステファン、ウィリアム・
 イギリス国クリーブランド・ティーエス1
 O・5ディーエックス、レッドカー、ドー
 マンスタウン、グリーンクル・ロード・14

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルキルアルカノエートの精製用プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

12個までの炭素原子を含むアルキルアルカノエートを含有する不純な原料の精製のためのプロセスであって、

(a) 12個までの炭素原子を含むアルキルアルカノエートと、アルカノール及び水の少なくとも一方とを含み、更にアルデヒド及びケトンから選ばれ且つ該アルキルアルカノエートと同数の炭素原子を有する少なくとも一つの不純物を含む、不純な原料を設けること；

(b) 該不純な原料を選択的水素化触媒と水素の存在下選択的水素化帯域に於て接触させ、該帯域は反応性カルボニル基を含む不純物の選択的水素化のために有効な選択的水素化条件下に維持されて、それにより該不純物を対応するアルコールへ水素化し、前記選択的水素化条件が、1000 : 1乃至1 : 1の原料 : 水素モル比、5 パール (5×10^5 Pa) から80 パール (8×10^6 Pa) の組合された分圧及び40 乃至120 の範囲内の温度の使用を含むこと；

(c) 選択的水素化帯域から該アルキルアルカノエート、水素、及び該対応するアルコールを含有す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；

(d) 選択的に水素化された反応生成物混合物の材料を一又はより多くの蒸留帯域に於て、実質上純粋なアルキルアルカノエートをそれから生成する様に蒸留すること；及び

(e) 該実質上純粋なアルキルアルカノエートを回収すること、
 から成るプロセス。

【請求項2】

10

20

不純な原料がアルコールを該アルキルアルカノエートへと下記のものから選択された過程により転化することにより得られた反応生成物から成る請求項 1 によるプロセス：

- (i) 脱水素、
- (ii) 酸化
- (iii) アルデヒドとの反応、及び
- (iv) 対応するアルデヒドへの酸化と引続くテイシエンコ (Tischenko) 反応。

【請求項 3】

該アルキルアルカノエートが C_{2+} アルキル C_{2+} アルカノエートである請求項 1 又は請求項 2 によるプロセス。

【請求項 4】

該アルキルアルカノエートが酢酸エチル、プロピオン酸 n - プロピル及び酪酸 n - ブチルから選択される請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 5】

該アルキルアルカノエートが酢酸エチルである請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 6】

ステップ (b) に於ける原料及び水素の組合された分圧が 25 バール ($25 \times 10^6 \text{Pa}$) から 50 バール ($5 \times 10^6 \text{Pa}$) である請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 7】

選択的水素化触媒がニッケル、パラジウム、プラチナ、ルテニウム、ロジウム及びレニウムを含む請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 8】

触媒が炭素上のルテニウムから成る請求項 7 によるプロセス。

【請求項 9】

選択的水素化帯域への不純な原料の供給速度が 0.1hr^{-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 8 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 10】

不純な原料が不純な酢酸エチル原料であり、これは酢酸エチル及び不純物に加えて、又水及びエタノールを含み、又ステップ (d) 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 9 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 11】

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

【請求項 12】

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

【請求項 13】

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 10 乃至 12 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 14】

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 10 乃至 13 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 15】

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

10

20

30

40

50

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 0 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、それにより比較的乾いたエタノール流を生成する請求項 1 5 によるプロセス。

【請求項 1 7】

第一の留分が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 5 又は請求項 1 6 によるプロセス。

【請求項 1 8】

第一の留分が第二の蒸留帯域へと通過され、それは9バール (9×10^5 Pa) 絶対圧から15バール (1.5×10^6 Pa) 絶対圧の圧力で操作される請求項 1 5 乃至 1 7 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 1 9】

第二の留分が第二の蒸留帯域から塔頂流れとして回収され、一方実質上純粋な酢酸エチルからなるボトム生成物が第二の蒸留帯域から回収され、第二の留分は、選択的に水酸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より上方の点に於て、第一の蒸留帯域に戻される請求項 1 5 乃至 1 8 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 2 0】

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 1 9 によるプロセス。

【請求項 2 1】

ステップ (d) 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 5 の何れか 1 項によるプロセス。

【請求項 2 2】

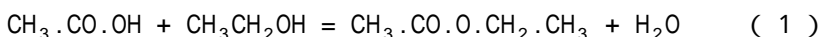
ステップ (d) がジメチルスルホキシドを含む抽出剤の存在に於ける抽出蒸留からなる請求項 1 乃至 9 の何れか 1 項によるプロセス。

【発明の詳細な説明】

本発明は12個までの炭素原子を含むアルキルアルカノエート (alkyl alkanoate) 並びにアルデヒド及びケトンから選択され且つそのアルキルアルカノエートと同数の炭素原子を含む少なくとも一つの不純物を含有する不純な原料の精製のためのプロセスに関する。

【0 0 0 1】

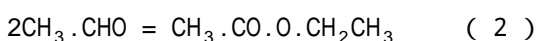
アルキルアルカノエートはアルカノイック (alkanoic) 酸のアルカノール (alkanol) によるエステル化により製造され得る。一つの例は式 (1) に従う酢酸のエタノールによるエステル化である：



エステル化反応はアルキルアルカノエート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アルキルアルカノエート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。

【0 0 0 2】

アルキルアルカノエートは代りにテイシエンコ (Tischenko) 反応を用いて製造され得る。例えば酢酸エチルは式 (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：



又アルキルアルカノエートを脱水素によりアルカノールから製造することも可能である。

10

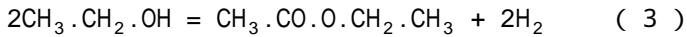
20

30

40

50

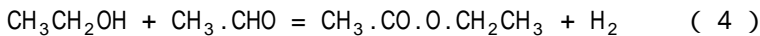
例えば酢酸エチルは式(3)に従ってエタノールから脱水素により作られ得る：



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。

【0003】

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 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ると云っている。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：



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。

【0004】

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。

【0005】

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。

【0006】

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。

【0007】

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織毛虫類土(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。

【0008】

EP-A-0151886は、C₂₊一級アルコールからのアルキルカルボン酸のC₂₊エステルの調製のためのプロセスで、一次C₂₊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(10³Pa)から約40バール(4×10⁶Pa)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化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C₂₊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C₂₊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。

【0009】

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。

【0010】

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

10

20

30

40

50

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。

【0011】

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。

10

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。

20

【0012】

アルカノールの脱水素によるアルキルアルカノエート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。反応生成物混合物は所望のアルキルアルカノエート又はアルカノエート類の沸点に近い沸点をもつ成分を含む。あるケースに於ては、かかる成分は所望のアルキルアルカノエート又はアルカノエート類との共沸混合物を包含して、それらの沸点がアルキルアルカノエート又はアルカノエート類の夫れと近い共沸混合物を形成し得る。

【0013】

本発明は従って不純な原料からの実質上純粋なアルキルアルカノエートの回収のための新規なプロセスを提供することを求めるもので、この原料は例えばアルカノールの脱水素により製造された粗生成物であって、その沸点が所望のアルキルアルカノエート又はアルカノエート類の夫れに近い副生物を含み、且つそれは、少なくともあるケースでは、アルキルアルカノエート又はアルカノエート類と共沸混合物を形成し、それらの沸点は所望のアルキルアルカノエート又はアルカノエート類の夫れと近いものである。更に12個までの炭素原子を含むアルキルアルカノエートを含む不純な原料の精製のためのプロセスを提供することを求めるもので、この原料は更に不純物としてアルキルアルカノエートと同数の炭素原子を含む少なくとも一つのアルデヒド及びノ又はケトンを含み、実質上純粋なアルキルアルカノエート生成物を結果として得る様にするものである。加うるに本発明はアルカノールの脱水素又は酸化による、アルカノールのアルカナル(alkanal)との反応による、又はアルカノールのアルカナルへの酸化と引続くテイシエンコ反応によるアルキルアルカノエートの製造のための改良されたプロセスを提供することを求めるもので、これはさもなければアルキルアルカノエート生成物を汚染するであろうアルデヒド及びケトンの粗反応物に於ける存在に拘らず、実質上純粋なアルキルアルカノエート生成物の製造を可能にする。

30

40

【0014】

本発明によれば、12個までの炭素原子を含むアルキルアルカノエートを含有する不純な原料の精製のためのプロセスが提供され、これは次のものから成る：

(a) 12個までの炭素原子を含むアルキルアルカノエートを含む不純な原料を提供し、該原料はアルデヒド及びケトンから選ばれ且つ該アルキルアルカノエートと同数の炭素原子

50

を有する少なくとも一つの不純物を更に含んでいること；

(b) 該不純な原料を選択的水素化触媒と水素の存在下選択的水素化帯域に於て接触させ、該帯域は反応性カルボニル基を含む不純物の選択的水素化のために有効な選択的水素化条件下に維持されて、それにより該不純物に対応するアルコールへ水素化すること；

(c) 選択的水素化帯域から該アルキルアルカノエート、水素、及び該対応するアルコールを含有す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；

(d) 選択的に水素化された反応生成物混合物の材料を一又はより多くの蒸留帯域に於て、実質上純粋なアルキルアルカノエートをそれから生成する様に蒸留すること；及び

(e) 該実質上純粋なアルキルアルカノエートを回収すること。

【0015】

本発明は更にアルカノールの脱水素による12個までの炭素原子を含むアルキルアルカノエートの製造のためのプロセスを提供するもので、このプロセスは次のものから成る：

(i) アルカノール及び水素を含む蒸気混合物を脱水素触媒とアルカノールの脱水素により12個までの炭素原子を含むアルキルアルカノエートを生ずるのに有効な脱水素帯域に於て接触させること；

(ii) 脱水素帯域から水素及び該アルキルアルカノエート、該アルカノール、水素及び反応性カルボニル基を含む副生物を含有する液化可能な生成物を含む中間反応生成物を回収すること、及び

(iii) 中間反応生成物混合物の液化可能な生成物の少なくとも一部を、不純な原料として、前節にアウトラインを示したプロセスに付すること。

【0016】

不純な原料は事実上酢酸エチルの如きアルキルアルカノエート、又はアルキルアルカノエート類の混合物、恐らく水、エタノールの如きアルカノール、又はアルカノール類の混合物、及びアルデヒド及びノ又はケトンを含む少量の不純物を含む任意の原料であり得る。酢酸エチルの場合には、かかるアルデヒド及びケトンはn-ブチルアルデヒド、アセトン及びブタン-2-オンを含む。かかる不純な原料の例はエタノールの如きアルカノール又はエタノール及びイソ-ブタノールの如きアルカノール類の混合物の脱水素により得られた中間反応生成物混合物である。

【0017】

ある範囲の望ましくない不純物が、原料中に存在するかも知れず、その中のあるものはもし原料が直接精製さるべきであるなら、それらの沸点がアルキルアルカノエートの夫れに近い場合、又は少なくともある場合にはそれらがアルキルアルカノエートと共沸混合物を形成し、その沸点がアルキルアルカノエートの夫れに近い場合、分離の問題を惹起するであろう。例えば指定された典型的なアルキルアルカノエートの精製は次の表1中に設定された不純物の存在により複雑にされ得て、同じ不純物は一般に同数の炭素原子をもつ凡てのアルキルアルカノエートとの問題を引き起す。

【0018】

【表1】

10

20

30

炭素原子の数	アルキルアルカノエート	沸点(°C)	不純物	沸点(°C)
2	ギ酸メチル	31.5	アセトアルデヒド	20
			プロピオンアルデヒド	48
3	ギ酸エチル 酢酸メチル	54.5 56.2	プロピオンアルデヒド	48
			アセトン	56
4	酢酸エチル プロピオン酸メチル ギ酸n-プロピル	77 79 81.3	n-ブチルアルデヒド	75
			ブタン-2-オン	80
5	酪酸メチル プロピオン酸エチル 酢酸n-プロピル ギ酸n-ブチル	103.6 100 101.6 107.5	n-バレールアルデヒド	103
			ペンタン-2-オン	102
			ペンタン-3-オン	102
6	バレリアン酸メチル 酪酸エチル プロピオン酸n-プロピル 酢酸n-ブチル ギ酸n-ペンチル	127 123 123 126 132	n-ヘキサノール	128
			ヘキサン-2-オン	128
			ヘキサン-3-オン	124
7	カプロン酸メチル バレリアン酸エチル 酪酸n-プロピル プロピオン酸n-ブチル 酢酸n-ペンチル ギ酸n-ヘキシル	150 146 145 146 149 156	n-ヘプタノール	152
			ヘプタン-2-オン	151
			ヘプタン-3-オン	147
			ヘプタン-4-オン	144

10

20

【0019】

表1はその製造が本発明の教示内に包括される可能なアルキルアルカノエートのあるものだけを載せていることが当業者により認められるであろう。例えば、分枝鎖をもつアルコール及び/又はアルカン酸から誘導された異性体アルキルアルカノエートも又述べられ得る。

【0020】

好ましくはアルキルアルカノエートは、 C_2 乃至 C_4 アルカン酸の C_2 乃至 C_4 アルキルエステル、例えば酢酸エチル、プロピオン酸n-プロピル、又は酪酸n-ブチルである。

【0021】

便宜上、プロセスは以下不純な酢酸エチル原料の精製に関して述べられるであろう。

【0022】

エタノールの脱水素から結果として生ずる不純な原料の場合には、エタノール原料は不純物を含むかも知れないし、又は不純物はアルキルアルカノエートの製造に於て、例えば脱水素のステップの途中に於て副生物として形成されるかも知れない。問題のある不純物は酢酸エチルの場合に於ける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(d)に於けるかかる不純物の存在による問題を最小化するため、約0.1モル%又はより少なく、例えば約0.01モル%又はより少ないほど小さな量に於いてさえ問題のある不純物は選択的水素化ステップ(b)の結果として実質上除去される。従って不純な原料はステップ(b)に於て水素と混合して選択的水素化触媒と接触される。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、一方アルキルアルカノエート、例えば酢酸エチルの水素化が最小である様に選ばれる。不純な酢酸エチル原料中に存在し得るアルデヒド及びケトン不純物の中には、ブタン-2-オン及びn-ブチルアルデヒドが特に任意の引続く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(b)に於ける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、それらは酢酸エチルから蒸留により容易に分離され得る。

30

40

50

【0023】

ステップ (b) に於ける選択的水素化帯域へ供給された混合物はエタノールに加えて、水素を単独でか又は本発明のプロセスの選択的水素化ステップ (b) に於て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か何れかで含有する。かかる不活性ガスの例は窒素、メタン及びアルゴンである。選択的水素化ステップ (b) に於て使用される水素の源は脱水素ステップで形成された水素であることが出来、従って更に下述する如く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。

【0024】

選択的水素化ステップ (b) は典型的には約40 から約120 までの温度で、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。

10

【0025】

典型的な選択的水素化条件は約1000 : 1 から約5 : 1 まで、例えば約20 : 1 の原料 : 水素モル比の使用を含む。

【0026】

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。

【0027】

本発明のプロセスのステップ (b) 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。

20

【0028】

選択的水素化帯域への不純な原料の供給の速度は典型的には約 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。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。

【0029】

本発明のプロセスのステップ (c) はアルキルアルカノエート (例えば酢酸エチル)、アルコール (例えばエタノール)、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。

30

【0030】

不純な原料は典型的にはアルキルアルカノエート (例えば酢酸エチル) に加えて水及びアルコール (例えばエタノール) を含む。この場合には本発明のプロセスのステップ (d) は選択的に水素化された反応生成物混合物の材料を一又はより多くの蒸留帯域に於て蒸留することを含む。アルキルアルカノエートが酢酸エチルである時は、蒸留は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行なわれる。このステップに於て、蒸留に付される選択的に水素化された反応生成物混合物は典型的には約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。

40

【0031】

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。

【0032】

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

50

リエチレングリコールからなる抽出剤での抽出蒸留、又はUS-A-4379028に述べられ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。ここからステップ(d)は抽出蒸留過程を含み得る。

【0033】

好ましくは、しかしながら、蒸留はステップ(d)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を含む。第一の蒸留帯域は好ましくは約4バール(4×10^5 Pa)より少ない圧力、好ましくは約1バール(10^5 Pa)から約2バール(2×10^5 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(4×10^5 Pa)から約25バール(2.5×10^6 Pa)の圧力、好ましくは約9バール(9×10^5 Pa)から約15バール(15×10^5 Pa)の圧力で操作される。

【0034】

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。

【0035】

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。

【0036】

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。

【0037】

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。

10

【0038】

本発明のこの好ましいプロセスに於て、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、所望ならば、それからの水の除去のための処理に付されることが出来、それにより比較的乾いたエタノールの流れを生成し、これは所望ならば下記に述べられるであろう目的に対して使用され得る。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。結果として生ずるエタノール流は所望ならば水除去後、更なる酢酸エチルの製造のためにリサイクルされ得る。

20

【0039】

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。

【0040】

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。

30

【0041】

不純なアルキルアルカノエート原料は例えばエタノールの脱水素により製造された反応生成物の液化可能な成分からなる。かかるエタノールはフィッシャー・トロプシュ法によりエチレンの水和により、又は澱粉の如き炭水化物源(例えば、コーンステープ液(corn steep liquor)の形で)の発酵により製造されていたかも知れない。それに代えて、それは他の産業プロセスの副生物であるかもしれない。それはエタノールの外に水の少ない量、並びにその合成の間副生物形成から結果として生ずる不純物の少量を含有し得る。もし回収されたエタノールのリサイクルのための設備があるならば、その時は酢酸エチルの製造の間に形成された任意の副生物は原料中に存在する副生物のレベルに貢献するであろう。エタノール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；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包含し得る。少なくともこれらの不純物のあるものはそれらが約0.1モル%又はそれ以下という低い量に於て存在する時でさえ、伝統的な蒸留過程によっては、それらが酢酸エチルの夫れに近い沸点を有するか、及び/又はそれと留出物を形成するために、酢酸エチルから除去することは困難であり得る。

40

【0042】

脱水素のステップに於て、エタノール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混合物を脱水素触媒と、エタノールの脱水素により

50

酢酸エチルを産生するために有効な脱水素条件下に保持された脱水素帯域中で接触させることを含む。

【 0 0 4 3 】

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 ($5 \times 10^6 \text{Pa}$) 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 4 4 】

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 ($3 \times 10^5 \text{Pa}$) から約50バール ($5 \times 10^6 \text{Pa}$) までの範囲で、より好ましくは少なくとも 6 バール ($6 \times 10^5 \text{Pa}$) で約30バール ($3 \times 10^6 \text{Pa}$) であり、そして尚より好ましくは約10バール (10^6Pa) から約20バール ($2 \times 10^6 \text{Pa}$) までの範囲、例えば約12バール ($1.2 \times 10^6 \text{Pa}$) までの範囲である。

10

【 0 0 4 5 】

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 4 6 】

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 4 7 】

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と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。

20

【 0 0 4 8 】

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。

30

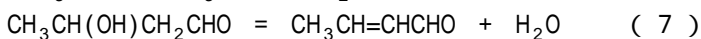
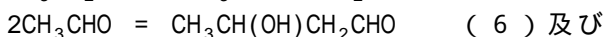
【 0 0 4 9 】

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。

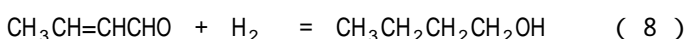
【 0 0 5 0 】

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：

40



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：



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 5 1 】

50

かかる脱水素反応に於て酢酸エチル製造帯域からは水素及び酢酸エチル、エタノール、水素及び反応性カルボニル基を含む副生物を含む液化可能な生成物を含む中間反応生成物混合物が回収される；この中間反応生成物混合物が本発明の回収プロセスへの不純な供給物として使用され得る。この中間反応生成物混合物を回収するステップは任意の便宜なやり方で実行されることが出来、且つ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に凝縮ステップを含み得る。その代りには中間反応生成物は直接ステップ（b）へ何らの中間凝縮ステップなしに通過させ得る。

【0052】

比較的乾いたエタノール流の製造が上述された。これは、所望ならば、脱水素ステップへ、もし使用されるならば、リサイクルされ得るし、又は任意の他の所望の目的に対し使用され得る。

10

【0053】

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。

【0054】

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。

20

【0055】

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パール絶対（ $16.2 \times 10^5 \text{Pa}$ ）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中で高压流を用いて過加熱され、そしてライン9中に14.8パール絶対（ $14.8 \times 10^5 \text{Pa}$ ）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。

30

40

【0056】

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に於て高压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。

【0057】

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、高压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

50

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。

【0058】

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、これも又高压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。

【0059】

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。

10

【0060】

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か、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。

20

【0061】

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。

30

【0062】

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を通過して供給され、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に応じ調整されるが、これは平衡が高温度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。

40

【0063】

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

50

ー43及びライン44を通過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。

【0064】

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に於てパーズされ、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パール（ $1.2 \times 10^6 \text{Pa}$ ）絶対の塔頂圧力に保持される。

10

【0065】

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。

20

【0066】

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。

30

【0067】

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2中に設置される。

【0068】

【表2】

流れ	1	2	9	25	27	32	37	39	45	49	51	57	61	63
水素	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
一酸化炭素	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
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
メタノール	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
エタノール	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
酢酸エチル	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
アセトアルデヒド	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
エタン	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
メタン	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
ジエチルエーテル	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
ロブチルアルデヒド	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
ロブタノール	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
二級ブタノール	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
ブタン-2-オン	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
酢酸ロブチル	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
酢酸二級ブチル	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
酪酸エチル	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
ジブチルエーテル	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
ロヘキサノール	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
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	0.18
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	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

10

20

30

【 0 0 6 9 】

図 2 は760mmHg (1.01 × 10⁶Pa) 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图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 × 10⁶Pa) に於ける同じ三元システムの蒸留特性を图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。

40

50

【 0 0 7 0 】

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 1 】

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の仕分量 (charge) が反応器中に置かれ、それは次で14.5バール (14.5 × 10⁵Pa) に於て窒素でページされた。3バール (3 × 10⁵Pa) にあるN₂中の希釈されたH₂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3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 7 2 】

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3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 7 3 】

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3中に総括される。

【 0 0 7 4 】

【表3】

例No.	供給物	1	2	3	4	5
温度(°C)	—	225	224	224	223	224
圧力(バール)[10 ⁵ Pa]	—	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 7 5 】

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 7 6 】

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 7 7 】

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バール ($7.9 \times 10^5 \text{Pa}$) の圧力で供給され、且つ室温から時間当たり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 7 8 】

脱水素反応生成物混合物はその組成が表4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4中に総括される。

【 0 0 7 9 】

【表4】

例No.	供給物	6	7	8	9
反応温度(°C)	—	91	80	72	110
圧力(バール) [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 0 】

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C₄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5中に提示される。

【 0 0 8 1 】

【表5】

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

【0082】

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6に表示され、それらの量は重量%である。

30

【0083】

【表6】

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】

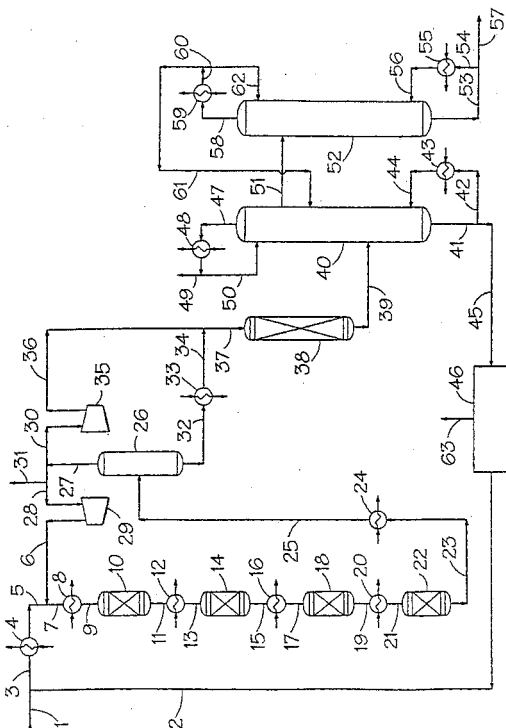
【図1】 本発明によるプロセスを操作する様に構成された酢酸エチルの製造のためのプラントのフロー図である；

20

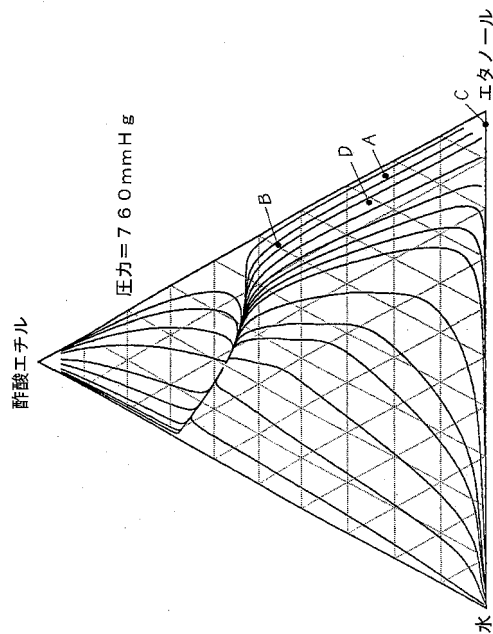
【図2】 二つの異なる圧力に於けるエタノール、水及び酢酸エチルの三元混合物の沸騰挙動を图示される三角図表である。

【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图示される三角図表である。

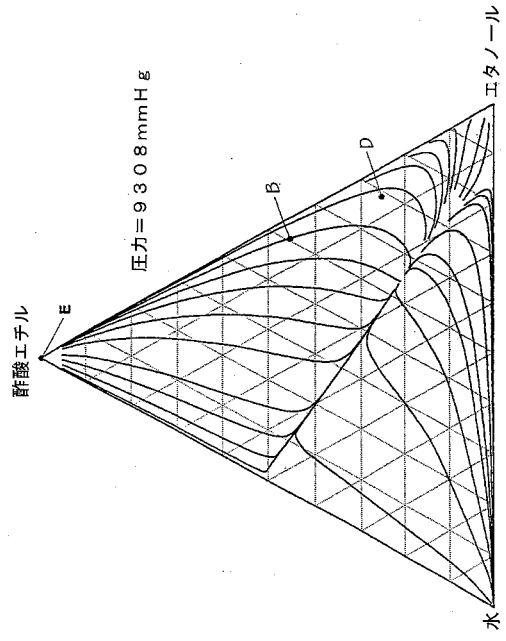
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 ハリス, ノーマン
イギリス国カウンティ・ダーラム・ディーエル12・8エックスジー, エヌアール・バーナード・
キャッスル, フールトン・66, レイレン

(72)発明者 ラスマル, 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

審査官 安藤 達也

(56)参考文献 特公昭40-005614(JP, B1)
特開平01-272550(JP, A)
特開昭59-044341(JP, A)
欧州特許第00151886(EP, B1)
特開昭62-012745(JP, A)
特表2002-526518(JP, A)
特表2002-526520(JP, A)
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