



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89106746.9

[51]Int.Cl⁵

[45]授权公告日 1994 年 4 月 6 日

C07C 29 / 00

[24]颁证日 94.1.9

[21]申请号 89106746.9

[22]申请日 89.9.2

[30]优先权

[32]88.9.2 [33]GB[31]8820746.9

[73]专利权人 埃克森化学专利公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 德穆克·尼考拉斯·安东尼

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

C07C 45 / 50

标事务所

代理人 段承恩

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 醇的生产

[57]摘要

在用于生产醇的羰化方法中,待富集与循环后,
将残余重组分循环至羰化反应中以提高产率。

权利要求书

1.一种生产醇和醛的方法,其中使羰化产物氢化,分离出醇和醛后,将剩于馏分经裂解并进一步分离,其中将所说的剩余的馏分或所说的馏分中所含的醇-醚循环至羰化反应器中。

2.如权利要求1所述的方法,包括 C_6 - C_{12} 烯烃的加氢甲酰化。

本发明涉及通过加氢甲酰化方法生产醇,具体地说涉及通过简化的方法生产高纯度醇。

一般来说,加氢甲酰化方法是一种通过一氧化碳和氢气(合成气)与含有烯烃不饱和度的碳化合物发生反应制备氧化的有机化合物的方法。在加氢甲酰化反应条件下,在羰基化催化剂或催化剂前体(如八羰基合二钴)存在下,进行该反应,结果形成一种化合物(例如一种醛),该化合物分子结构中的碳原子比原料多一个。这种初级产物的后续氢化得到高级醇,例如,它们可以用来转变成增塑剂。

典型地,在高级醇的生产中,用于加氢甲酰化方法的原料为市售的 C_4 ~ C_{16} 烯烃馏分,优选的是 C_6 ~ C_{12} 烯烃馏分,而理想的最终产物分别为通过氧化醛的羰化反应产物产生的 C_5 ~ C_{17} ,特别是 C_7 ~ C_{13} 的饱和醇或衍生的混合醇产物。借助于工业上可得到的原料的性质和所采用的催化剂以及反应参数,由于发生大量的二级反应,该羰化反应产生许多产物。

这种加氢甲酰化反应的主要商业产物为醛和醇,在该工艺系统中的羰化反应,脱金属反应和氢化反应阶段中伴随副反应发生,通过浓缩,酯化和脱水反应产生约 5-20% (重量) 的高沸点物质。

在常规高级羰基合成醇生产方法中,将上述原料与合成气一同加入一个羰化反应装置中,使用,例如八羰基合钴酸作为活性催化剂,在该反应装置中发生催化加氢甲酰化反应。

烯烃的羰化产生出作为初级产物的醛,醇和甲酸酯。在羰化反应过程中,醛和醇相互反应形成半缩醛,该半缩醛转化成乙缩醛和/或不饱和醚。该不饱和醚通过羰化可转变成醚-醛和醚-醇,或通过氢化可转变成饱和醚。按照惯例,把这种不饱和

的和氢化的醚称为“可逆组分”,而把醚-醛和醚-醇叫做“不可逆组分”。

羰化反应后,产物进入一个氢化反应步骤,以使醛转变成醇。在这一工艺过作期间,我们相信至少一部分不饱和醚和醚-醛也被氢化。

氢化反应后,将包括高级醇,上述高沸点物质和低沸点馏分的产物混合物转移到一个蒸馏装置中,在此分离出低沸点物质,高沸点物质和所要求的醇产物。将含有可逆组分不可逆组分和乙缩醛的重氧代馏分(HOF)(Heavy Oxo Fraction)除去或送去裂解(HOF裂解)。在裂解工艺过程中,大部分的不可逆组分和乙缩醛裂解成醛和醇,而可逆组分几乎没有转变,以重馏分保留着。

使来自裂解反应器的产物闪蒸,轻产物从塔顶馏出,而重产物以塔底产物(U-HOF)的形式存在。这些重产物通常含有二聚物,如醚和醚-醇(例如在 C_{10} 醇的生产中的 C_{20} 化合物)和三聚物如乙缩醛(例如,在 C_{10} 醇生产中的 C_{30} 化合物)和重馏分;虽然基本上无醇(除重质醚-醇外),它可能含有少量的在蒸馏阶段没有除去的醇,在蒸馏过程中分离出了加氢甲酰化方法产生的高级醇产物。在欧洲专利公报 0183545 中,我们叙述了一种精选这些重馏分为更有用的醇的方法。

现在我们发现将 U-HOF 中存在的可逆组分转变成不可逆组分是可能的,并且这种不可逆组分在 HOF 裂解操作中是可裂解的。这样我们可以假定,可以使在 HOF 裂解期间呈惰性的组分转变成可裂解的物质,由此进一步提高了制醇过程的经济效益。

我们的实验表明,通过使 U-HOF 循环到羰化反应中,抑制了或者甚至完全避免了可逆组分的产生。含有高达 30% (重量),优选的是 5~30% (重量) 的 U-HOF 的烯烃,特别是壬烯的混合物的羰化表明与壬烯单独羰化相比重组分数量有所减少。

本发明的申请是双重的。首先通过将 U-HOF 循环返回羰化反应,只要在操作中保持 HOF 的裂解,就可能使净 U-HOF 的产生最小化或完全避免。第二种选择方案是将 U-HOF 蒸馏后产生的醇-醚循环返回到羰化反应中,并使它们转变成更有价值的醚-醛。

这种方法适用于从可进行加氢甲酰化的任何直

链或支链烯烃来生产醇,但特别适用于生产 $C_5 \sim C_{17}$,尤其是 $C_7 \sim C_{13}$ 醇的 $C_4 \sim C_{16}$,尤其是 $C_6 \sim C_{12}$ 烯烃的加氢甲酰化反应,本发明特别有利于 $C_8 \sim C_{16}$ 支链烯烃的加工,因为它们倾向于产生最重的物质。

常规的加氢甲酰化条件可以用于本发明的工艺过程中,催化剂可以是,例如钴基催化剂,操作温度、压力和其他条件(如合成气组成)可以根据本专业的技术人员的一般经验来控制,以使所要求的高级醇产物的产量最大。例如,这种加氢甲酰化反应可以在 $150 \sim 300 \text{ atm}$ 的压力下和 $120 \sim 190^\circ\text{C}$ 下进行。

这种催化剂可以以所需的活性形式使用,例如,其浓度为 $0.05 \sim 3\%$ (重量)的金属,优选的是 0.05% 和 1% (重量)的金属(以烯烃原料为基础),典型地,所使用的合成气可能具有 $H_2:CO$ 体积比为 $0.9:1 \sim 1.5:1$ 。这种催化剂一般在氢化步骤之前从产物混合物中除去。

这种催化氢化步骤优选的是在 $150 \sim 240^\circ\text{C}$,更好的是在 $170^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 下进行。优选的操作压力在 $45 \sim 65 \text{ atm}$ 范围内。已经发现对富含所要求的醇的产物混合物的氢化反应在 $0.2 \sim 2 \text{ V/V/h}$ 的空速下满意地进行,更优选的空速为 $0.75 \sim 1.25 \text{ v/v/h}$ 。空速的意思是每单位体积所用的催化剂每小时流过的液体反应物体积。可以利用传统的氢化催化剂,如所谓的铜铬(也称为 Cu/Cr 或铜-氧化铬或铜-亚铬酸盐)催化剂以及载镍催化剂;但是本发明能够在工艺过程的氢化步骤中使用耐硫的可再生催化剂如钴/钼、硫化的镍/钼、镍/钨的硫化的衍生物。

理想的醇馏分典型地含有高达 2% (重量)的含羰基化合物,特别是醛,这种含量会导致由醇生产的增塑剂具有不良的颜色和不理想的气味。因此,一般使醇馏分加氢精制以降低其羰基含量水平。

通过下列使用从工厂得到的癸醇 U-HOF 的实施例说明本发明。

在实施例 1 中,使 U-HOF 羰化。而在对比实施例 2 中,仅使 U-HOF 经加热裂化。实施例 3 叙述了商业上可得到的通过低聚产生的壬烯流和 U-HOF ($50/50$ 以重量为基准)的混合物的羰化结果。实施例 4 使 $79/30$ 的壬烯/U-HOF 的混

合物羰化。重复实施例 3,给出了可再现的结果。实施例 5 是一个对比实施例,在此对 HOF 裂解原料(新鲜的 HOF)和壬烯($50/50$ 以重量为基准)的混合物进行羰化,实施例 5 没有给出在实施例 3 中所示的结果。实施例 6 将本发明的方法与壬烯和 HOF 裂解的衍生出的轻馏分的混合物的羰化相比较。实施例 7 表示出 U-HOF 的有利作用已经在低水平的 U-HOF 下发生了。实施例 8 是一个对比实施例,表明了 C_{20} 醚,尽管存在于 U-HOF 中,没有给出如实施例 3,4 和 7 中所示的有利作用。

实施例 1

将 1700 g 的根据 EP0183545 使壬烯羰化,使得到的羰化产物加氢,再使其重馏分裂解后得到 U-HOF 装入一个间歇式羰化反应器中,并使其加热到 175°C ,再使 300 g 含有八羰基合二钴催化剂(在总混合物中含钴量为 678 ppm)的 U-HOF 与合成气一同注入反应器中。然后将压力提高到 290 巴,并保持在该压力下,同时保持小量的合成气流经反应器。定期取样进行 GC-分析。在该反应结束时,注入 3% (重量)的苛性碱以中和催化剂。从反应器中移出混合物后,使水和油分离出,回收得到 2052 g 产物。样品的 GC-分析结果列于表 1 中。

试验结果表示出,尽管在低钴浓度下,也可使可逆组分转变成不可逆组分。反应原料的可逆组分/不可逆组分之比为 1.54 ,在大约同样的可逆组分和不可逆组分的总浓度下,产物中的可逆组分/不可逆组分之比为 0.82 ,这一结果是意想不到的,这是由于 U-HOF 原料的溴指数非常低($6.1 \text{ mg Br}_2/100 \text{ g}$)的缘故。这一指数是对不饱和度(碳-碳双键)的一个量度,尽管不存在双碳-碳键,也会使醚组分羰化成醚-醛。

表 1 还表示出计算的烯烃利用率,它是生产 1 吨精制醇所需的烯烃原料的量。所以表 1 表示了使用本发明方法的改进效率,该利用率从原料中 4.86 降低到最终产物中的 4.09 。

这种计算方法为从 GC 结果计算转变成醛、醇、甲酸酯和乙缩醛的烯烃的相应摩尔数。然后通过使转变为醛、醇、甲酸酯和乙缩醛的烯烃摩尔总数的倒数乘以烯烃分子量与醇分子量的比来计算烯烃的利用率(以相对于每吨醇的烯烃吨数表示)。

烯烃利用率 = $[100 / \text{转变为醛、醇、甲酸酯和乙缩醛的烯烃}(\text{mol}\%)] \times \text{烯烃的分子量} / \text{醇的分子量}$ 。

实施例 2.

将 1700g 实施例 1 中所用的 U-HOF 装入间歇式羰化反应器中, 使其加热到 200℃, 并使其在 200℃ 下保持 5 小时, 使该反应器保持在 10 巴的合成气压力下, 同时保持一个小的合成气流流经该反应器。定期取样进行 GC-分析。

这些样品的 GC-分析结果列于表 2 中。原料的酸值为 4.41mgKOM/g, 皂化值为 0.97mgKOH/g, 羰基值为 35.31mgKOH/g。对于最终产物, 这些值分别为 2.83、0.27、34.75mgKOH/g。

该实施例的结果表示出可逆组分的含量有小幅度的增加, 不可逆组分的含量有少量减少。这是与羰化期间得到的结果相反的, 这意味着在实施例 1 中, 热工艺过程并不是造成可逆组分明显消失的主要原因。

实施例 3.

将 1000g 实施例 1 中所用的 U-HOF 和 700g 壬烯装入间歇式羰化反应器中, 并使其加热到 175℃。将 300g 含有八羰基合二钴催化剂(总混合物中 Co 为 2313ppm)的壬烯与合成气一同注入该反应器中, 然后将其压力提高到 285 巴, 并保持在该压力下, 同时保持一个小的合成气流流经该反应器。定期取样进行 GC-分析。3 小时后, 待反应结束时, 注入 3% (重量) 的苛性碱以中和催化剂。将反应混合物从反应器中取出后, 分离出水和油相, 得到 2182g 产物(计算值为 2210g)。

这些样品的 GC-分析结果列于表 3 中。还给出了从 GC-分析结果计算出的烯烃转化率和可能的醇产率或烯烃的利用率, 即生产一吨精制醇所需的烯烃的吨数。

根据对原料的分析, 存在 513g 可逆组分, 中和后最终产物混合物含有 408g 可逆组分, 由此表明 105g 可逆组分净消失。原料含有 338g 不可逆组分, 产物中含有 642g 不可逆组分。说明产生了 304g 不可逆组分。1000g 纯壬烯的羰化在同样的实验条件下, 会给出 32g 可逆组分和 163g 不可逆组分, 这清楚地表明了对不可逆产物的形成的改进

选择性。

不考虑 HOF 的作用, 计算烯烃的利用率得出, 在 U-HOF 的存在下的壬烯羰化的烯烃利用率相对纯壬烯羰化的 1.12 为 1.10 吨烯烃/吨醇。这说明在羰化期间 U-HOF 对产率的有利作用。当对可裂解物质的选择性提高时, 由于这种选择性的改进, HOF 裂解后的烯烃利用率将会进一步提高。

实施例 4

将 600g 实施例 1 中所用的 U-HOF 和 1100g 壬烯装入间歇式羰化反应器中, 并使其加热到 175℃, 将 300g 含有八羰基合二钴催化剂(总混合物中 Co 为 2236ppm)的壬烯与合成气一同注入反应器中, 然后将其压力提高到 285 巴, 并保持在该压力下, 同时保持一个小的合成气流流经该反应器。定期取样进行 GC-分析。待 3 小时后, 反应结束时, 注入 3% (重量) 的苛性碱以中和催化剂。反应混合物从反应器中取出之后, 分离出水和油相, 回收得到 2245g 产物(计算价为 2308g)。

这些样品的 GC-分析结果列于表 4 中。还给出了烯烃转化率和烯烃利用率。

根据原料的分析, 存在 337g 可逆组分, 中和后最终产物混合物中含有 252g 可逆组分, 表明 85g 可逆组分的净消失。原料含有 178g 不可逆组分, 产物含有 458g 不可逆组分, 表明产生了 280g 不可逆组分, 在同样实验环境下, 1400g 纯壬烯的羰化会产生 45g 可逆组分和 231g 不可逆组分的产物。这再次说明对形成不可逆产物的选择性有所改进。这个实施例还表示出减小了可逆的和不可逆组分的产生, 对于仅用壬烯羰化的 276g, 该混合物的两组分的 195g, 除去 HOF 裂解的作用, 烯烃消耗量的计算给出 1.07 吨烯烃/吨醇, 这表明对产率改进的可能性。

对比实施例 5.

将 1000g HOF 裂解原料和 700g 壬烯装入间歇式反应器中, 并使其加热到 175℃。将 300g 含有八羰基合二钴催化剂(总混合物中的 Co 为 2110ppm)的壬烯与合成气一同注入反应器中。然后将压力提高到 290 巴, 并保持在该压力下, 同时保持一个小的合成气流流经该反应器。定期取样

进行 GC-分析, 待 3 小时后, 反应结束时, 注入 3% (重量) 的苛性碱以中和催化剂。混合物从反应器中取出后, 分离出水和油相, 回收得到 2104g 产物 (计算值为 2210g)。

这些样品的 GC 分析结果列于表 5 中。还给出了壬烯的转化率和烯烃的利用率。

根据原料的分析, 存在 295g 可逆组分, 中和后最终产物混合物含有 261g 可逆组分, 表明只有 34g 可逆组分 (与实施例 3 中的 105g 相比) 的净消失。原料含有 574g 的不可逆组分, 产物含有 730g 不可逆组分, 表明产生了 156g 不可逆组分。在同样实验环境下, 1000g 纯壬烯的羰化将得到 32g 可逆组分和 163g 不可逆组分。该实施例表示出向壬烯原料中加入 HOF 裂解原料没有得到对不可逆组分形成的改进的选择性。还说明了使用 HOF 裂解原料所达到的可逆组分的消失程度比加入 U-HOF 更低。

实施例 6,

将 1000g 从裂解 HOF 与从 U-HOF 中分离得到的轻产物和 700g 壬烯装入间歇式羰化反应器中, 并将其加热到 175℃。将 300g 含有八羰基合二钴催化剂 (总混合物中 Co 为 2070ppm) 的壬烯与合成气一同注入到反应器中。然后使压力提高到 288 巴, 并保持在该压力下, 同时保持一个小的合成气流流经该反应器, 定期取样进行 GC-分析。待 3 小时后, 反应结束后, 注入 3% (重量) 的苛性碱以中和催化剂。待混合物从反应器中取出后, 分离出水和油相, 回收得到 2161g 产物 (计算值为 2223g)。

这些样品的 GC-分析结果列于表 6 中。还给出了壬烯的转化率和烯烃的利用率。

基于原料的分析, 存在 175g 可逆组分, 中和后最终产物混合物含有 155g 可逆组分, 表明 20g 可逆组分的净消失, 原料中含有 20g 不可逆组分, 产物中含有 288g, 表示出产生了 268g 的不可逆组分。

烯烃利用率的计算给出了, 相对纯壬烯的 1.12, 在 HOF 裂解的轻产物存在下, 壬烯的羰化为 1.2 吨烯烃/吨醇。

这个实施例说明壬烯和 HOF 裂解醇的羰化混合物给出增加的不可逆组分的产生和少量可逆组分的消失。但是这是与烯烃的利用率的降低相一致

的, 而 U-HOF 的加入对烯烃利用率有一点改进。

实施例 7.

这个实施例表示出加入 U-HOF 的有利作用在 U-HOF 的低水平时发生, 这是商业工厂操作的典型。

将 200g U-HOF 和 1500g 壬烯装入间歇式羰化反应器中, 并使其加热到 175℃。将 300g 含有八羰基合二钴催化剂的壬烯 (在总混合物中 Co 为 2709ppm) 与合成气一同注入反应器中。然后将压力提高到 286 巴, 并保持在该压力下, 同时保持一个小的合成气流流经该反应器。定期取样进行 GC-分析。待 3 小时后, 反应结束时, 注入 2% (重量) 的苛性碱以中和催化剂。从反应器中移出混合物后, 分离出水和油相, 回收得到 2390g 产物 (计算值为 2396g)。

这些样品的 GC-分析结果列于表 7 中。还给出了壬烯的转化率和烯烃的利用率。

基于对原料的分析, 原料存在 112g 可逆组分, 中和后最终产物混合物含有 123g 可逆组分, 表明有 11g 可逆组分净产生。原料含有 59g 不可逆组分, 而产物含有 344g 不可逆组分。这表明向烯烃原料中加入 10% 的 U-HOF 抑制了可逆组分的形成。

实施例 3 和 4 说明在较高的加入水平上, 除抑制可逆组分形成外, 还提高了对不可逆组分的选择性。不考虑 HOF 裂解作用, 烯烃利用率的计算得出了相对于纯壬烯的 1.12 的 1.10 吨烯烃/吨醇的利用率。从而, 在低水平的 U-HOF 下, 改进了烯烃的利用率。

实施例 8.

在该实施例中, 在与壬烯的混合物中使 C₂₀ 醚羰化。这种 C₂₀ 醚是称为可逆组分的由氢化和蒸馏 U-HOF 得到的。

将 1000g C₂₀ 醚和 700g 壬烯装入间歇式羰化反应器中, 并使其加热到 175℃。将 300g 含有八羰基合二钴催化剂的壬烯 (在总混合物中 Co 为 2150ppm) 与合成气一同注入反应器中。然后将压力提高到 294 巴, 并保持在该压力下, 同时保持一个小的合成气流流经该反应器。定期取样进行 GC-分析。待 3 小时后, 反应结束时, 注入 3% (重量) 的苛性碱以中和催化剂。将混合物从反应

器中取出后,分离出水和油相,回收得到 2200g 产物 (计算值为 2210g)。

这些样品的 GC-分析结果列于表 8 中,还给出了壬烯的转化率和烯烃利用率。

基于对原料的分析,原料含有 987g 的可逆组分,中和后最终产物混合物含有 1091g 可逆组分,这表明净产生了 104g 可逆组分。原料不含不可逆组分,而产物含有 130g 不可逆组分,净生成 130g 不可逆组分。可逆组分和不可逆组分的总形成量为 234g 而 1000g 纯壬烯将会给出 195g (32g 可逆组分+163g 不可逆组分)。

不考虑 HOF 裂解的作用,对于在 C_{20} 醚存在下壬烯的羰化,烯烃利用率的计算得出,相对纯壬烯羰化时的 1.12,为 1.13 吨烯烃/吨醇。

这个实施例说明了 C_{20} 醚 (尽管存在于 U-HOF 的可逆组分中),在羰基化期间,没有对 U-HOF 的产量产生良好的作用。事实上,它们产生了更多的可逆组分,这些可逆组分在 HOF 裂解期间是可裂解的,并且造成更差的烯烃利用率。

在表中使用了下列缩写:

Olef = 烯烃

par = 链烷烃

ald = 醛

alc = 醇

for = 甲酸酯

rev = 可逆组分

irrev = 不可逆组分

acct = 乙缩醛

heavies = 高于 C_{30} 的重馏分

表 1

时 间 分 钟	wt % olef/par	wt% ald/alc/for	wt% rev	wt% irrev	wt% acet	wt% heavies	烯 烃 利用率
0	0.09	7.75	50.70	32.81	8.65	0.00	4.86
5	0.17	3.57	48.25	30.76	12.05	5.19	5.09
10	0.17	5.98	46.92	29.46	11.50	5.96	4.57
15	0.16	5.94	48.87	26.22	11.42	7.39	4.62
20	0.14	5.48	44.41	29.82	11.72	8.42	4.65
30	0.14	6.28	44.62	30.77	11.59	6.59	4.47
60	0.12	6.17	40.02	35.17	11.32	7.19	4.55
90	0.11	6.95	37.92	36.44	11.22	7.35	4.38
120	0.11	8.39	36.44	36.85	10.98	7.23	4.11
150	0.10	5.44	37.44	39.79	11.10	6.13	4.78
180	0.10	8.96	35.86	38.93	10.76	5.39	4.03
最 终	0.10	10.77	36.39	44.22	8.52	0.00	4.09

表 2

时 间 分 钟	wt % olef/par	wt % ald/alc/for	wt % rev	wt % irrev	wt % acet	wt % hea ies	烯 烃 利用率
原料	0.13	7.90	47.73	31.71	12.53	0.00	3.89
0	0.48	8.22	54.47	24.31	12.52	0.00	3.86
60	0.44	7.94	51.04	29.12	12.46	0.00	3.91
90	0.37	7.42	54.79	24.77	12.65	0.00	3.98
120	0.32	7.30	51.24	28.49	12.66	0.00	3.99
150	0.31	7.24	54.07	24.94	12.64	0.00	4.02
180	0.25	7.06	51.54	28.54	12.61	0.00	4.05
240	0.21	6.85	55.05	25.13	12.76	0.00	4.07
300	0.17	6.66	51.75	28.89	12.52	0.00	4.15

表 3

时 间 分 钟	wt % olef?par	wt % ald/alc/for	wt % rev	wt % irrev	wt % acet	wt % heavies	wt % acet	烯 烃 利用率
0	50.06	3.06	25.65	16.88	4.34	0.00	0.00	11.92
5	32.64	17.01	24.85	11.83	7.94	5.75	32.85	3.48
10	23.15	24.29	24.18	12.15	9.56	6.67	51.34	2.52
15	17.72	27.05	23.91	12.55	11.60	7.16	62.30	2.18
20	14.05	27.88	23.85	12.85	13.62	7.76	69.89	2.01
30	10.88	26.48	20.72	14.88	17.44	9.58	76.53	1.88
60	8.17	21.65	20.49	15.39	23.40	10.90	82.34	1.82
90	5.06	15.31	19.67	17.70	29.38	12.88	89.01	1.82
120	5.05	20.68	18.81	20.51	25.17	9.78	88.96	1.77
150	4.27	31.05	18.13	25.41	15.71	5.42	90.53	1.73
180	4.56	40.54	18.22	28.72	7.86	0.00	89.79	1.66
最终	4.64	39.65	18.47	29.07	8.17	0.00	89.61	1.68

表 4

时 间 分 钟	wt % olef/par	wt % ald/alc/for	wt % rev	wt % irrev	wt % acet	wt % heavies	wt % acet	烯 烃 利用率
0	70.30	1.81	16.84	8.90	2.42	0.00	0.00	21.804
5	37.39	20.76	19.48	10.15	8.19	4.02	43.05	3.024
10	28.37	26.98	18.45	10.00	10.93	5.19	55.98	2.266
15	21.79	30.87	17.80	9.97	13.63	5.94	65.71	1.903
20	18.90	33.00	16.43	10.01	16.96	6.69	73.13	1.675
30	13.12	33.41	14.54	12.11	21.25	5.56	78.92	1.512
60	7.84	24.17	13.17	12.15	34.25	8.46	87.35	1.396
90	6.12	18.62	12.44	12.81	40.69	9.31	90.11	1.368
120	5.38	20.33	12.31	15.00	38.92	8.07	91.26	1.367
150	5.00	23.55	12.82	18.58	33.07	6.99	91.71	1.424
180	4.74	37.50	12.46	20.46	24.13	5.21	92.19	1.423
最终	6.14	46.57	10.93	19.86	14.09	2.40	89.84	1.333

表 5

时 分 钟	wt % olef/par	wt % ald/alc/for	wt % rev	wt % irrev	wt % acet	wt % heavies	烯 炔 利用率
0	50.00	1.42	14.74	28.71	5.14	0.00	13.25
5	26.31	15.59	14.03	16.55	7.33	20.18	3.77
10	17.52	20.47	13.18	14.31	9.65	24.87	2.83
20	12.89	23.53	13.78	15.25	14.07	20.47	2.23
30	8.82	19.61	12.71	14.96	17.98	25.91	2.21
60	6.45	17.49	12.11	17.85	2.20	23.88	2.07
90	5.18	24.41	12.05	24.97	19.62	13.77	1.84
120	5.10	32.15	12.12	23.43	14.92	7.27	1.71
150	4.33	34.34	11.87	30.74	13.20	5.51	1.69
180	4.42	36.50	11.90	31.20	11.72	4.25	1.67
最终	4.92	42.20	11.82	33.04	7.99	0.02	1.60

表 6

时 分 钟	wt % olef/par	wt % ald/alc/for	wt % rev	wt % orrev	wt % acet	wt % heavies	烯 烃 利用率
0	53.05	38.18	8.75	0.01	0.01	0.01	2.381
5	36.27	29.87	8.67	6.31	18.81	0.07	1.778
10	25.56	29.79	8.62	6.84	19.19	0.00	1.435
15	20.48	42.97	8.29	7.10	21.04	0.11	1.306
20	15.19	39.46	7.51	9.65	28.11	0.07	1.219
30	12.20	37.85	8.59	8.77	32.41	0.17	1.165
60	6.99	25.06	8.09	9.59	45.07	5.19	1.156
90	5.84	28.15	8.00	10.53	41.53	5.94	1.162
120	5.94	51.62	7.95	11.07	21.20	2.22	1.112
150	5.08	59.30	7.32	14.44	13.59	0.26	1.105
180	5.16	66.38	6.91	12.83	8.63	0.10	1.075
最终	4.96	63.89	6.97	12.95	9.75	1.48	1.196

表 7

时 间 分 钟	wt % olef/par	wt % ald/alc/for	wt % re,	wt % irrev	wt % acet	wt % heavies	烯 烃 利用率
0	90.01	0.60	5.62	2.97	0.81	0.00	
5	56.85	31.41	5.00	2.79	3.08	0.87	2.646
10	37.20	38.41	6.57	5.34	9.93	2.55	1.805
15	26.93	42.34	7.12	6.86	14.22	2.54	1.506
20	22.17	44.84	6.05	6.28	17.61	3.05	1.349
30	16.07	41.89	5.12	7.13	25.48	4.32	1.232
60	12.54	39.49	5.44	6.55	30.80	5.19	1.172
90	10.38	32.09	5.53	7.20	38.16	6.64	1.167
120	8.81	29.82	5.38	8.79	40.44	6.75	1.161
150	8.07	39.36	5.17	11.89	30.07	5.45	1.172
180	7.52	47.54	5.17	13.82	22.16	3.80	1.164
最终	8.12	49.14	5.15	14.34	20.23	3.02	1.171

表 8

时 分 钟	wt % ole/par	wt % ald/alc/for	wt % rev	wt % irrev	wt % acet	wt % heavies	烯 烃 利用率
0	50.00	0.02	49.37	0.00	0.62	0.00	
5	30.71	17.83	47.44	0.00	1.89	2.13	4.472
10	17.94	22.64	51.17	0.00	4.13	4.11	3.206
15	14.05	22.47	53.28	0.00	6.18	4.01	2.966
20	12.34	27.60	49.79	0.00	6.96	3.31	2.445
30	8.27	21.45	52.27	0.00	12.97	5.03	2.426
60	5.95	17.49	52.77	0.00	18.22	5.58	2.321
90	4.91	20.41	54.23	0.00	16.44	4.01	2.245
120	4.40	26.86	50.19	5.22	11.11	2.22	2.172
150	4.10	31.16	50.03	5.70	7.62	1.39	2.128
180	3.89	34.36	50.01	5.91	5.09	0.74	2.093
最终	4.25	38.87	49.36	5.90	1.61	0.00	2.043