



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103946205 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 23

-
- (21) 申请号 201280056699. 2 *C08F 8/12* (2006. 01)
- (22) 申请日 2012. 11. 19 *C07C 29/149* (2006. 01)
- (30) 优先权数据 *C07C 31/04* (2006. 01)
13/305, 114 2011. 11. 28 US *C07C 31/08* (2006. 01)
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日
2014. 05. 19
- (86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/065851 2012. 11. 19
- (87) PCT国际申请的公布数据
W02013/081883 EN 2013. 06. 06
- (71) 申请人 国际人造丝公司
地址 美国得克萨斯
- (72) 发明人 M·O·斯凯茨
- (74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 柳冀
- (51) Int. Cl.
C07C 67/03 (2006. 01)
C07C 69/14 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

生产聚乙烯醇或其共聚物以及乙醇的集成方法

(57) 摘要

通过氢解反应由乙酸甲酯生产乙醇。乙酸甲酯在乙酸乙烯酯聚合物或共聚物转化成乙烯醇聚合物或共聚物的过程中作为副产物产生。通过集成这两种方法, 由乙酸甲酯副产物生产有价值的产物即乙醇。

1. 生产乙醇以及乙烯醇的聚合物或共聚物的方法,该方法包括以下步骤:
 - (a) 使基于乙酸乙烯酯的聚合物或共聚物与碱和甲醇在有效形成乙烯醇的聚合物或共聚物以及包含乙酸甲酯的第一料流的条件下接触;和
 - (b) 使至少一部分的乙酸甲酯与氢气反应以形成甲醇和乙醇。
2. 权利要求 1 的方法,其进一步包括步骤 (c) 将至少一部分步骤 (b) 中形成的甲醇再循环至接触步骤 (a)。
3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述基于乙酸乙烯酯的聚合物或共聚物包括聚乙酸乙烯酯,而所述乙烯醇的聚合物或共聚物包括聚乙烯醇。
4. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述基于乙酸乙烯酯的聚合物或共聚物包括链烯烃-乙酸乙烯酯共聚物,而所述乙烯醇的聚合物或共聚物包括链烯烃-乙醇共聚物。
5. 前述权利要求任一项的方法,其进一步包括将来自步骤 (a) 的包含乙酸甲酯的第一料流纯化以形成包含乙酸甲酯的第二料流的步骤。
6. 权利要求 5 的方法,其中通过下列技术中的一种或多种进行纯化步骤:萃取蒸馏、液-液萃取、蒸馏、结晶、气提、膜分离技术、过滤、闪蒸、以及一种或多种杂质的化学反应。
7. 权利要求 5 的方法,其中所述第一料流包含乙酸甲酯、甲醇、轻质有机物和水。
8. 权利要求 5 的方法,其中所述第二料流包含乙酸甲酯和甲醇。
9. 权利要求 5 或 6 的方法,其中基于第二料流中乙酸甲酯和甲醇的总重量,所述第二料流包含 5wt% -95wt% 乙酸甲酯、任选地 60wt% -95wt% 乙酸甲酯或 70wt% -90wt% 乙酸甲酯,以及 5wt% -95wt% 甲醇、任选地 5wt% -40wt% 甲醇或 10wt% -30wt% 甲醇。
10. 权利要求 5 或 6 的方法,其中基于第二料流中乙酸甲酯和水的总重量,所述第二料流包含 90wt% -100wt% 乙酸甲酯、任选地 93wt% -100wt% 乙酸甲酯或 95wt% -100wt% 乙酸甲酯,以及 0wt% -10wt% 水、任选地 0wt% -7wt% 水或 0wt% -5wt% 水。
11. 前述权利要求任一项的方法,其中步骤 (b) 形成包含甲醇和乙醇的混合醇料流,该方法进一步包括将混合醇料流分离成甲醇料流和乙醇料流的步骤。
12. 权利要求 11 的方法,其中乙醇料流包含至少 90wt% 乙醇。
13. 权利要求 11 的方法,其中甲醇料流包含至少 90wt% 甲醇。
14. 前述权利要求任一项的方法,其中在含铜催化剂存在下进行步骤 (b)。

生产聚乙烯醇或其共聚物以及乙醇的集成方法

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请要求 2011 年 11 月 28 日提交的美国专利申请 13/205, 114 的优先权, 其全部内容通过引用并入本文。

发明领域

[0003] 本发明概括地说涉及生产乙醇的方法, 特别是由乙酸甲酯制造乙醇的方法, 其中乙酸甲酯在乙酸乙烯酯聚合物或共聚物转化成乙烯醇聚合物或共聚物的过程中产生。

[0004] 发明背景

[0005] 用于工业用途的乙醇按常规由诸如石油、天然气或煤之类的石化原料、由诸如合成气之类的原料中间体、或者由诸如玉米或甘蔗之类的含淀粉材料或纤维素材料生产。用于由石化原料以及由纤维素材料生产乙醇的常规方法包括乙烯的酸催化水合、甲醇同系化、直接醇合成和费-托合成。石化原料价格的不稳定造成常规生产的乙醇成本波动, 在原料价格升高时使得对乙醇生产的替代来源的需要更大。含淀粉材料以及纤维素材料通过发酵转化为乙醇。然而, 发酵典型地用于乙醇的消费性生产, 其适合于燃料或人类消费。另外, 含淀粉或纤维素材料的发酵与食品来源构成竞争并且对可以生产用于工业用途的乙醇的量施加了限制。

[0006] 通过链烷酸和 / 或其它含羰基化合物的还原生产乙醇得到广泛研究, 在文献中提及了催化剂、载体和操作条件的各种组合。

[0007] 也有提出其它生产乙醇的方法。例如, EP2060553 描述了将烃类转化成乙醇的方法, 包括将烃类转化成乙酸并将乙酸氢化成乙醇。将来自氢化反应器的料流进行分离以获得乙醇料流以及乙酸和乙酸乙酯的料流, 将乙酸和乙酸乙酯料流再循环到氢化反应器。

[0008] 仍然需要制造乙醇的方法, 尤其是从工业生产中将会作为副产物处理的来源制造乙醇。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明涉及制造乙醇的方法。在一种实施方案中, 本发明为生产乙醇的方法, 其包括使乙酸甲酯与氢气反应以形成甲醇和乙醇。本文中将由这种乙酸甲酯与氢气形成甲醇和乙醇的反应称作氢解反应。通过使基于乙酸乙烯酯的聚合物或共聚物与碱和甲醇在有效形成乙烯醇的聚合物或共聚物以及包含乙酸甲酯的第一料流的条件下接触而产生乙酸甲酯。将至少一部分随着乙烯醇聚合物或共聚物共同产生的乙酸甲酯用作氢解反应的进料。

[0011] 因而, 在一种实施方案中, 本发明涉及生产乙醇的方法, 该方法包括以下步骤: (a) 使基于乙酸乙烯酯的聚合物或共聚物与碱和甲醇在有效形成乙烯醇的聚合物或共聚物以及包含乙酸甲酯的第一料流的条件下接触; 和 (b) 使至少一部分的乙酸甲酯与氢气反应以形成甲醇和乙醇。在任意的步骤 (c) 中, 可以使至少一部分步骤 (b) 中产生的甲醇再循环至接触步骤 (a)。用于步骤 (a) 的基于乙酸乙烯酯的聚合物或共聚物的实例包括聚乙酸乙烯酯 (PVAc) 以及诸如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVAc) 的链烯烃-乙酸乙烯酯共聚物。步骤 (a) 中形成的乙烯醇聚合物或共聚物的实例包括聚乙烯醇 (PVOH) 以及诸如乙烯-乙烯

醇共聚物 (EVOH) 的链烯烃 - 乙烯醇共聚物。例如,在步骤 (a) 中,可以将聚乙酸乙烯酯转化成聚乙烯醇,可以将链烯烃 - 乙酸乙烯酯共聚物转化成链烯烃 - 乙烯醇共聚物。

[0012] 可以任选地在诸如乙烯的链烯烃之类的共聚单体存在下,通过聚合乙酸乙烯酯单体形成乙酸乙烯酯聚合物或共聚物。可以通过乙烯的乙酰氧基化形成乙酸乙烯酯单体。因而,所述方法可以进一步包括以下步骤:(d) 使乙酸与反应物如乙烯和氧气在有效形成乙酸乙烯酯的条件下接触;和 (e) 使乙酸乙烯酯与反应物在有效形成基于乙酸乙烯酯的聚合物或共聚物如聚乙酸乙烯酯或链烯烃 - 乙酸乙烯酯共聚物的条件下接触。

[0013] 可以将来自步骤 (a) 的包含乙酸甲酯的第一料流纯化以脱除至少一些可能对氢解反应不利的杂质。可以通过多种技术进行这一纯化,包括萃取蒸馏、液 - 液萃取、蒸馏、结晶、气提、膜分离技术、过滤、闪蒸、一种或多种杂质的化学反应、以及这些技术的组合。因而,所述方法可以进一步包括将来自步骤 (a) 的包含乙酸甲酯的第一料流纯化以形成包含乙酸甲酯的第二料流的步骤。纯化步骤可以从第一料流中脱除足够多的杂质以使得第二料流是更适合的供给生产甲醇和乙醇的氢解工艺的进料。

[0014] 来自步骤 (a) 的包含乙酸甲酯和杂质的第一料流可以包含乙酸甲酯和杂质如甲醇、轻质有机物、水、乙酸乙烯酯单体、乙醛、二甲基乙缩醛 (dimethylacetyl)、乙酸钠和聚合物固体。通过纯化第二料流得到的第二料流可以包含乙酸甲酯和杂质如甲醇和水。

[0015] 取决于包括制造 PVOH 的方式和回收及纯化乙酸甲酯的方式在内的若干因素,纯化过的第二料流可以包含宽范围含量的甲醇。特定来源的与乙酸甲酯混合的甲醇来自聚乙酸乙烯酯的甲醇分解反应中所用的过量甲醇。例如,基于第二料流中乙酸甲酯和甲醇的总重量,第二料流可以包含 5wt% -95wt%、例如 60wt% -95wt%、例如 70wt% -90wt% 乙酸甲酯和 5wt% -95wt%、例如 5wt% -40wt%、例如 10wt% -30wt% 甲醇。

[0016] 取决于包括回收及纯化乙酸甲酯的方式在内的若干因素,纯化过的第二料流还可以包含宽范围的水含量。然而,优选第二料流包含不超过少量的水,以使得从后续氢解回收的乙醇也包含少量的水。例如,基于第二料流中乙酸甲酯和水的总重量,第二料流可以包含 90wt% -100wt%、例如 93wt% -100wt%、例如 95wt% -100wt% 乙酸甲酯和 0wt% -10wt%、例如 0wt% -7wt%、例如 0wt% -5wt%、例如 0wt% -5wt% 水。

[0017] 可以在合适的氢解催化剂的存在下进行氢解反应。氢解催化剂的实例包括含铜催化剂,尤其是那些具有还原态或部分还原态的铜的催化剂。这类含铜催化剂的实例参见美国专利 5,198,592、5,414,161、7,947,746、美国专利申请公布 US2009/0326080 和 W083/03409,其全部内容通过引用并入本文。

[0018] 通过氢解生成甲醇和乙醇之后,可以通过合适的分离技术如蒸馏分离甲醇和乙醇,以形成乙醇料流和甲醇料流。乙醇料流可以包含至少 90wt% 乙醇,例如至少 92wt% 乙醇,例如至少 95wt% 乙醇。甲醇料流可以包含至少 90wt% 甲醇,例如至少 92wt% 甲醇,例如至少 95wt% 甲醇。可以将甲醇料流再循环至步骤 (a) 以便与基于乙酸乙烯酯的聚合物或共聚物接触。

[0019] 在另一实施方案中,本发明涉及生产乙醇的方法,其包括来源于乙烯醇聚合物或共聚物生产设备的乙酸甲酯氢解以形成甲醇和乙醇,以及任选地将甲醇再循环至所述生产设备。

[0020] 附图简要说明

[0021] 图 1 显示用于生产聚乙烯醇或其共聚物以及乙醇的集成方法。

[0022] 发明详述

[0023] 引言

[0024] 商业化生产聚乙烯醇是通过乙酸乙烯酯与自由基引发剂反应产生聚乙酸乙烯酯。然后可以使聚乙酸乙烯酯与甲醇在碱存在和足以产生聚乙烯醇 (PVOH) 及乙酸甲酯的条件下反应。类似地,通过使乙烯-乙酸乙烯酯共聚物与甲醇在碱存在和足以形成乙烯-乙烯醇共聚物 (EVOH) 及乙酸甲酯的条件下反应,可以形成诸如 EVOH 的聚乙烯醇的共聚物。因而,乙酸甲酯在两类反应中都作为副产物生成。根据本发明,在 PVOH 或 EVOH 生产中形成的乙酸甲酯可以在催化剂存在下经历氢解形成甲醇和乙醇。优选将甲醇再循环至产生 PVOH 或 EVOH 的步骤中。因而,可以将本发明描述成用于生产 (1) 聚乙烯醇聚合物或共聚物和 (2) 乙醇的集成方法。

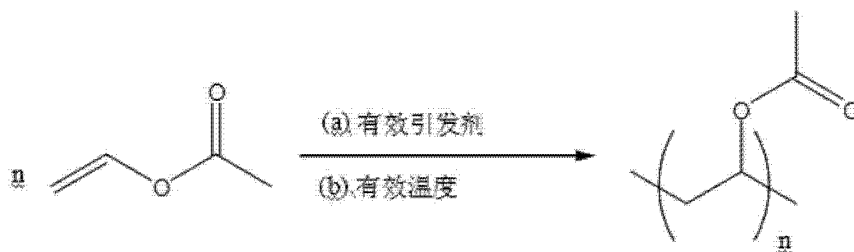
[0025] 图 1 提供生产聚乙烯醇或其共聚物以及乙醇的集成方法实例的流程图。将会理解的是,诸如 2、12、和 22 之类在图 1 中画出的线描绘的是工艺中物料的流动,而不是诸如管道之类的特定装置或设备。图 1 中,将包含聚乙酸乙烯酯或乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的进料通过线 2 引入醇解反应区 10。将包含甲醇的另一进料通过线 4 也引入该醇解反应区 10。任选地,可以将聚乙酸乙烯酯或乙烯-乙酸乙烯酯共聚物与甲醇在引入醇解反应区 10 之前进行预混。还可以将合适的催化剂引入醇解反应区 10,例如连同线 4 中的甲醇进料一起或者通过图 1 中未示出的线引入。

[0026] 线 12 表示醇解反应产物转移至产物回收区 20。经由线 22 回收包含聚乙烯醇或乙烯-乙烯醇共聚物的产物,经由线 24 从产物回收区 20 取出乙酸甲酯料流。将乙酸甲酯料流 24 引入氢解区 30。另外,将包含氢气的进料经由线 26 引入氢解区 30。产物流 32 由氢解区 30 通至分离区 40。乙醇产物流 42 从分离区 40 取出乙醇产物,而甲醇产物流 44 从分离区 40 取出甲醇产物。任选地,可以将一部分或全部的甲醇产物流经由再循环的侧线料流 46 转向至醇解区 10,例如引入线 4 中的甲醇进料或者通过图 1 未示出的线直接引入醇解区 10。

[0027] B. 乙烯醇聚合物和共聚物的生产

[0028] 由乙酸乙烯酯生产 PVOH 或其共聚物包括两步。第一步是乙酸乙烯酯聚合形成聚乙酸乙烯酯,第二步包括聚乙酸乙烯酯醇解形成 PVOH。第一步包括乙酸乙烯酯转化成重复聚合单元。可以如下示意性地描绘这种转化:

[0029]



[0030] 其中 n 为约 2500-25,000 的整数,优选约 9000-约 23,000,最优选约 11,000-约 21,000。可以按常规通过在引发剂存在下将乙酸乙烯酯本体聚合形成期望的聚乙酸乙烯酯来进行方法的第一步。聚合方法任选地在诸如乙烯的共聚单体存在下发生,以形成乙

烯-乙酸乙烯酯共聚物。示例性的形成PVOH的方法参见美国专利4,463,138和4,820,767,其各自的全部内容通过引用并入本文。

[0031] 通过使乙酸与反应物在有效形成乙酸乙烯酯的条件下接触,可以制备乙酸乙烯酯,本领域也称作乙酸乙烯酯单体(VAM)。在一种实施方案中,使乙酸与乙烯和氧气反应形成乙酸乙烯酯。这类反应的实例参见美国专利7,855,303和7,468,455,其全部内容通过引用并入本文。在另一实施方案中,使乙酸与乙炔反应形成乙酸乙烯酯。这类反应的实例参见美国专利3,268,299,其也通过引用并入本文。

[0032] 引发剂可以是自由基聚合引发剂,它能够使乙酸乙烯酯在约0°C-约40°C的温度下本体聚合以提供重均分子量等于或大于约900,000的基本上线形的聚乙酸乙烯酯,其醇解时提供重均分子量等于或大于约450,000的PVOH。通过W.S.Park等,Journal of Polymer Science,Polymer Physics Ed.第15卷,第81页(1977)中所述的方法测定重均分子量。通常,有效的引发剂为约0°C-约40°C的温度下半衰期长达约200小时的偶氮化合物。在本发明的优选实施方案中,引发剂将在约0°C-约40°C的温度下具有约1-约200小时的半衰期,在本发明特别优选的实施方案中,所选的引发剂将在约10°C-约35°C的温度下具有约10-约150小时的半衰期。在一种情况下,引发剂具有在约15°C-约30°C的温度下测定的约50-约100小时的半衰期。可以由引发剂的分解速率计算引发剂的半衰期,其例如在“Polymer Handbook”,J.Brandrup&E.H.Immergut,John Wiley&Sons.1975中得到记载。适合用于本发明方法的说明性的引发剂为下式的偶氮化合物:

[0033]



[0034] 其中 R_1 和 R_2 相同或不同,且独立地是直链或支链低级烷基、低级烷氧基烷基、环烷基、腈取代的烷基、或苯基烷基腈。合适 R_1 和 R_2 基团的选择是本领域已知的。在上式范围内,优选的偶氮引发剂为2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮双-1-环辛腈、偶氮双-2-甲基丁腈、1,1'-偶氮双-1-环己腈、2,2'-偶氮双-2-丙基丁腈、2,2'-偶氮双-2-甲基己腈、2,2'-偶氮双-2-苄基丙腈等。

[0035] 引发剂用量、聚合温度和聚合时间之间存在关联。需要的话,可以选择每个上述的工艺参数,以使聚乙酸乙烯酯的分子量最大化,以及需要的话使支化度最小化。在一些示例性的实施方案中,基于乙酸乙烯酯单体的总摩尔数,引发剂浓度可以是约 1×10^{-6} -约 1×10^{-3} 摩尔%,聚合温度可以是约0°C-约40°C,聚合时间可以是约2-约48小时。另一情况下,引发剂浓度以上述方式计约 1×10^{-5} -约 1×10^{-3} 摩尔%,聚合温度约10°C-约35°C,聚合时间约4-约36小时。另一情况下,引发剂浓度以上述方式计约 2×10^{-5} -约 2×10^{-4} 摩尔%,聚合温度约15°C-约25°C,聚合时间约6-约24小时。另一情况下,引发剂浓度以上述方式计约 5×10^{-5} -约 5×10^{-4} 摩尔%,聚合温度约15°C-约25°C,聚合时间约6-约18小时。

[0036] 乙酸乙烯酯单体任选地具有等于或大于约99wt%和优选等于或大于约99.9wt%的纯度。可以通过用具有200个塔板的旋带蒸馏柱(spining band column)分馏乙酸乙烯酯单体并收集中间馏分至约72.2°C,获得小规模数量的纯度等于或大于约99.9wt%的乙酸乙烯酯。可以通过本领域技术人员公知的标准工业蒸馏程序获得用于高分子量PVOH

工业生产的大量的纯度等于或大于约 99.9wt% 的乙酸乙烯酯。

[0037] 通过引发的自由基聚合完成乙酸乙烯酯单体的聚合。氧气是自由基聚合的抑制剂,因此,优选在基本上无氧的条件下进行该聚合。因而,优选使经过分馏的高纯度乙酸乙烯酯单体在聚合之前经历除氧程序。这可以通过高真空和惰性气体吹扫下的冻融操作来完成,其中使单体在约 -93°C 下冷冻、解冻、再冷冻、解冻等等。为了确保基本上完全的除氧,可以使乙酸乙烯酯单体经历至少约 3 次的冻融循环。然而,通过使纯氮气鼓泡通过聚合混合物除氧也可能是足够的。

[0038] 一旦获得经过纯化和除氧的乙酸乙烯酯单体,然后就可以将该单体转移至适合进行自由基本体聚合工艺的反应器。适合用于该聚合反应的反应器不是关键,可以采用在常规本体聚合中使用的反应器。合适的反应器通常将配备温度控制装置以将反应混合物维持在期望的温度范围内,还应当配备维持反应器基本上无氧的装置;例如,在诸如氮气的惰性气体中进行聚合的装置。

[0039] 可以按分批、半连续或连续方式进行聚合过程。可以在单一反应区中或者在串联或并联的多个反应区中进行反应,或者可以在细长的管状区或一系列这样的区中间歇或连续地进行反应。所用的构造材料应当在反应过程中对反应物呈惰性,而且设备的制造应当能够经受反应温度和压力。

[0040] 反应区可以装备一个或多个内部和 / 或外部换热器,以便控制过度的温度波动,或者防止其中任何可能的失控反应温度或波动。在所述方法的优选实施方案中,可以采用改变反应混合物混合程度的搅拌装置。经由振动、摇动、搅拌、旋转、振荡、超声振动等混合都是所设想的搅拌装置类型的实例。这些装置是本领域技术人员可得且公知的。

[0041] 可以将反应物和试剂最初分批引入反应区,或者可以在工艺过程中连续或间歇地引入反应区。尤其为了维持期望的反应溶剂、反应物和试剂的摩尔比,在反应过程中间歇或连续地引入反应区和 / 或调节所引入的反应物用量的装置可以方便地用于所述方法。

[0042] 聚合过程完成后,可以通过在常压或减压下蒸馏脱除未反应的乙酸乙烯酯。包含聚乙酸乙烯酯的聚合残余物将留在用于脱除未反应乙酸乙烯酯的容器中。可以通过常规手段处理聚乙酸乙烯酯产物,例如首先将聚合残余物溶解在诸如丙酮、四氢呋喃、甲醇、二氯甲烷、乙酸乙酯等的有机溶剂中,然后用诸如己烷、环己醇、二乙醚、1,3,5-三甲基苯等的非溶剂沉淀该聚合物。类似地,可以通过简单地采用冷水完成聚合物的沉淀。然后通过标准过滤和干燥工序完成聚合物回收。

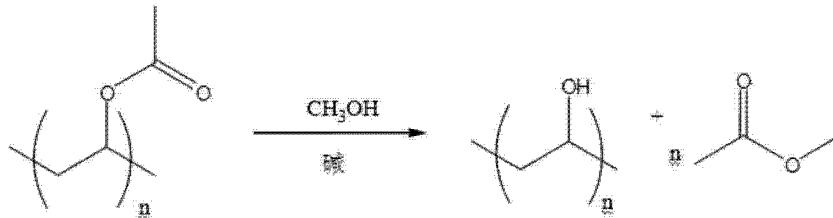
[0043] 由上述方法生产的聚乙酸乙烯酯将会具有仅仅比原来的聚乙酸乙烯酯醇解所得 PVOH 产生的重新乙酰化的聚乙酸乙烯酯略高的特性粘度以及相应的分子量。因而,生产的聚乙酸乙烯酯可能是基本上线形的。按照该方法生产的聚乙酸乙烯酯可以具有等于或大于约 3.2dL/g 的特性粘度。这对应等于或大于约 1.0×10^6 的重均分子量。因而,鉴于聚乙酸乙烯酯的重复单元分子量约 86 而 PVOH 的重复单元分子量约 44 这一事实,由上述聚乙酸乙烯酯醇解生产的 PVOH 具有至少约 0.45×10^6 的重均分子量。在本发明一种优选实施方案中,聚乙酸乙烯酯具有约 3.5dL/g- 约 4.0dL/g 的特性粘度。落入该特性粘度范围的聚乙酸乙烯酯具有约 1.3×10^6 - 约 1.6×10^6 的重均分子量,由其醇解生产的 PVOH 将具有约 0.5×10^6 - 约 0.8×10^6 的重均分子量。

[0044] 可以通过本领域技术人员已知的许多技术中的任一种完成聚乙酸乙烯酯重均分

子量的测定。适合进行分子量测定的手段的说明性实例包括得出重均分子量的光散射技术和可以按照关系式 $[\eta] = 5.1 \times 10^{-5} M^{0.791}$ 与重均分子量关联的特性粘度测定,更详细地参见 W. S. Park 等, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Ed. 第 15 卷,第 81 页 (1977)。

[0045] 可以如下示意性地描绘将聚乙酸乙烯酯转化成 PVOH 的第二步:

[0046]



[0047] 其中 n 如上所述。常规的聚乙酸乙烯酯醇解方法可以用于将聚乙酸乙烯酯转化成 PVOH。这类方法的实例为通过引用并入本文的美国专利 4, 463, 138 中详细描述的那些。简要地说,完成醇解可以首先将聚乙酸乙烯酯溶解在一些足以形成至少约 2% 聚乙酸乙烯酯树脂溶液的诸如甲醇的低分子量醇中。然后可以采用碱或酸催化以便将聚乙酸乙烯酯转化成凝胶形式的 PVOH。然而,优选碱催化,其中合适的碱包括无水氢氧化钾、无水氢氧化钠、甲醇钠、甲醇钾等。例如,当氢氧化钠用作所述碱时,可以在无水或基本上无水的条件下进行醇解反应,从而避免不希望的乙酸钠代替期望的乙酸甲酯形成。任选地将凝胶材料切成小块并且可以用甲醇、乙醇或水反复萃取以便脱除残余的碱盐。基本上纯的 PVOH 可以在真空和约 30°C - 约 70°C 的温度下干燥约 2-20 小时。按照该方法生产的 PVOH 可以具有至少约 0.45×10^6 的重均分子量。在优选的实施方案中,PVOH 的重均分子量为约 0.45×10^6 - 约 1.0×10^6 、例如约 0.5×10^6 - 约 0.8×10^6 。

[0048] 按照本发明生产的 PVOH 可以用于生产具有优异强度的 PVOH 纤维。另外,由本发明的 PVOH 生产的纤维优选具有高熔点。

[0049] 在聚乙烯醇共聚物的形成中,特别是在乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物醇解形成 EVOH 中,可以类似地采用上述醇解反应。

[0050] C. 乙酸甲酯料流

[0051] 如上所示,对于每摩尔当量的聚乙酸乙烯酯的重复单元,醇解反应形成 1 摩尔的乙酸甲酯副产物。全部内容通过引用并入本文的美国专利 7, 906, 680 描述了同时生产聚乙烯醇或链烯烃 - 乙烯醇共聚物以及乙酸的方法。在该方法中,来自聚乙烯醇或链烯烃 - 乙烯醇共聚物形成的乙酸甲酯副产物进行羰基化以形成乙酸和 / 或乙酸酐。在美国专利 7, 906, 680 描述的另一方法中,通过水解将乙酸甲酯转化成乙酸。然后销售该乙酸或者可以再循环至乙酸乙烯酯生产。本发明的方法有利地包括将乙酸甲酯通向下述的氢解步骤以生产乙醇和甲醇。由此本发明的方法减少或消除了对水解设备的需要及伴随的能量需求。

[0052] 来源于聚乙烯醇或者链烯烃 - 乙烯醇共聚物生产方法的乙酸甲酯料流可能含有多种使该乙酸甲酯料流不适合或不那么适合直接供给氢解工艺的成分。例如,乙酸甲酯料流可以包含乙酸甲酯、甲醇(上述反应中的过量反应物)、轻质有机杂质、乙酸钠、乙酸乙烯酯单体以及可能的聚合物固体和水。乙酸乙烯酯聚合物或共聚物向乙烯醇聚合物或共聚物的转化中所得的粗制乙酸甲酯料流包含的轻质有机杂质可以例如包括羰基杂质如乙酸、乙

醛、丙酮、甲乙酮、丁醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛和 2-乙基丁醛等以及不饱和醛类。可能存在于乙酸甲酯料流中的另外的杂质可以包括甲苯、苯、二甲基乙缩醛、3-甲基-2-戊酮、丙酸、乙酸乙酯和乙醇。

[0053] 取决于乙酸甲酯料流中各种污染物的种类和含量以及氢解步骤中催化剂敏感性，可能需要的是在将乙酸甲酯料流送至氢解步骤之前脱除该料流所含的一些污染物。例如，乙酸甲酯料流中聚合物固体的存在可能干扰氢解反应器或使其结垢，优选在氢解之前从乙酸甲酯料流中进行脱除。另外，作为氢解之前乙酸甲酯料流纯化的一部分，可以调节乙酸甲酯料流的含水量。

[0054] 纯化粗制乙酸甲酯料流的方法包括但不限于经由萃取蒸馏、液-液萃取、蒸馏、结晶、气提、膜分离技术、过滤、闪蒸和一种或多种杂质的化学反应分离水、杂质和固体。用化学反应从乙酸甲酯料流脱除杂质的一种方法参见美国专利公布 2010/0204512，其中通过使用料流与包含诸如铂或钯的 VIII 至 XI 族金属的催化剂接触减少料流的醛含量。用化学反应从乙酸甲酯料流脱除杂质的另一方法参见美国专利 5,206,434，其中通过在足以使诸如硫酸羟胺之类的氨基化合物与羰基杂质反应形成水溶性含氮衍生物的条件下向料流中添加该氨基化合物减少料流中的羰基杂质。

[0055] 在 PVOH 或其共聚物的生产中，形成的所得乙酸甲酯可以看作母液，其有待最终纯化并供给生产乙醇和甲醇的乙酸甲酯氢解反应器。可以将粗制乙酸甲酯料流通向母液塔纯化，以脱除诸如轻质有机成分、聚合物固体和水的杂质。该塔可以在升高的压力和加热下操作以从不纯的乙酸甲酯粗制混合物中，在塔顶料流中取出基本上所有纯化形式的乙酸甲酯和超过 95% 的甲醇。可以调节塔的回流以控制塔顶的水量。聚合物固体可能包含聚乙酸乙烯酯、PVOH 和乙酸钠。这些聚合物固体可以从母液塔底作为残余物排出。

[0056] 通过在升高的压力下操作母液塔，可以将塔顶成分或塔顶馏出物用作 PVOH 设备中其它回收塔的热源。在约 55psig 下操作容许回收超过 50% 该塔所用的能量。可以另外将其它料流送至母液塔分离。例如，来自 PVOH 工艺中常用的乙酸乙烯酯和甲醇萃取蒸馏的含水和甲醇的料流也可以送至母液塔分离。

[0057] 因而，可以回收和精制来自聚乙烯醇聚合物或共聚物生产方法的初始或粗制乙酸甲酯料流以形成更适合于供给乙酸甲酯氢解工艺的精制乙酸甲酯料流。该初始或粗制乙酸甲酯料流在本文中也称作第一乙酸甲酯料流，而该精制料流在本文中也称作第二乙酸甲酯料流。第二料流包含较少的会不利影响氢解反应的杂质。

[0058] 可以脱除过量的水和聚合物固体，同时将水性料流中的有机物损失保持在低水平。还可以纯化包含上述列出的成分的子集的其他水性 / 有机料流。纯化步骤的产物为精制乙酸甲酯料流，在本文中也称作第二料流，其一般包含乙酸甲酯和可接受水平的诸如甲醇的杂质、基本上不含聚合物固体和足够低含量的水。精制乙酸甲酯料流可以例如基于该精制乙酸甲酯料流中甲醇和乙酸甲酯的总重量，包含 5wt% -95wt%、例如 5wt% -40wt%、例如 10wt% -30wt% 甲醇。该精制乙酸甲酯料流还可以例如基于精制乙酸甲酯料流中水和乙酸甲酯的总重量，包含 0wt% -10wt%、例如 0wt% -7wt%、例如 0wt% -5wt% 的水。包括水浓度在内，杂质或其含量可以基于期望的应用、所用的氢解催化剂和使用的设备而不同。

[0059] D. 氢解

[0060] 如上所述，本发明的方法包括使来源于 PVOH 或 PVOH 共聚物（例如 EVOH）的乙酸甲

酯在氢解反应器中进行氢解以形成甲醇和乙醇的步骤。本文中,术语乙酸甲酯的“氢解”是指乙酸甲酯与氢气形成甲醇和乙醇的反应,但是应当理解该反应不限于任何特定的机理,可以经由一种或多种中间体如乙酸发生,该中间体可能经历更多的反应例如氢化,从而形成一种或多种醇类物种如乙醇。

[0061] 本发明可以说与乙醇生产相关,但是如上所述,同时生成了甲醇。优选将至少一部分产生的甲醇再循环至上述生产 PVOH 或 PVOH 共聚物的方法,例如再循环至聚乙酸乙烯酯或其共聚物形成 PVOH 或 PVOH 共聚物的醇解。另外或作为替代,可以将至少一部分的甲醇回收作为可销售的最终产物。

[0062] 在将至少一部分甲醇再循环至 PVOH 或 PVOH 共聚物合成步骤的实施方案中,在引入合成 PVOH 或 PVOH(步骤(a))的反应区之前,可以在一个或多个纯化步骤中处理任何甲醇料流的至少一部分。

[0063] 氢解步骤可以包括使用固定床反应器或流化床反应器的各种构造。在本发明的许多实施方案中,可以使用“绝热”反应器;即,具有很少或不需要穿过反应区的内部管道装置来加热或除热。在另外的实施方案中,可以使用一个或多个径向流动反应器,或者可以使用带或不带换热、骤冷或引入额外进料物质的一系列反应器。或者,可以使用配备热传递介质的管壳式反应器。在许多情形中,反应区可以容纳在单个容器中或者其间具有换热器的一系列容器中。

[0064] 催化剂可以在例如管道或导管形状的固定床反应器中使用,其中典型地为蒸气形式的反应物穿过或通过所述催化剂。可以使用其它反应器,例如流化床或沸腾床反应器。在一些情形中,氢解催化剂可以与惰性材料结合使用以调节反应物流通过催化剂床的压降和反应物化合物与催化剂颗粒的接触时间。

[0065] 氢解反应可以在液相或气相中进行。例如,在气相中于如下条件下进行反应。反应温度可以是 75°C -350°C,例如 125°C -350°C,例如 150°C -325°C、150°C -300°C 或 200°C -300°C。压力可以是 10kPa-10000kPa,例如 50kPa-5000kPa 或 100kPa-2500kPa。可以将反应物以大于 500hr⁻¹、例如大于 1000hr⁻¹、大于 2500hr⁻¹ 乃至大于 5000hr⁻¹ 的气时空速(GHSV)供给反应器。就范围而言,GHSV 可以是 50hr⁻¹-50,000hr⁻¹,例如 500hr⁻¹-30,000hr⁻¹、1000hr⁻¹-10,000hr⁻¹ 或 1000hr⁻¹-6500hr⁻¹。

[0066] 任选地在刚好足以克服所选的 GHSV 下催化床压降的压力下进行氢解步骤,尽管采用更高的压力不存在障碍,但是应当理解例如 5000hr⁻¹ 或 6,500hr⁻¹ 的高空速下可能遇到反应床上显著的压降。

[0067] 在一种实施方案中,氢气与引入氢解反应区的乙酸甲酯的摩尔比大于 2:1,例如大于 4:1 或大于 12:1。就范围而言,该摩尔比可以是 2:1-100:1,例如 4:1-50:1 或 12:1-20:1。不受理论束缚的情况下,认为优选 8:1-20:1 的较高的氢气与乙酸甲酯摩尔比导致高的转化率和 / 或乙醇选择性。

[0068] 取决于诸如乙酸甲酯的量、催化剂、反应器、温度和压力之类的变量,接触或停留时间也可以宽泛地变化。当使用除固定床以外的催化剂系统时,典型的接触时间为几分之一秒到大于若干小时。至少对于气相反应,接触时间可以是 0.1-100 秒,例如 0.3-80 秒或 0.4-30 秒。

[0069] 乙酸甲酯形成甲醇和乙醇的氢解优选在氢解催化剂存在下进行。合适的氢解催化

剂包括任选地在催化剂载体上包含第一金属和任选的一种或多种第二金属、第三金属或更多额外金属的催化剂。第一和任选的第二和第三金属可以选自第 IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 族过渡金属、镧系金属、锕系金属或选自第 IIIA、IVA、VA 和 VIA 族任意的金属。

[0070] 具体的氢解催化剂包括含铜催化剂。这些含铜催化剂可以任选地在催化剂载体上进一步包含一种或多种额外的金属。任选的额外金属可以选自第 IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 族过渡金属、镧系金属、锕系金属或选自第 IIIA、IVA、VA 和 VIA 族任意的金属。一些示例性催化剂组成的具体金属组合包括铜 / 钴 / 锌、铜 / 锌 / 铁、铜 / 钴 / 锌 / 铁、铜 / 钴 / 锌 / 铁 / 钙和铜 / 钴 / 锌 / 钼 / 钠。特定的含铜催化剂可以包括亚铬酸铜、铜和锌、和 / 或铜 - 锌 - 氧化物。示例性的催化剂进一步参见美国专利 5, 198, 592、5, 414, 161、7, 947, 746、美国专利公布 2009/0326080 和 W083/03409, 其全部内容通过引用并入本文。氢解催化剂可以包含 CuO 或 ZnO。然而, CuO 和 ZnO 在氢解反应过程中可能被氢气还原或部分还原。也可以在引入乙酸甲酯进料之前使氢气通过催化剂来预先还原 CuO 和 / 或 ZnO。

[0071] 如上所述, 在一些实施方案中, 催化剂进一步包含可以用作促进剂的至少一种额外金属。

[0072] 除了一种或多种金属以外, 在本发明的一些实施方案中, 催化剂进一步包含载体或改性载体。本文使用的术语“改性载体”是指包含载体材料和调节载体材料酸度的载体改性剂的载体。

[0073] 特别地, 乙酸甲酯的氢解可以达到良好的乙酸甲酯转化率和良好的甲醇和乙醇选择性及产率。就本发明而言, 术语“转化率”是指转化成乙酸甲酯之外的化合物的进料中乙酸甲酯的量。转化率表示成基于进料中乙酸甲酯的摩尔百分比。转化率可以是至少 10%, 例如至少 20%、至少 40%、至少 50%、至少 60%、至少 70% 或至少 80%。尽管具有例如至少 80% 或至少 90% 的高转化率的催化剂是理想的, 但是在一些实施方案中, 高的甲醇 / 乙醇选择性下的低转化率会是可以接受的。当然, 熟知的是在一些情况下, 可以通过适当的再循环料流或者采用较大的反应器弥补转化率, 但是差的选择性更难弥补。

[0074] 选择性表示成基于转化的乙酸甲酯的摩尔百分比。应当理解由乙酸甲酯转化的每种化合物具有独立的选择性, 而且选择性与转化率无关。例如, 如果转化的乙酸甲酯中 60mol% 被转化成乙醇, 称乙醇选择性为 60%。催化剂对甲醇和乙醇各自的选择性可以例如是至少 60%, 例如至少 70% 或至少 80%。例如, 对甲醇和 / 或乙醇的选择性可以是至少 80%, 例如至少 85% 或至少 88%。氢解工艺的优选实施方案对诸如甲烷、乙烷和二氧化碳的不期望产物也具有低选择性。对这些不期望产物的选择性优选低于 4%, 例如低于 2% 或低于 1%。更优选地, 这些不期望产物的存在量不可检出。链烷烃的形成可以少, 理想地少于 2%、少于 1% 或少于 0.5% 的通过催化剂的乙酸甲酯转化成链烷烃, 而链烷烃除了作为燃料之外价值小。

[0075] 本文使用的术语“产率”是指基于所用的催化剂的千克数, 在氢解过程中每小时形成的指定产物例如乙醇的克数。可以达到每千克催化剂每小时至少 100 克乙醇的产率, 例如每千克催化剂每小时至少 400 克乙醇或每千克催化剂每小时至少 600 克乙醇。就范围而言, 产率可以是每千克催化剂每小时 100-3,000 克乙醇, 例如每千克催化剂每小时 400-2,500 克乙醇或每千克催化剂每小时 600-2,000 克乙醇。

[0076] 在本发明的各种实施方案中,由氢解工艺生产的粗制醇产物在诸如纯化和分离的任何后续处理之前将典型地包含甲醇、乙醇和可能的水。来自氢解反应区的产物流还可能包含未转化的乙酸甲酯。可以使该未转化的乙酸甲酯与甲醇和乙醇分离并且例如在室温下用化学计量的苛性碱皂化。当氢氧化钠水溶液用作苛性碱时,皂化产物将包含在水溶液中的乙酸钠。例如通过使用双极性膜可以回收苛性碱。通过调节 pH 可以将乙酸钠转化成乙酸。可以将苛性碱再循环至皂化反应区。可以将乙酸再循环至将乙酸转化成乙酸乙烯酯的反应区,乙酸乙烯酯又可以进行聚合。

[0077] 本发明方法生产的乙醇产物可以是基于乙醇产物总重量包含 75-96wt% 乙醇、例如 80-96wt% 或 85-96wt% 乙醇的工业级乙醇。

[0078] 本发明的成品乙醇组合物优选包含很少量、例如少于 0.5wt% 的其它醇类,例如甲醇、丁醇、异丁醇、异戊醇和其它 C₄-C₂₀ 醇。在一种实施方案中,成品乙醇组合物中的异丙醇含量为 80-1,000wppm,例如 95-1,000wppm、100-700wppm 或 150-500wppm。在一种实施方案中,成品乙醇组合基本上不含乙醛,任选地包含少于 8wppm 乙醛,例如少于 5wppm 或少于 1wppm。

[0079] 本发明的实施方案生产的成品乙醇组合物可以用于多种应用,包括作为燃料、溶剂、化学原料、制药产品、清洁剂、消毒剂、燃氢运输或消耗的应用。在燃料应用中,可以将该成品乙醇组合物与用于汽车、船只和小型活塞式发动机飞机之类的机动交通工具的汽油混合。在非燃料应用中,可以将该成品乙醇组合物用作盥洗用品和化妆品制剂、清净剂、杀菌剂、涂料、油墨和药品的溶剂。还可以将该成品乙醇组合物用作药物制品、食品制剂、染料、光化学和胶乳加工的制造工艺中的加工溶剂。

[0080] 还可以将该成品乙醇组合物用作化学原料以制造其它化学品如醋、丙烯酸乙酯、乙酸乙酯、乙烯、二醇醚、醚胺、醛和高级醇、尤其是丁醇。在乙酸乙酯的生产中,可以用乙酸酯化该成品乙醇组合物。在另一应用中,可以将该成品乙醇组合物脱水生产乙烯。可以使用任何已知的脱水催化剂脱水乙醇,例如在共同未决的美国专利公布 2010/0030002 和 2010/0030001 中所述的那些,这些文献的全部内容通过引用并入本文。例如可以将沸石催化剂用作脱水催化剂。优选地,沸石具有至少约 0.6nm 的孔径,优选的沸石包括选自丝光沸石、ZSM-5、X 沸石和 Y 沸石的脱水催化剂。X 沸石例如参见美国专利 2,882,244, Y 沸石参见美国专利 3,130,007,这些文献的全部内容通过引用并入本文。

[0081] 实施例 1

[0082] 用来自 PVOH 工艺的料流进行蒸馏。在实验室中,采用有 40 个塔板的奥尔德肖 (Oldershaw) 柱。在柱的中间位置附近供入含有 0.24wt% 固体的母液料流,同时在柱底起约三分之一处供入含有 0.13wt% 固体的甲醇水溶液流。常压蒸馏中塔顶和塔底温度分别为 68°C 和 100°C。母液进料速率为 13.7g/min,甲醇水溶液进料速率为 11.5g/min。将回流比保持在约 0.23。蒸馏过程中没有观察到再沸器中起泡或大的结垢问题。塔板 15 周围到柱底观察到深褐色 / 黑色污斑或结垢。然而,这种轻微结垢不会堵塞奥尔德肖柱的小塔板孔或下导管。母液进料处上面的塔板是洁净的。

[0083] 下表 1 给出进料、塔顶甲醇 / 乙酸甲酯产物和废水残余物的分析。

[0084] 表 1

[0085] 进料 / 乙酸甲酯混合物蒸馏的实验室试验分析

[0086]

成分	母液	甲醇水溶液		
	进料	进料	产物	残余物
水 (wt %)	21.4	82.5	5.3	100
甲醇 (wt %)	55.3	17.5	66.8	0.0656
乙酸甲酯 (wt %)	27.1	Nd	27.9	Nd
乙醇 (ppm)	1476	75	1704	Nd
丙酮 (ppm)	Nd	Nd	Nd	16
二甲基乙缩醛 (ppm)	17	Nd	22	Nd
乙酸乙酯 (ppm)	315	Nd	366	Nd
乙醛 (ppm)	248	Nd	313	Nd
甲苯 (ppm)	Nd	Nd	74	Nd
乙酸 (ppm)	45	Nd	Nd	87
链烷烃 (ppm)	<100	781	3	932

[0087] Nd = 未检出, 数值未标准化。

[0088] 产物 = 本发明乙酸甲酯和甲醇产物

[0089] 本实施例说明可以在低回流比下纯化甲醇 / 乙酸甲酯料流, 其中废水中含少于 1000ppm 甲醇和少于 2600ppm 链烷烃。

[0090] 实施例 2 (预估)

[0091] 本实施例描述如美国专利公布 2009/0326080 [0064] 段中所报道的乙酸甲酯氢解。将乙酸甲酯保持为 20°C 下的液体, 以 10-50atm 的压力泵送通过换热器, 换热器将其在 150°C - 225°C 的温度下完全汽化。当蒸汽离开换热器时向其中加入在相同温度预热的氢气。H₂ 与乙酸甲酯的摩尔比为 5-10。将该热的混合物吹送通过催化剂床, 该催化剂床包括 CuO / 亚铬酸铜、CuO / ZnO / Al₂O₃、或 CuO / ZnO / 活性炭催化剂和充当催化剂稀释剂的惰性固体。在添加任何乙酸酯之前, 通过添加 H₂ 和 N₂ 的混合物将 CuO 还原成 Cu。由此使 CuO 还原成氢解反应中的活性形式 Cu。进行还原直至不再生成水为止。通过将气体混合物中的 H₂ 浓度保持在不超过 5vol% 的水平, 控制 CuO 还原放热。氢解时, 相对于乙酸甲酯流速和催化剂 (不计存在的惰性固体) 所占据的真实体积, 液时空速 (LHSV) 为 1-10h⁻¹。保持反应器温度从 225°C 至 275°C。在上述操作参数范围内, 1 摩尔乙酸甲酯转化成 0.90 摩尔甲醇和 0.90 摩尔乙醇。将未转化的 0.10 摩尔乙酸甲酯与甲醇和乙醇产物分离, 并且再循环至氢解反应。

[0092] 实施例 3

[0093] 本实施例同样描述乙酸甲酯的氢解。在 **Rotoberty®** 连续搅拌釜反应器 (CSTR)

中进行 6 次试验。在所有 6 次试验中都采用相同用量的 40mL 在氧化铝载体上的铜锌氧化物,即 **MegaMax 700®** (Stüd Chemie)。在 $\sim 360\text{--}375\text{psig}$ 下进行前 4 次试验,而后 2 次试验在 625psig 的更高压力下进行。 360psig 下,于 250°C 测试反应 2 次,然后于 275°C 测试反应 2 次;在 625psig 下测试 250°C 一个温度。所有 6 次试验中,乙酸甲酯 LHSV 在 0.85hr^{-1} 与 1.25hr^{-1} 之间交替进行, H_2 与乙酸甲酯的比率保持不变,约为 14:1 的 H_2 与乙酸甲酯摩尔比。

[0094] 表 2 提供 6 次乙酸甲酯试验的反应条件和结果。表 3 提供试验 2 的产物组成概况。

[0095] 表 2 中,计算乙酸甲酯转化率、甲醇选择性、乙醇选择性和乙醇产率。

[0096] 以 $(X_1 - Y_1) \times 100 \div X_1$ 计算乙酸甲酯转化率,其中 X_1 为进料中乙酸甲酯 (MeOAc) 的摩尔数, Y_1 为产物中乙酸甲酯的摩尔数。乙酸甲酯转化率在本文中称作 X_{MeOAc} 。

[0097] 以 $X_2 \times 100 \times 2 \div Y_2$ 计算甲醇选择性,其中 X_2 为液体产物中甲醇的摩尔浓度(即每 kg 试样中甲醇的摩尔数), Y_2 为全部主要液体产物的摩尔浓度。所述全部主要产物包括乙醇、甲醇、乙酸乙酯、丁醇、 C_3 酮和醇类、以及重馏分 ($\text{MW} \geq 116$)。液体产物中甲醇的摩尔浓度乘以 2,以便反映 1 摩尔乙酸甲酯在催化剂表面上分裂成两种成分,只有原来分子的一半 ($-\text{CH}_3\text{O}$ 基团) 反应形成甲醇。甲醇选择性在本文中称作 S_{MeOH} 。

[0098] 以 $[(X_3 \times 2) + Y_3] \times 100 \div Y_2$ 计算乙醇和乙酸乙酯选择性,其中 X_3 为乙醇的摩尔浓度, Y_3 为乙酸乙酯的摩尔浓度, Y_2 为全部主要液体产物的摩尔浓度。该值代表游离和酯化的乙醇。乙醇和乙酸乙酯选择性在本文中称作 $S_{\text{EtOH+EtOAc}}$ 。

[0099] 乙醇产率代表每千克催化剂每小时生产的乙醇克数。以 $(X_4 - Y_4) \div Z_4$ 计算乙醇产率,其中 X_4 为每小时产物中乙醇的克数, Y_4 为每小时进料中乙醇的克数, Z_4 为催化剂千克数。

[0100] 表 2

[0101] 乙酸甲酯反应条件和主要结果

[0102]

试验编号	1	2	3	4	5	6	
催化剂体积 (ml)	40	40	40	40	40	40	
催化剂用量 (g)	38.72	38.72	38.72	38.72	38.72	38.72	
LHSV (hr ⁻¹)	0.85	1.27	0.88	1.29	0.82	1.24	
MeOAc 进料速率 (ml/mm)	0.57	0.84	0.59	0.86	0.55	0.82	
H ₂ /MeOAc 摩尔比	13.9	14.1	13.5	13.8	14.4	14.4	
H ₂ 进料速率 (sccm)	2232	3348	2232	3348	2232	3348	
反应器压力 (psig)	377	365	374	378	625	630	
反应器温度 (°C)	249	250	274	274	251	251	
N ₂ 喷射速率 (sccm)	100.06	100.06	100.06	100.06	100.06	100.06	
GHSV (hr ⁻¹)	3739.2	5528.7	3746.0	5534.5	3730.5	5520.1	
停留时间 (sec)	13.4	8.8	12.7	8.7	21.9	14.9	
马达转速 (rpm)	2020.0	2020.0	2003.0	2003.0	2003.0	2003.0	
冷凝器温度 (°C)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
采样时间 (hr)	2	2	2	2	2	2	
主要结果							平均
乙酸甲酯转化率 (%)	90.29	82.43	90.90	86.10	88.78	83.77	87.04
乙醇选择性 (mol%) ^o	81.05	78.55	67.26	71.12	75.07	71.59	74.11
甲醇选择性 (mol%)	82.64	102.51	68.01	80.21	91.61	93.73	86.45
乙醇+乙酸乙酯选择 性 (mol %)	85.29	84.68	70.74	76.02	78.94	77.09	78.79
EtOH 产率, g EtOH/kg 催化剂/hr	373	489	321	471	328	442	403.9
EtOH 产率, g EtOH/L 催化剂/hr	361	473	311	456	17	428	391.0

[0103] 表 3

[0104] 试验 2 的乙酸甲酯产物组成

[0105]

总输出	克	wt%	克摩尔

氢气	34.208	23.155	17.1039
氧气	0.000	0.000	0.0000
氮气	19.794	13.398	0.7069
甲烷	0.000	0.000	0.0000
CO	1.059	0.717	0.0353
CO ₂	0.000	0.000	0.0000
乙烷	0.318	0.215	0.0106
水 (气态 + 液态)	0.188	0.127	0.0105
乙醛 (气态 + 液态)	0.263	0.178	0.0060
二乙醚	0.000	0.000	0.000
甲醇 (气态 + 液态)	33.267	22.518	1.0383
乙醇 (气态 + 液态)	36.597	24.772	0.7956
丙酮	0.074	0.050	0.0013
乙酸甲酯 (气态 + 液态) (… IPA)	15.997	10.828	0.2159
未知的 (C ₃)	0.026	0.018	0.0003
正丙醇	0.058	0.039	0.0007
乙酸乙酯 (气态 + 液态)	5.468	3.701	0.0621
2- 丁酮	0.012	0.008	0.0002
2- 丁醇 (气态 + 液态)	0.222	0.150	0.0030
乙酸	0.000	0.000	0.0000
1- 丁醇 (气态 + 液态)	0.052	0.035	0.0007
二乙基乙缩醛	0.000	0.000	0.0000
重馏分	0.132	0.089	0.0013
总输出质量	147.734	100.00	19.99

[0106] 尽管已详细描述本发明,但在本发明的精神和范围内的修改对于本领域技术人员是易于显而易见的。鉴于前述讨论,与背景技术和具体实施方式相关如上讨论的本领域的相关知识和引文的公开内容均以引用方式并入本文。另外,应了解,本发明的方面以及在下文和 / 或在所附权利要求书中所述的各种实施方案和各种特征的部分可整体或部分组合或互换。在各种实施方案的前述描述中,涉及另一实施方案的那些实施方案可适当地与其他实施方案组合,如本领域技术人员将理解。此外,本领域普通技术人员将理解前述描述仅为举例的方式,且不旨在限制本发明。

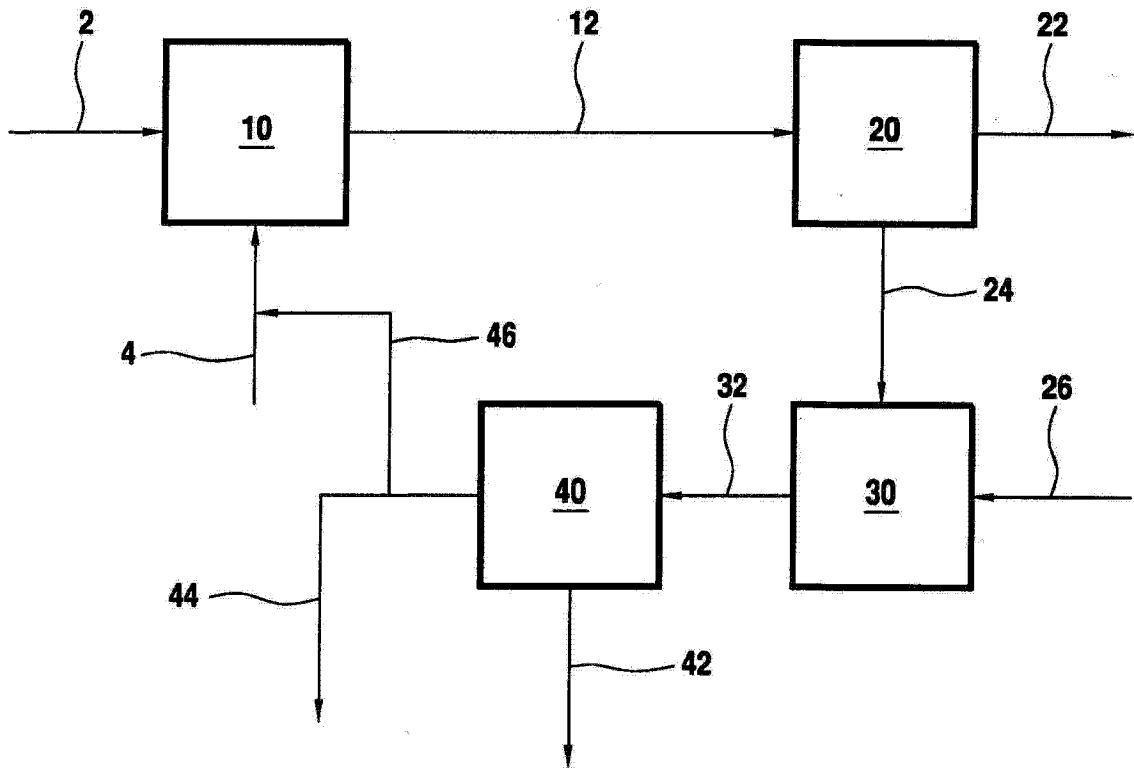


图 1