



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106715379 B

(45)授权公告日 2020.05.19

(21)申请号 201580053323.X

(22)申请日 2015.10.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106715379 A

(43)申请公布日 2017.05.24

(30)优先权数据
62/058,936 2014.10.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.03.31

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/053886 2015.10.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/054608 EN 2016.04.07

(73)专利权人 国际人造丝公司
地址 美国得克萨斯

(72)发明人 R·D·沙弗

(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 王长青

(51)Int.Cl.
C07C 51/12(2006.01)
C07C 51/44(2006.01)
C07C 53/08(2006.01)

审查员 张茹

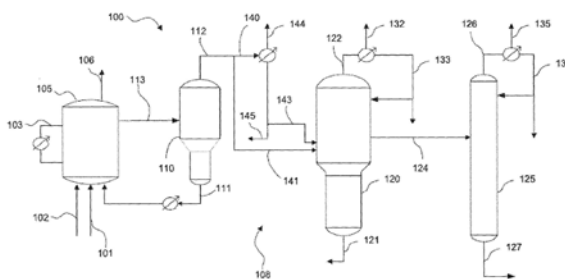
权利要求书2页 说明书19页 附图2页

(54)发明名称

用于生产乙酸的方法

(57)摘要

公开了用于生产乙酸的方法,其中在闪蒸容器中将反应介质分成液体再循环以及包括乙酸、甲基碘、乙酸甲酯和水的蒸气产物流。将所述蒸气产物流冷凝成富含乙酸的液体流,并且将此液体流进一步送至蒸馏塔以回收乙酸。所述方法有利地改进了乙酸生产的能力并同时减少再循环的乙酸的量。



1. 用于生产乙酸的方法,所述方法包括:

在反应器中,在0.1重量%至14重量%水、金属催化剂、甲基碘和碘盐的存在下,使选自由甲醇、二甲醚、乙酸甲酯和它们的混合物组成的组的至少一种反应物羰基化,以形成反应介质;

将所述反应介质分成液体再循环以及包括乙酸、甲基碘、乙酸甲酯和水的蒸气产物流;

冷凝所述蒸气产物流的第一部分以形成液体流;将所述蒸气产物流的第二部分进料至第一塔;

将所述液体流的至少一部分进料至所述第一塔;以及

从所述第一塔中抽取包含乙酸产物的侧流,

其中在所述蒸气产物流的第二部分的进料上方将所述液体流进料至所述第一塔,和其中在从所述第一塔中抽取所述包含乙酸产物的侧流的点下方将所述液体流进料至所述第一塔。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中将1重量%至50重量%的所述蒸气产物流冷凝以形成所述液体流,并且其中将50重量%至99重量%的所述蒸气产物流进料至所述第一塔。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中将至少10重量%的所述液体流进料至所述第一塔。

4. 根据权利要求1所述的方法,所述方法进一步包括:

将所述包含乙酸产物的侧流进料至第二塔以获得乙酸纯化产物。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中将所述液体流的至少一部分引入所述第二塔中。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中在使所述反应介质维持在1重量%至25重量%碘盐、1重量%至25重量%甲基碘、0.5重量%至30重量%乙酸甲酯、和0.1重量%至14重量%水的浓度时进行所述反应。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应器进一步包括冷却单元。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述液体流包含65重量%至95重量%乙酸。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中相比于所述蒸气产物流的所述第二部分,所述液体流富含乙酸。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应器中的一氧化碳效率维持高于90%。

11. 用于生产乙酸的方法,所述方法包括:

在反应器中,在0.1重量%至14重量%水、金属催化剂、甲基碘和碘盐的存在下,使选自由甲醇、二甲醚、乙酸甲酯和它们的混合物组成的组的至少一种反应物羰基化,以形成反应介质;

在具有任选上部洗涤段的闪蒸容器中,将所述反应介质分成液体再循环以及包括乙酸、甲基碘、乙酸甲酯和水的蒸气产物流;

冷凝所述蒸气产物流的第一部分以形成液体产物流;

将所述蒸气产物流的第二部分进料至第一塔;

从所述第一塔中抽取包含乙酸产物的侧流;

将所述侧流进料至第二塔;

将所述液体产物流的至少一部分进料至所述第二塔;以及

从所述第二塔中获得乙酸纯化产物;

其中在所述侧流的进料上方将所述液体流进料至所述第二塔,和其中在所述第二塔顶

部的下方将所述液体流进料至所述第二塔。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中将1重量%至50重量%的所述蒸气产物流冷凝以形成所述液体流, 并且其中将50重量%至99重量%的所述蒸气产物流作为所述第二部分进料至所述第一塔。

13. 根据权利要求11所述的方法, 其中将至少10重量%的所述液体流进料至所述第二塔。

14. 根据权利要求11所述的方法, 其中将所述液体流的至少一部分引入所述第一塔中。

15. 根据权利要求11所述的方法, 所述方法进一步包括将来自所述第一塔的塔底物流、来自所述第二塔的塔底物流、来自所述第二塔的塔顶馏出物流、或它们的组合以足够去除所述蒸气产物流中夹带的所述催化剂的至少一部分的量引导至所述上部洗涤器段中。

16. 根据权利要求11所述的方法, 其中所述液体流包含65重量%至95重量%乙酸。

17. 根据权利要求11所述的方法, 其中所述液体流中乙酸的量为等于或大于所述侧流中乙酸的量。

用于生产乙酸的方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2014年10月2日提交的美国临时申请序列号62/058,936的优先权,其公开内容以引用的方式完全并入本文。

背景技术

[0003] 在当前采用的合成乙酸方法之中,商业上最有用的一者是如美国专利号3,769,329中教导的用一氧化碳催化羰基化甲醇,其以全文引用的方式并入本文。羰基化催化剂含有诸如铑的金属催化剂,所述催化剂连同如由甲基碘所例示的含卤素催化剂促进剂溶解或以其它方式分散于液体反应介质中或者负载在惰性固体上。最通常和有用地,反应通过将一氧化碳气体连续鼓泡经过溶解有催化剂的液体反应介质来进行。

[0004] 将甲醇和一氧化碳作为原料进料至反应器。反应介质的一部分被连续抽取并提供至闪蒸器,在闪蒸器中产物经闪蒸并且作为蒸气送至纯化组列。纯化组列包括轻馏分塔,所述轻馏分塔将“轻”或低沸点组分作为塔顶馏出物去除并且提供侧流以用于进一步纯化。纯化组列可进一步包括塔,所述塔用来对侧流脱水或用于从侧流中去除诸如丙酸的“重”或高沸点组分。在用于制得乙酸的羰基化方法中,期望使蒸馏运行数减到最小以使方法中的能量使用降到最低。美国专利号5,416,237公开了通过在铑催化剂、甲基碘和碘盐稳定剂的存在下羰基化甲醇来生产乙酸的方法。根据’237专利的改进在于:在液体反应组合物中维持至多约10重量%的有限浓度的水和至少2重量%的乙酸甲酯浓度,以及通过使液体反应组合物经过闪蒸区以产生蒸气馏分、将蒸气馏分传递至单个蒸馏塔、从蒸馏塔中去除乙酸产物来回收乙酸产物。消除蒸馏阶段的缺陷是产物的纯度水平受损。具体而言,蒸馏塔趋向于去除高沸点碘化物以及醛污染产物。这些杂质均影响最终产物的商业合意性。

[0005] 美国专利号6,657,078公开了通过羰基化甲醇来生产乙酸的低能量方法。所述方法涉及利用至多2个蒸馏塔、以小于约14重量%水运行的铑催化体系。

[0006] 美国公开号2013/0116470公开了乙酸的生产方法,所述方法包括以下反应步骤:在包括反应器、闪蒸器和蒸馏塔的装置中,在乙酸和水的存在下,连续使选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯组成的组的至少一种成员与一氧化碳在包含铑催化剂、碘盐和甲基碘的催化剂体系中反应,并且其中将汽化流的部分引入热交换器中。从汽化流冷凝的液体部分出于冷却目的返回反应器。由于冷却反应器的需要,美国公开号2013/0116470中所公开的方法增加了乙酸的再循环,这降低一氧化碳效率。

[0007] 乙酸单元纯化段中的频繁生产限制是轻馏分塔。在典型的乙酸甲醇羰基化方法中,来自反应器的热高压液体穿过阀来降低压力,并且在较低压闪蒸器容器中闪蒸。从此步骤中释放的蒸气在轻馏分塔底部附近进料。将富含乙酸的冷凝液体从进料上方的液体侧馏分中去除并且向前进料以用于进一步纯化,而将离开塔顶馏出物的蒸气冷凝并且进料至液液倾析器。来自倾析器的轻相回流至塔并且重相再循环至反应器进料。因此,轻馏分塔接收来自闪蒸器的热蒸气产物流并且运行以从所述流中去除大多数乙酸甲酯和甲基碘,之后将产物流向前进料以去除水。美国专利号8,173,076描述了生产乙酸的改进装置和方法,所述

方法包括冷凝塔顶蒸气以提供至轻馏分塔的回流,以及冷凝来自轻馏分塔的中心部分的蒸气来提高产能。

[0008] 因此,需要的是不导致乙酸再循环增加并且改进轻馏分塔运行的乙酸生产方法的改进。

发明内容

[0009] 在第一实施方案中,本发明涉及用于生产乙酸的方法,所述方法包括在反应器中,在0.1重量%至14重量%水、金属催化剂、甲基碘和碘盐的存在下,使选自由甲醇、二甲醚、乙酸甲酯和它们的混合物组成的组的至少一种反应物羰基化,以形成反应介质,并且将反应介质分成液体再循环以及包括乙酸、甲基碘、乙酸甲酯和水的蒸气产物流。所述方法进一步包括冷凝蒸气产物流的第一部分、即1%至50%以形成液体流和蒸气流;将蒸气产物流的第二部分、即50%至99%进料至第一塔,将液体流的一些或全部、优选至少10%进料至第一塔,并且从第一塔中抽取包含乙酸产物的侧流。在一个实施方案中,所述方法包括将侧流进料至第二塔以获得乙酸纯化产物。一些液体流可引入第二塔中。相比于蒸气流的第二部分,液体流可富含乙酸并且包含65重量%至95重量%乙酸。在一个实施方案中,液体流不返回反应器,并且反应器具有诸如泵循环回路的冷却单元。本发明的方法有利地使反应器中的一氧化碳效率维持高于90%。

[0010] 在第二实施方案中,本发明涉及用于生产乙酸的方法,所述方法包括在反应器中,在0.1重量%至14重量%水、金属催化剂、甲基碘和碘盐的存在下,使选自由甲醇、二甲醚、乙酸甲酯和它们的混合物组成的组的至少一种反应物羰基化,以形成反应介质,并且在具有任意的上部洗涤段的闪蒸容器中,将反应介质分成液体再循环以及包括乙酸、甲基碘、乙酸甲酯和水的蒸气产物流。所述方法进一步包括冷凝蒸气产物流的第一部分、例如1%至50%以形成液体产物流和蒸气流,将蒸气产物流的第二部分、例如50%至99%进料至第一塔,从第一塔中抽取包含乙酸产物的侧流至第二塔,将液体产物流的一些或全部、优选至少10%进料至第二塔,并且从第二塔中获得乙酸纯化产物。在一个实施方案中,一些液体流可引入第一塔中。液体流可富含乙酸并且包含65重量%至95重量%乙酸。在一个实施方案中,液体流包含等于或大于侧流中乙酸的量,例如大于90%。在一个实施方案中,液体流不返回反应器,并且反应器具有诸如泵循环回路的冷却单元。本发明的方法有利地使反应器中的一氧化碳效率维持高于90%。

[0011] 附图简要说明

[0012] 本发明将鉴于非限制性附图来更好地理解,其中:

[0013] 图1是根据本文所公开方法的实施方案冷凝蒸气产物流以产生引入至第一塔的液体流的示意图;以及

[0014] 图2是根据本文所公开的替代实施方案冷凝蒸气产物流以产生引入至第二塔的液体流的示意图。

具体实施方式

[0015] 引言

[0016] 起先,应注意,在任何此类实际实施方案的开发中,必须作出众多实施方法(特定

决定)以实现开发者的特定目标,诸如符合系统相关和商业相关性限制,这将因实施方法而异。另外,本文所公开的方法还可包括除了所引用或特定提及组分以外的组分,如具有本领域平均或公知技术的人员所显而易见的。

[0017] 在发明内容和此详述中,每个数值应如由术语“约”修饰来一次读取(除非已经明显如此修饰),并且然后如不被如此修饰来再次读取,除非在上下文中有另外指示。此外,在发明内容和此详述中,应理解所列出或描述为有用、适合等的浓度范围意图认为该范围内的任何和每个浓度、包括端点已经规定。例如,“1至10”的范围将读取为指示沿约1与约10之间闭联集的每一个可能数值。因此,即使范围内的特定数据点或即使范围内无数据点被明确标识或者仅指代几个特定数据点,要理解发明人领会并理解范围内的任何和所有数据点被认为已指定,并且发明人拥有范围内的全范围和所有点的知识。

[0018] 贯穿整个说明书、包括权利要求,除非另外指定,以下术语具有所指示含义。

[0019] 如说明书和权利要求中使用的,“在…附近”包括“在…处”。术语“和/或”指的是包括性“和”情况和排他性“或”情况两者,并且为简洁起见在本文中使用的。例如,包含乙酸和/或乙酸甲酯的混合物可包含仅乙酸、仅乙酸甲酯、或乙酸和乙酸甲酯两者。

[0020] 除非另外指出,所有百分数表达为重量百分数(重量%),基于所存在具体料流或组合物的总重量。除非另外指出,室温为25℃并且大气压为101.325kPa。

[0021] 出于本文的目的:

[0022] 乙酸可缩写为“AcOH”;

[0023] 乙醛可缩写为“AcH”;

[0024] 乙酸甲酯可缩写“MeAc”;

[0025] 甲醇可缩写“MeOH”;

[0026] 甲基碘可缩写为“MeI”;

[0027] 碘化氢可缩写为“HI”;

[0028] 一氧化碳可缩写“CO”;以及

[0029] HI指的是当在极性介质、通常为包含至少一些水的介质中至少部分离子化时的分子碘化氢或解离氢碘酸。除非另外指定,两者可交换指代。除非另外指定,HI浓度经由酸碱滴定使用电位测定终点来测定。具体而言,HI浓度经由用标准乙酸锂溶液滴定至电位测定终点来测定。要理解出于本文的目的,HI浓度不通过从样品中存在的总离子型碘中扣除假定与腐蚀金属或其它非H⁺阳离子的测量相关联的一定浓度的碘离子来测定。

[0030] 要理解HI浓度并不指碘离子浓度。HI浓度具体地指如经由电位滴定所测定的HI浓度。

[0031] 此扣除法是用来测定相对较低HI浓度(即,小于约5重量百分数)的不可靠和不精确方法,因为它假定所有非H⁺阳离子(诸如Fe、Ni、Cr、Mo的阳离子)仅与碘阴离子缔合的事实。事实上,在此方法中金属阳离子的很大部分可与乙酸根阴离子缔合。另外,这些金属阳离子中的许多者具有多种价态,这向对可与这些金属缔合的碘阴离子量的假设增加了甚至更多不可靠性。最后,这种方法导致实际HI浓度的不可靠测定,尤其考虑到执行直接表示HI浓度的简单滴定的能力。

[0032] 出于本文的目的,蒸馏塔的“塔顶馏出物”或“馏出物”指的是在蒸馏塔的顶部或顶部附近(例如,邻近顶部)离开的较低沸点可冷凝馏分中的至少一者,和/或该料流或组合物

的冷凝形式。明显地,所有馏分可最后冷凝,仍出于本文的目的,可冷凝馏分可在如由本领域技术人员容易理解的方法中存在的条件下冷凝。不可冷凝馏分的实例可包括氮气、氢气、以及类似物。同样地,塔顶馏出物流可恰好在蒸馏塔的最上部出口下方取出,例如,其中最低沸点馏分是不可冷凝流或表示微量流,如将由具有本领域公知技术的人员所容易理解的。

[0033] 蒸馏塔的“塔底物”或“残留物”指的是在蒸馏塔底部或底部附近离开的最高沸点馏分中的一者或多者,本文中还称为来自塔底部槽的流。要理解的是,残留物可取自恰好蒸馏塔的最底部出口上方,例如,其中由塔产生的最底部馏分是盐、无用焦油、固体废产物或微量流,如将由具有本领域公知技术的人员容易理解的。

[0034] 出于本文的目的,蒸馏塔包括蒸馏区和底部槽区。蒸馏区包括底部槽区上方、即底部槽区与塔顶部之间的一切。出于本文的目的,底部槽区指的是其中存在较高沸点组分的贮液器的蒸馏塔的较低部分(例如,蒸馏塔底部),塔底物或残留物流在离开塔时从所述底部槽区流动。底部槽区可包括再沸器、控制设备、以及类似物。

[0035] 要理解的是,相对于蒸馏塔内部组件的术语“通路”、“流动路径”、“流动导管”以及类似物可交换地用来指代孔、管、通道、狭缝、排放管道以及类似物,其经设置穿过路径和/或提供路径,所述路径用于使液体和/或蒸气从内部组件的一侧移动至内部组件的另一侧。经设置穿过诸如蒸馏塔液体分配器的结构的通路的实例包括排放孔、排放管、排放狭缝以及类似物,其使液体从一侧至另一侧流过结构。

[0036] 平均停留时间定义为对于蒸馏区内给定相而言所有液体体积滞留量的总和除以该相经过蒸馏区的平均流速。对于给定相的滞留体积可包括各种塔内部组件中含有的液体体积,所述内部组件包括收集器、分配器以及类似物;以及塔板上、降液管内和/或结构化或随机填充床段内含有的液体。

[0037] 本公开涉及用于生产乙酸并且减少乙酸再循环至反应器的方法。所述方法提供用于在返回反应器之前从蒸气产物流的冷凝部分、即液体流中去除乙酸的方法。相比于蒸气产物流而言,液体流富含乙酸,并且因此更有利的是,通过将一些或全部液体流进料至第一塔和/或第二塔来回收乙酸。在一些实施方案中,一些液体流可返回反应器。有利地,通过将富含乙酸的液体流引入第一塔和/或第二塔中,可改进那些塔的运行。具体而言,第一塔可脱瓶颈而不显著改变侧流组成。

[0038] 在实施方案中,将来自冷凝蒸气产物流的液体流进料至第一塔。根据本发明的第一实施方案,用于生产乙酸的方法包括:在反应器中,在0.1重量%至14重量%水、金属催化剂、甲基碘和碘盐的存在下,使选自由甲醇、二甲醚、乙酸甲酯和它们的混合物组成的组的至少一种反应物羰基化,以形成反应介质;将反应介质分成液体再循环以及包括乙酸、甲基碘、乙酸甲酯和水的蒸气产物流;冷凝蒸气产物流的第一部分以形成液体流和蒸气流;将蒸气产物流的第二部分进料至第一塔;将一些或全部液体流进料至第一塔;并且从第一塔中抽取包含乙酸产物的侧流。在不受理论约束的情况下,可在第一塔中降低水力负荷,在该处上方去除侧流。有利地,这提高所述方法的生产速率。

[0039] 在实施方案中,将来自冷凝蒸气产物流的液体流进料至第二塔,而不经第一塔。因此,可降低第一塔中的负荷并且可在第二塔中回收乙酸。根据实施方案,用于生产乙酸的方法包括:在反应器中,在0.1重量%至14重量%水、金属催化剂、甲基碘和碘盐的存在下,

使选自由甲醇、二甲醚、乙酸甲酯和它们的混合物组成的组的至少一种反应物羰基化,以形成反应介质;在具有任选上部洗涤段的闪蒸容器中,将反应介质分成液体再循环以及包括乙酸、甲基碘、乙酸甲酯和水的蒸气产物流;冷凝蒸气产物流的第一部分以形成液体产物流和蒸气流;将蒸气产物流的第二部分进料至第一塔;从第一塔中抽取包含乙酸产物的侧流至第二塔;将一些或全部液体产物流进料至第二塔;并且从第二塔中获得乙酸纯化产物。任选地,由于催化剂和其它腐蚀金属的夹带,闪蒸器可具有洗涤器段。有利地,这提高所述方法的生产速率。

[0040] 在其它实施方案中,可存在第一和第二实施方案的组合,并且液体流可分流并进料至第一和第二塔两者。优选地,分流的液体流的量大于再循环至反应器的液体流(如果存在的话)的量。

[0041] 来自闪蒸器的蒸气产物流包含乙酸、甲基碘、乙酸甲酯、水,以及诸如乙醛、巴豆醛、高级乙酸酯和有机碘化物的其它杂质。蒸气产物流中乙酸的浓度可为30重量%至70重量%,例如40重量%至60重量%,或45重量%至55重量%。蒸气产物流通常将反应的潜热传递至第一塔用以回收侧流中的乙酸。反应潜热可超过第一塔的能量需要,并且因此根据本公开的实施方案有利地冷凝蒸气产物流的第一部分以回收富含乙酸的液体流。将蒸气产物的剩余部分、即第二部分引入至第一塔以进一步去除杂质和反应介质组分。冷凝的蒸气产物流的量可为不影响第一塔能量需要的充足量。在冷凝蒸气产物流的过程中,相比于蒸气产物流而言,液体流可富含乙酸。在一个实施方案中,相对于蒸气产物流中乙酸的组成而言,液体流中乙酸的组成富含至少5%,例如至少10%或至少15%。液体流中乙酸的浓度可为65重量%至95重量%乙酸,例如70重量%至90重量%乙酸或80重量%至90重量%乙酸。

[0042] 液体流的冷凝可去除蒸气流中的杂质和反应物组分。可将蒸气流送至洗涤器或杂质去除塔以回收反应物组分、并且特别是甲基碘和乙酸甲酯。在其它实施方案中,蒸气流或其部分可按需要进行吹扫。

[0043] 一旦冷却,至少10%液体流可进料至第一塔和/或第二塔。在一个优选实施方案中,可将至少25%、例如至少50%、至少75%或至少90%的液体流进料至第一塔和/或第二塔。当引入至第一塔时,液体流可在蒸气产物流的第二部分的进料上方引入,并且在一些实施方案中,在侧流上方引入。当引入至第二塔时,液体流可与侧流进料一起引入或在第二塔的上部中引入。虽然位置并不特别受限,但优选在不干扰塔动力学的位置处将液体流引入第一和/或第二塔中。随着更多液体流向前进料至第一塔和/或第二塔,更少乙酸再循环至反应器。如美国公开号2013/0116470中所描述的,出于冷却目的,将液体流进料至反应器。这样的缺点是将乙酸再循环并且一氧化碳效率降低,因为液体流的再循环导致所述流从反应器至闪蒸器的增加流动,其含有溶解和夹带气体,主要含有一氧化碳。溶解和夹带气体随后在纯化组列的排放口中损失。还因返回大的含有乙酸的液体流,液体流将需要升高压力以使得它可进料至反应器。再循环乙酸增加至反应器的再循环并且将需要额外泵送,这影响设备成本和运行成本。这进一步限制了将液体流用作反应器的冷却剂。在实施方案中,将全部液体流进料至第一和/或第二塔,并且液体流都不返回反应器。在此种实施方案中,反应器可具有单独的冷却系统并且不需要输入再循环步骤以冷却反应器。通过避免液体流再循环至反应器的必要性,在实施方案中,所述方法可使一氧化碳效率维持高于90%,一氧化碳效率定义为转化至乙酸的一氧化碳进料的量。

[0044] 现将参考附图来详细描述实施方案。图1和2中所示的实施方案显示出在金属催化剂、甲基碘、水和碘盐的存在下,从由甲醇反应物的连续羰基化反应生成的液体介质生产纯化乙酸产物的方法。

[0045] 反应步骤

[0046] 示例性反应和乙酸回收系统100显示于图1和2中。如所显示的,含甲醇进料流101和含一氧化碳进料流102受引导至液相羰基化反应器105,在其中发生羰基化反应以形成乙酸。

[0047] 含甲醇进料流101可包含选自由甲醇、二甲醚和乙酸甲酯组成的组的至少一种成员。含甲醇进料流101可部分来源于新鲜进料或可从系统再循环。至少一些甲醇和/或其反应衍生物将通过与乙酸的酯化反应转化至并且因此存在为液体介质中的乙酸甲酯。

[0048] 羰基化的典型反应温度将为150°C至250°C,其中180°C至225°C的温度范围是优选范围。反应器中的一氧化碳分压可广泛变化,但通常为2atm至30atm,例如3atm至10atm。反应器中的氢气分压通常为0.05atm至2atm,例如1atm至1.9atm。由于副产物的分压和所含液体的蒸气压,总反应器压力将为15atm至40atm。乙酸的生产速率可为5mol/L·h至50mol/L·h,例如10mol/L·h至40mol/L·h,并且优选约15mol/L·h至35mol/L·h。

[0049] 羰基化反应器105优选为具有或不具有搅拌器的搅拌容器或泡罩塔型容器,在其中反应液体或浆料内容物优选自动地维持在预定水平,所述水平在正常运行期间优选大致保持恒定。将新鲜甲醇、一氧化碳和充足的水按需要连续引入羰基化反应器105中以维持反应介质中的适合浓度。

[0050] 金属催化剂可包含VIII族金属。适合的VIII族催化剂包括铑和/或铱催化剂。当使用铑催化剂时,铑催化剂可以以任何适合形式添加以使得铑以包括[Rh(CO)₂I₂]-阴离子的平衡混合物的形式处于催化剂溶液中,如本领域众所周知的。任选地维持在本文所述方法的反应混合物中的碘盐可呈碱金属或碱土金属的可溶盐、季铵、**磷**盐或它们的混合物的形式。在某些实施方案中,催化剂共促进剂为碘化锂、乙酸锂或它们的混合物。可以以生成碘盐的非碘盐的形式来添加盐共促进剂。碘化物催化剂稳定剂可直接引入反应系统中。或者,碘盐可原位生成,因为在反应系统的运行条件下,范围广泛的非碘盐前体将在反应介质中与甲基碘或氢碘酸反应以生成对应共促进剂碘盐稳定剂。对于关于铑催化和碘盐生成的另外细节而言,参见美国专利号5,001,259、5,026,908、5,144,068和7,005,541,其以全文引用的方式并入本文。利用铱催化剂来羰基化甲醇是众所周知的,并且通常描述于美国专利号5,942,460、5,932,764、5,883,295、5,877,348、5,877,347和5,696,284中,其以全文引用的方式并入本文。

[0051] 催化剂体系的含卤素催化剂促进剂由包括有机卤化物的卤素化合物组成。因此,可使用烷基、芳基和取代的烷基或芳基卤化物。优选地,含卤素催化剂促进剂以烷基卤的形式存在。甚至更优选地,含卤素催化剂促进剂以烷基卤的形式存在,其中烷基对应于被羰基化的进料醇的烷基。因此,在使甲醇羰基化至乙酸的过程中,卤化物促进剂包括甲基卤,并且更优选甲基碘。

[0052] 反应介质的组分维持在限定限值内以确保乙酸的充足生产。反应介质含有200wppm至3000wppm,例如800wppm至3000wppm、或900wppm至1500wppm量的浓度的金属催化剂,例如铑催化剂。反应介质中水的浓度维持在至多14重量%,例如0.1重量%至14重量%、

0.2重量%至10重量%或0.25重量%至5重量%。优选地,反应在低水条件下进行,并且反应介质含有0.1重量%至4.1重量%水,例如0.1重量%至3.1重量%或0.5重量%至2.8重量%。反应介质中甲基碘的浓度维持在1重量%至25重量%,例如5重量%至20重量%、4重量%至13.9重量%。反应介质中碘盐如碘化锂的浓度维持在1重量%至25重量%,例如2重量%至20重量%、3重量%至20重量%。反应介质中乙酸甲酯的浓度维持在0.5重量%至30重量%,例如0.3重量%至20重量%、0.6重量%至4.1重量%。以下量基于反应介质的总重量。本申请中公开的范围包括端点、子范围和单个值。

[0053] 反应介质中乙酸的浓度通常大于30重量%,例如大于40重量%或大于50重量%。

[0054] 在一些实施方案中,通过维持反应介质中的所需羧酸和醇的酯、期望地在羰基化中使用的醇、和除了以碘化氢的形式存在的碘离子以外的另外碘离子来甚至在低水浓度下获得所需反应速率。所需酯为乙酸甲酯。另外碘离子期望为碘盐,其中优选碘化锂(LiI)。已发现,如美国专利号5,001,259中所描述的,在低水浓度下,仅当存在相对较高浓度的这些组分中每一者时乙酸甲酯和碘化锂充当速率促进剂,并且当同时存在这些组分中两者时促进作用更高。

[0055] 甲醇至乙酸产物的羰基化反应可通过以下来进行:在适合形成羰基化产物的温度和压力条件下,使甲醇进料与气态一氧化碳接触,所述一氧化碳鼓泡经过含有铯催化剂、甲基碘促进剂、乙酸甲酯和另外可溶性碘盐的乙酸溶剂反应介质。将一般公认的是,催化剂体系中碘离子的浓度是重要的,而不是与碘离子缔合的阳离子的浓度;以及在给定摩尔浓度的碘离子下,阳离子的性质并不如碘离子浓度的效果显著。任何金属碘盐、或者任何有机阳离子或诸如基于胺或膦化合物的其它阳离子(任选地,叔或季阳离子)的任何碘盐可维持在反应介质中,前提是所述盐于反应介质中充分可溶以提供碘离子的所需水平。当碘化物是金属盐时,优选它是由周期表IA族和IIA族金属组成的组中成员的碘盐,如由俄亥俄州、克利夫兰、CRC出版社、2002年3月出版的“化学与物理学手册(Handbook of Chemistry and Physics)”(第83版)中阐述的。具体而言,碱金属碘化物是有用的,其中碘化锂特别适合。在低水羰基化方法中,除了以碘化氢的形式存在的碘离子以外的另外碘离子通常以使得总碘离子浓度为1重量%至25重量%的量存在于催化剂溶液中,并且乙酸甲酯通常以0.5重量%至30重量%的量存在,并且甲基碘通常以1重量%至25重量%的量存在。铯催化剂通常以200wppm至3000wppm的量存在。

[0056] 为了控制放热羰基化反应,反应器可具有充足的冷却系统。这降低使液体流再循环以向反应器提供所必需冷却的需要。在一个实施方案中,可存在用于冷却反应器的泵循环回路103。泵循环回路103运行以通过间接与冷却剂接触来冷却反应介质。适合的泵循环回路描述于美国专利号8,530,696中,其以全文引用的方式并入本文。在一个实施方案中,泵循环反应器103中反应的热量可由蒸汽发生器回收。

[0057] 在典型的羰基化方法中,将一氧化碳连续引入羰基化反应器中,期望在可用来搅拌内容物的搅拌器下方。气态进料优选通过这种搅拌手段来充分分散经过反应液体。吹扫气流106期望从反应器105排放以防止气态副产物积聚并且使设定一氧化碳分压维持在给定总反应器压力。反应器的温度可控制,并且一氧化碳进料以足够维持所需总反应器压力的速率引入。包含液体反应介质的料流113离开反应器105。

[0058] 乙酸生产系统优选包括分离系统108,分离系统108用于回收乙酸并且再循环金属

催化剂、甲基碘、乙酸甲酯、和方法内的其它系统组分。再循环流中一者或多者可在引入反应器中之前进行组合。分离系统还优选控制羰基化反应器中以及系统各处的水和乙酸含量,并且促进高锰酸盐还原化合物(“PRC”)去除。PRC可包括乙醛、丙酮、甲基乙基酮、丁醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、2-乙基丁醛、和它们的醇醛缩合产物。

[0059] 以足够维持其中恒定水平的速率从羰基化反应器105中抽取反应介质,并且将反应介质经由料流113提供至闪蒸器110。闪蒸分离可在80℃至200℃的温度、1atm至10atm的绝对压力下进行。反应介质在闪蒸分离步骤中分离以获得包含乙酸的蒸气产物流112和包含含催化剂溶液的液体再循环111。含催化剂溶液可主要为含有铈和碘盐连同更少量乙酸甲酯、甲基碘和水的乙酸,并且再循环至反应器,如上文讨论的。在使液体再循环返回反应器之前,滑流可经过诸如离子交换床的腐蚀金属去除床来去除任何夹带的腐蚀金属,如美国专利号5,731,252中所描述,其以全文引用的方式并入本文。此外,腐蚀金属去除床可用来去除诸如胺的氮化合物,如美国专利号8,697,908中所描述的,其以全文引用的方式并入本文。

[0060] 除乙酸以外,蒸气产物流112还包含甲基碘、乙酸甲酯、水、PRC和其它碘化合物。离开反应器105并进入闪蒸器110的溶解气体包含一部分一氧化碳并且还可含有诸如甲烷、氢气和二氧化碳的气态副产物。此类溶解气体作为蒸气产物流112的部分离开闪蒸器110。在一个实施方案中,吹扫气流106中的一氧化碳可进料至闪蒸器110的基部来增强铈稳定性。

[0061] 蒸气产物流的冷凝

[0062] 如图1和2中所示,将蒸气产物流112分成第一部分140和第二部分141。这些部分是蒸气产物流的等分试样。第一部分140通过热交换器142来冷凝形成液体流143和蒸气流144。

[0063] 在一个实施方案中,作为第一部分140冷凝的蒸气产物流112可为蒸气产物流112的1%至50%,例如优选5%至40%,或更优选10%至35%。第一部分140用热交换器142冷却至20℃至100℃,例如20℃至70℃,或更优选20℃至50℃的温度。

[0064] 不冷凝并作为第二部分141进料至第一塔120的蒸气产物流112可为蒸气产物流的50%至99%,例如优选60%至95%,或更优选65%至90%。

[0065] 如图1中所示,一旦冷却,可将至少10%的液体流143进料至第一塔120。在一个优选实施方案中,可将至少25%,例如至少50%、至少75%或至少90%进料至第一塔120。未进料至第一塔120的液体流143的剩余部分可优选进料至第二塔125或不太优选地经由任选管线145进料至反应器105。为了避免乙酸再循环至反应器105,与返回反应器105相比,来自液体流143的更多乙酸可进料至第一塔120和/或第二塔125。更优选地,为了减少对第一塔120的水力负荷,在第二部分141的进料上方将液体流143的整个部分引入第一塔120。如图1中所指示的,在实施方案中,在141上方但优选在侧流124下方的点处将液体流143进料至第一塔120,以防止液体流143中存在的组分夹带至侧流124中。具体而言,通过使液体流143位于从第一塔120中去除侧流124的水平面下方来防止蒸气产物流112中夹带的铈催化剂夹带至侧流124中。

[0066] 在另一个实施方案中,如图2中所示,一旦冷却,可将至少10%的液体流143进料至第二塔125。在一个优选实施方案中,可将至少25%,例如至少50%、至少75%或至少90%进料至第二塔125。因为蒸气产物流112中可存在低水平的夹带催化剂,并且因为可跳过第一

塔120,所以期望在蒸气产物流112离开闪蒸器110之前消除夹带的催化剂。在图2中,为了避免将夹带金属催化剂送至第二塔125,洗涤器段150提供于闪蒸器110的上部中。可将洗涤液151添加至洗涤器段150来去除夹带金属。在实施方案中,洗涤液151可包括料流133、136和高沸点残留物流121中一者或多者。因此,在实施方案中,所述方法进一步包括:将来自第一塔的塔底物流、来自第二塔的塔底物流、来自第二塔的塔顶馏出物流、或它们的组合以足够去除蒸气产物流中夹带的催化剂的至少一部分的量引导至上部洗涤器段中。在实施方案中,足够去除蒸气产物流中夹带的催化剂的至少一部分的洗涤液流151为1重量%至50重量%的蒸气产物流112。

[0067] 未进料至第二塔125的液体流143的剩余部分可优选进料至第一塔120或不太优选地经由任选管线145进料至反应器105。重要的是,在实施方案中,液体流143的剩余部分未进料至塔顶馏出物倾析器或与料流133相关联的其它容器中。料流143包括大量的乙酸。如本文所述,料流133可在进一步纯化和去除PRC之前两相地分成轻含水相和重甲基碘相。料流143中存在的乙酸可影响料流133的相分离,并且因此具有对所述方法的有害效果。

[0068] 乙酸的回收

[0069] 出于本公开的目的,乙酸的蒸馏和回收并不特别受限。与从蒸气产物流中回收乙酸的先前方法对比,本文所公开的方法从蒸气产物流和冷凝自蒸气产物流的富含乙酸的液体流两者中回收乙酸。

[0070] 如图1中所示,将蒸气产物流112的第二部分141连同一些或全部液体流143引导至也称为轻馏分塔的第一塔120。蒸馏产生低沸点塔顶蒸气流122、优选经由侧流124去除的纯化乙酸产物和高沸点残留物流121。在一个实施方案中,低沸点塔顶蒸气流122可包含40重量%至80重量%水、乙酸甲酯、甲基碘和羰基杂质。侧流124可包含90重量%至98重量%乙酸、1重量%至2.5重量%水、0.1重量%至5重量%甲基碘、和0.1重量%至5重量%乙酸甲酯。经由侧流124去除的乙酸优选诸如在也称为干燥塔的第二塔125中经受进一步纯化,并且将侧流124分成主要包含水的塔顶馏出物流126和主要包含乙酸的塔底物流127。塔顶馏出物流126可包含50重量%至75重量%水。还从侧流中去除乙酸甲酯和甲基碘并且浓缩于塔顶馏出物流中。干燥塔塔底物流127优选包含乙酸或基本上由乙酸组成。在优选实施方案中,干燥塔塔底物流127包含大于90重量%,例如大于95重量%或大于98重量%的量的乙酸。干燥塔塔底物流127可例如通过经离子交换树脂来进一步加工,之后存储或运输以用于商业用途。

[0071] 如图2中所示,将蒸气产物流112的第二部分141引导至第一塔120。在此实施方案中,第一塔120仅接收蒸气进料。蒸馏产生低沸点塔顶蒸气流122、包含乙酸的侧流124和高沸点残留物流121。侧流124连同一些或全部液体流143在第二塔125中经受进一步纯化。第二塔125运行以将侧流124和液体流143分成主要包含水的塔顶馏出物流126和主要包含乙酸的塔底物流127。在一个实施方案中,由于富含乙酸浓度的液体流143,相比于蒸气产物流112,液体流143可在第二塔中分离而不干扰塔动力学。有利地,当将液体流143进料至第二塔125时,可回收具有相同纯度的乙酸产物。

[0072] 在实施方案中,蒸气产物流112包含乙酸、甲基碘、乙酸甲酯、水、乙醛和碘化氢。在实施方案中,基于蒸气产物流的总重量,蒸气产物流112包含45重量%至75重量%的量的乙酸、20重量%至50重量%的量的甲基碘、小于或等于9重量%的量的乙酸甲酯,和小于或等

于15重量%的量的水。在其它实施方案中,基于蒸气产物流的总重量,蒸气产物流112包含45重量%至75重量%的量的乙酸、24重量%至小于36重量%的量的甲基碘、小于或等于9重量%的量的乙酸甲酯,和小于或等于15重量%的量的水。在实施方案中,蒸气产物流112包含55重量%至75重量%的量的乙酸、24重量%至35重量%的量的甲基碘、0.5重量%至8重量%的量的乙酸甲酯、和0.5重量%至14重量%的量的水。在仍其它实施方案中,蒸气产物流112包含60重量%至70重量%的量的乙酸、25重量%至35重量%的量的甲基碘、0.5重量%至6.5重量%的量的乙酸甲酯,和1重量%至8重量%的量的水。基于蒸气产物流的总重量,蒸气产物流中的乙醛浓度可为0.005重量%至1重量%,例如0.01重量%至0.8重量%,或0.01重量%至0.7重量%。在一些实施方案中,乙醛可以小于或等于0.01重量%的量存在。基于蒸气产物流的总重量,蒸气产物流112可包含小于或等于1重量%的量的碘化氢,例如小于或等于0.5重量%,或小于或等于0.1重量%。基于蒸气产物流的总重量,蒸气产物流112优选基本上不含丙酸,即含有小于或等于0.0001重量%的丙酸。

[0073] 然而,如上文讨论的,蒸气流112还可在闪蒸器110中闪蒸期间经由夹带而包括大量的铑催化剂。催化剂夹带代表因与铑催化剂相关的费用所致的大量成本。另外,铑夹带可导致结垢和下游其它问题,以及导致最终乙酸产物中可测量浓度的铑。因此,洗涤器150和/或液体流143相对于蒸气流141和侧流124的适当位置导致了本领域未预期的改进。

[0074] 液体再循环流111包含乙酸、金属催化剂、腐蚀金属以及其它各种化合物。在一个实施方案中,液体再循环流包含60重量%至90重量%的量的乙酸;0.01重量%至0.5重量%的量的金属催化剂;10wppm至2500wppm总量的腐蚀金属(例如,镍、铁和铬);5重量%至20重量%的量的碘化锂;0.5重量%至5重量%的量的甲基碘;0.1重量%至5重量%的量的乙酸甲酯;0.1重量%至8重量%的量的水;小于或等于1重量%的量的乙醛(例如,0.0001重量%至1重量%乙醛);以及小于或等于0.5重量%的量的碘化氢(例如,0.0001重量%至0.5重量%碘化氢)。

[0075] 分离自第一塔120的低沸点塔顶蒸气流122含有诸如甲基碘、乙酸甲酯和水的反应组分,并且优选在所述方法内保留这些反应组分。低沸点塔顶蒸气流122通过热交换器冷凝成料流133,其可再循环至反应器105和/或回流第一塔120。废气组分可从冷凝的低沸点塔顶蒸气流122中经由管线132排放。另外,可存在用于去除诸如乙醛的羰基杂质的方法,所述杂质劣化乙酸产物的品质并且可在适合的杂质去除塔、提取器和吸收器中去除,如美国专利号6,143,930、6,339,171、7,223,883、7,223,886、7,884,237、7,855,306以及美国公开号2006/0011462和2011/0288333中所描述,其以全文引用的方式并入本文。诸如乙醛的羰基杂质可与碘化物催化剂促进剂反应形成烷基碘,例如乙基碘、丙基碘、丁基碘、戊基碘、己基碘等。此外,因为许多杂质源自乙醛,所以期望在返回至反应器之前,从料流133中的冷凝的低沸点塔顶蒸气流中去除乙醛。这些杂质在本文中还可称为本文所述的PRC。

[0076] 虽然未示出,但可将一部分料流133冷凝并且两相地分成轻含水液相和/或主要包含甲基碘的重液相,并且然后引导至乙醛或PRC去除系统来回收甲基碘和乙酸甲酯,同时去除乙醛。如表1和2中所示,分离自料流133的轻液相和/或重液相可各自含有PRC,并且所述方法可包括去除诸如乙醛的羰基杂质,所述杂质劣化乙酸产物的品质并且可在适合的杂质去除塔和吸收器中去除,如美国专利号6,143,930、6,339,171、7,223,883、7,223,886、7,855,306、7,884,237、8,889,904以及美国公开号2006/0011462中所描述,其以全文引用的

方式并入本文。诸如乙醛的羰基杂质可与碘化物催化剂促进剂反应形成烷基碘，例如乙基碘、丙基碘、丁基碘、戊基碘、己基碘等。此外，因为许多杂质源自乙醛，所以期望从轻液相中去除羰基杂质。

[0077] 料流133的部分，即进料至乙醛或PRC去除系统的轻含水相和/或重液相可为轻液相和/或重液相的质量流量的1%至99%，例如1%至50%，2%至45%，5%至40%，5%至30%或5%至20%。此外，在一些实施方案中，可将轻液相和重液相两者的一部分进料至乙醛或PRC去除系统。未进料至乙醛或PRC去除系统的轻液相的部分可回流至第一塔120或再循环至反应器105，如本文所述。未进料至乙醛或PRC去除系统的重液相的部分可再循环至反应器105。虽然一部分重液相可回流至第一塔，但更期望富含甲基碘的重液相返回反应器。

[0078] 虽然轻液相的特定组成可广泛变化，但一些示例性组成在下表1中提供。

表 1

来自轻馏分塔顶馏出物的示例性轻液相

组分	浓度(重量%)	浓度(重量%)	浓度(重量%)
[0079] 水	40-80	50-75	70-75
乙酸甲酯	1-50	1-25	1-15
乙酸	1-40	1-25	5-15
PRC	<5	<3	<1
甲基碘	<10	<5	<3

[0080] 在实施方案中，来自第一塔120的塔顶馏出物倾析器经布置和构造来维持低界面水平以防止甲基碘过量滞留。虽然重液相的特定组成可广泛变化，但一些示例性组成在下表2中提供。

表 2

来自轻馏分塔顶馏出物的示例性重液相

组分	浓度(重量%)	浓度(重量%)	浓度(重量%)
[0081] 水	0.01-2	0.05-1	0.1-0.9
乙酸甲酯	0.1-25	0.5-20	0.7-15
乙酸	0.1-10	0.2-8	0.5-6
PRC	<5	<3	<1
甲基碘	40-98	50-95	60-85

[0082] 适合使用的蒸馏塔和其它容器包括常规蒸馏塔，例如板式塔、填充塔和其它者。板式塔可包括多孔板式塔，泡罩塔，Kittel盘式塔，单流式塔盘、或波纹盘式塔。蒸馏塔的材料不受限并且可包括玻璃、金属、陶瓷，或者可使用其它适合的材料。对于板式塔而言，理论塔

板数不特别受限并且取决于待分离组分的种类,可取决于待分离的组分,并且可包括至多50-80个塔板,例如2至80个、5至60个、5至50个,或更优选7至35个。蒸馏塔可包括不同蒸馏装置的组合。例如,可使用泡罩塔和多孔板式塔的组合以及多孔板式塔和填充塔的组合。

[0083] 蒸馏系统中蒸馏温度和压力可适合地选定,这取决于条件诸如目标羧酸的种类和蒸馏塔的种类、或根据进料流的组成选自较低沸点杂质和较高沸点杂质的去除目标。例如,在由蒸馏塔进行乙酸纯化的情况下,蒸馏塔的内部压力(通常为塔顶的压力)可按照表压为0.01MPa至1MPa,例如0.02MPa至0.7MPa,并且更优选0.05MPa至0.5MPa。此外,蒸馏塔的蒸馏温度即塔顶温度下的塔内部温度可通过调整塔内部压力来控制,并且例如可为20℃至200℃,例如50℃至180℃,并且更优选约100℃至160℃。

[0084] 包括塔、阀、冷凝器、接收器、泵、再沸器和内部件以及各种管线且各自连通至蒸馏系统的与蒸馏系统相关联的各个构件或单元的材料可为诸如玻璃、金属、陶瓷或它们的组合的适合材料,并且不特别限于特定的一者。在实施方案中,前述蒸馏系统和各种管线的材料为过渡金属或基于过渡金属的合金,诸如铁合金,例如不锈钢,镍或镍合金,钴或其钴合金,钛或其钛合金,或铝合金。适合的铁基合金包括含有铁作为主要组分的任何合金,例如还包含铬、镍、钼和其它者的不锈钢。适合的镍基合金包括含有镍作为主要组分并且含有铬、铁、钴、钼、钨、锰和其它者中一者或多者的合金,例如HASTELLOY™和INCONEL™。抗腐蚀金属可特别适合作为蒸馏系统和各种管线的材料。

[0085] 在一个实施方案中,将一部分轻液相和/或重液相进料至蒸馏塔,所述蒸馏塔富含其塔顶馏出物以具有乙醛和甲基碘。取决于配置,可存在两个单独的蒸馏塔,并且第二塔的塔顶馏出物可富含乙醛和甲基碘。可原位形成的二甲醚还可存在于塔顶馏出物中。塔顶馏出物可经受一个或多个提取阶段以去除富含甲基碘的残液和提取剂。一部分残液可返回蒸馏塔、第一塔、塔顶馏出物倾析器和/或反应器。例如,当重液相在PRC去除系统中受处理时,可期望将一部分残液返回蒸馏塔或反应器。此外,例如,当轻液相在PRC去除系统中受处理时,可期望将一部分残液返回至第一塔、塔顶馏出物倾析器或反应器。在一些实施方案中,提取剂可经进一步蒸馏以去除水,所述提取剂返回一个或多个提取阶段,其中含有比轻液相更多的乙酸甲酯和甲基碘,还可再循环至反应器105和/或回流至第一塔120。

[0086] 因此,料流133中的冷凝低沸点塔顶蒸气流可分成含水相和有机相,并且这些相可按需要再循环或回流以维持反应介质中的浓度。此外,可从这些相中去除羰基杂质。

[0087] 相似地,来自第二塔125的塔顶馏出物流126含有诸如甲基碘、乙酸甲酯和水的反应组分,并且优选在所述方法内126保留这些反应组分。塔顶馏出物流126由热交换器冷凝成料流136,其再循环至反应器105和/或回流第二塔125。废气组分可从冷凝低沸点塔顶蒸气流126中经由管线135排放。与料流133中的冷凝低沸点塔顶蒸气流相似,料流136中的冷凝塔顶馏出物流还可分成含水相和有机相,并且这些相可按需要再循环或回流以维持反应介质中的浓度。

[0088] 为了从排放流、特别是管线106、132、135和144中回收组分、尤其是反应组分,可将这些管线进料至用冷却甲醇和/或乙酸运行的洗涤器以回收可直接或间接再循环至反应器的乙酸甲酯和甲基碘。适合的洗涤器描述于美国专利号8,318,977中,其以全文引用的方式并入本文。

[0089] 根据本公开的蒸馏塔可为常规蒸馏塔,例如板式塔、填充塔和其它者。蒸馏塔的材料

料不受限并且可包括玻璃、金属、陶瓷,或者可使用其它适合的材料。对于塔板式塔而言,理论塔板数可取决于待分离的组分,并且可包括至多50个塔板,例如5至50个、或7至35个。

[0090] 保护床

[0091] 受卤化物和/或腐蚀金属污染的羧酸流例如乙酸流可在范围广泛的运行条件下与本发明的离子交换树脂组合物接触。优选地,离子交换树脂组合物提供于保护床中。使用保护床来纯化受污染的羧酸流在本领域中有充分记录,例如,美国专利号4,615,806、5,653,853、5,731,252和6,225,498,其以全文引用的方式并入。通常,受污染的液体羧酸流与优选设置于保护床中的离子交换树脂组合物接触。卤化物杂质例如碘化物杂质与金属反应形成金属碘化物。在一些实施方案中,可与碘化物缔合的烃结构部分例如甲基可酯化羧酸。例如,在受甲基碘污染的乙酸的情况下,乙酸甲酯将作为碘化物去除的副产物产生。这种酯化产物的形成通常不具有对经处理的羧酸流的有害效果。

[0092] 在接触步骤期间压力仅由树脂的物理强度限制。在一个实施方案中,接触在0.1MPa至1MPa,例如0.1MPa至0.8MPa或0.1MPa至0.5MPa的压力下进行。然而,为方便起见,优选可确立压力和温度以使得受污染羧酸流作为液体加工。因此,例如,当在基于经济考虑而一般优选的大气压下运行时,温度可为17°C(乙酸的凝固点)至118°C(乙酸的沸点)。确定对于包含其它羧酸化合物的产物流的类似范围在本领域技术人员范围内。接触步骤的温度优选保持相对较低以使树脂降解最低。在一个实施方案中,接触在25°C至120°C,例如25°C至100°C或50°C至100°C的温度下进行。一些阳离子型大网格树脂通常在150°C的温度下开始降解(经由酸催化的芳族脱磺酸基机制)。具有至多5个碳原子,例如至多3个碳原子的羧酸在这些温度下保持液态。因此,在接触期间应使温度维持低于所利用树脂的降解温度。在一些实施方案中,保持运行温度低于树脂的温度限度,符合液相运行和卤化物去除的所需动力学。

[0093] 乙酸纯化组列内保护床的配置可广泛变化。例如,保护床可配置在干燥塔之后。另外或替代地,保护床可配置在重馏分去除塔或后处理塔之后。优选保护床配置在乙酸产物流的温度低、例如小于120°C或小于100°C的位置中。除上述优点以外,较低温度运行相比于较高温度运行提供更少腐蚀。较低温度运行提供腐蚀金属污染物的较少形成,所述污染物如上文讨论可降低树脂总寿命。此外,因为较低运行温度导致较少腐蚀,所以容器有利地不需要由昂贵的抗腐蚀金属制成,并且可使用较低级金属,例如标准不锈钢。

[0094] 在一个实施方案中,经过保护床的流速为0.1床体积/小时(“BV/hr”)至50BV/hr,例如1BV/hr至20BV/hr或6BV/hr至10BV/hr。有机介质的床体积是等于由树脂床占据体积的介质体积。1BV/hr的流速意指等于由树脂床占据的体积的量的有机液体在一小时时段内经过树脂床。

[0095] 为了避免树脂与总碘化物浓度高的纯化乙酸产物一起排出,在一个实施方案中,塔底物流127中的纯化乙酸产物在纯化乙酸产物的总碘化物浓度小于1wppm时与保护床接触。总碘化物浓度包括来自有机来源C₁至C₁₄烷基碘和诸如碘化氢的无机来源两者的碘化物。因保护床处理而获得纯化乙酸组合物。在一个实施方案中,纯化乙酸组合物包含小于100wppb碘化物,例如小于90wppb、小于50wppb、或小于25wppb。在一个实施方案中,纯化乙酸组合物包含小于100wppb腐蚀金属,例如小于750wppb、小于500wppb、或小于250wppb。在范围方面,纯化乙酸组合物可包含0wppb至100wppb碘化物,例如1wppb至50wppb;和/或

0wppb至1000wppb腐蚀金属,例如1wppb至500wppb。在其它实施方案中,保护床从粗乙酸产物中去除至少25重量%的碘化物,例如至少50重量%或至少75重量%。在一个实施方案中,保护床从粗乙酸产物中去除至少25重量%的腐蚀金属,例如至少50重量%或至少75重量%。

[0096] 在实施方案中,用于生产乙酸的方法进一步包括将锂化合物引入反应器中以在反应介质中维持0.3重量%至0.7重量%的量的乙酸锂的浓度。在实施方案中,将一定量的锂化合物引入反应器中以在反应介质中维持0.1重量%至1.3重量%的量的碘化氢的浓度。在实施方案中,基于羰基化反应器内存在反应介质的总重量,在反应介质中维持300wppm至3000wppm的量的铑催化剂的浓度,在反应介质中维持0.1重量%至4.1重量%的量的水的浓度,并且在反应介质中维持0.6重量%至4.1重量%的乙酸甲酯的浓度。

[0097] 在实施方案中,引入反应器中的锂化合物选自自由乙酸锂、羧酸锂、碳酸锂、氢氧化锂、其它有机锂盐和它们的混合物组成的组。在实施方案中,锂化合物可溶于反应介质中。在实施方案中,乙酸锂二水化物可用作锂化合物的来源。

[0098] 乙酸锂与碘化氢根据以下平衡反应(I)反应形成碘化锂和乙酸:



[0100] 相对于反应介质中存在的诸如乙酸甲酯的其它乙酸酯,乙酸锂被认为提供对碘化氢浓度的改进控制。在不受理论约束的情况下,乙酸锂是乙酸的共轭碱,并且因此经由酸碱反应对碘化氢有反应性。这种性质被认为导致反应(I)的平衡,这有利于除了由乙酸甲酯和碘化氢的对应平衡产生的产物以外的反应产物。这种改进的平衡受益于反应介质中小于4.1重量%的水浓度。另外,相比于乙酸甲酯而言乙酸锂相对较低的挥发性使乙酸锂除了挥发性损失和少量夹带至蒸气粗产物中以外保留在反应介质中。相比之下,乙酸甲酯的相对较高挥发性使材料蒸馏至纯化组列中,致使乙酸甲酯更难以控制。在一致的低浓度碘化氢下,乙酸锂更加容易在所述方法中维持和控制。因此,相对于控制反应介质中碘化氢浓度所需的乙酸甲酯的量,可采用相对少量的乙酸锂。已进一步发现,在促进甲基碘氧化加成至铑[I]络合物方面,乙酸锂比乙酸甲酯更有效至少三倍。

[0101] 在实施方案中,当根据高氯酸滴定至电位测定终点来测定时,反应介质中乙酸锂的浓度维持在大于或等于0.3重量%,或者大于或等于0.35重量%,或者大于或等于0.4重量%,或者大于或等于0.45重量%,或者大于或等于0.5重量%,和/或在实施方案中,反应介质中乙酸锂的浓度维持在小于或等于0.7重量%,或者小于或等于0.65重量%,或者小于或等于0.6重量%,或者小于或等于0.55重量%。

[0102] 已发现反应介质中过量的乙酸锂可不利影响反应介质中的其它化合物,从而导致生产力降低。相反地,已发现反应介质中乙酸锂浓度低于约0.3重量%导致对反应介质内的碘化氢浓度控制不足。

[0103] 在实施方案中,可将锂化合物连续或间歇地引入反应介质中。在实施方案中,在反应器启动期间引入锂化合物。在实施方案中,间歇引入锂化合物以替换夹带损失。

[0104] 进行了一系列实验来展现羰基化反应器中乙酸锂的促进效果以及测定乙酸锂对甲基碘氧化加成至铑络合物 $\text{Li}[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]$ 的影响,证实了乙酸锂对反应速率的促进效果。观测到与乙酸锂浓度升高相关的反应速率线性提高。这种相关性指示甲基碘与 $\text{Li}[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]$ 之间反应的一级促进效果。这些实验进一步显示出非零截距,证实了发生 $\text{MeI}-\text{Rh}(\text{I})$

反应不需要乙酸锂,但乙酸锂甚至在低浓度下确实给出相当的促进效果。

[0105] 在实施方案中,所述方法可进一步包括使乙酸产物中的乙酸丁酯浓度维持在10wppm或更小,而不从产物乙酸中直接去除乙酸丁酯。在实施方案中,最终乙酸产物中的乙酸丁酯浓度可通过从反应介质中去除乙醛、例如从来源于反应介质的料流中去除乙醛,和/或通过控制反应温度、和/或氢气分压、和/或反应介质中的金属催化剂浓度来维持低于10ppm。在实施方案中,通过控制以下者中一者或多者来维持最终乙酸产物中的乙酸丁酯浓度:羰基化反应温度150℃至250℃,羰基化反应器中氢气分压0.3atm至2atm,基于反应介质的总重量的反应介质中铑金属催化剂浓度100wppm至3000wppm,和/或反应介质中乙醛浓度1500ppm或更小。

[0106] 在实施方案中,基于乙酸产物的总重量,根据本文所公开方法的实施方案形成的乙酸产物具有小于或等于10wppm、或者小于或等于9wppm、或者小于或等于8wppm、或者小于或等于6wppm、或者小于或等于2wppm的乙酸丁酯浓度。在实施方案中,乙酸产物基本上不含乙酸丁酯,即乙酸丁酯浓度小于0.05wppm或不可由本领域已知的检测方式检测出。在实施方案中,乙酸产物还可具有小于250wppm、或小于225ppm、或小于200wppm的丙酸浓度。

[0107] 在实施方案中,乙酸产物中的乙酸丁酯浓度可通过控制反应介质中的乙醛浓度来控制。尽管不希望受理论约束,但乙酸丁酯被认为是由乙醛的醇醛缩合造成的副产物。申请人已发现通过使反应介质中的乙醛浓度维持小于1500wppm,最终乙酸产物中的乙酸丁酯浓度可控制在低于10wppm。在实施方案中,基于反应介质的总重量,反应介质中的乙醛浓度维持在小于或等于1500wppm,或者小于或等于900wppm,或者小于或等于500wppm,或者小于或等于400wppm。

[0108] 在实施方案中,乙酸产物中的乙酸丁酯浓度可通过将羰基化反应器的反应温度控制在大于或等于150℃,或180℃,和小于或等于250℃,或225℃的温度下来控制;和/或羰基化反应器中的氢气分压可控制在大于或等于0.3atm、或0.35atm、或0.4atm、或0.5atm,和小于或等于2atm、或1.5atm、或1atm。

[0109] 尽管相对较高的氢气分压导致改进的反应速率,选择性,改进的催化剂活性和降低的温度,但申请人已发现随着氢气分压升高,包括乙酸丁酯的杂质产生也增加。

[0110] 在实施方案中,氢气分压可通过调整一氧化碳源中存在的氢气量和/或通过增加或减少反应器排放流以获得羰基化反应器内所需氢气分压来控制。

[0111] 进行了一系列实验来展现反应介质中的氢气分压和乙醛浓度对最终乙酸产物中乙酸丁酯浓度的影响。这些实验证实了最终乙酸产物中降低的乙酸丁酯浓度与反应介质中相对较低的乙醛浓度和/或羰基化反应器中相对较低的氢气分压之间的相关性。其中反应器中乙醛浓度维持低于1500ppm并且反应器氢气分压维持低于0.6atm的实验导致最终乙酸产物中乙酸丁酯水平低于10wppm。其它实验显示出反应器中低于1500wppm的乙醛浓度和0.46atm的反应器氢气分压导致最终乙酸产物中的乙酸丁酯浓度小于8wppm。其中氢气分压为0.30atm的类似条件导致乙酸丁酯水平低于6wppm,并且0.60atm的氢气分压导致最终乙酸产物中乙酸丁酯浓度低于0.2wppm。然而,其中氢气分压分别为0.4和0.3、但不存在乙醛去除系统从而使反应器中的乙醛浓度超过1500wppm的对比实验导致最终乙酸产物分别具有13wppm和16wppm的乙酸丁酯水平。

[0112] 申请人已进一步发现最终乙酸产物中的丙酸浓度可受乙酸产物中的乙酸丁酯浓

度影响。因此,通过将最终乙酸产物中的乙酸丁酯浓度控制在10wppm或更小,最终乙酸产物中的丙酸浓度可控制至小于250wppm、或小于225ppm、或小于200wppm。同样地,通过控制反应器进料中的乙醇含量,所述乙醇可作为甲醇源中的杂质存在,还可控制最终乙酸产物中的丙酸和乙酸丁酯浓度。在实施方案中,至羰基化反应器的甲醇进料中的乙醇浓度控制至小于或等于150wppm。在实施方案中,如果存在的话,至反应器的甲醇进料中的乙醇浓度小于或等于100wppm、或50wppm、或25wppm。

[0113] 申请人已进一步发现乙基碘的形成可受众多变量影响,包括反应介质中乙醛、乙酸乙酯、乙酸甲酯和甲基碘的浓度。另外,已发现甲醇源中的乙醇含量、一氧化碳源中的氢气含量和氢气分压影响反应介质中的乙基碘浓度,并且因此影响最终乙酸产物中的丙酸浓度。

[0114] 在实施方案中,反应介质中乙基碘的浓度维持/控制至小于或等于750wppm、或者小于或等于650wppm、或者小于或等于550wppm、或者小于或等于450wppm、或者小于或等于350wppm。在替代实施方案中,反应介质中乙基碘的浓度维持/控制在大于或等于1wppm、或5wppm、或10wppm、或20wppm、或25wppm,并且小于或等于650wppm、或550wppm、或450wppm、或350wppm。

[0115] 在实施方案中,可通过使反应介质中的乙基碘浓度维持在小于或等于750wppm来进一步维持乙酸产物中的丙酸浓度低于250wppm,而不从乙酸产物中去除丙酸。

[0116] 在实施方案中,反应介质中的乙基碘浓度和乙酸产物中的丙酸可以3:1至1:2、或5:2至1:2、或2:1至1:2的重量比存在。在实施方案中,反应介质中的乙醛:乙基碘浓度维持在2:1至20:1、或15:1至2:1、或9:1至2:1的重量比。

[0117] 在实施方案中,反应介质中的乙基碘浓度可通过控制反应介质中的氢气分压、乙酸甲酯浓度、甲基碘浓度和/或乙醛浓度中的至少一者来维持。

[0118] 进行了一系列实验来测定乙醛和其它反应条件对乙基形成的影响,表明反应介质中乙醛浓度与乙基碘浓度之间的关系、以及乙基碘的反应器浓度与最终乙酸产物中丙酸浓度之间的关系。大体而言,反应介质中乙基碘浓度小于750wppm和乙醛浓度小于1500wppm导致乙酸产物中丙酸浓度小于250wppm。

[0119] 如从附图和上文呈现的文本中明显可见的,设想了各种实施方案:

[0120] E1. 用于生产乙酸的方法,所述方法包括:

[0121] 在反应器中,在0.1重量%至14重量%水、金属催化剂、甲基碘和碘盐的存在下,使选自自由甲醇、二甲醚、乙酸甲酯和它们的混合物组成的组的至少一种反应物羰基化,以形成反应介质;

[0122] 将反应介质分成液体再循环以及包括乙酸、甲基碘、乙酸甲酯和水的蒸气产物流;

[0123] 冷凝蒸气产物流的第一部分以形成液体流;将蒸气产物流的第二部分进料至第一塔;

[0124] 将液体流的至少一部分进料至第一塔;以及

[0125] 从第一塔中抽取包含乙酸产物的侧流。

[0126] E2. 根据实施方案E1所述的方法,其中将1重量%至50重量%的蒸气产物流冷凝以形成液体流,并且其中将50重量%至99重量%的蒸气产物流进料至第一塔。

[0127] E3. 根据实施方案E1或E2所述的方法,其中将至少10重量%的液体流进料至第一

塔。

[0128] E4. 根据实施方案E1至E3中任一者所述的方法,所述方法进一步包括:

[0129] 将包含乙酸产物的侧流进料至第二塔以获得乙酸纯化产物。

[0130] E5. 根据实施方案E4所述的方法,其中将液体流的至少一部分引入第二塔中。

[0131] E6. 根据实施方案E1至E5中任一者所述的方法,其中在使反应介质维持在1重量%至25重量%碘盐、1重量%至25重量%甲基碘、0.5重量%至30重量%乙酸甲酯、和0.1重量%至14重量%水的浓度时进行反应。

[0132] E7. 根据实施方案E1至E6中任一者所述的方法,其中反应器进一步包括冷却单元。

[0133] E8. 根据实施方案E1至E7中任一者所述的方法,其中液体流包含65重量%至95重量%乙酸。

[0134] E9. 根据实施方案E1至E8中任一者所述的方法,其中相比于蒸气产物流的第二部分,液体流富含乙酸。

[0135] E10. 根据实施方案E1至E9中任一者所述的方法,其中在蒸气产物流的第二部分进料上方将液体流进料至第一塔。

[0136] E11. 根据实施方案E1至E10中任一者所述的方法,其中在从第一塔中抽取包含乙酸产物的侧流的点下方将液体流进料至第一塔。

[0137] E12. 根据实施方案E1至E11中任一者所述的方法,其中反应器中的一氧化碳效率维持高于90%。

[0138] E13. 用于生产乙酸的方法,所述方法包括:

[0139] 在反应器中,在0.1重量%至14重量%水、金属催化剂、甲基碘和碘盐的存在下,使选自自由甲醇、二甲醚、乙酸甲酯和它们的混合物组成的组的至少一种反应物羰基化,以形成反应介质;

[0140] 在具有任选上部洗涤段的闪蒸容器中,将反应介质分成液体再循环以及包括乙酸、甲基碘、乙酸甲酯和水的蒸气产物流;

[0141] 冷凝蒸气产物流的第一部分以形成液体产物流;

[0142] 将蒸气产物流的第二部分进料至第一塔;

[0143] 从第一塔中抽取包含乙酸产物的侧流;

[0144] 将侧流进料至第二塔;

[0145] 将液体产物流的至少一部分进料至第二塔;以及

[0146] 从第二塔中获得乙酸纯化产物。

[0147] E14. 根据实施方案E13所述的方法,其中将1重量%至50重量%的蒸气产物流冷凝以形成液体流,并且其中将50重量%至99重量%的蒸气产物流作为第二部分进料至第一塔。

[0148] E15. 根据实施方案E13或E14所述的方法,其中将至少10重量%的液体流进料至第二塔。

[0149] E16. 根据实施方案E13至E15中任一者所述的方法,其中将液体流的至少一部分引入第一塔中。

[0150] E17. 根据实施方案E13至E16中任一者所述的方法,所述方法进一步包括将来自第一塔的塔底物流、来自第二塔的塔底物流、来自第二塔的塔顶馏出物流、或它们的组合以足

够去除蒸气产物流中夹带的催化剂的至少一部分的量引导至上部洗涤器段中。

[0151] E18. 根据实施方案E13至E17中任一者所述的方法,其中液体流包含65重量%至95重量%乙酸。

[0152] E19. 根据实施方案E13至E18中任一者所述的方法,其中液体流包含等于或大于侧流中乙酸的量的量。

[0153] E20. 根据实施方案E13至E19中任一者所述的方法,其中在侧流的进料上方将液体流进料至第二塔。

[0154] E21. 根据实施方案E1至E20中任一者所述的方法,其中基于存在的反应介质的总量,反应介质中的水浓度控制在0.1重量%至5重量%。

[0155] E22. 根据实施方案E1至E21中任一者所述的方法,所述方法进一步包括将选自乙酸锂、羧酸锂、碳酸锂、氢氧化锂和它们的混合物组成的组的锂化合物引入反应器中以使反应介质中的乙酸锂浓度维持在0.3重量%至0.7重量%。

[0156] E23. 根据实施方案E22所述的方法,所述方法进一步包括:

[0157] 使反应介质中的碘化氢浓度维持在0.1重量%至1.3重量%;

[0158] 使反应介质中的铯催化剂浓度维持在300wppm至3000wppm;

[0159] 使反应介质中的水浓度维持在0.1重量%至4.1重量%;

[0160] 使反应介质中的乙酸甲酯浓度维持在0.6重量%至4.1重量%;或它们的组合。

[0161] E24. 根据实施方案E1至E23中任一者所述的方法,所述方法进一步包括将乙酸产物中的乙酸丁酯浓度控制在10wppm或更小,而不从乙酸产物中直接去除乙酸丁酯。

[0162] E25. 根据实施方案E24所述的方法,其中通过使反应介质中的乙醛浓度维持在1500ppm或更小来控制乙酸丁酯浓度。

[0163] E26. 根据实施方案E24或E25所述的方法,其中通过将反应器中的温度控制在150°C至250°C来控制乙酸丁酯浓度。

[0164] E27. 根据实施方案E25至E26中任一者所述的方法,其中通过将反应器中的氢气分压控制在0.3atm至2atm来控制乙酸丁酯浓度。

[0165] E28. 根据实施方案E24至E27中任一者所述的方法,其中通过将反应介质中的铯催化剂浓度控制在100wppm至3000wppm来控制乙酸丁酯浓度。

[0166] E29. 根据实施方案E1至E28中任一者所述的方法,所述方法进一步包括将反应介质中的乙基碘浓度控制在小于或等于750wppm。

[0167] E30. 根据实施方案E29所述的方法,其中产物乙酸中的丙酸浓度小于250wppm,而不从产物乙酸中直接去除丙酸。

[0168] E31. 根据实施方案E29或E30所述的方法,其中反应介质中的乙基碘和乙酸产物中的丙酸以3:1至1:2的重量比存在。

[0169] E32. 根据实施方案E29至E31中任一者所述的方法,其中乙醛和乙基碘以2:1至20:1的重量比存在于反应介质中。

[0170] E33. 根据实施方案E29至E32中任一者所述的方法,其中进料至反应器中的甲醇进料中的乙醇浓度小于150wppm;或它们的组合。

[0171] E34. 根据实施方案E29至E33中任一者所述的方法,其中反应介质中的乙基碘浓度通过调整羰基化反应器中的氢气分压、反应介质中的乙酸甲酯浓度、和反应介质中的甲基

碘浓度中的至少一者来控制。

[0172] 尽管已详细描述了本发明,但本领域技术人员将显而易见地在本发明的精神和范围内进行修改。鉴于前述讨论、本领域有关知识和关于背景和详述的上述参考,所述公开以引用的方式全部并入本文。另外,应理解发明方面以及下文和/或随附权利要求中详述的各种实施方案和各种特征的部分可整体或部分地组合或互换。在各种实施方案的前文描述中,如将由本领域技术人员理解的,涉及另一个实施方案的那些实施方案可适当与其它实施方案组合。此外,本领域普通技术人员将理解前文描述仅以举例的方式,并且不意图限制本发明。

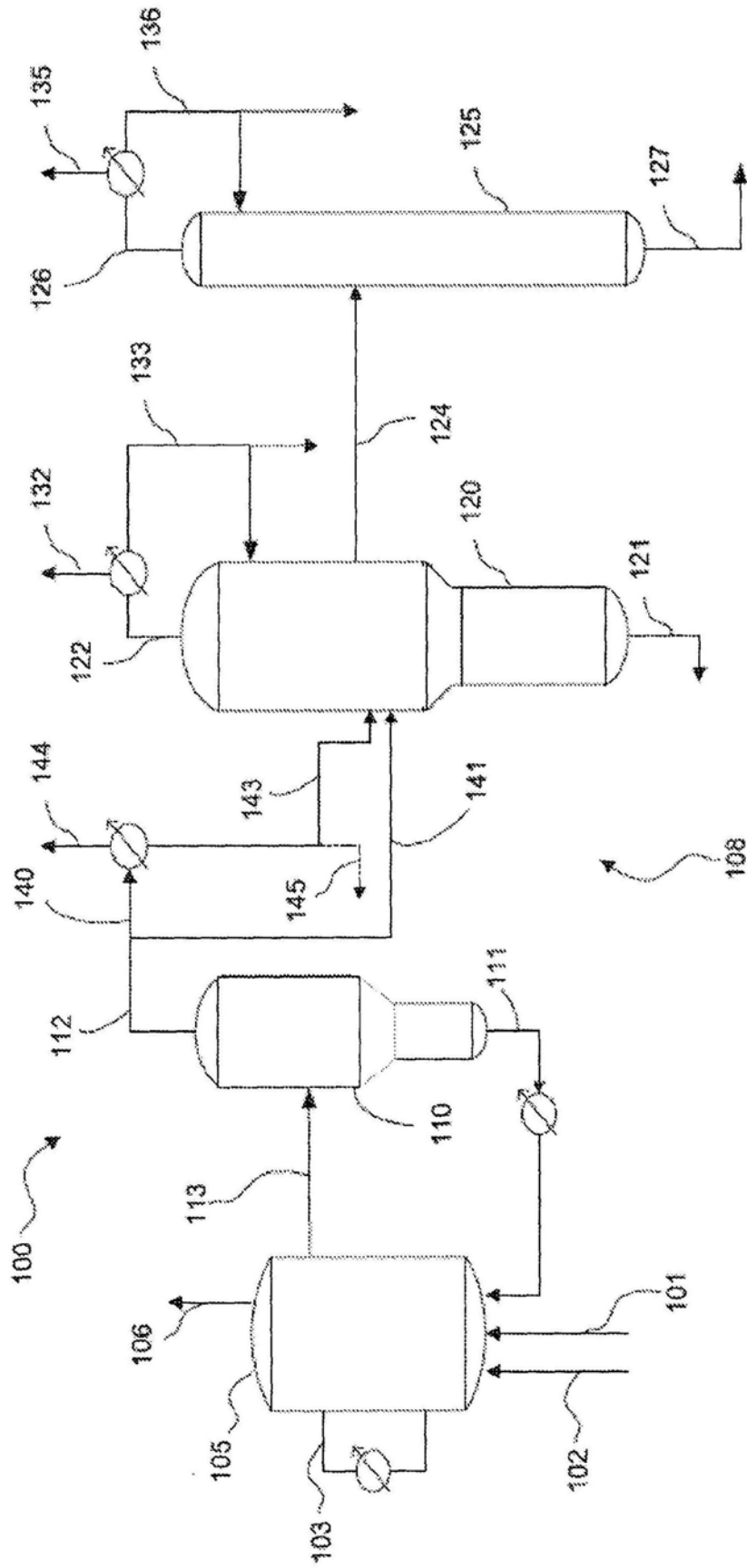


图1

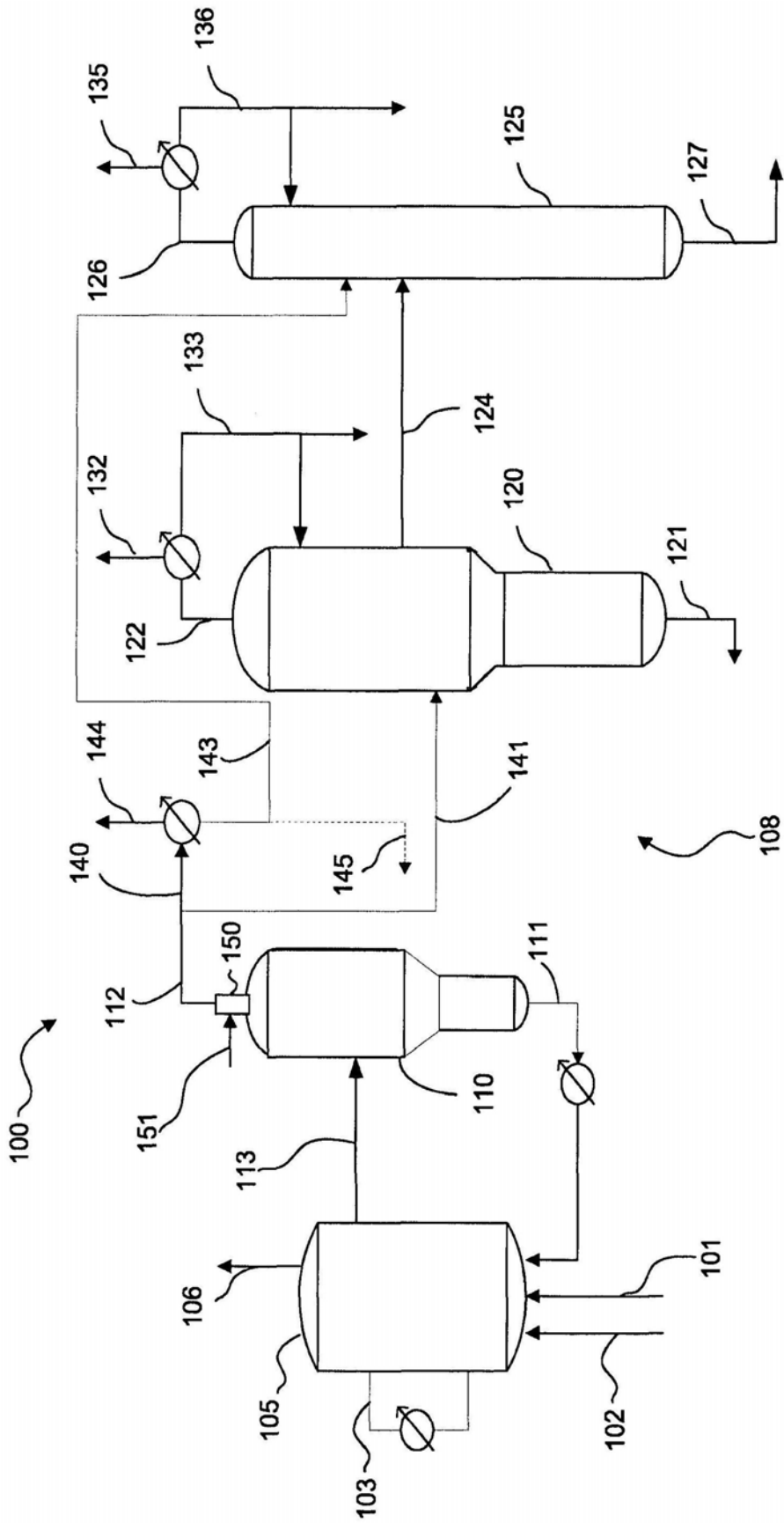


图2