



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92100678.0

[51] Int.Cl⁵

C07C 51/12

[43] 公开日 1992年8月26日

[22]申请日 92.1.28

[30]优先权

[32]91.1.28 [33]US [31]646,916

[71]申请人 赫希斯特人造丝公司

地址 美国新泽西

[72]发明人 乔治·A·布蕾 马丹·形缚

玛克·O·斯盖特斯

维恩·D·皮卡德

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 孙 爱

C07C 51/42 C07C 53/08

说明书页数: 12 附图页数: 2

[54]发明名称 羰基化工业生产液流中的羰基杂质的
清除

[57]摘要

提供了一种在将甲醇进行羰基化以生产乙酸的过程中改进某些残液的再循环物的质量的方法,所述的改进是通过改变烷烃和类烷烃物质以及含羰基的杂质与再循环物的分离方法而实现的。该改进包括以回流方式操作一先有技术分离塔并通过加水使其中的残液分开。本方法还减少了有潜在价值的可回收反应物的处理量。

<20>

权 利 要 求 书

1. 一种用一种或一种以上选自甲醇、二甲醚或乙酸甲酯的化合物进行羰基化以生成乙酸的方法，其中(1)所述甲醇、二甲醚或乙酸甲酯在含Ⅷ族金属羰基化催化剂及碘甲烷的反应介质中进行羰基化，(2)所述羰基化产物分离为含有所述乙酸、未反应的二甲醚或乙酸甲酯、碘甲烷、烷烃和含羰基杂质的挥发性相；以及含所述Ⅷ族金属催化剂的挥发性的较低的相，(3)将所述挥发性相蒸馏以产生乙酸和含有未反应的甲醇、二甲醚或乙酸甲酯、碘甲烷、烷烃及含羰基杂质的塔顶馏分，以及(4)将所述的塔顶馏分进一步分离成一挥发性较高的组分及一挥发性较低的组分，改进之处包括：

(a) 进行所述的分离的方法是使挥发性组分在一回流塔内回流，

(b) 给出所述回流塔内的回流比约为0.5至5，

(c) 除去挥发性部分以进一步加工，

(d) 通过加水将残液分离为两层，以及

(e) 使含水层循环回到反应器中。

2. 权利要求1的方法，其中所加的水得自从乙酸提纯干燥塔除去的水。

3. 权利要求2的方法，其中来自于干燥塔的水在被用作添加水之前先汽提其中的有机成分，使其进一步净化。

4. 权利要求1的方法，其中的回流比约为1至3。

说 明 书

羰基化工业生产液流中的羰基杂质的清除

本发明涉及一种提纯乙酸的新工艺，该乙酸是由甲醇或乙酸甲酯在第Ⅷ族金属羰基化催化剂存在下进行羰基化而生成的。更准确地说，本发明涉及一种从通过以第Ⅷ族金属作催化剂的羰基化过程而生成的乙酸中除去烷烃杂质的新工艺。

在目前采用的乙酸合成工艺中，工业上最有效的方法之一是1973年10月30日颁发给Paulik等人的美国专利3,769,329中所介绍的甲醇与一氧化碳的催化羰基化法。羰基化催化剂包括铑（溶于或分散于液态反应介质中，或者用一种惰性固体作载体），以及一种例如碘化钾那样的含卤素助催化剂。铑可以任何形式引入反应体系，而不必确定（如果确实有可能确定的话）含铑部分在活性催化剂络合物中的确切性质。同样，卤化物助催化剂的性质也无关紧要。专利权所有人公开了大量合用的催化剂，其中大多是有机碘化物。最典型而有效的，是将催化剂溶于液态反应介质，并向其中连续鼓泡通入一氧化碳而使反应进行。

在1986年6月3日提出申请的待审批的，与美国的美国专利申请№. 870,267和1985年11月21日发行的欧洲专利申请161,874中公开了在铑催化剂存在下由醇进行羰基化以制造比醇多一个碳的羧酸的较先有技术改进的方法。正如其中所公开的，甲醇在含有乙酸甲酯、甲基卤（特别是碘甲烷），并有有效催化浓度的铑存在的反应介质中反应生成乙酸。其发明主要在于发

现：只要在反应介质中除有效催化量的铈、此外还保持至少一定浓度的水、乙酸甲酯、及碘甲烷和保持特定的碘化物离子（指以碘甲烷或其它有机碘化物形式存在的碘化物含量之外的）浓度，即使在反应介质中水的浓度很低的情况下，即 10%（重）或更少（尽管通常的工业操作水的浓度约保持在 14%（重）或 15%（重））催化剂的稳定性及羧基化反应器的生产率仍能被保持意想不到的高水平。碘化物离子以简单盐形式存在，以碘化锂为最佳。该申请介绍，乙酸甲酯和碘化物盐的浓度是影响甲醇羧基化生成乙酸的速率的重要参数，特别是当反应器中水的浓度低时更是如此。使用较高浓度的乙酸甲酯和碘化物盐，即使当液态反应介质的含水的浓度低至约 0.1%（重）（低得可以概括地简单定义为“一定浓度”的水）时，也能获得意想不到的催化剂稳定性及反应器生产率。另外，所用的反应介质还提高了铈催化剂的稳定性（即防催化剂沉淀的性能），特别是在工艺的产品回收步骤更是如此，因为该步骤为回收乙酸产品而进行的蒸馏势必会从催化剂中除去一氧化碳，而保留在反应器环境中的一氧化碳是能对铈起稳定作用的配位体。在此并入 U. S. Seral NO. 870,267 作为参考。

由甲醇羧基化而生成的乙酸可用常规方法（例如一系列蒸馏）转变成高纯度产品。

在用上述方法生产乙酸的过程中，在粗产品中发现的一类杂质是羧基化过程中所产生的烷烃。烷烃的生成是 Price 认识到的。他的发明（在 U. S. 4,102,922 中作了叙述）涉及除去催化剂后，将酸性反应产物从烷烃中汽提出来从而除去烷烃。反应混合物被输入一个被称之为闪蒸器的减压容器中，进行汽化并从催化剂

残液中分离出来。催化剂再循环到反应器。含有碘甲烷、水、乙酸及烷烃的经闪蒸的产品被输入一分离器，使其分成至少两相，一相含乙酸和将返回反应器的水，另一相在此称为重相。为了除去烷烃，用一氧化碳作汽提气体对来自分离塔的重相逸出气流进行汽提，并在后面的蒸馏过程中将作为底部重馏分的烷烃除去。

我们发现了一种方法，利用它不仅可按 Price 方法除去烷烃，而且还具有出乎意外的好处，即实现了重相中乙酸的回收，而在先有技术中一般是将这样的乙酸废弃的。

在我们发明的最佳实施例中，我们发现了一种在低水量条件下除去烷烃而又能保持反应体系水平衡的方法。

本发明的方法目的是提供一种新型的从乙酸反应中除去烷烃的方法，该乙酸是由甲醇、二甲醚、乙酸甲酯，或它们的混合物在Ⅷ族金属羰基化催化剂存在下发生羰基化而生成的，该方法产生的效果是回收了乙酸而且使乙酸更易于提纯。这样的羰基化反应包括在卤化物助催化剂（例如象 U. S. 3, 769, 329 中公开的有机卤化物）存在下或在低水量条件下（如前述 U. S. Serial No. 870, 267 中所公开的）与一氧化碳进行的催化反应，在该反应中，催化剂溶液不仅含Ⅷ族金属催化剂和有机卤化物助催化剂，而且还另含碘化物盐。在这样的工艺中，甲醇、二甲醚、乙酸甲酯、或其混合物的原料在液相羰基化反应器中发生羰基化作用。将反应器内的物料导入闪蒸器，在内蒸器中作为底部液流的催化剂溶液被取出并再循环回反应器，而主要含有乙酸产品同时含有碘甲烷、乙酸甲酯和水的塔顶馏分则被输往碘甲烷—乙酸分离器，从而达到产物的分离。分离器的塔顶馏分主要含有机碘化物及乙酸甲酯，而乙酸产品则从分离器的底液或侧流中抽出，然后通常经精馏而进一步提纯。该塔顶馏分的一部分是

重相，含有大多数可用本发明方法去除的烷烃。按照本发明的方法，将分离塔塔顶馏分中的重相在回流塔中以约 0.5 至 5 的回流比进行蒸馏。此回流塔的塔顶馏分（含碘甲烷、乙酸甲酯和羰基杂质）被取出并可返回反应器或进行进一步处理以除去羰基杂质。将此塔的残留物通入萃取器，在那里通过加水而产生相分离。将大体上是水和乙酸的底层相返回反应器，大体上全是烷烃的上层相是废液，可用作焚烧炉或其它类似装置的进料而处理掉。在本发明最佳实施例中，通过将乙酸干燥塔的塔顶逸出流进一步在提纯工序中加入而使各相分离。通过利用这种再循环的干燥塔含水塔顶馏分，保持了反应中的水平衡。这对于在高水含量（即 14—15%（重））条件下进行的反应来说非常有利，而在低水浓度时则更为关键。

本发明的提纯方法可用于任何用甲醇、二甲醚、乙酸甲酯或其混合物在Ⅷ族金属催化剂（如铯）及一种碘化物助催化剂的存在下进行羰基化以生成乙酸的工艺。在前述 U. S. Serial NO. 870,267 中作为例子的、在低水量和用铯作催化剂的情况下使甲醇羰基化生成乙酸的方法特别有用。通常认为催化剂体系的铯组份是以铯与卤素的配位化合物形或存在的，该配位化合物的配位体至少有一个是由卤素成份提供的。除铯与卤素的配位外，人们还认为一氧化碳配位体也与铯形成配位化合物（或配合物）。催化剂体系的铯组份可以通过将铯引入反应区来提供，其中铯可取铯金属、铯盐及氧化物、有机铯化合物、铯的配位化合物等形式。

催化剂体系的卤素助催化剂成份由含有有机卤化物的卤素化合物构成。因此可以采用烷基、芳基、及取代烷基或取代芳基卤化物。最好卤化物助剂是以烷基卤化物的形式存在，而该烷基基团与进行羰基

化的原料醇的烷基基团一致。因而，在用甲醇进行羰基化以生成乙酸时，卤化物助剂将含有甲基卤化物，最好是碘甲烷。

所用液态反应介质可以包括任何与催化剂体系相容的溶剂，可以包括纯醇类、或者醇原料和/或所希望的羧酸和/或这两类化合物的酯的混合物。适合于低水量羰基化工艺的溶剂与液态反应介质中含有羧酸产物。因此，在甲醇羰基化为乙酸时，最佳溶液为乙酸。

已知在本发明所表达的这类铑催化羰基化反应中，加水对反应速率产生好的影响（U. S. 专利No. 3, 769, 329）。因此，工业操作是在水浓度至少为14%（重）的情况下进行的（EP 0 556 18）。因此，当水浓度低于14%（重）并低至0.1%（重）时，反应速率仍大致等于或高于用这种高水浓度所能达到的反应速率时，是大大出乎意料的。

按照最有效于生产乙酸的羰基化工艺，通过使反应介质中包含乙酸甲酯和另加的碘化物离子（除了用作催化剂助剂如碘甲烷或其它有机碘化物之外的），即使在低水浓度的情况下也能获得所需要的反应速度。另加的碘化物助剂是碘化物盐，以碘化锂为最佳。已经发现，在低水浓度下，乙酸甲酯和碘化锂只有在这二者都有较高的浓度时才能起到速率促进剂的作用，并且发现当这两种成份同时存在时促进作用更好。这点在共同授予的U. S. Serial NO. 870, 267公开前的先有技术中并没有被人认识到。据信最佳羰基化反应体系的反应介质中所采用的碘化锂的浓度与在这类反应体系中使用卤化物盐的先有技术相比是相当高的。

由甲醇生成乙酸产物的羰基化反应可以这样进行：在适合于形成羰基化产物的温度和压力下，使液相中的甲醇原料与鼓泡通过液态反

应介质（含有铈催化剂、碘甲烷助剂成分、乙酸甲酯和额外加入的可溶性碘化物盐促进剂）的一氧化碳气体密切接触。通常都能认识到，

重要的是催化剂体系中的碘离子浓度，而不是与碘相连的阳离子，而且在碘化物的特定摩尔浓度下阳离子的性质不象碘离子浓度的影响那么大。只要盐能充分地溶于反应介质以提供所需量的碘化物，任何金属碘化物盐、或任何有机阳离子的任何碘化物盐都可以采用。碘化物盐可以是有机阳离子的季盐，或是无机阳离子碘化物盐。最好是 C R C Press 出版的“化学和物理手册”（Cleveland, Ohio, 1975—76 第 56 版）中的周期表上 I A 族和 II A 族中一种金属的碘化物盐。碱金属碘化物特别有效，尤以碘化锂为佳。在本发明最有效的低水量羰基化中，在有机碘化物助催化剂之外另加的碘化物在催化剂溶液中存在的量约从 2 至 20%（重），以 5—15%（重）为好，乙酸甲酯存在的量约从 0.5 至 30%（重）以 2—5%（重）为好，而碘化钾存在的量约从 5 至 20%（重），以 10—16%（重）为好，最好是 12—15%（重）。铈催化剂存在的量为 200—1000 ppm，以 300—600 ppm 为好。

典型的羰基化反应温度约为 150—250℃，最好的温度范围为约 180—220℃。反应器内的一氧化碳分压可以大幅度变动，但通常取约 2—30 atm，而以约 3—10 atm 为好。由于副产的分压和所含液体的蒸汽压，反应器总压在约 15—40 atm 的范围内。

可以用于碘化物促进的、铈催化的、甲醇羰基化为乙酸的典型反应及乙酸回收系统示于图 1，它包括液相羰基化反应器 10、闪蒸器 12、及碘甲烷—乙酸分离塔 14。羰基化反应器 10 一般是搅拌的

高压釜，高压釜内的反应液体量自动保持固定量。向此反应器内连续通入新鲜甲醇，使反应介质中的水至少保持一定浓度所需的足够量的水、自闪蒸器底部再循环回来的催化剂溶液、再循环的碘甲烷和乙酸甲酯相、以及来自碘甲烷—乙酸分离塔 14 塔顶的含水乙酸相。只要能提供回收粗乙酸以及向反应器再循环催化剂溶液、碘甲烷和乙酸甲酯的装置，其它蒸馏系统也可采用。在最佳工艺中，一氧化碳恰在用来搅拌物料的搅拌器下方连续通入羰基化反应器 10。用这种方式，气态原料当然完全分散在反应液中。从反应器中排放出气态尾气，以避免气态副产物积聚，并使一氧化碳的分压在给定的反应器总压下保持一定。反应器的温度是自动控制的，一氧化碳进料速率要足以保持所需的反应器总压力。

液相产物从羰基化反应器 10 内抽出经由管线 11 导入闪蒸器 12，其抽出速率要是以保持反应器中的恒定液面。在闪蒸器 12 中，催化剂溶液作为基底流 13 被引出（主要是含有铯和碘化物以及少量乙酸甲酯、碘甲烷和水的乙酸），而闪蒸器的塔顶馏分 15 则主要含乙酸产物以及碘甲烷、乙酸甲酯和水。一部分一氧化碳与气态副产物（如甲烷、氢气以及二氧化碳）一起从闪蒸器顶部排出。

从碘甲烷—乙酸分离塔 14 接近底部的侧线取出的乙酸产物（也可作为基底流取出）经由管线 17 导往最终的提纯工序，用熟悉本技术的人所知的方法，包括蒸馏（这是最合适的方法）以便象所期望的那样除去水。使碘甲烷—乙酸分离器的主要含碘甲烷及乙酸甲酯加上一些水和乙酸的塔顶馏分 20 经由管线 21 再循环回羰基化反应器 10。若存在有足量的水，当塔顶馏出物 20 冷凝时，它通常分离成两个液相。重相 30 主要是由碘甲烷加上一些乙酸甲酯和乙酸以及烷

烃和羰基杂质组成的。轻相 3 2 主要是由水和乙酸加上一些乙酸甲酯组成的。按照本发明的方法处理来自碘甲烷—乙酸分离器的塔顶重相 3 0，或者将这些流体与来自进一步提纯工序的含有碘甲烷、乙酸甲酯、水及其它杂质的再循环产物合并在一起构成再循环产物 2 1，它也可按本发明的方法进行处理。

按照上述引用文中 Price 的羰基化工艺，已发现积聚在塔顶馏分 2 1 中的烷烃杂质被从此流体中除去，以防止烷烃在反应器中大量积累，从而改善了乙酸产品的质量。按照 Price，除去烷烃的方法是用一氧化碳流汽提流体 2 1 的物质。该过程的残液在冷却时分成两相，正如我们在下面对照实施例中所示。最上层含烷烃和烷基碘，而最下层则主要含乙酸、丙酸及水。我们发现，如果分离是回流塔中以简单蒸馏方式进行（其回流比从约 0.5 至约 5，最好是从 1 至约 3），且塔底残渣流入一溢析器，该残余液并不分成两相。如果加入水则分成两相，进行分离时，分布到上层中的烷烃和分布到含水下层中的酸都比采用 Price 方法时多。这种改善的分离产生了一处于最下面的含水相，它含有额外的可回收的乙酸。这种乙酸可再循环到反应器中非常有益，而不是象 Price 方法那样损失掉。

在最佳实施例中，分离用的水是由乙酸干燥塔—提纯工序中的后续精馏塔中获得的。按最佳实施例，将主要含水，加上一些乙酸、碘甲烷及乙酸甲酯的干燥塔塔顶逸出流进行蒸馏以除去轻有机组分如碘甲烷和乙酸甲酯，并将这些有机组分再循环回到反应器中，只留下水和一部分乙酸，它们被用于提高回流塔残渣的分离效果。

在本工艺的第一阶段（示于图 2），含烷烃和羰基杂质的重相流

30 引入回流塔 40，塔中的回流比系通过流体 42 和 43 而保持在约 1 至约 3。塔顶流体或是再循环到反应器 10 或是在再循环到反应器 10 之前进行进一步处理以除去羰基杂质，例如按共同待审批的专利申请 NO. 07/615,666 的方法进行。

塔 40 的残渣流体 44 进入分离器 45。含水流 46 也通过流体 44 加入到分离器中使残渣分成两相。上层有机相流体 47 含烷烃，用对环境无害的方式处理掉，而下层含水相流体 48 含水和乙酸，被再循环回到反应器 10 中。

在最佳实施例中，将来自进一步提纯工序的干燥塔含水逸出流流体 60 在塔 61 内进行蒸馏。塔 61 的含有碘甲烷和乙酸甲酯的塔顶馏分通过流体 62 再循环到反应器 10。含水残液经由流体 46 加入分离器 45 中，其方法是使流体 46 与流体 44（来自回流塔 40 的残液）合并以代替额外加水。另一种方法是将流体 46 直接从分离器侧面最有利于使分离器内的各相有效地分离的位置直接导入分离器 45 中。用加来自干燥塔的生产水代替额外的水加入分离器的，优点是最大限度地减少了最终必须从反应体系清除的水量。

对照实施例 1

使来自烷烃汽提塔（按照 Serial No. 870, 267, 的方法运行的乙酸生产厂以 Price 的方式进行操作）的残液分成两相。进行各相的组成分析，除非另外说明均以重量百分数表示。

组分	上 层	下 层	合并后组成
烷烃	90.8	11.0	43.0
乙酸	9.0	88.4	56.6
丙酸	0.05	0.1	0.1
水	0.05	0.3	0.2
其它	0.1	0.2	0.2
碘化物总量 (ppm)	1480	430	850

实施例 1

将与上相同的物料样品与相等体积的水混合均匀，并使其分层。分析各层的组成，除非另外说明均以重量百分数表示。

组分	上层	下层	合并后组成
烷烃	98.5	0.1	45.4
乙酸	0.4	46.5	53.6
丙酸	0.02	0.2	0.4
水	<0.5	53.0	0.3
其它	0.2	0.2	0.3
碘化物总量 (ppm)	2020	<10	930

对照实施例 2

按照先有技术操作

样品得自按 Price 在 U . S . 4 , 1 0 2 , 9 2 2 中所述方式操作的工业乙酸厂, 分析进料流和汽提操作的残液。结果如下:

(所有数字均为重量百分数, 除非另外注明为 p p m。)

组分	进料	残 液
碘甲烷	8 2 . 4	0 . 6 1 (MeI + MeOAc)
乙酸甲酯	9 . 7	
乙醛	0 . 2 1 0	5 . 6 p p m
甲醇	0 . 1 7 0	5 4 p p m
丁醛	0 . 0 3 8	6 2 p p m
碘乙烷	0 . 2 5 0	1 4 3 p p m .
2-乙基 巴豆醛	< 1 0 p p m .	7 . 1 p p m .

实施例 2

塔 4 0 的回流操作

用与对照实施例 2 中相同的原料以下面方式进行塔 4 0 的模拟实验:

回流比: 2

塔顶馏分与进料之比: 0 . 9 3

压力: 1 Atm

温度: 底部 1 0 2 . 3 °C

顶部 4 1 . 4 °C

对进料、塔顶馏分和残液进行了分析，结果如下。（所有组分均为 w t % 除非另外注明）

组分	进料	塔顶馏分	残液
碘甲烷	82.4	90.4	< 200 ppm. (as MeI+MeOAc)
乙酸甲酯	9.7	8.9	—
乙醛	0.210	0.195	—
甲醇	0.170	0.190	—
丁醛	0.038	N. D.	—
碘代乙烷	0.250	< 100 ppm	3.7
巴豆醛	7 ppm	N. D.	—
烷烃	2.0	100 ppm	21.2
水	0.4	0.08	0.12
2-乙基巴豆醛	< 10 ppm	N. D.	—

说明书附图

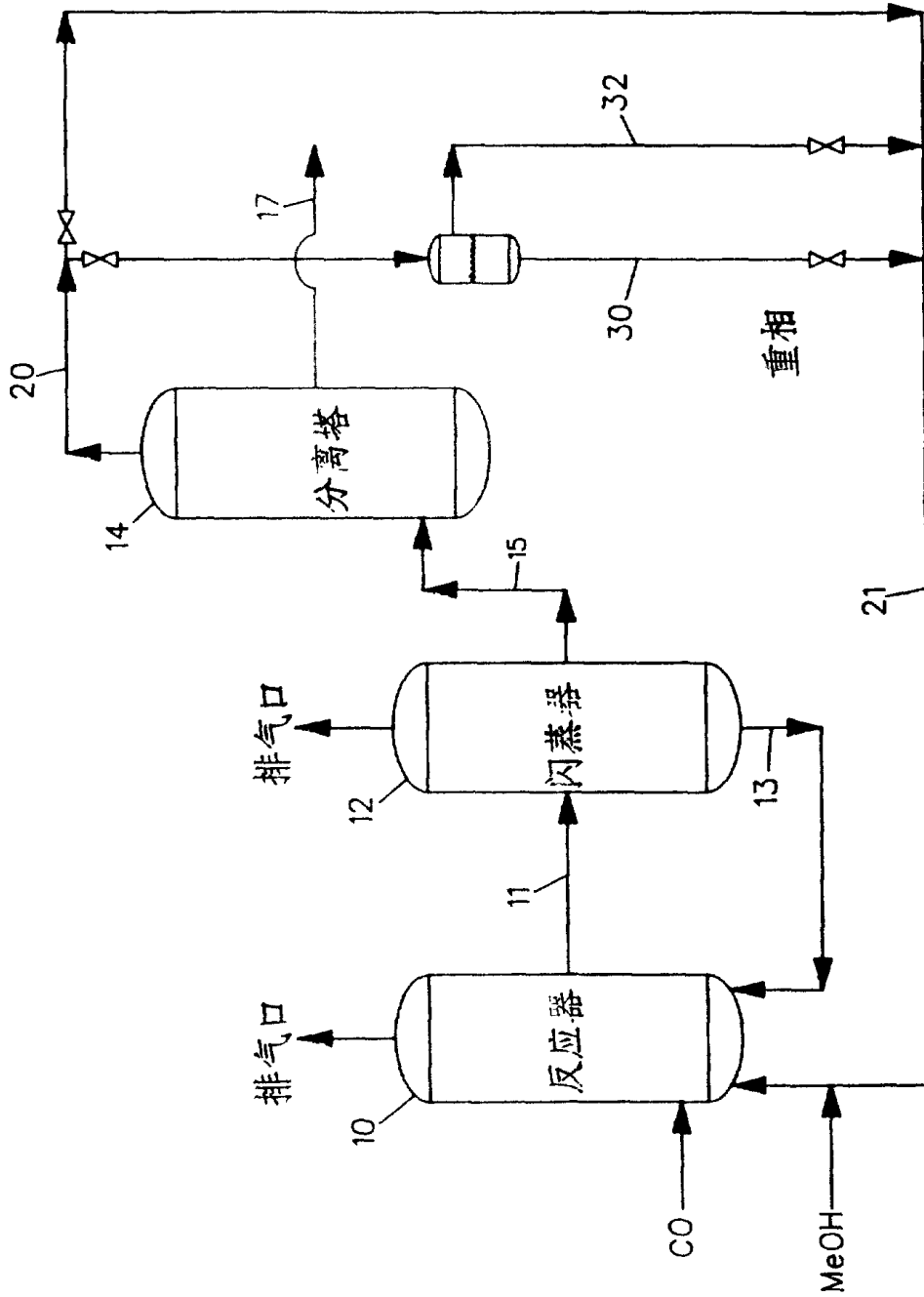


图1

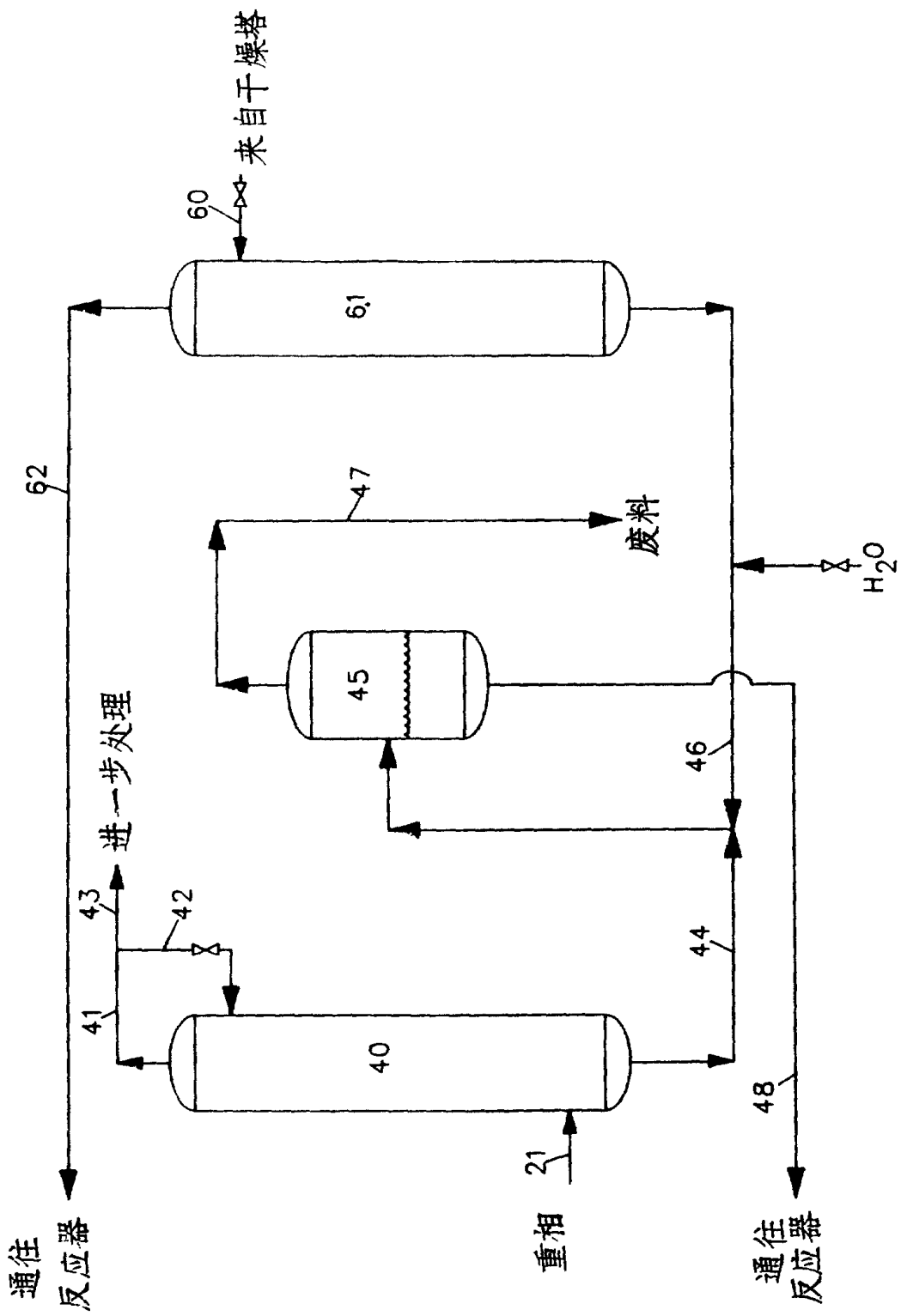


图2