



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105801402 A

(43) 申请公布日 2016. 07. 27

(21) 申请号 201410851609. X

C07C 51/12(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 12. 31

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化
工研究院

(72) 发明人 李彤 吕顺丰 王世亮 秦燕璜

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限
公司 11372

代理人 吴大建 陈伟

(51) Int. Cl.

C07C 53/08(2006. 01)

C07C 51/44(2006. 01)

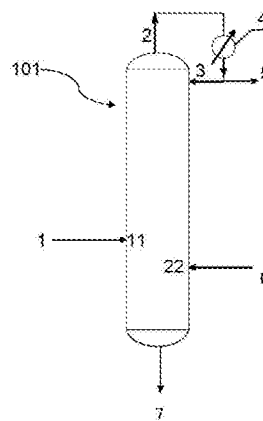
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

脱除醋酸中碘离子的方法

(57) 摘要

本发明属于醋酸分离纯化技术领域, 涉及一种脱除醋酸中碘离子的方法。该方法包括使脱碘剂与第一分离装置中的第一醋酸物流中所含的碘离子反应生成碘甲烷从第一分离装置出来并循环回第一分离装置和 / 或生产反应装置, 第一分离装置底部得到的第二醋酸物流进入第二分离装置进行进一步的分离纯化。本发明方法是向脱轻塔中加入甲醇, 既不影响脱轻塔内各组分的分离, 同时降低了塔底醋酸中碘离子的含量, 甲醇与碘离子反应生成的碘甲烷与工艺物流中原有的碘甲烷同时从塔顶馏出, 返回到装置中进行循环。该方法不需要在现有制醋酸的工艺中增加新装置, 既能够高效脱除碘离子, 又不影响原有工艺中醋酸与其他组分的分离。



1. 一种脱除醋酸中碘离子的方法,包括:
 - 步骤 L,使脱碘剂与第一分离装置中的第一醋酸物流中所含的碘离子反应生成碘甲烷;
 - 步骤 M,碘甲烷从第一分离装置出来并循环回第一分离装置和 / 或生产反应装置;
 - 步骤 N,第一分离装置底部得到的第二醋酸物流进入第二分离装置。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,
 - 所述第一分离装置为脱轻组分塔;
 - 所述第一醋酸物流进料位置位于距塔底 20-30 塔板处;
 - 含所述脱碘剂的物流的进料位置位于距塔底 5-25 塔板处,并且低于第一醋酸物流位置至少一块塔板。
3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于,含所述脱碘剂的物流的进料位置位于距塔底 9-17 塔板处。
4. 根据权利要求 1 至 3 中任意一项所述的方法,其特征在于,含所述脱碘剂的物流经过预热后进料,所述预热的温度为 30-50℃。
5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述预热的温度为 30℃。
6. 根据权利要求 1 至 3 中任意一项所述的方法,其特征在于,所述脱碘剂中含有甲醇,并且甲醇与碘离子的摩尔比 ≥ 10 ;优选甲醇与碘离子的摩尔比为 90-120。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述脱碘剂为纯甲醇或含甲醇的混合溶液。
8. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述含甲醇的混合溶液由甲醇与醋酸、碘甲烷、醋酸甲酯和水中的一种或几种组成,其中甲醇的质量含量 $\geq 50\%$ 。
9. 根据权利要求 1 至 3 中任意一项所述的方法,其特征在于,所述第一醋酸物流以质量计含有:

| | |
|--------|----------------|
| 醋酸 | 20%-80%; |
| 醋酸甲酯 | 10%-40%; |
| 碘甲烷 | 10%-25%; |
| 水 | 2%-15%; |
| 碘离子 | 100-2000ppm; 和 |
| 余量的不凝气 | |

其中,所述不凝气包括 CO、CO₂、H₂、N₂和甲烷。

10. 根据权利要求 1 至 3 中任意一项所述的方法,其特征在于,第二醋酸物流中醋酸的质量含量 $\geq 99\%$ 。

脱除醋酸中碘离子的方法

技术领域

[0001] 本发明属于醋酸分离纯化技术领域,涉及一种脱除醋酸中碘离子的方法。

背景技术

[0002] 醋酸是一种重要的基本有机化工原料,广泛应用于化工、农药、医药、国防、电子等行业。甲醇羰基合成法是制备醋酸过程中使用最多的方法。由 Monsanto 公司开发的该工艺使用铑系均相催化剂,碘甲烷作为助剂。英国石油公司 (BP) 和 Celanese 公司相继对该工艺进行优化,分别开发了以金属铱作为主催化剂的 Cativa 工艺和低水含量的 A0 Plus 工艺,使醋酸产能大幅度提高。尽管两种工艺的主催化剂不同,但同时都会使用碘甲烷做助剂,尤其是 A0 Plus 工艺中更是使用了高浓度的碘化锂。因此醋酸产品中不可避免地含有碘杂质。而在以醋酸作为原料生产下游产品时,碘化物常导致许多催化剂中毒失活。比如以醋酸和乙烯合成醋酸乙烯时,所用的醋酸金属盐催化剂就对碘化物非常敏感。因此必须找到一种经济可行的方法来脱除醋酸中的碘杂质。

[0003] 碘杂质通常为以碘甲烷为代表的有机碘和碘离子。碘甲烷与醋酸沸点相差较大,因此在后续的分馏工艺中很容易通过精馏将其脱除,但碘离子的脱除较为困难。Monsanto 公司在专利 US4039395 中发明了醋酸精馏的过程中,向脱水塔中加入一股纯甲醇物流,甲醇与碘离子反应将之脱除,生成的碘甲烷返回到生产装置中参与循环。

[0004] BP 公司和塞拉尼斯公司对传统的 Monsanto 工艺进行了改进。塞拉尼斯公司推出了 A0 plus 工艺,在铑系催化剂的体系中加入高浓度的无机碘化物(主要是碘化锂),提高了催化剂的稳定性,将水含量从 13% -15% 降低至 4% -5%,同时保持了较高的羰基化反应速率。BP 公司推出了 Cativa 工艺,使用铱作为主催化剂,使用铯、钆、钇等作为助剂,水含量可低至 2%,同时具有高的时空收率。

[0005] 以上两种工艺对催化剂进行改进的同时,分别针对低水含量的特点,对精馏过程进行了改进,例如,专利 EP0616997A1 和 CN1491199A 均将传统的 3 塔精馏精简为双塔精馏。这一改进简化了工艺流程,降低了能耗,减少了贵金属设备材料的使用。

[0006] 生产工艺的改进意味着传统的向脱水塔中加入甲醇,降低醋酸产品中碘离子含量的方法将不再适用,急需开发一种新工艺条件下的脱碘方法。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术的不足,提供一种脱除醋酸中碘离子的方法。该方法是在甲醇羰基合成制醋酸的精馏过程中,向脱轻组分塔内加入含甲醇的物流,使甲醇与碘离子反应生成碘甲烷从脱轻塔顶部返回到生产反应装置中,塔底得到含有极低碘离子和其它重组分的醋酸,进入脱重塔中进行进一步的分离纯化。该方法不需要在现有制醋酸的工艺中增加新装置,既能够高效脱除碘离子,又不影响原有工艺中醋酸与其他组分的分离。

[0008] 为此,本发明提供了一种脱除醋酸中碘离子的方法,包括:

[0009] 步骤 L, 使脱碘剂与第一分离装置中的第一醋酸物流中所含的碘离子反应生成碘甲烷;

[0010] 步骤 M, 碘甲烷从第一分离装置出来并循环回第一分离装置和 / 或生产反应装置;

[0011] 步骤 N, 第一分离装置底部得到的第二醋酸物流进入第二分离装置。

[0012] 根据本发明, 所述第一分离装置为脱轻组分塔。所述第一醋酸物流进料位置位于距塔底 20-30 塔板处。含所述脱碘剂的物流的进料位置位于距塔底 5-25 塔板处, 并且低于第一醋酸物流位置至少一块塔板。优选含所述脱碘剂的物流的进料位置位于距塔底 9-17 塔板处。

[0013] 在本发明的一些实施方式中, 含所述脱碘剂的物流经过预热后进料, 所述预热的温度为 30-50℃。优选所述预热的温度为 30℃。

[0014] 根据本发明, 所述脱碘剂中含有甲醇, 并且甲醇与碘离子的摩尔比 ≥ 10 。优选甲醇与碘离子的摩尔比为 90-120。

[0015] 本发明中, 所述脱碘剂为纯甲醇或含甲醇的混合溶液。

[0016] 在本发明的一些实施例中, 所述纯甲醇中甲醇含量大于 99.5wt%。

[0017] 在本发明的另一些实施例中, 所述含甲醇的混合溶液由甲醇与醋酸、碘甲烷、醋酸甲酯和水中的一种或几种组成, 其中甲醇的质量含量 $\geq 50\%$ 。

[0018] 在上述脱除醋酸中碘离子的过程中, 所述第一分离装置为脱轻组分塔, 用于分离醋酸和碘甲烷、醋酸甲酯、水, 其原料 (第一醋酸物流) 来自于闪蒸槽, 轻组分 (含有大部分碘甲烷、醋酸甲酯、水和少量醋酸) 从塔顶馏出, 经冷凝后, 一部分返回到脱轻组分塔作为塔回流, 另一部分循环回生产反应装置, 塔底得到含少量水、丙酸等重组分的醋酸作为第二醋酸物流, 去第二分离装置 (脱重组分塔) 进行进一步分离纯化。

[0019] 所述第二分离装置为脱重组分塔, 用于分离醋酸和丙酸及其他少量重组分, 得到合格的醋酸产品, 其原料 (第二醋酸物流) 来自于第一分离装置 (脱轻组分塔)。

[0020] 在本发明的一些实施例中, 所述第一醋酸物流以质量计含有:

[0021]

| | |
|------|----------------|
| 醋酸 | 20%-80%; |
| 醋酸甲酯 | 10%-40%; |
| 碘甲烷 | 10%-25%; |
| 水 | 2%-15%; |
| 碘离子 | 100-2000ppm; 和 |

[0022] 余量的不凝气

[0023] 其中, 所述不凝气包括 CO、CO₂、H₂、N₂ 和甲烷。

[0024] 在本发明的另一些实施例中, 第二醋酸物流中醋酸的质量含量 $\geq 99\%$ 。

附图说明

[0025] 下面将结合附图来说明本发明。

[0026] 图 1 是实施例 1 中脱除醋酸中碘离子的工艺流程示意图;

[0027] 图中附图标记的含义如下: 101 脱轻组分塔; 1 管线 1; 2 管线 2; 3 管线 3; 4 冷凝装

置 ;5 管线 5 ;6 管线 6 ;7 管线 7 ;11 第一进料口 ;22 第二进料口。

具体实施方式

[0028] 为使本发明更加容易理解,下面将结合实施例和附图来详细说明本发明,这些实施例仅起说明性作用,并不局限于本发明的应用范围。

[0029] 图 1 是实施例 1 中脱除醋酸中碘离子的工艺流程示意图。如图 1 所示,含有醋酸、醋酸甲酯、碘甲烷、水和碘离子的第一醋酸物流从闪蒸槽经管线 1 由第一进料口进入到脱轻组分塔(第一分离装置)101 内,第一醋酸物流中以质量计,醋酸含量为 20% -80%,醋酸甲酯含量一般在 10% -40%,碘甲烷含量为 10% -25%,水含量在 2% -15%,同时含有少量 CO、CO₂、甲烷等不凝气体,碘离子的含量取决于整个羰基合成工艺,一般在 100 ~ 2000ppm 之间。甲醇作为脱碘剂经管线 6 由第二进料口进入到脱轻组分塔(第一分离装置)101 内,并在脱轻组分塔(第一分离装置)101 内与第一醋酸物流中所含的碘离子反应生成碘甲烷。含有大部分碘甲烷、醋酸甲酯、水和少量醋酸的轻组分经管线 2 在脱轻组分塔(第一分离装置)101 的塔顶馏出,经冷凝装置 4 冷凝后,一部分经管线 3 返回到脱轻组分塔(第一分离装置)101 内作为塔回流,另一部分经管线 5 循环回生产反应装置(图中未示出)中。脱轻组分塔(第一分离装置)101 的塔底得到醋酸质量含量大于 99% 的粗醋酸作为第二醋酸物流,经管线 7 送至脱重组分塔(第二分离装置,图中未示出)进一步精馏得到醋酸产品。

[0030] 所述第一醋酸物流的进料位置即第一进料口 11 由各组分的分离情况和工艺设计决定,通常在距塔底 20-30 塔板处。

[0031] 所述脱碘剂的物流的进料位置即第二进料口 22 应低于第一醋酸物流的进料位置即第一进料口 11 至少一块塔板,为距塔底 5-25 塔板处。

[0032] 在一个优选的实施方式中,所述脱碘剂的物流的进料位置即第二进料口 22 位于距塔底 9-17 塔板处。

[0033] 所述脱碘剂中含有甲醇,所述脱碘剂中含有甲醇,并且甲醇与碘离子的摩尔比 ≥ 10 。优选甲醇与碘离子的摩尔比为 90-120。经本发明的发明人研究发现,如果甲醇与碘离子的摩尔比低于 90 则脱碘效果不好,高于 120 则增大了精馏塔的负荷和整个工艺的循环量。

[0034] 所述脱碘剂可以是单独使用的纯甲醇或者是使用由甲醇与醋酸、碘甲烷、醋酸甲酯和水的一种或几种组成的含甲醇的混合溶液。并且该纯甲醇或含甲醇的混合溶液可以是引入一部分原料甲醇(纯甲醇)进入脱轻塔(第一分离装置)内,或者是将现有合成醋酸工艺中符合要求的含甲醇物流(即含甲醇的混合溶液)引入脱轻塔(第一分离装置)内。

[0035] 当使用由甲醇与醋酸、碘甲烷、醋酸甲酯和水的一种或几种组成的含甲醇的混合溶液作脱碘剂时,甲醇在混合溶液中的质量百分含量应大于等于 50%。

[0036] 在一些优选的实施方式中,所述甲醇或含甲醇的混合溶液应预热后通入精馏塔内,所述预热的温度为 30-50℃。优选所述预热的温度为 30℃。

[0037] 本发明中所述用语“生产反应装置”是指用于甲醇羰基合成制醋酸的反应装置。

[0038] 本发明提供了一种使用甲醇来降低醋酸中碘离子含量的方法,具体是在甲醇羰基合成制醋酸的精馏过程中,向脱轻组分塔(第一分离装置)内加入一股含甲醇的物流,使甲醇与碘离子反应生成碘甲烷从脱轻塔(第一分离装置)顶部返回到生产装置中,塔底得到

含有极低碘离子和其它重组分的粗醋酸（第二醋酸物流），进入脱重塔（第二分离装置）中进行进一步的分离纯化。

[0039] 现有工艺一般是向脱水塔中加入甲醇脱除碘离子，塔底醋酸进入脱重塔进一步脱除重组分杂质后，得到醋酸产品。因此为避免向醋酸产品中引入杂质，美国专利 US4039395 中所用脱碘试剂为纯甲醇。

[0040] 但是与现有工艺不同，本发明中的工艺是向脱轻塔中加入甲醇或含甲醇的混合溶液，该混合溶液可以由甲醇与醋酸、碘甲烷、醋酸甲酯和水中的一种或几种组成，其中甲醇的质量含量应大于等于 50%。该混合溶液通入脱轻组分塔后与塔内原有溶液一起进行精馏，既不影响脱轻塔内各组分的分离，同时降低了塔底醋酸中碘离子的含量，甲醇与碘离子反应生成的碘甲烷与工艺物流中原有的碘甲烷同时从塔顶馏出，返回到装置中进行循环。该甲醇或含甲醇的混合溶液可以是引入一部分原料甲醇进入脱轻塔内，或者是将现有合成醋酸工艺中符合要求的含甲醇物流引入精馏塔内。相对于现有技术而言，上述工艺均取得了意想不到的效果。该方法不需要在现有制醋酸的工艺中增加新装置，既能够高效脱除碘离子，又不影响原有工艺中醋酸与其他组分的分离。

[0041] 实施例

[0042] 实施例 1-4：

[0043] 将含醋酸 62%、醋酸甲酯 20%、水 8%、碘甲烷 10%、碘离子 100ppm 的混合溶液作为第一醋酸物流连续通入到塔板数为 65 的精馏塔（第一分离装置）内，通入位置为距塔底 25 块塔板。精馏塔（第一分离装置）的塔釜温度为 118 ~ 120℃，压力略高于大气压。纯甲醇作为脱碘剂由距塔底 9 塔板处经预热后通入精馏塔（第一分离装置）内。通过改变甲醇的进料速率调整甲醇与碘离子的比例，见表 1。塔顶、塔底分别连续出料，使用离子色谱（戴安 ics1100，戴安公司，美国）分析塔底粗醋酸产品（第二醋酸物流）中碘离子的含量，用以考察脱碘剂甲醇的脱碘效果。表 1 列出了粗醋酸产品（第二醋酸物流）中的碘离子含量。

[0044] 实施例 5-6：

[0045] 除了脱碘剂甲醇的进料位置外，其他条件同实施例 1，分析结果列于表 1。

[0046] 实施例 7：

[0047] 使用 90% 甲醇与 10% 醋酸甲酯混合形成的含甲醇的混合溶液作为脱碘剂，其他条件同实施例 1，分析结果列于表 1。

[0048] 实施例 8：

[0049] 使用 90% 甲醇与 10% 水混合形成的含甲醇的混合溶液作为脱碘剂，其他条件同实施例 1，分析结果列于表 1。

[0050] 表 1

[0051]

| 实施例 | 甲醇与碘离子的摩尔比 | 脱碘剂的进料位置(塔板数) | 粗醋酸产品中碘离子含量(ppm) |
|-----|------------|---------------|------------------|
| 1 | 30 | 9 | 27.7 |

[0052]

| | | | |
|---|-----|----|------|
| 2 | 60 | 9 | 12.4 |
| 3 | 90 | 9 | 1.96 |
| 4 | 120 | 9 | 1.88 |
| 5 | 90 | 5 | 3.85 |
| 6 | 90 | 17 | 2.05 |
| 7 | 90 | 9 | 2.77 |
| 8 | 90 | 9 | 2.56 |

[0053] 以上实施例表明,在脱轻塔(第一分离装置)内使用甲醇或含甲醇的混合溶液作为脱碘剂,可以有效脱除碘离子,所获得的粗醋酸产品(第二醋酸物流)中碘离子含量低于2ppm。不影响现有工艺中脱轻塔内各组分的分离,同时不引入其它杂质。

[0054] 同时,上述实施例中的粗醋酸产品(第二醋酸物流)气相色谱分析结果表明,上述第二醋酸物流中醋酸的质量含量可达99%以上。

[0055] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

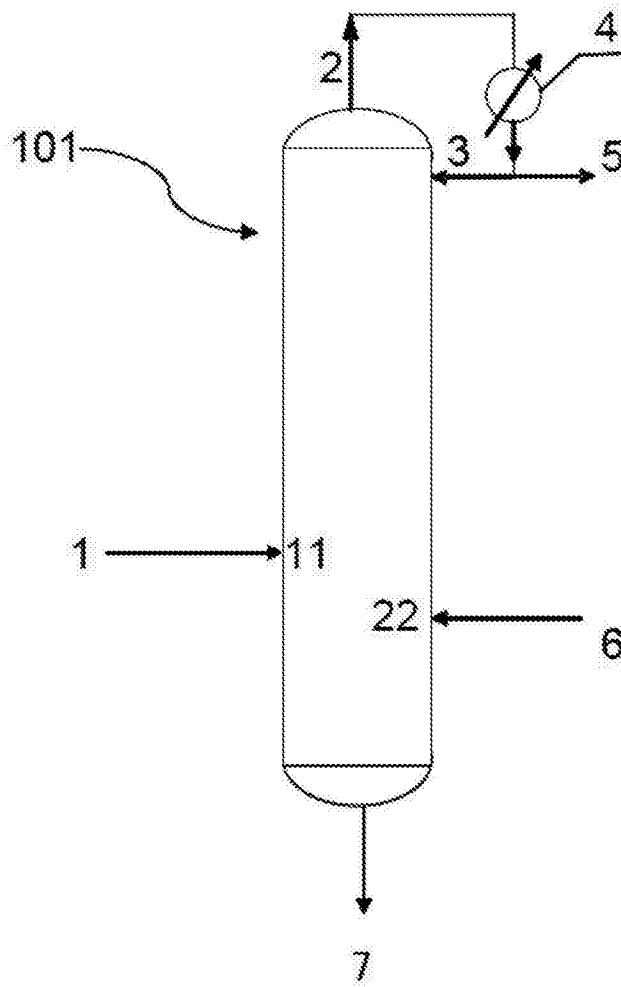


图 1