



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101691325 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 28

(21) 申请号 200910035876. 9

(22) 申请日 2009. 09. 28

(73) 专利权人 中国石化集团南京设计院
地址 210048 江苏省南京市六合区大厂葛关
路 268 号

(72) 发明人 马炯 李蒙 付宗化 李宝杰
蒋燕

(74) 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任
公司 32218

代理人 徐冬涛

(51) Int. Cl.

C07C 53/12 (2006. 01)

C07C 51/56 (2006. 01)

B01D 3/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0060717 A1, 1982. 09. 22, 说明书第 1-7
页.

US 4435595, 1984. 03. 06, 说明书附图 1-3
以及说明书第 7-10 栏.

CN 101306994 A, 2008. 11. 19, 说明书摘要以
及说明书第 1-4 页.

CN 101328119 A, 2008. 12. 24, 说明书摘要.
CN 1796358 A, 2006. 07. 05, 说明书第 2-4
页.

审查员 王维佳

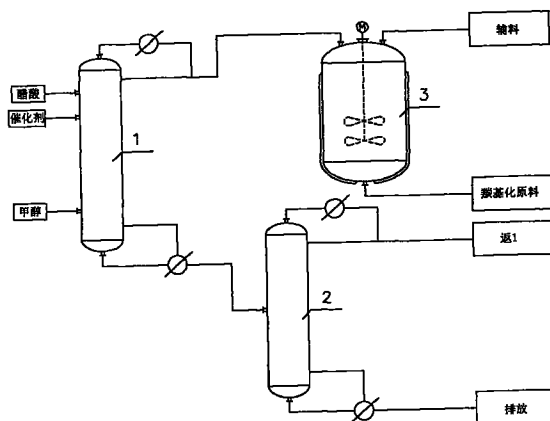
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

羰基化制醋酐的所需原料的制备方法及装置

(57) 摘要

本发明公开了一种羰基化制醋酐的所需原料的制备方法及装置,方法如下步骤:将醋酸、液体催化剂和甲醇分别从反应精馏塔的上部、中下部和下部加入反应精馏塔中,进行酯化反应并精馏分离产物;反应精馏塔底部的物料从回收塔中部进入回收塔中,将甲醇与含催化剂的水分离回收;反应精馏塔顶部产物通入配料釜中,并向配料釜中加入碘甲烷以及醋酸和醋酐,在 70 ~ 100℃ 下进行混合预处理,得到含有醋酸甲酯、醋酸、碘甲烷和甲醇的羰基化制醋酐的所需原料。本发明降低了精馏塔的分离要求,降低了能耗,提高了经济效益。



CN 101691325 B

1. 一种羰基化制醋酐的所需原料的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(A) 将醋酸、液体催化剂和甲醇分别从反应精馏塔的上部、中下部和下部加入反应精馏塔中,进行酯化反应并精馏分离产物;所述的液体催化剂为硫酸、盐酸或硝酸;所述反应精馏塔的反应段采用 U 型流大持液量泡罩塔板;

(B) 反应精馏塔底部的物料从回收塔中部进入回收塔中,将甲醇与含催化剂的水分离回收;

(C) 反应精馏塔顶部产物通入配料釜中,并向配料釜中加入碘甲烷以及醋酸和醋酐,在 70 ~ 100℃ 下进行混合预处理,得到含有醋酸甲酯、醋酸、碘甲烷和甲醇的羰基化制醋酐的所需原料。

2. 根据权利要求 1 所述的羰基化制醋酐的所需原料的制备方法,其特征在于所述的液体催化剂的用量为醋酸、液体催化剂和甲醇总质量的 0.6 ~ 2%。

3. 根据权利要求 1 所述的羰基化制醋酐的所需原料的制备方法,其特征在于所述的甲醇与醋酸的摩尔比为 1.1 ~ 1.4 : 1。

4. 根据权利要求 1 所述的羰基化制醋酐的所需原料的制备方法,其特征在于反应精馏塔内的温度为 50 ~ 110℃,回流比为 0.6 ~ 1.2。

5. 根据权利要求 1 所述的羰基化制醋酐的所需原料的制备方法,其特征在于所述的醋酐的用量与反应精馏塔顶部产物中的水量等摩尔。

6. 根据权利要求 1 所述的羰基化制醋酐的所需原料的制备方法,其特征在于混合预处理时还向配料釜中通入氢气和一氧化碳混合气体以维持 0.2 ~ 0.6MPa 的压力,其中氢气与一氧化碳分压比为 2 ~ 10%。

7. 根据权利要求 1 所述的羰基化制醋酐的所需原料的制备方法,其特征在于所述的羰基化制醋酐的所需原料中含有 45 ~ 56wt. % 醋酸甲酯、9 ~ 15wt. % 醋酸、30 ~ 42wt. % 碘甲烷和 1 ~ 4wt. % 甲醇。

8. 一种羰基化制醋酐的所需原料的制备装置,其特征在于该装置包括反应精馏塔、回收塔和配料釜;所述反应精馏塔的底部物料出口通过管道与所述回收塔的中部物料入口相通,所述反应精馏塔的顶部物料出口通过管道与所述配料釜的物料入口相通;所述配料釜内部设有搅拌装置;所述反应精馏塔内的反应段采用 U 型流大持液量泡罩塔板。

羰基化制醋酐的所需原料的制备方法及装置

技术领域

[0001] 本发明属于羰基合成反应制备醋酐领域,具体涉及反应精馏塔制醋酸甲酯及预处理混合、水合反应制备羰化反应原料的工艺和装置。

背景技术

[0002] 醋酐是一种重要的有机化工原料,主要作为乙酰化剂,也能用作脱水剂和溶剂等,还能用来生产醋酸纤维素,更广泛用于医药、染料、农业、轻工、纺织和工业等。羰基合成法制醋酐是 80 年代发展起来的新工艺,其特点是能耗小,成本低,无污染,有利于大规模生产,而作为生产醋酐的原料的制备显得尤为重要。用甲醇和醋酸合成醋酸甲酯的反应是可逆反应,且醋酸甲酯、甲醇、水三者在一起会形成二元或三元恒沸物,因此获得高纯度的醋酸甲酯非常困难。常规生产工艺采用 1 个反应器和 9 个精馏塔,但该流程转化率低,且由于复杂的分离流程,设备投资大,分离能耗高,经济效率低。

[0003] 反应精馏是一种具有广泛应用前景的新型分离工艺。反应精馏就是在进行反应的同时用精馏方法分离出产物的过程。原理是:对于可逆反应,当某一产物的挥发度大于反应物时,如果将该产物从液相中蒸出,则可破坏原有的平衡,使反应继续向生成物的方向进行,因而可提高单程转化率,在一定程度上变可逆反应为不可逆反应。但由于化学反应和精馏分离是在同一个塔内同时完成,塔板上的持液量决定液体在塔内的反应时间。由于工艺要求液体在塔内有足够的停留时间,采用普通塔板时需要提高溢流堰高度,使板上液层高度达到反应时间的要求。使用反应精馏塔制高纯度醋酸甲酯需要较高的回流比,且除反应精馏塔外还需要增加另一分离塔(见申请号为 200810053554.2 的专利),这样就增加了醋酸甲酯制备的能耗。

发明内容

[0004] 本发明的目的是在现有方法的基础上,提供一种羰基化制醋酐所需原料的新型制备工艺方法和装置。该方法采用 U 型塔盘和液体催化剂相结合的反应精馏塔装置及一台配料釜,由于增加了预处理装置,所要求的醋酸甲酯纯度无需很高,可以夹带水、甲醇、醋酸等,这对于上游醋酸甲酯的制备要求大大降低,因此降低了精馏塔的分离要求,降低了能耗,提高了经济效益。

[0005] 本发明的目的可以通过以下措施达到:

[0006] 一种羰基化制醋酐的所需原料的制备方法,包括如下步骤:

[0007] (A) 将醋酸、液体催化剂和甲醇分别从反应精馏塔的上部、中下部和下部加入反应精馏塔中,进行酯化反应并精馏分离产物;

[0008] (B) 反应精馏塔底部的物料从回收塔中部进入回收塔中,将甲醇与含催化剂的水分分离回收;

[0009] (C) 反应精馏塔顶部产物通入配料釜中,并向配料釜中加入碘甲烷以及醋酸和醋酐,在 70 ~ 100 °C 下进行混合预处理,得到含有醋酸甲酯、醋酸、碘甲烷和甲醇的羰基化制

醋酐的所需原料。

[0010] 液体催化剂采用强酸如硫酸、盐酸或硝酸,优选采用浓硫酸(浓度大于70%,优选98%以上)、浓盐酸(35%~37%)或浓硝酸(质量分数65%以上)。液体催化剂的用量为总原料(即醋酸、液体催化剂和甲醇)总质量的0.6~2%。甲醇与醋酸的摩尔用量比为1.1~1.4:1,优选为1.1~1.2:1。甲醇进入反应精馏塔前可以先预热。

[0011] 所述的反应精馏塔一般包括精馏段、萃取段、反应精馏段和提馏段,本发明中反应精馏段(反应段)的塔板采用U型流大持液量泡罩塔板,可以降低反应精馏要求。本发明的一种优选的塔板排布为:2~23块采用规整填料为精馏段和萃取段;23~83块为反应段,采用U型流大持液量泡罩塔板;83~94块为提馏段,采用浮阀塔板。

[0012] 反应精馏塔进行反应反应精馏时,反应精馏塔内的温度为50~110℃,压力为常压,其回流比为0.6~1.2。

[0013] 反应精馏塔塔底的物料为水、甲醇和催化剂;反应精馏塔底部物料从回收塔的塔中部进入回收塔,进行常规的回收处理,回收塔塔顶物料即为甲醇,可以返回反应精馏塔作为原料,塔底物料为水和催化剂,排放,处理后回用。

[0014] 反应精馏塔的顶部产物为较高纯度的醋酸甲酯,纯度一般为95~99.5wt.%,其中含有部分水分、甲醇以及醋酸等其他杂质。在醋酸甲酯羰基化制备醋酐的过程中并不需要纯度很高的醋酸甲酯,因此反应精馏制醋酸甲酯所含的水、甲醇、醋酸等杂质经过处理后会变成羰基化原料或羰基化反应的配催化剂,不会影响后续的羰基化制醋酐反应,并能大量节省能耗。

[0015] 反应精馏塔顶产物醋酸甲酯加入带搅拌的配料釜,并在配料釜中加入羰基化反应助催化剂碘甲烷,并加入适量醋酸、醋酐。在合适的温度下,用醋酐来完全反应掉反应精馏塔顶产物醋酸甲酯夹带的水生成醋酸,因此醋酐的用量与反应精馏塔顶部产物中的水量等摩尔。配料釜中加入的以及反应生成的醋酸作为主催化剂的助溶剂。当所有原料混合充分后,达到催化剂活性温度时就可作为羰基化生产醋酐的原料(碘甲烷和醋酸的加入量可以根据最终所制备的原料的各物质含量决定)。

[0016] 上述混合预处理时,还需向配料釜中通入氢气和一氧化碳混合气体以维持0.2~0.6MPa的压力,其中氢气与一氧化碳分压比为2~10%。混合气体的加入有利于羰基化原料的生成。

[0017] 本发明最终得到的羰基化制醋酐的所需原料中,含有45~56wt.%醋酸甲酯、9~15wt.%醋酸、30~42wt.%碘甲烷和1~4wt.%甲醇(各组分之和为100%)。

[0018] 一种羰基化制醋酐的所需原料的制备装置,该装置包括反应精馏塔、回收塔和配料釜;所述反应精馏塔的底部物料出口通过管道与所述回收塔的中部物料入口相通,所述反应精馏塔的顶部物料出口通过管道与所述配料釜的物料入口相通;所述配料釜内部设有搅拌装置。其中反应精馏塔内的反应段采用U型流大持液量泡罩塔板。

[0019] 本发明中甲醇与醋酸在反应精馏塔的反应精馏段生成醋酸甲酯,醋酸甲酯产品进入配料釜,与加入的助催化剂等辅料进行混合预处理。在反应精馏段采取甲醇过量,这样不仅降低了塔釜温度,节约能耗,且塔釜无醋酸,便于回收过量的原料甲醇,且回收塔塔底废水的处理方法简单。本发明降低了反应精馏塔的要求,直接获得了羰基化制醋酐的所需原料,与制备高纯醋酸甲酯工艺相比,能耗降低25~30%。

[0020] 本发明与传统的醋酐原料制备装置相比有以下优点,本发明为连续性操作,设备少,处理能力大,传统型为间歇性操作,设备多,单位设备处理能力小;本发明降低原料要求,节省能耗,传统型需要消耗大量蒸汽来精制醋酸甲酯;本发明反应精馏与配料制备相结合,简化了流程。

附图说明

[0021] 图 1 是本发明的装置流程图。

[0022] 图中,1,醋酸甲酯反应精馏塔;2,回收塔;3,配料釜。

具体实施方式

[0023] 羰基化制醋酐的所需原料的制备装置及流程如图 1 所示,包括反应精馏塔 1、回收塔 2 和配料釜 3;反应精馏塔 1 的底部物料出口通过管道与回收塔 2 的中部物料入口相通,反应精馏塔 1 的顶部物料出口通过管道与配料釜 3 的物料入口相通;配料釜 3 内部设有搅拌装置,配料釜 3 上部设有辅料入口,底部设羰基化原料出口。

[0024] 反应精馏塔包括精馏段、萃取段、反应精馏段和提馏段,反应精馏段(反应段)的塔板采用 U 型流大持液量泡罩塔板,可以降低反应精馏要求。本发明的一种优选的塔板排布为:2~23 块采用规整填料为精馏段和萃取段;23~83 块为反应段,采用 U 型流大持液量泡罩塔板;83~94 块为提馏段,采用浮阀塔板。

[0025] 醋酸从反应精馏塔上部加入,甲醇从反应精馏塔中下部加入,且为热进料;催化剂为 98% 浓硫酸,从反应精馏塔中上部加入;其中甲醇与醋酸的摩尔进料比为 1.1~1.2:1,浓硫酸的进料量为总进料量的 1%~2%。反应精馏塔内的温度为 60~100℃,压力为常压,其回流比为 0.6~1.2。反应精馏塔 1 顶部产物为 95~99.5wt.% 醋酸甲酯(回流比为 0.6~0.7 时塔顶产物的纯度较低,约为 95%,回流比为 1.1~1.2 时塔顶产物的纯度较高,约为 99%)。

[0026] 反应精馏塔底部产物进入回收塔 2 的中部入口进行分离,回收塔 2 顶部物料为 96~99.5wt.% 甲醇和 1~3wt.% 水,可以直接返回反应精馏塔 1,回收塔 2 底部产物水和催化剂,排放并回收。

[0027] 反应精馏塔顶部产物加入配料釜,加入助催化剂碘甲烷,并加入适量醋酸、醋酐。通入适量压力为 0.3~0.6MPa(G) 的低压氢气与一氧化碳混合气体,其中氢气与一氧化碳分压比为 2~10%。醋酐用来完全吸收反应精馏塔顶产物醋酸甲酯夹带的水,醋酐和水进行水合反应生成醋酸;醋酸作为主催化剂的助溶剂。低压混合气体维持配料釜 3 的压力在 0.2~0.4MPa(G)。保证配料釜 3 的工作温度在 80~90℃。用搅拌器将所有原料混合充分,并使水合反应充分进行,最终得到含醋酸甲酯、醋酸、碘甲烷和甲醇的羰基化生产醋酐的原料。羰基原料中的各组分根据反应精馏塔顶部产物的纯度以及配料釜中辅料的加入量的不同略有不同,其中含 45~56wt.% 醋酸甲酯,9~15wt.% 醋酸,30~42wt.% 碘甲烷,1~4wt.% 甲醇。

[0028] 羰基化制备醋酐的简要过程:

[0029] 把配料釜制备好的羰基化原料送入羰基化反应釜,并通入高压一氧化碳,由原料醋酸甲酯与一氧化碳在催化剂的作用下羰基化反应制的醋酐;同时,配料中所含的甲醇与

一氧化碳在同样的催化剂体系下羰基化反应生成醋酸,醋酸可以作为一种联产产品,也是催化剂的助溶剂。可由配料釜制备的羰基化原料中的甲醇含量来控制醋酸的生成量,可联产醋酸、醋酐。

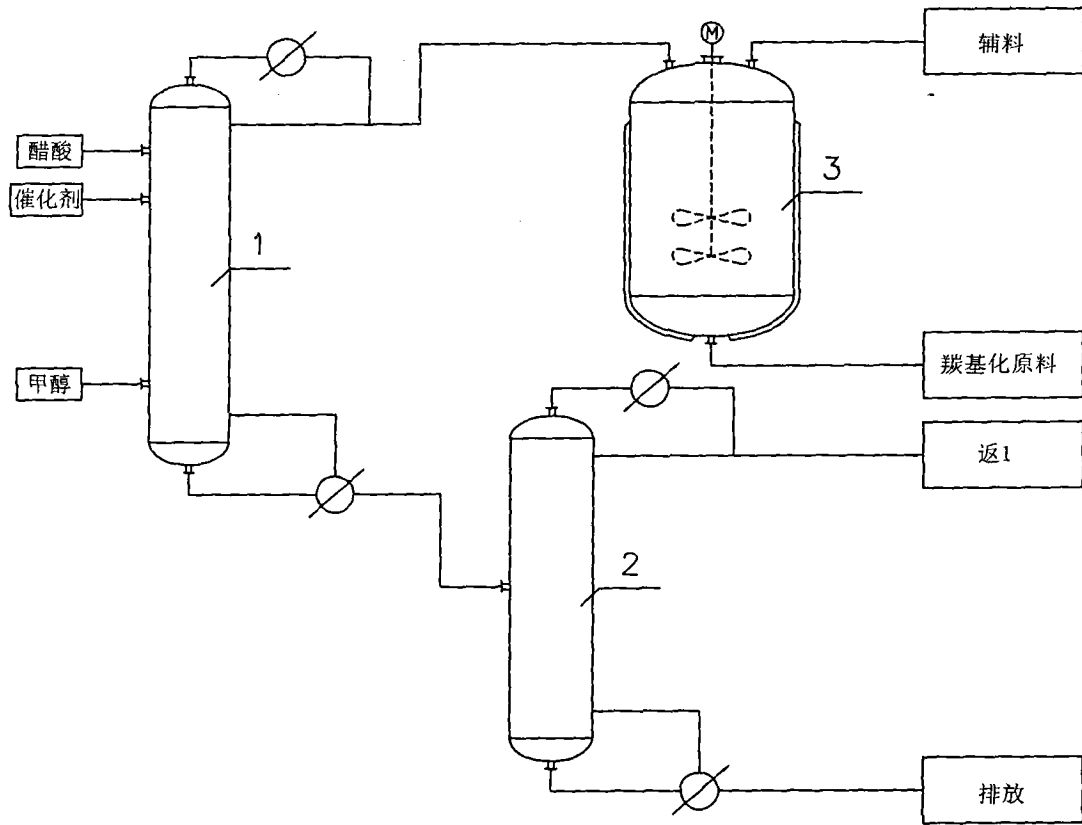


图 1