



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92108244.4

[51] Int.Cl⁵

C07C 53/08

[43] 公开日 1993 年 2 月 24 日

[22] 申请日 92.8.13

[71] 申请人 化学工业部西南化工研究院

地址 646300 四川省泸州市安富镇

[72] 发明人 雍永祜 叶达恩

C07C 51/12

说明书页数: 4 附图页数: 2

[54] 发明名称 甲醇低压液相羧基合成制酯酸反应系统新工艺

[57] 摘要

本发明提供一个适用于甲醇低压液相羧基合成酯酸的新型反应系统,其特点是将反应器流出之反应液流经 1~2 个转化器,将其中活性络合物 $Rh(CO)_2I_2$ 转化为一类可承受外部加热而不沉淀,不分解的稳定性络合物,然后用蒸发的方法取出粗产品。改进了目前生产用闪蒸器取出粗产品。

本工艺是适用于以酯酸为溶剂的反应液,用此流程可降低催化剂和助催化剂循环量,减少损耗,又可减低工艺控制的苛刻性,还可选择低温下反应以减少装置腐蚀。

△
20
V

1. 一个适用于甲醇低压液相羧基合成制醋酸工艺的新型反应系统。该反应系统由反应器、转化器和带有外加热器的蒸发器以及蒸发器母液循环设备和相应的管道、阀门组成。其特征是原料由反应器经转化器再进入蒸发器，在补充外热下取出粗产品。

2. 按权力要求1所述的反应系统，其特征是必需在转化器中将反应液中含有的 $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^-$ 络合物转化为能承受外加热蒸发而不分解沉淀的另外的铑羧基络合物。

转化的方式：1. 采用蒸发后母液部份循环回转化器促进转化。

2. 采用转化器中装填催化剂促进转化。

3. 采用母液循环和装填催化剂并举方法。

4. 不加任何物质利用反应自身进行转化。

3. 按权力要求1所述反应系统，其特征是蒸发过程要通过有加热面由外部供热的蒸发器来实现。蒸发介质温度 $<150^\circ\text{C}$ 。

4. 按权力要求1所述反应系统，其特征是反应温度可在 $130^\circ\text{C} \sim 175^\circ\text{C}$ 的条件下进行操作，以降低反应器材质腐蚀率。

5. 按权力要求2中所述，装填在转化器中的催化剂是含铑络合物的负载型催化剂，其载体可以是活性炭，或载碳的分子筛和 Al_2O_3 ，或高分子功能型载体。

甲醇低压液相羧基合成制醋酸反应系统新工艺

甲醇低压液相羧基合成制醋酸自1970年11月18日投产以来，现已成为世界生产醋酸的一个主要生产工艺。该工艺是以铈的卤化物为催化剂，碘甲烷为助催化剂，在3.0~2.8Mpa和175℃~185℃下实现甲醇与一氧化碳合成醋酸。通常把该工艺的反应区和从反应液分出粗产品闪蒸区统称为反应系统。其流程示意如图一。

该工艺的核心技术之一，是将从反应器A流出的约3.0Mpa和175℃~185℃的反应液通过节流阀H进入一个无任何加热面的蒸发器B之中，压力减至0.2Mpa以下，利用反应液的显热转化为气化潜热，将一部分轻组分和产品醋酸蒸发为气相，从闪蒸器顶部取出与催化剂分离，成为粗产品。留在闪蒸器下部的液体，其中含有催化剂铈配位络合物通过泵G返回反应器中循环使用。

采用无加热的蒸发器即闪蒸器避免了反应液中铈配位络合物在无CO存在下的分解和沉淀。因此该反应系统用闪蒸技术是该工艺的一个主要专利(UP:3845121)。

由于采用了闪蒸工艺，要使粗产品醋酸比重增加，助催化剂比重减少，以降低碘甲烷的循环量。只有增加反应液的显热。因此选择耐腐材质，提高反应温度是开发初期的努力方向。

同时由于采用了闪蒸工艺，要使蒸馏区稳定，必须保持反应液的温度和组成稳定。由于目前醋酸生产工艺是湿醋酸循环工艺，有多股物料返回反应器，因此工艺系统的调节和控制要求十分苛刻。

本发明提出了一个适用于甲醇低压液相羧基合成醋酸工艺的新型反应系统，反应系统由一个反应器，1~2个转化器和一个带有外供加热的蒸发器以及蒸发母液循环设备所组成，其流程示意图如图二。如图所示：一氧化碳、甲醇和由蒸馏区、吸收区返回的各种循环物料经管道1流入反应器A，由蒸发器B返回的带有催化剂的母液经过管道8流入反应器A。在反应器中进行反应后，反应热通过泵F和冷却器E取出。反应器操作压力在3.2~2.8Mpa，温度可选择175℃~200℃，也可适用于130℃~175℃。温度选择原则是要综合设备的耐蚀性、造价和催化剂的活性来决定。

反应液经管道2流至转化器C再经管道3流至转化管D，未反应完的一氧化碳则经过管道9送入转化器C和转化器D。转化后气相通过管道20送入冷凝吸收区回收其中的有机组份。经转化后的反应液经管道4和减压阀H送入蒸发器。蒸发器由加热管J供热将液料蒸发，蒸发器E的操作压力在0.2Mpa左右，允许控制温度在120℃~150℃之间。蒸发出的气相作为粗产品送入蒸馏区。蒸发器下部排出含催化剂的母液，经管道6、泵G和管道8送回反应管。也可经管道6、阀门i、管道7送至转化器中循环。

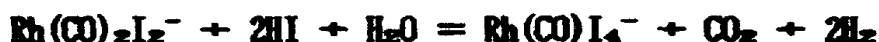
本发明的反应系统与现有甲醇低压液相羧基合成醋酸生产装置的反应系统相比，其特征是：

1. 在羧基合成反应器后串联1~2个转化器，将从反应器流出的反应液中活性铑络合物 $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^-$ 转化为能承受加热蒸发时不分解，不沉淀的稳定的铑络合物。诸如： $\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_4^-$ 、 $\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_5^-$ 等。

2. 采用带有加热面由外部供热的蒸发器。

蒸发器除了闪蒸功能之外，还可以利用外热调节，蒸发出更多的醋酸。甲醇低压羧基合成的反应液是以醋酸为溶剂，反应液中醋酸含量高达70~80%，所以将一部分溶剂醋酸作为产品醋酸蒸出，可以大幅度提高粗产品中醋酸含量。对生产同一数量的醋酸，粗产品中轻组份，特别是碘甲烷量可降低到闪蒸流程的1/2~1/3。自然大幅度减少了蒸馏区负荷和蒸发器母液的循环量。

3. 要实现在转化器中铑络合物形态转化，利用如下的化学反应：



要实现上述反应，必须增加溶液中HI浓度，可以通过下列化学平衡来实现。



只要通过羧基合成反应，将醋酸甲酯和甲醇转化较为完全，则碘化氢浓度自然会迅速上升。铑络合物形态就开始转化。所以转化器又是一个使原料深度转化的反应器。

为了促进羧基合成反应的进行，可以添加一些含HI较浓的蒸发器母液到转化器中，加入后可迅速降低甲醇和醋酸甲酯的浓度，因而可以缩短转化时间。

为了促进反应过程能较快的完成，可以在转化器中添加固载铑催化剂，固载铑催化剂的载体以活性炭或载碳的 Al_2O_3 和分子筛以及高分子功能载体为好。

从转化器排出的反应液再进入蒸发器之前，对其转化质量应有所监测和控制。

物料在蒸发器中蒸发时，蒸发加热介质温度不应大于三价铑配位络合物诸如： $\text{Rh}(\text{CO})_4^-$ 、 $\text{Rh}(\text{CO})_5^-$ 等羧基脱除的分解温度，应限制在150℃以下。

本发明的优越性：本发明提供的反应系统增加了转化器，流程变得复杂一些，但具有如下的优越性。

第一，本发明由于在蒸发器中可以取出溶剂醋酸代替产品醋酸，因而从反应器取出进入转化器和蒸发器的物料数量与闪蒸法相比，可减少到1/2~1/3，所以转化器和蒸发器设备体积都比较小。而且带出到蒸馏区又需回收，再循环返回反应器的碘甲烷和湿醋酸数量

大幅度下降。同时蒸发器循环母液也大幅度减少，有助于减少铯耗和碘耗。

第二，本发明由于采用蒸发流程，不像闪蒸流程，产品醋酸取出全依赖反应液的显热。因此不必一定选择高的反应温度操作。可减少反应器的腐蚀。

第三，本发明采用蒸发流程，可以用外加热调节蒸发量，保证蒸馏区原料稳定。因而主产系统的控制就不像闪蒸流程那样苛刻。特别是返回反应器物料量大幅度减少，与反应器内装物料数量相比所占比重较小，有利于反应器操作稳定。

实例一：

用本发明的流程，在年产2T规模模试装置上进行连续实验。将原料甲醇、助催化剂、水、醋酸与循环返回之含铯的蒸发器母液连续注入配料釜，98%CO也连续进入配料釜，在110℃、3.0Mpa条件下，搅拌混合，然后进入反应器并串联进入转化器。入反应管流量1350g/hr左右。入反应器物料组成：(w%)

CH₃I：10%，甲醇：10%，醋酸：70%，水：8.0%，总碘：2.0%，铯：500ppm。

反应器和转化器均在175℃，在3.0Mpa左右下操作。从反应器和转化器排出之气相，除未反应完之CO外，尚有CO₂、H₂、和CH₃I等有机组份，转化后的物料为反应器入口物料的1.12倍，其组成：(w%)

CH₃I：5.95%，甲醇：0.07%，醋酸甲酯：0.40%，H₂O：6.90%，总碘：3.12%，醋酸：83.56%，铯：445ppm。

转化后液料经减压阀送入蒸发器，蒸发条件：常压120℃。气相冷却为粗产品，未蒸发部分为母液，母液用泵循环回配料釜。蒸发率为60%，粗产品组成为：(w%)

CH₃I：9.81%，甲醇：0.12%，醋酸甲酯：0.65%，H₂O：6.54%，总碘：0.15%，醋酸：82.73%。

母液组成为：(w%)

H₂O：7.43%，HAC：84.66%，总碘：7.91%，铯：1130ppm。

循环运转共计730小时，反应过程稳定。最后进行铯平衡检查，测得铯损耗91.3mg/t HAC。生产醋酸共184.7kg。

实例二：

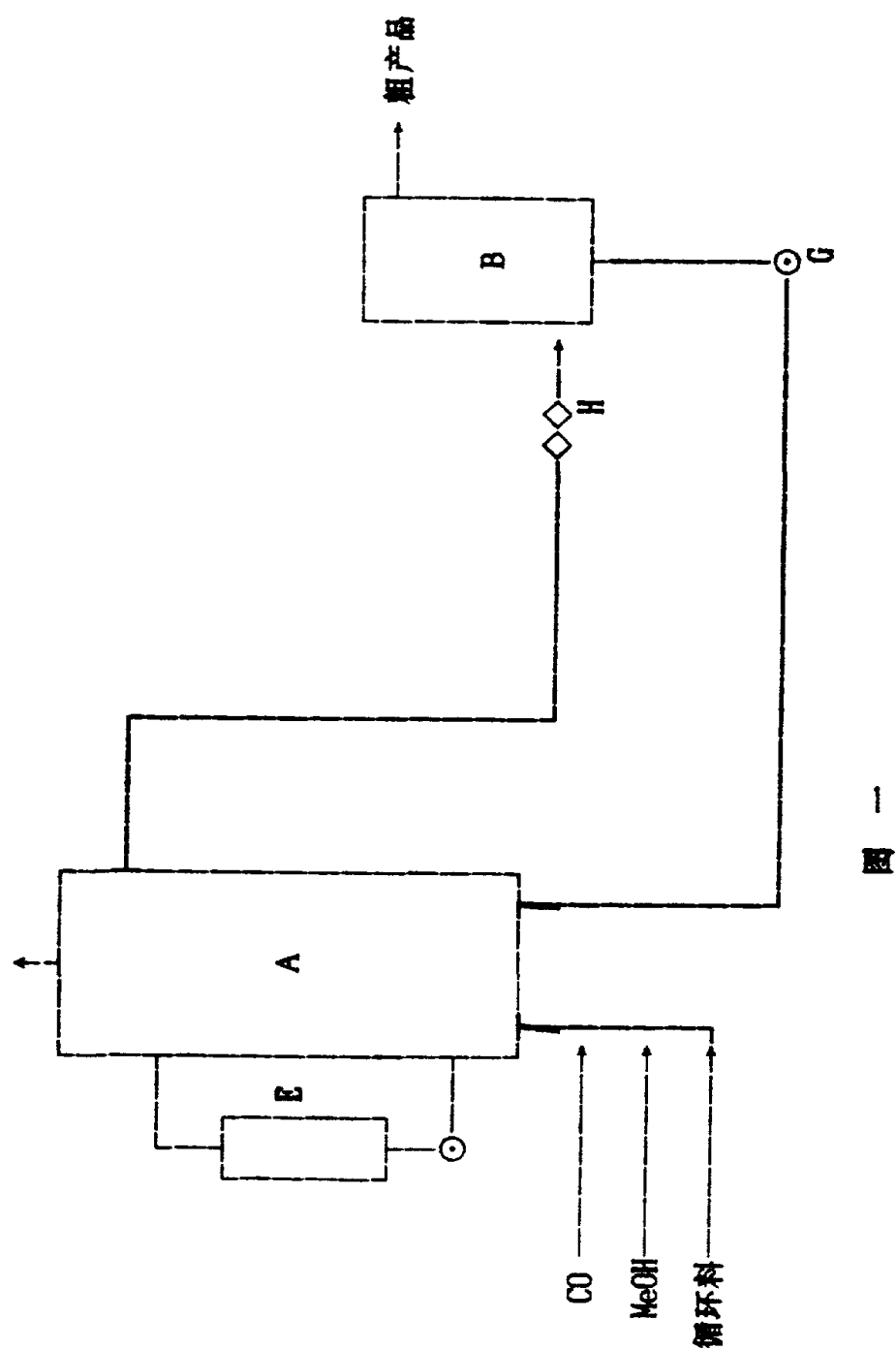
用上述实验流程和实验方法，在反应液中加入碘化镍、碘化铁、重铬酸钾、钼酸铵，使反应液中Ni⁺⁺1400ppm，Mo⁺⁺⁺340ppm，Cr⁺⁺⁺2010ppm，Fe⁺⁺1820ppm。反应液配方同实例一，稳定循环运转100小时，无铯沉淀现象。

实例三：

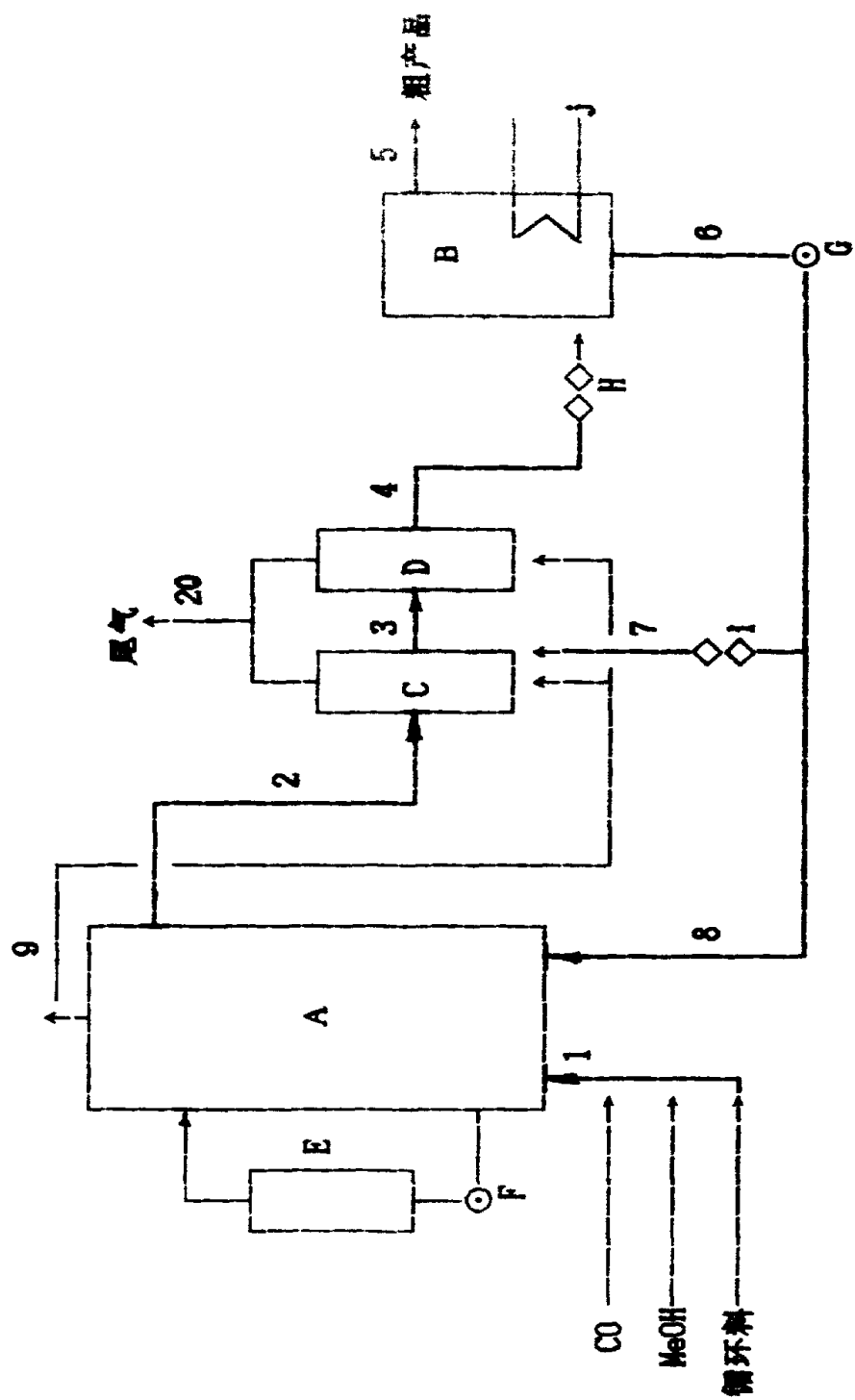
用上述实验流程和实验方法，在反应液(即实例一730小时运转后的反应液)中加入碘化钾、碘化铝、碘化钠。使反应液中， K^+ : 8100ppm, Na^+ : 4800ppm, Al^{+++} : 5600ppm, Ni^{++} : 48ppm, Cr^{+++} : 70ppm, Fe^{++} : 200ppm。反应液配方同实例一，稳定循环520小时，无铈沉淀现象。因为在工业真实条件下，反应液中存在有许多金属离子。实例一和实例二是进行添加离子实验，证实在本流程中它们存在不会造成铈的沉淀。

实例四:

将实例一由反应器排出之反应液，其组成: (v%) HAC: 79.0%, CH_3I : 8.61%, 甲醇: 0.04%, 醋酸甲酯: 2.28%, H_2O : 7.79%, 总碘: 2.28%, 铈: 455ppm。取一百份，再加入含HI8%的醋酸水溶液20份，将此两种混合，在隔除空气下回流蒸发，半小时以上，未观察到有铈的沉淀物生成。



— 图



图二