

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 51/487

C07C 51/10

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95117949.7

[45] 授权公告日 2001 年 6 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1067047C

[22] 申请日 1995.10.9 [24] 颁证日 2001.4.12

[21] 申请号 95117949.7

[30] 优先权

[32] 1995.2.21 [33] GB [31] 9503385.8

[73] 专利权人 英国石油化学有限公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 乔治·厄内斯特·莫里斯

斯蒂芬·詹姆斯·史密斯

约翰·格兰·桑利

罗伯特·约翰·瓦特

布鲁斯·利奥·威廉斯

[56] 参考文献

CN1063865 1992. 8.26 C07C51/12

CN1085540 1994. 4.20 C07C53/08

EP616997 1994. 9.28 C07C53/08

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

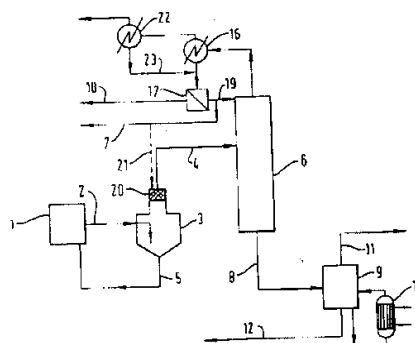
审查员 吴顺华

权利要求书 5 页 说明书 21 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 生产羧酸的方法

[57] 摘要

在一种纯化通过烷基醇和/或其活性衍生物的液相羰基化而得到的羧酸部分的方法中,其中挥发性的铍和/或挥发性的任选的共助催化剂污染物是通过在无一氧化碳或一氧化碳分压低于羰基化反应器的一氧化碳分压的条件下与碘化物接触而被转化为非挥发性的形式的。然后从羧酸中分离非挥发性的污染物。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

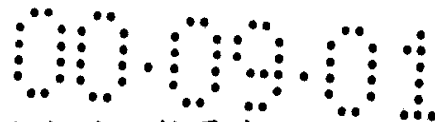
1. 一种通过在铈和/或铈催化剂、烷基卤助催化剂、水和任选的选自钨、钼和铌的共助催化剂存在下将包含烷基醇和/或其活性衍生物的羰基化反应剂与高压下的一氧化碳进行液相羰基化作用而制备纯化的、不被铈-和/或共助催化剂污染的羧酸部分的方法,其特征在于,该方法包括下列纯化步骤:

(a) 在没有一氧化碳或一氧化碳分压低于羰基化反应的一氧化碳分压下,使由液相羰基化作用得到的、被挥发性的铈和/或挥发性的共助催化剂污染物污染的羧酸部分与碘化物接触充分时间而将挥发性的铈催化剂和/或挥发性的共助催化剂污染物转化为非挥发性形式,和

(b) 将非挥发性的铈催化剂和/或非挥发性的共助催化剂从羧酸部分中分离。

2. 如权利要求 1 的方法, 该方法包括: (a) 在反应器中在羧酸羰基化产物、铈和/或铈催化剂、烷基卤助催化剂、水和任选的选自钨、钼和铌的任选的共助催化剂的存在下使高压下的一氧化碳与液体反应组合物中的包含烷基醇和/或其活性衍生物的羰基化反应剂接触; (b) 从反应器中抽取包含被挥发性的铈和/或挥发性的共促进剂污染的羧酸部分的液体反应组合物;

(c) 在没有一氧化碳或一氧化碳分压低于羰基化反应的一氧化碳分压的条件下,使所说的被污染的羧酸部分与碘化物接触充分时间而将挥发性的铈催化剂和/或挥发性的共助催化剂转化为非挥发性形式; 和 (d) 从羧酸部分中分离非挥发性的铈催化剂和/或非挥发性的共助催化剂。



3. 如权利要求 2 中所述的方法, 其中碘化物是由羰基化反应的烷基卤助催化剂衍生的。

4. 如权利要求 3 中所述的方法, 其中包含铈和/或铈羰基化催化剂、烷基卤助催化剂、水、羧酸产物和选自钨、钼和铼的任选的共助催化剂的液体羰基化反应组合物被送入到闪蒸分离器, 在闪蒸分离器中挥发性的铈催化剂和/或挥发性的任选的共助催化剂与碘化物在没有一氧化碳或一氧化碳分压低于反应器的一氧化碳分压的条件下接触, 闪蒸分离器具有充分的停留时间使至少部分地实现挥发性的铈催化剂和/或挥发性的任选的共助催化剂到非挥发性形式的转化, 然后降低其中的压力由此使液体组合物蒸发而形成包含羧酸产物的蒸汽部分, 蒸汽部分从包含非挥发性的铈和/或铈催化剂和/或非挥发性的任选的共助催化剂的液体部分中被分离。

5. 如权利要求 4 中所述的方法, 其中闪蒸分离器配置有洗涤段和洗涤液, 蒸汽部分穿过洗涤段和洗涤液。

6. 如权利要求 2 中所述的方法, 其中包含铈和/或铈羰基化催化剂、任选的共助催化剂、羰基化反应剂、水、烷基卤助催化剂、和羧酸产物的液体羰基化反应组合物被送入到闪蒸分离器, 在闪蒸分离器中包含铈催化剂和/或大部分的铈催化剂和大部分的任选的共助催化剂的液体部分与包含羧酸、羰基化反应剂、水、烷基卤羰基化助催化剂、挥发性的铈污染物和/或挥发性的任选的共助催化剂污染物的蒸汽部分相分离; 液体部分被再循环到羰基化反应而蒸汽部分被送入到蒸馏柱, 在蒸馏柱中挥发性的铈和/或挥发性的任选的共助催化剂污染物与碘化物在没有一氧化碳或一氧化碳分压低于羰基化反应器的一氧化碳分压的条件下相接触, 而将它们转

化为非挥发性形式并在其中使包含羰基化反应剂和烷基卤与某些水、酸和酯衍生物的柱顶部分与一种或多种的包含非挥发性的铈和/或非挥发性的任选的共助催化剂和羧酸的底部部分分离。

7. 如权利要求 6 中所述的方法, 其中包含非挥发性的铈和/或非挥发性的任选的共助催化剂和羧酸的一种或多种的液体底部部分从蒸馏柱中分离并被通入到蒸发器, 在蒸发器中液体部分中的非挥发性的铈和/或非挥发性的任选的共助催化剂与在蒸汽部分中的羧酸分离。

8. 如权利要求 6 中所述的方法, 其中包含与蒸馏柱进料相比具有减少的铈和/或任选的共助催化剂污染的羧酸的蒸汽部分被从蒸馏柱取出, 而包含非挥发性的铈和/或非挥发性的任选的共助催化剂的液体流作为底部排出流从蒸馏柱排出。

9. 如权利要求 6 至 8 中任一项权利要求所述的方法, 其中闪蒸分离器提供充分的停留时间, 而在没有一氧化碳或一氧化碳分压低于反应器的一氧化碳分压下的碘化物足以至少部分地实现挥发性的铈和/或挥发性的任选的共助催化剂到非挥发性形式的转化。

10. 如权利要求 1 的方法, 其中所述的羧酸是乙酸, 该方法包括:

(a) 在反应器中, 在铈和/或铈催化剂、甲基碘和选自钅、铈和钅的任选的共助催化剂存在下使高分压的一氧化碳与在液体反应组合物中的甲醇和/或其活性衍生物接触而产生乙酸;

(b) 从反应器中抽出包含铈和/或铈羰基化催化剂、任选的共助催化剂、乙酸甲酯、甲基碘、乙酸和碘化氢的液体反应组合物, 并将其送到闪蒸分离器中, 在

闪蒸分离器中包含铈催化剂和/或大部分的铈催化剂和/或大部分的任选的共助催化剂以及如果在铈催化剂存在下最好还具有至少为 0.5% (重量) 的水浓度的液体部分与包含乙酸、乙酸甲酯、水、甲基碘、挥发性的铈污染物和/或挥发性的任选的共助催化剂污染物的蒸汽部分相分离; 闪蒸分离器没有一氧化碳或一氧化碳分压低于羰基化反应器的一氧化碳分压并且最好具有洗涤段和任选地提供充分的停留时间和碘化物浓度使至少部分地将挥发性的铈和/或挥发性的任选的共助催化剂转化为非挥发性形式;

(c) 将来自步骤 (b) 的液体部分再循环到羰基化反应器;

(d) 将来自步骤 (b) 的蒸汽部分通入到蒸馏柱, 在蒸馏柱中蒸汽部分中的挥发性的铈污染物和/或挥发性的任选的共助催化剂污染物在没有一氧化碳或一氧化碳分压低于羰基化反应器的一氧化碳分压下与碘化物进行充分时间的接触而将它们转化成非挥发性的形式;

(e) 从蒸馏柱中除去 (i) 包含乙酸甲酯、甲基碘和任选的一些水、乙酸和甲醇的蒸汽部分与 (ii) 一种或多种的包含非挥发性的铈和非挥发性的任选的共助催化剂和乙酸以及如果存在铈的话还有至少为 0.5% 的水的底部液体部分; 和

(f) 将来自步骤 (e) 的柱顶部分再循环到羰基化反应器;

(g) 将来自步骤 (e) 的包含乙酸和非挥发性的铈和/或非挥发性的任选的共助催化剂的底部液体部分送入到另一闪蒸器, 在另一闪蒸器中具有与此蒸发器进料相比减少的铈和/或任选的共助催化剂污染的乙酸作为蒸发器的蒸汽部分而与包含非挥发性的铈和/或非挥

发性的任选的共助助催化剂的液体部分相分离；和

(h) 将来自步骤 (g) 的液体部分再循环到羰基化反应器。

11. 一种如权利要求10所述的方法，其中步骤 (e) 至 (h) 被改进为：

(e*) 从蒸馏柱除掉 (i) 包含乙酸甲酯、甲基碘和任选的一些水、乙酸和甲醇的柱顶部分；(ii) 包含与蒸馏柱进料相比具有减少的铈和/或任选的共助催化剂污染的乙酸的蒸汽部分；和 (iii) 包含非挥发性的铈和/或非挥发性的任选的共助助催化剂和如果在铈存在下还有至少为 0.5% (重量) 浓度的水的底部排出流，和

(f*) 将来自步骤 (e*) 的柱顶部分再循环到羰基化反应器；

(g*) 将来自步骤 (e*) 的底部排出流再循环到羰基化反应器。

说明书

生产羧酸的方法

本发明涉及一种通过在铈和 / 或铈催化剂、烷基卤助催化剂和一种任选的选自钨、钼和铌的共助催化剂剂存在的情况下通过烷基醇和 / 或其活性衍生物的液相羰基化而生产纯化的羧酸的方法。

在铈催化剂存在情况下羰基化方法是已知的并在, 例如美国专利 3772380、欧洲专利公开号 EP0618184 - A、英国专利 GB1276326、GB1234641 和 GB1234642 中已被描述。

在本发明的优先权日后公开的欧洲专利申请 EP - 0643034 - A 涉及使用钨和 / 或钼作为由甲醇和 / 或其活性衍生物的羰基化的铈催化生产乙酸的共助催化剂。据称, 在某些情况下少量的铈催化剂可能是挥发性的, 而至少在钨存在的情况下可以降低铈催化剂的挥发性。

美国专利 4102921 涉及一种在包含与一种多齿螯合的磷或砷配位体配合的铈化合物的催化剂存在下通过醇、酯、醚和有机卤化物的羰基化而形成羧酸和酯的方法。在铈化合物中, 与单齿配位体不同, 螯合的磷配位体之存在据说能降低铈化合物的挥发性并由此会降低必须被连续地添加到羧酸和酯的合成过程中的催化剂的量。

欧洲专利公开 EP - 0616997 - A1 描述了一种从铈催化剂的羰基化反应的液体反应组合物中回收羧酸产品的方法, 它包括使组合物在加热或不加热条件下挥发而形成蒸汽和液体部分, 其中液体部分的水浓度至少为 0.5%

(重量)以稳定铈催化剂。介绍了几种产品的分离/回收方法,但是它没有考虑挥发性的铈和/或挥发性的任选使用的共助催化剂问题。

当与铈羧基化催化剂一起使用时,共助催化剂也可以是挥发性的。

因此,待解决的技术问题是提供一种通过在铈和/或铈催化剂、烷基卤助催化剂和任选的共助催化剂存在下羧基化而制备纯化的、不被铈-和/或共助催化剂污染的羧酸部分的方法。

根据本发明,提供了一种由在铈和/或铈催化剂、烷基卤助催化剂、水和一种选自钨、钼和铌的任选的共助催化剂存在下通过包括烷基醇或其活性衍生物的羧基化反应物在高压下与一氧化碳的液相羧基化而制备纯化的、不被铈-和/或共助催化剂污染的羧酸部分的方法,该方法的特征在于包括下列纯化步骤:(a)在没有一氧化碳或在一氧化碳的分压低于羧基化反应的一氧化碳分压情况下,使由液相羧基化作用得到的、被挥发性的铈和/或挥发性的共助催化剂污染物污染的羧酸部分与碘化物接触足够时间,使挥发性的铈催化剂和/或挥发性的共助催化剂污染物转化成非挥发性形式,和(b)从羧酸部分中分离非挥发性的铈催化剂和/或非挥发性的共助催化剂。

本发明的生产羧酸的方法包括:(a)在反应器中在羧酸羧基化产物、铈和/或铈催化剂、烷基卤助催化剂、水和一种选自钨、钼和铌的任选的共助催化剂的存在下,使高压的一氧化碳与在液体反应组合物中的包括烷基醇和/或其活性衍生物的羧基化反应剂相接触;

(b)从反应器中抽出包含被挥发性的铈和/或挥发性

的共助催化剂污染物污染的羧酸部分的液体反应组合物；(c) 在没有一氧化碳或在一氧化碳分压低于羧基化反应的一氧化碳分压的情况下，使所说的被挥发性的铈和 / 或挥发性的共助催化剂污染物污染的羧酸部分与碘化物接触足够时间，使挥发性的铈催化剂和 / 或挥发性的共助催化剂转化成非挥发性形式；和 (d) 从羧酸部分中分离非挥发性的铈催化剂和 / 或非挥发性的共助催化剂。

本发明的方法通过在没有一氧化碳或在一氧化碳的分压低于羧基反应的一氧化碳分压的情况下使挥发性的铈污染物与碘化物接触而将其转化成非挥发性的形式，然后从羧酸部分中将其分离并由此减少被铈铈污染物污染的羧酸部分而解决了上述的技术问题。还有，本发明的方法使挥发性的任选使用的共助催化剂转变成非挥发性并由此降低羧酸部分被共助催化剂污染。此共助催化剂还可与铈和 / 或铈羧基化催化剂一起用于羧基化过程中。铈羧基化催化剂一般不是挥发性的。

本发明方法的合适停留时间可以为 1 分钟至 24 小时、优选为 1 至 600 分钟。本发明方法的合适的一氧化碳分压可为 0 至 5 巴、优选为低于 0.25 巴。碘化物可以是一种离子型碘化物类例如碘化氢或碘化盐，也可以是中性的碘化物类例如烷基碘。优选的是，碘化物是由羧基化反应的烷基卤助催化剂衍生的。优选的是存在水，例如高于 0.5 % 的水，特别是如果使用烷基碘的话。本发明的方法可以间歇或连续进行，优选为连续进行。

在本发明的一个实施方案中，包含羧酸产物、烷基卤助催化剂、铈催化剂（大部分是非挥发性的但带有一

些挥发性形式) 和/ 或铈羧基化催化剂 (非挥发性的) 和任选的羧基化共助催化剂 (大部分是非挥发性的但带有一些挥发性形式) 的液体反应组合物被从羧基化反应器中抽出, 在没有一氧化碳或在一氧化碳分压低于羧基化反应的一氧化碳分压的情况下与碘化物接触充分时间使挥发性的铈催化剂和/ 或挥发性的任选的羧基化共助催化剂转化成非挥发性形式, 并从非挥发性的铈催化剂和/ 或非挥发性的任选的共助催化剂中分离羧酸羧基化产物部分。

优选的是, 在此实施方案中, 挥发性的铈催化剂和/ 或挥发性的共助催化剂与碘化物在闪蒸分离器中在没有一氧化碳或在一氧化碳分压低于反应器的一氧化碳分压的条件下进行充分停留时间的接触, 实现或至少部分地实现挥发性的铈催化剂和/ 或挥发性的任选的共助催化剂到非挥发性形式的转变。

这样的闪蒸分离器可以是绝热的闪蒸器或者也可具有额外的加热装置。在此实施方案中, 将包含铈 (大部分是非挥发性的但带有某些挥发性形式) 和/ 或铈羧基化催化剂 (非挥发性的)、烷基卤助催化剂、水、羧酸产物、以及任选的选自钨、钼和铌的共助催化剂 (大部分是非挥发性的但带有某些挥发性形式) 的液体羧基化反应组合物送入一闪蒸器, 并被减压由此使一部分液体组合物蒸发而形成包含羧酸产物的蒸汽部分, 羧酸产物是从包含非挥发性的铈和/ 或铈催化剂和/ 或非挥发性的任选的共助催化剂的液体部分中分离出来的。尤被优选的是, 水在包含非挥发性的铈催化剂的液体部分中的浓度至少占0.5% (重量)。最好, 闪蒸器装有洗涤段和洗涤液, 而蒸汽部分从其中穿过。优选的是, 任选

的洗涤段用拉希环或其他合适的填料装填。这样的任选的洗涤段还能减少从闪蒸器夹带铈和/或铈催化剂以及任选的共助催化剂。这样的洗涤液可由下游蒸馏柱例如含水的加工气流提供。这样的洗涤液还包含羧酸、铈和/或铈催化剂和/或从下游的纯化过程中回收的任选的共助催化剂。包含非挥发性的铈和/或铈催化剂和/或非挥发性的任选的共助催化剂的液体部分还可被再循环到羧基化反应器。包含羧酸的蒸汽部分还可包含烷基卤助催化剂、未反应的反应剂和水，它们可从通过常用的方法诸如蒸馏产生的羧酸中分离并被再循环到羧基化反应器。在闪蒸器中在没有一氧化碳或在一氧化碳分压低于羧基化反应器的一氧化碳分压的情况下将挥发性的铈和/或挥发性的共助催化剂与碘化物接触。碘化物还可存在于被送入到闪蒸器的液体反应器组合物中和/或任选的洗涤液中和/或可由烷基卤助催化剂就地产生。

在本发明的一优选实施方案中，将包含铈（大部分是非挥发性的但带有某些挥发性形式）和/或铈（非挥发性的）羧基化催化剂、任选的共助催化剂（大部分是非挥发性的但带有某些挥发性形式）、羧基化反应剂、水、烷基卤助催化剂和羧酸产物的液体羧基化反应组合物送入到闪蒸分离器，在该容器中包含大部分的铈催化剂和/或铈催化剂和大部分的任选的共助催化剂的液体部分与包含羧酸、羧基化反应剂、水、烷基卤羧基化助催化剂、挥发性的铈污染物和/或挥发性的任选的共助催化剂污染物的蒸汽部分分离；液体部分被再循环到羧基化反应而蒸汽部分被送入到蒸馏柱；在蒸馏柱中在没有一氧化碳或在一氧化碳分压低于羧基化反应的一氧化碳分压下使挥发性的铈和/或挥发性的任选的共助催化

剂污染物与碘化物接触，而将它们转化为非挥发性形式。在此实施方案中，蒸馏柱的优点是能具有比恰恰是闪蒸分离器或任选的洗涤段可能达到的碘化物停留时间更长的碘化物停留时间。碘化物可存在于被导入到蒸馏柱的蒸气部分和/ 或其他的再循环流中和/ 或可由烷基卤助催化剂就地产生。在此实施方案中，根据本发明的闪蒸分离器还可提供碘化物源和充分的停留时间，起上文所说的将挥发性的铈和/ 或挥发性的任选的共助催化剂部分的转化作用。在蒸馏柱中包含羰基化反应剂和烷基卤与某些水、酸和酯衍生物的柱顶部分与包含非挥发性的铈和/ 或非挥发性的任选的共助催化剂和羧酸的一种或多种的底部部份相分离。柱顶部份可被再循环到羰基化反应。在此实施方案中，非挥发性的铈和/ 或非挥发性的任选的共助催化剂通过从蒸馏柱除去一种或多种的液体底部部分而与乙酸分离并被通入到蒸发器，在蒸发器中液体部分的非挥发性的铈和/ 或非挥发性的任选的共助催化剂与蒸汽部分的羧酸相分离。来自蒸发器的蒸汽部分包含与送入到蒸发器的蒸汽部分相比具有减少的铈和/ 或任选的共助催化剂污染的羧酸。优选的是，这样的蒸发器按闪蒸器操作而没有分馏。最好，使用现有技术的已知方法以防止夹带非挥发性的铈和/ 或非挥发性的任选的共助催化剂，例如，使蒸汽部分穿过被合适填料充填的一小段。蒸发器的温度、压力和其他操作参数，例如液体与蒸汽部分之比和停留时间取决于被送入到蒸发器的羧酸部分和非挥发性的铈和/ 或任意的共助催化剂污染的温度、压力和流速。合适的是，蒸发器可以在高达3 巴、优选为0 至2 . 0 巴范围内操作。优选的是，蒸发器是在9 0 至1 6 0 °C的温度下操作、优选为1 0

0 至1 4 0 °C。合适的是，蒸发器可在蒸汽部分与液体部分在5 0 0 : 1 至1 0 : 1、优选为2 0 0 : 1 至2 0 : 1 的质量比下操作。合适的是，液体在蒸发器中的停留时间，按蒸发器中的液体量被液体部分的流速除来计算，可以高达2 4 小时，优选为1 至6 0 0 分钟。可以通过热交换器例如热虹吸式再沸器对蒸发器实施加热。最好通过向热交换器送入蒸汽或合适的工艺物流对蒸发器实施加热。蒸汽或工艺物可以在常压、高压或低于大气压下被送入到热交换器。为供热而被使用的工艺物流可以是蒸汽和/ 或热液体。在此实施方案中向蒸发器的进料可独立地包括：(a) 浓度分别为0 . 1 至2 0 p p m、优选为0 . 1 至5 p p m 的铈和/ 或任选的共助催化剂；(b) 0 . 0 1 至1 0 % (重量)、优选为0 . 0 1 至5 % (重量) 的烷基卤；(c) 0 . 1 至3 0 % (重量)、优选为0 . 1 至1 5 % (重量) 的羧基化反应剂和/ 或其酯衍生物以及 (d) 至少为0 . 5 % (重量) 的水。特别优选的是在来自蒸发器和闪蒸分离器的包括非挥发性的铈催化剂的液体部分中，水含量至少为0 . 5 % (重量)。优选的是，在从蒸发器的液体部分分离的羧酸蒸汽部分中，铈和任选的共助催化剂的每一种浓度分别为少于蒸发器进料中的铈和任选的共助催化剂的1 0 %、优选为少于5 %。

在本发明的另一实施方案中，将包含铈（大部分是非挥发性的但带有某些挥发性的形式）和/ 或铈（非挥发性的）羧基化催化剂、任选的共助催化剂（大部分是非挥发性的但带有某些挥发性形式）、羧基化反应剂、水、烷基卤助催化剂和羧酸产物的液体羧基化反应组合物送入到闪蒸分离器，在闪蒸分离器中包含铈催化剂和

/ 或大部分铈催化剂和大部分任选的共助催化剂的液体部分与包含羧酸、羰基化反应剂、水、烷基卤羰基化助催化剂、挥发性的铈污染物和/ 或挥发性的任选的共助催化剂污染物的蒸汽部分分离；液体部份被再循环到羰基化反应而蒸汽部份送入到蒸馏柱，在蒸馏柱中挥发性的铈和/ 或挥发性的任选的共助催化剂污染物与碘化物在没有一氧化碳或在一氧化碳分压低于羰基化反应的一氧化碳分压下相接触而将它们转化成非挥发性的形式。在此实施方案中，根据本发明的方法，闪蒸分离器还可装有碘化物源并提供充分的停留时间起如前文所说的将挥发性的铈和/ 或挥发性的任选的共助催化剂污染物至少部分转化为非挥发性的形式的作用。在蒸馏柱中将包含羰基化反应剂和烷基卤的柱顶部份与包含非挥发性的铈和/ 或非挥发性的任选的共助催化剂和羧酸的一种或多种的底部部份相分离。在此实施方案中，非挥发性的铈和/ 或非挥发性的任选的共助催化剂是通过从蒸馏柱取出作为蒸汽部份的羧酸而与羧酸分离的，而非挥发性的铈和/ 或非挥发性的共助催化剂留在液体的底部排出流中。于是，在此实施方案中，蒸发器与蒸馏柱是整体的并且蒸发是通过蒸馏柱再沸器而不是通过分离的热源装置进行的。于是，在此实施方案中包含反应剂和烷基卤的柱顶部份与某些酸、水和酯衍生物一起被从蒸馏柱中除去。柱顶部份可被再循环到羰基化反应中。包含与蒸馏柱进料相比具有减少的铈和/ 或任选的共助催化剂污染的羧酸的蒸汽部份从接近柱底部处取出。包含非挥发性的铈和/ 或非挥发性的任选的共助催化剂的液体部分单独从蒸馏柱底部除去。在此实施方案中，蒸汽部份可在蒸馏柱底的液体上立即取出或可从离蒸馏柱底部

的约一或二块塔盘处取出以防止夹带液体部份。现有技术中已知的各种减少夹带物的方法也可被使用，例如让蒸汽部份通过被合适填料充填的小段。特别优选的是，水在来自闪蒸分离器的液体部份中和在包含非挥发性的铈催化剂的蒸馏柱底排出液中之浓度至少为0.5%（重量）。最好，在从蒸馏柱排出的羧酸蒸汽部份中铈和任选的共助催化剂的每一种浓度分别为少于蒸馏柱进料的铈和任选的共助催化剂的10%、优选为少于5%。

根据本发明方法生产的羧酸具有减少的铈和/或任选的共助催化剂污染，它还可通过惯用的方法被进一步纯化，例如蒸馏以除去杂质如水、未反应的羧基化反应剂和/或其酯衍生物和高沸点羧酸副产品，并可用任选地载有合适的金属例如银的离子交换树脂处理以除去碘化物杂质。

羧酸可以是 C_2 至 C_{11} 羧酸、优选为 C_2 至 C_6 羧酸、更优选为 C_2 至 C_3 羧酸而最优选为乙酸。

合适的是，羧基化反应应用的反应剂可以是具有比羧酸产物少一个碳原子的烷基醇也可以是这样醇的活性衍生物。优选的是，烷基醇羧基化反应剂是伯或仲烷基醇、特别优选为伯醇。合适的是，烷基醇具有1至10个碳原子、优选为1至5个碳原子、更优选为1至2个碳原子和最优选为甲醇。烷基醇的合适的活性衍生物包括醇的酯和羧酸产物，例如乙酸甲酯；相应的二烷基醚，例如二甲醚；以及相应的烷基卤，例如甲基碘。在本发明的方法中烷基醇及其活性衍生物的混合物可被用作反应剂，例如甲醇和乙酸甲酯的混合物。优选是将甲醇和/或乙酸甲酯用作反应剂。

至少某些烷基醇和/或其活性衍生物会通过羧酸

产物或溶剂反应而转化成相应的酯而与羧酸产物一起存在于液体羰基化反应组合物中。优选的是，在铈催化反应的液体反应组合物中烷基酯的浓度为1 至70 % (重量)、更优选为2 至50 % (重量)、而最优选为3 至35 % (重量)。优选的是，在铈催化反应的液体反应组合物中烷基酯的浓度为0.1 至50 % (重量)、更优选为高达35 % (重量)、特别优选为高达15 % (重量)、通常为高达5 % (重量)。

水可就地形成在液体反应组合物中，例如，通过烷基醇反应剂与羧酸产物之间的酯化反应而就地形成水。水可以与液体反应组合物中的其他组分一起或分别地引入到羰基反应器。水可以与从反应器抽出的反应组合物中的其他组分分离并可以以控制量被再循环而保持水在液体反应组合物中期望的浓度。优选的是，水在液体反应组合物中的浓度为0.1 至20 % (重量)、更优选为1 至15 % (重量)、特别优选为1 至10 % (重量)。

优选的是，在羰基化反应中烷基卤具有相应于烷基醇反应剂的烷基部份的烷基部份。最优选的是，烷基卤为甲基卤。最好，烷基卤是碘化物或溴化物，特别是碘化物。优选的是，在液体羰基化反应组合物中烷基卤的浓度为1 至20 % (重量)、优选为2 至15 % (重量)。

在羰基化反应用的液体反应组合物中铈催化剂可包含能溶于液体反应组合物中的任何含铈的化合物。铈催化剂可以以任何合适的形式被添加到羰基化反应的液体反应组合物中，所说的合适形式是指其可溶解在液体反应组合物中或者可转变成可溶的形式。优选的是，可将铈作为非氯化物的化合物形式来使用，例如以溶于一种或多种液体反应组合物组分例如水和乙酸的乙酸盐形式使

用，并由此可作为其中的溶液而被添加到反应中。可被添加到液体反应组合物的合适的含铱化合物的例子包括 IrCl_3 、 IrI_3 、 IrBr_3 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}_2]^{-}\text{H}^{+}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^{-}\text{H}^{+}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^{-}\text{H}^{+}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]^{-}\text{H}^{+}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$ 、金属铱、 Ir_2O_3 、 IrO_2 、 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、乙酸铱、 $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ 、以及六氯铱酸 $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ ，优选为非氯化物配合物例如乙酸盐、草酸盐和乙酰乙酸盐。

优选的是，在羰基化反应的液体反应组合物中铱催化剂的浓度为100至6000 ppm 铱。

液体羰基化反应组合物可包括取代铑的或额外的铑羰基化催化剂。铑催化剂可以以任何合适的形式被添加到液体反应组合物中，所说的合适形式是指其可溶解在液体反应组合物中或者可转变成可溶的形式。可被添加到液体反应组合物中的合适的含铑化合物的例子包括 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{Cod})\text{Cl}]_2$ 、氯化铑(III)、氯化铑(III)三水合物、溴化铑(III)、碘化铑(III)、乙酸铑(III)、二羰基乙酰丙酮化铑、 $\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ 和 $\text{RhI}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 。优选的是，在液体反应组合物中铑催化剂浓度为50至5000 ppm 铑，优选为100至1000 ppm。

优选的是，羰基化反应的液体反应组合物另外包含

作为共助催化剂的钷、钆和铈中的一种或多种。钷、钆或铈共助催化剂可以包括任何溶于液体反应组合物的含钷、钆或铈的化合物。共助催化剂可以任何合适方式添加到羰基化反应的液体反应组合物，所说的任何合适方式指其可溶解在液体反应组合物中或者是可转变成可溶的形式。优选的是，可将共助催化剂作为非氯化物的化合物形式例如乙酸盐形式来使用，例如以溶于一种或多种的液体反应组合物组分例如水和乙酸的乙酸盐形式使用，并由此可作为其中的溶液而被添加到反应中。

可被使用的、合适的含钆化合物的例子包括氯化钆(III)、氯化钆(III)三水合物、氯化钆(IV)、溴化钆(III)、碘化钆(III)、金属钆、氧化钆、甲酸钆(III)、 $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{H}^+$ 、四(乙酰)钆(II, III)、乙酸钆(III)、丙酸钆(III)、丁酸钆(III)、五羰基钆、十二羰基三钆和混合的卤羰基钆诸如二氯三羰基钆(II)二聚物、二溴三羰基钆(II)二聚物、和其他的有机钆配合物剂例如四氯双(4-散花烃)二钆(II)、四氯双(苯)二钆(II)、二氯(环辛-1.5-二烯)钆(II)聚合物和三(乙酰丙酮化)钆(III)。

可被使用的合适的含钷化合物包括氯化钷(III)水合物和无水的金属钷、四氧化钷、十二羰基三钷、五氯-μ-硝基二氯钷和混合的卤羰基钷诸如三羰基二氯钷(II)二聚物以及其他的有机钷配合物。

可被使用的合适的含铈化合物的例子包括 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ 、 $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\{\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}\}_2]$ 。

当与铈催化剂一起使用时，优选的是，铍、铟或钨共助催化剂是不含碱和碱土金属例如钠的污染物。

在羰基化反应应用的反应组合物中（当存在共助催化剂时），每一种共助催化剂与铈和/或铑催化剂的摩尔比可合适地为0.1 : 1 至100 : 1、优选为大于0.5 : 1、更优选为大于1 : 1 和高达20 : 1、更好为高达10 : 1 和特别好为高达10 : 1。

羰基化反应应用的一氧化碳反应剂可以是基本上纯的也可含惰性杂质诸如二氧化碳、甲烷、氮、稀有气体、水和C₁至C₄链烷烃。在一氧化碳中的氢和通过水汽转移反应产生的氢的存在情况下氢的含量最好保持在很低的水平，例如低于1巴的分压，因为氢的存在可能导致形成氢化产物。在反应中的一氧化碳分压合适地为1至70巴、优选为3至35巴和更优选为高达15巴。

羰基化反应的压力合适地为15至200巴、优选为15至100巴、更优选为20至50巴和特别优选为高达35巴。羰基化反应的温度合适地为100至300℃、优选为160至220℃。

羧酸可被用作羰基化反应的溶剂。

金属，特别是镍、铁、钼和铬在被铈催化的液体反应组合物中应保持最少量，因为它们对反应有不良的影响。

在一特别优选的实施方案中，本发明提供一种生产乙酸的方法，该方法包括：

(a) 在反应器中，在铈和/或铑催化剂、甲基碘和任选的选自铍、铟和钨的共助催化剂的存在下使高分压的一氧化碳与在液体反应组合物中的甲醇和/或其活性衍生物接触而产生乙酸；

(b) 从反应器抽出包含铈和/或铈羰基化催化剂、任选的共助催化剂、乙酸甲酯、水、甲基碘、乙酸和碘化氢的液体反应组合物，并将此液体反应组合物送入到闪蒸分离器，在闪蒸分离器中将包含铈催化剂和/或大部份的铈催化剂和/或大部份的任选的共助催化剂并且如果在铈催化剂存在下最好具有至少为0.5%（重量）的水浓度的液体部份与包含乙酸、乙酸甲酯、水、甲基碘、挥发性的铈污染物和/或挥发性的任选的共助催化剂污染物的蒸汽部份分离；闪蒸分离器没有一氧化碳或一氧化碳分压低于羰基化反应器的一氧化碳分压，并且最好具有洗涤段和任选地提供充分的停留时间和具有将挥发性的铈和/或挥发性的共助催化剂至少部份地转化为非挥发性形式的碘化物浓度；

(c) 将来自步骤 (b) 的液体部份再循环到羰基化反应器；

(d) 将来自步骤 (b) 的蒸汽部份送入到分馏柱，在分馏柱中在没有一氧化碳或在一氧化碳分压低于羰基化反应器的一氧化碳分压的情况下使蒸汽部份中的挥发性的铈污染物和/或挥发性的任选的共助催化剂污染物与碘化物接触充分时间，而将它们转化成非挥发性形式；

(e) 从蒸馏柱除去 (i) 包含乙酸甲酯、甲基碘和任选的某些水、乙酸和甲醇的柱顶部份和 (ii) 一种或多种包含非挥发性的铈、和非挥发性的任选的共助催化剂和乙酸、任选的某些乙酸甲酯和任选的某些甲基碘并且如果铈存在的话还有至少为0.5%的水的底部液体部份；和

(f) 将来自步骤 (e) 的柱顶部份再循环到羰基化反应器；

(g) 将一种或多种来自步骤 (e) 的包含乙酸和非挥发性的铈和/或非挥发性的任选的共助催化剂的底部液体部分送入到另一闪蒸蒸发器, 在此闪蒸蒸发器中具有与此蒸发器进料乙酸相比减少的铈和/或任选的共助催化剂污染的乙酸作为蒸汽部份而与包含非挥发性的铈和/或非挥发性的任选的共助催化剂的液体部份分离; 和

(h) 将来自步骤 (g) 的液体部份再循环到羧基化反应器。

在此实施方案的改进的实施方案中, 另一闪蒸蒸发器可与用来进行分馏的分馏柱结合成整体以致步骤 (e) 至 (h) 被改进为:

(e^{*}) 从蒸馏柱除去(i)包含乙酸甲酯、甲基碘和任选的某些水、乙酸和甲醇的柱顶部份; (i i) 包含与蒸馏柱进料的乙酸相比减少的铈和/或任选的共助催化剂污染的乙酸的蒸汽部份; 和 (i i i) 包含非挥发性的铈和/或非挥发性的任选的共助催化剂和如果铈存在的话还有至少为0.5% (重量) 浓度的水的底排出流; 和

(f^{*}) 将来自步骤 (e^{*}) 的柱顶部份再循环到羧基化反应器;

(g^{*}) 将来自步骤 (e^{*}) 的底排出流再循环到羧基化反应器。

如上述那样, 底部蒸汽部份可在离蒸馏柱底的约一或二塔盘处抽出以减少污染物。

在这些实施方案中, 在蒸馏柱分离的水相可被用作初始闪蒸器的洗涤水。

在一通过甲醇的羧基化生产乙酸的合适方法中, 在步骤 (a) 中羧基化可在185至195°C、通常为1

89 至190 °C; 22 至40 巴、一般为27.6 巴压力与氢分压为小于0.5 巴和包含500 至3000 ppm、一般为1000 至2500 ppm 铈; 500 至6000 ppm、一般为1000 至3000 ppm 铈; 2 至20 %、一般为约4 %至8 %甲基碘; 1~10 %、一般为约4 %至8 %水; 5 %至35 %、一般为约12 %至18 %乙酸甲酯和余量的乙酸的反应组合物的条件下进行。在步骤 (b) 中此液体反应组合物可被通入到在高达3 巴、一般为1.48 巴并具有任选的洗涤液和合适的停留时间的闪蒸分离器, 以实现、至少部份地实现本发明。可将其中产生的蒸汽部份在步骤 (d) 中送入到具有合适停留时间的36 块塔盘的蒸馏柱的从底部算起的第三塔盘以实现本发明。来自蒸馏柱的液体底部部份可在步骤 (g) 中送入到蒸发器, 在蒸发器中包含具有减少的铈和钨污染的至少90 % (重量) 进料的蒸汽乙酸部份与液体部份分离。来自步骤 (g) 的蒸汽乙酸部份可在蒸馏柱中干燥, 向蒸馏柱可送入甲醇以便将碘化氢转化成甲基碘, 甲基碘与乙酸在柱中分离。合适的干燥柱可具有28 块塔盘, 而进料口在离底部的第20 塔盘处, 甲醇则在从底部数起的第6 块塔盘处送入。从干燥柱顶部取出水、乙酸甲酯和甲基碘并被再循环到反应器。无水乙酸从底部取出并且然后例如在具有45 块塔盘的重尾馏分蒸馏柱中进行丙酸纯化, 以生产可销售的乙酸。在重尾馏分柱中剩余的碘化氢可通过添加乙酸钾而被除掉并将纯化乙酸作为液体例如从45 块塔盘柱的第40 块塔盘 (从底部数起) 处取出、而10 %的乙酸作为柱顶馏出物与来自蒸馏柱底部的少量酸排出物一起排掉。用此法操作所得的乙酸与非常低量的高级有

机碘化物和其他碘化物一起留在干燥柱的底部。因此可从重尾馏分柱得到含有小于20 ppb、优选为小于8 ppb 和更优选为小于5 ppb 的总碘化物的乙酸，此乙酸无须进一步纯化而可直接销售。

现通过参照以下的实施例和附图1 与2 对本发明进行说明，其中附图1 是由乙醇和或其活性衍生物制造乙酸方法用的有关部份装置的简单流程图，图2 是图1 装置的改进，其中蒸发器与蒸馏柱组成整体。

参考图1和2,将包含乙酸、水、未反应的甲醇和/或其活性衍生物、铈催化剂、甲基碘和任选的选自铈、铈和钕的共助催化剂的液体反应组合物从羧基化反应器1 通过管线2 通入到闪蒸分离器3。将包含乙酸、水、甲基碘、未反应的甲醇和/或其活性衍生物、挥发性的铈污染物和挥发性的任选的共助催化剂污染物的蒸汽部份通过管线4 从闪蒸分离器中除去，而包含大部份的铈催化剂和任选的共助催化剂的液体部份通过管线5 除掉并再循环到羧基化反应器1。来自闪蒸分离器的蒸汽部份通过管线4 被送入到蒸馏柱6。取自第一蒸馏柱顶的是包含甲醇/乙酸甲酯反应剂、甲基碘、水和某些乙酸的柱顶蒸汽部分。通过冷凝器16 冷却柱顶蒸汽部份并将其送到分离器17 进行相分离而得到水相和富甲基碘相。富甲基碘相沿管线18 再循环到羧基化反应器。一部份水相作为回流液沿管线19 返回到第一蒸馏柱，而其余沿管线7 被再循环到反应器。来自冷凝器16 的另一些蒸汽通过任选的第二冷凝器22 被冷凝并沿管线23 返回到分离器。在蒸馏柱中，在进入到柱中时在一氧化碳分压低于羧基化反应器的一氧化碳分压下挥发性的铈和挥发性的任选的共助催化剂与由烷基碘衍生的碘化物进

行充分时间的接触而使铈和任选的共助催化剂转化成非挥发性形式。

在图1 中，由主要是被铈-和任选的共助催化剂污染的乙酸组成的液体部份从蒸馏柱底部被抽出并通过管线8 被送入到另一闪蒸器9 中。另一闪蒸器是通过外部的热虹吸式再沸器10 被加热的。将基本上已减少铈和任选的共助催化剂污染的乙酸蒸汽部份从另一闪蒸器9 通过管线11 取出，并可通过惯用方法例如蒸馏（未示出）作进一步的纯化而除掉水、甲醇、甲基碘、乙酸甲酯和丙酸。取自另一闪蒸器的液体部份通过管线12 再循环到反应器1。

图2 显示改进的图1 装置，其改进处在于另一闪蒸器与蒸馏柱结合成整体，其余装置相同。通过管线13 取自蒸馏柱底部的蒸汽底部部份包含比如果从蒸馏柱底部作为液体取出的液体部份减少的铈和任选的共助催化剂含量的乙酸。还从蒸馏柱底部取出液体排出部份并通过管线14 再循环到反应器。蒸汽部份可从离蒸馏柱底部的约一或二塔盘处取出。蒸汽部份可通过惯用方法例如蒸馏（未示出）作进一步的纯化以除去水、甲基碘、乙酸甲酯、甲醇和丙酸。

在图1 和2 中，闪蒸分离器还设置洗涤段20 用经过管线21 的任选的液体洗涤。此种洗涤至少部份地是通过管线7 由来自蒸馏柱顶滗析器的液相提供的。在闪蒸分离器中的停留时间应足以完成、至少部份地完成由挥发性的铈和挥发性的任选的共助催化剂到非挥发性形式的某些转化。

实施例1

使用图1 所示装置但没有电热的蒸发器，在190 . 0 °C和27.6 巴的总压力下在反应器1 中进行甲醇的羧基化。液体反应组合物包含水、甲基碘、乙酸甲酯、2 2 5 0 p p m 的铈催化剂和2 3 0 0 p p m 的钕助催化剂。在反应器中根据从装置排出的混合废气液（高和低压）分析计算的一氧化碳分压为8.2 巴和计算的氢分压为0.35巴。将液体反应组合物从反应器抽出并送入到在1.48巴压力下操作的闪蒸分离器3 中。来自闪蒸分离器的蒸汽部分包含水、甲基碘、乙酸甲酯、乙酸、0.38p p m 铈和0.73p p m 钕，将它以9.0k g /h r 的估计流速沿管线4 送入到以再沸器温度为136 .4 °C、再沸器压力为1.46巴和在再沸器中催化剂/ 共助催化剂的停留时间为0.6小时的条件下操作的蒸馏柱6 中。在蒸馏柱中挥发性的铈催化剂和挥发性的铈共助催化剂在一氧化碳分压低于羧基化反应器的一氧化碳分压下与由进料中的甲基碘衍生的碘化物接触，停留时间足以使挥发性的催化剂和挥发性的共助催化剂转化成非挥发性的形式。在蒸馏柱凝析器中油相包含29.3%（重量）的甲基碘、53.1%（重量）的乙酸甲酯、以及较少量的水和乙酸、被包含0.04p p m 铈和0.13p p m 钕，以0.48k g / h r 的速率将油相再循环到反应器。在蒸馏柱凝析器中的水包含68%（重量）水与较少量的甲基碘、乙酸甲酯和乙酸、被包含的0.35p p m 铈和0.10p p m 钕。水相到蒸馏柱的回流率为1.5k g /h r 和到反应器的再循环率为0 . 1 5 kg/hr。

包含0.75p p m 铈和1 2 5 p p m 钕的液体部份以4.3kg/hr的速率被从蒸馏柱底部除去并被送入到蒸发器9 。

蒸发器是在111.4 °C的温度、0.0巴压力与5.5小时的停留时间下操作的。在蒸发器中，包含84.1 % (重量) 乙酸、0.1% (重量) 甲基碘、5.1 % (重量) 乙酸甲酯、9.4% (重量) 水、0.0005p p m 铈和0.001 p p m 钨的蒸汽部份以4.2 k g / h r 的速率与以90 k g / h r 流速被除去的包含36.8 p p m 铈和59.0 p p m 钨的液体部份分离。

在蒸馏柱中铈和钨的质量平衡性 (M a s s a c c o u n t a b i l i t y) 分别为101 % 和96 %，而在蒸发器中它们的质量平衡性分别为102 % 和98 %。来自蒸发器的包含约0.06%的铈和约0.06%钨的乙酸蒸汽部份被送到蒸馏柱。乙酸可在蒸馏柱中被进料甲醇干燥而除去碘化氢，并在重尾馏分柱中进行丙酸纯化用添加的乙酸钾除去剩余的碘化氢而生产具有少于20 p p b 总碘化物的可销售的乙酸。

实施例2

使用与图2 所示的相同装置但设置有电热再沸器，在189.7°C和27.6 巴总压下的反应器1中进行甲醇的羰基化。液体反应组合物包含水、甲基碘、乙酸甲酯、2200 p p m 的铈催化剂和2530 p p m 的钨催化剂。在反应器中根据从装置排出的混合废气流 (高压和低压) 分析计算的一氧化碳分压为8.1 巴和计算的氢分压为0.37巴。从反应器抽出液体反应组合物并将其送到在1.48巴压力下操作的闪蒸分离器3 中。将来自闪蒸分离器的包含水、甲基碘、乙酸甲酯、乙酸、0.3 p p m 铈和0.54p p m 钨的蒸汽部份以9.3k g / h r 的估计流速沿管线4 送入到以再沸器温度为145.6°C、再沸器压

力为1.46 巴和在再沸器中催化剂共助催化剂的停留时间为20 小时的条件下操作的蒸馏柱6 中。在蒸馏柱中挥发性的铈催化剂和挥发性的钕共助催化剂在一氧化碳分压低于羰基化反应器的一氧化碳分压下与由进料中的甲基碘衍生的碘化物接触，停留时间足以使挥发性的催化剂和挥发性的共助催化剂转化为非挥发性形式。在蒸馏柱凝析器中有机相包含29.2% (重量) 甲基碘、55.3 % (重量) 乙酸甲酯、以及较少量的水和乙酸、被包含的0.06ppm 铈和0.07 ppm 钕，以0.39 kg / hr 的流速将有机相再循环到反应器。在蒸馏柱的凝析器中，水相包含67.2% (重量) 的水与较少量的甲基碘、乙酸甲酯和包含0.02ppm 铈和0.01 ppm 钕的乙酸。水相到蒸馏柱的回流率为1.5kg / hr 和到反应器的再循环率为0.18 kg / hr。

通过管线3 以4.5kg / hr 的速率将包含81.1 % (重量) 乙酸、0.3% (重量) 甲基碘、5.6 % (重量) 乙酸甲酯、9.3 % (重量) 水、0.0005 ppm 铈和0.001 ppm 钕的底部乙酸蒸汽部份除掉。乙酸可在蒸馏柱中被干燥用进料甲醇除去碘化氢，并在重尾馏分柱中进行丙酸纯化用添加的乙酸钾除去剩余的碘化氢而生产具有小于20 ppb 总碘化物的可销售的乙酸。

将包含22 ppm 铈和40 ppm 钕的底部液体部份以120 g / hr 速率从蒸馏柱的底部除去。

在蒸馏柱中铈和钕的质量平衡性分别为103 % 和101 %。来自蒸发器的包含约0.08 % 铈和约0.09 % 钕的纯化乙酸蒸汽部份被送到蒸馏柱。

说明书附图

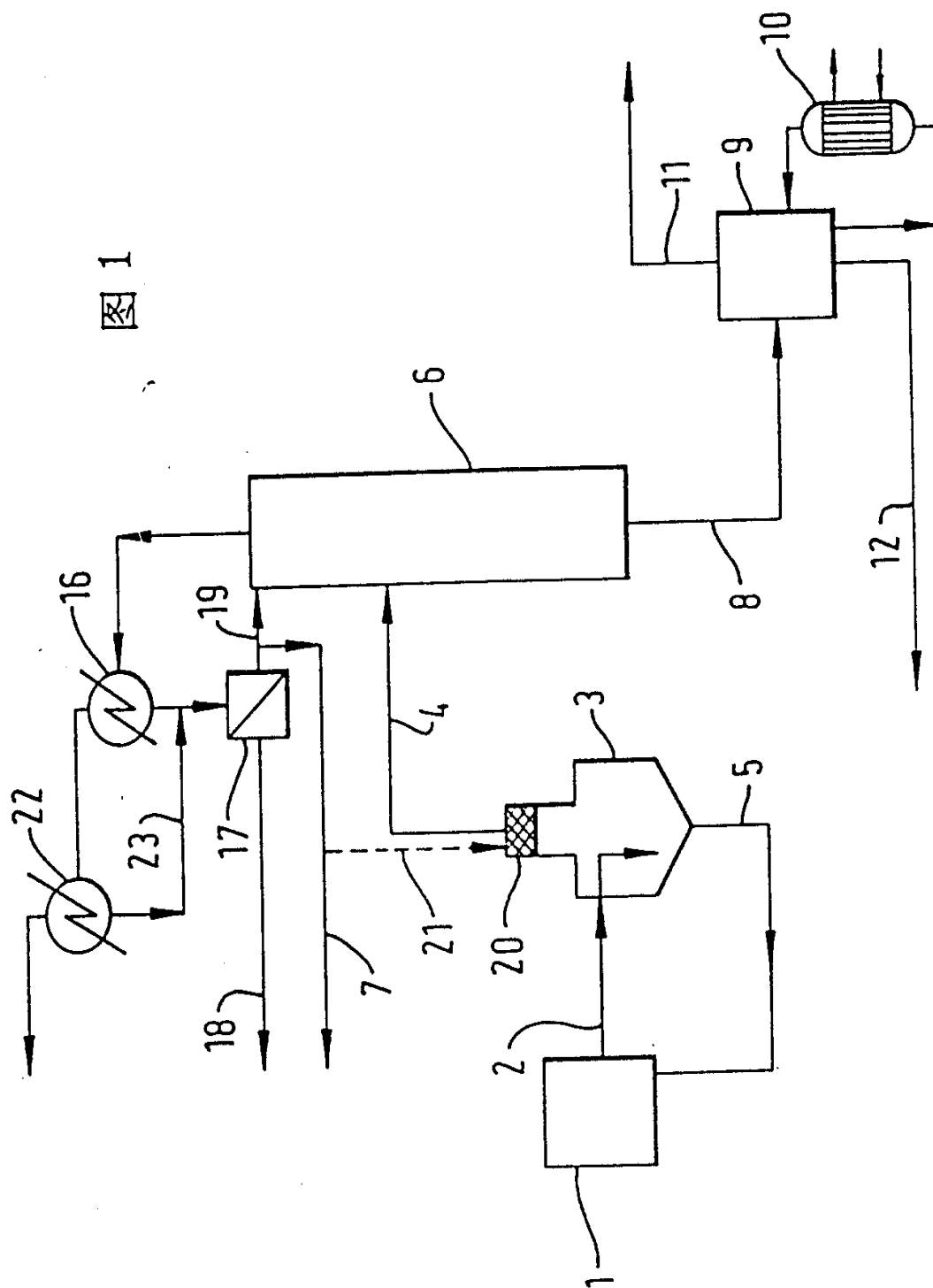


图 1

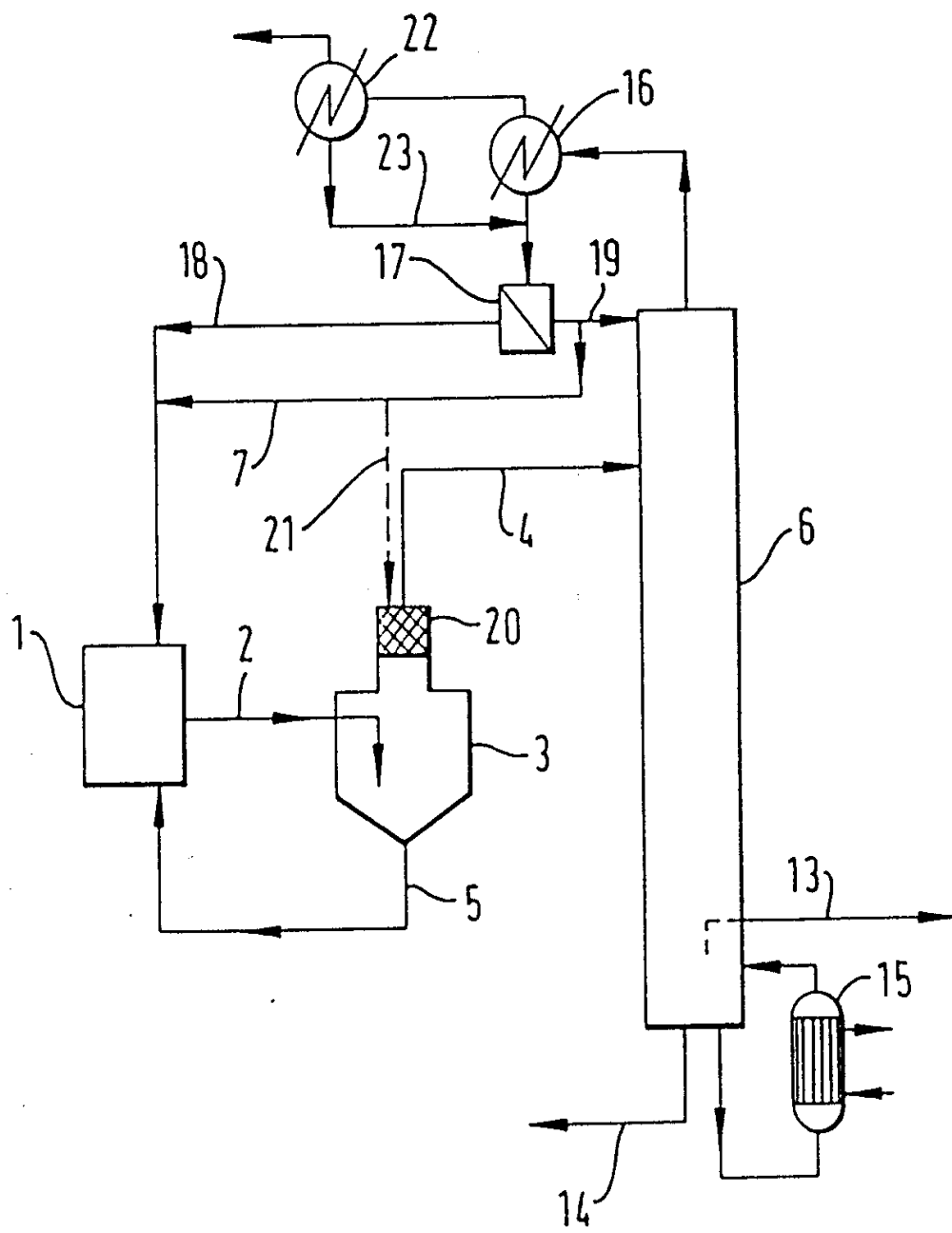


图 2