[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1032133C

# [12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91108391.X

[51]Int.Cl[6]

[45]授权公告日 1996 年 6 月 26 日

C07C 53／08

[24]颁证日 96.4.6

[21]申请号 91108391.X

[22]申请日 91.11.1

[30]优先权

[32]90.11.2 [33]DE[31]P4034867.9

[73]专利权人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 H·埃帕巴赫 R·格雷德

E·尤格斯 A·塞德尔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 黄泽雄

C07C 53／12

C07C 51／12 C07C 27／00

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 一种同时制备乙酸和乙酐的连续方法

[57]摘要

一种连续的、同时制备乙酸和乙酐的方法。在无水条件、150-250℃和 3-10MPa 下，在有溶解的催化剂体系的反应区中，使甲醇和乙酸甲醇以及二甲醚（任选）的起始混合物与一氧化碳反应。该催化剂体系包括一种镍化合物、作为助催化剂的碘甲烷、至少一种共助催化剂，以及一种作为共催化剂的铑或铱的化合物。镍与共催化剂的摩尔比为 1：（0.005 至 0.1），将反应区中镍的浓度调为 0.01 到 0.1，最好为 0.015 到 0.06mol／l 之间。

1.一种同时制备乙酸和乙酐的连续方法，其中该方法为在无水条件、150 到 250℃和较高的压力下，在有溶解的催化剂体系的反应区中，使甲醇和乙酸甲酯以及二甲醚（任选）的起始混合物与一氧化碳反应，该催化剂体系包括一种镍化合物、作为助催化剂的碘甲烷、至少一种共促进剂，如碱金属碘化物、季磷碘化物和季铵碘化物，以及一种共催化剂，本方法包括以铑或铱化合物作为共催化剂，镍与共催化剂的摩尔比为 1：（0.005-0.1），将反应区中镍的浓度调为 0.01 到 0.1，最好为 0.015 到 0.06mol／1 之间，并在 3-10MPa、最好是 5-8MPa 的压力下操作。

2.权利要求 1 中所述的方法，其中反应区中的停留时间调节为 1 到 10 分钟。

# 一种同时制备乙酸和乙酐的连续方法

本发明涉及一种同时制备乙酸和乙酐的连续方法，该方法是通过使甲醇和乙酸甲酯以及二甲醚（任选）的混合物与一氧化碳反应进行的。

乙酸和乙酐是生产乙酸乙烯基酯和乙酸纤维素产品的中间体。这些产品以工业规模生产，应用范围不断扩大。

西德专利3823645C1中披露了一种同时制备乙酸和乙酐的方法，该方法为在一种含有元素周期表第Ⅷ族的贵金属羰基络合物的催化体系的存在下，使甲醇和乙酸甲酯进行羰基化反应。尤其是铑，它是一种具有很高活性的催化剂成分。反应液中铑的浓度调节到0.005到0.05mol／l，尤其是0.015到0.027mol／l之间。然而，由于铑不易获得，从而导致这种方法需要令人难以接受的高费用。

因此，有必要尝试寻找一种较便宜的代用催化剂来替代昂贵的铑。

例如，在西德专利3151371 C2中，建议采用镍作为乙酸甲酯或二甲醚羰基化制备乙酐的代用催化剂，使用这种代用催化剂的不足之处是时空产率低，以及为了获得工业上可使用的转化率，不得不采用高的镍盐浓度。如果羰基化作用想连续进行尤其困难。

在西德专利2749955 C2中还推荐了一种甲醇羰基化制备乙酸的镍催化剂。在连续操作过程中，为了保持催化剂的活性，将一氧化碳和氢气一同使用。这种方法的不足之处是，由于添加了氢气，对于相同的CO总压，由于生成了亚乙基二乙酸酯，选择性和时空产率都将受到影响。在这种情况下，还必须维持高的催化剂浓度，使连续操作出现困难。

因此，本发明的目的为在同一反应体系中，以连续的方法既制备乙酸亦制备乙酐，在中压范围内可获得高的时空产率和高的选择性，反应器腐蚀小，而且它能以简单的方法改变乙酸和乙酐的比例，来满足特定的经济需要。

为此，本发明涉及一种同时制备乙酸和乙酐的连续方法，该方法为在无水条件、150到250℃和较高的压力下，在有溶解的催化剂体系的反应区中，使甲醇和乙酸甲酯以及二甲醚（任选）的起始混合物与一氧化碳反应。该催化剂体系包括一种镍化合物、作为助催化剂的碘甲烷、至少一种共~~助催化~~剂，如碱金属碘化物、季鏻碘化物或季铵碘化物，以及一种共催化剂（co-catalyst）。本方法以铑或铱的化合物作为共催化剂，镍和共催化剂的摩尔比为1:（0.005～0.1），将反应区中镍的浓度调节为0.01到0.1，最好为0.015到0.06mol／l之间，并在3－10MPa的压力、最好是5－8MPa的压力下操作。

而且，本发明的方法最好还包括调节反应区中的停留时间为1到10分钟。

根据本发明，在本方法中会产生较好的结果的共助催化剂最好是LiI，NaI，甲基三丁基碘化磷、甲基三苯基碘化磷、四丁基碘化磷或二甲基二丁基碘化磷以及碘化N，N－二甲基咪唑鎓、碘化N－甲基吡啶鎓、碘化N－甲基－3－甲基－吡啶鎓或碘化N－甲基喹啉鎓，在反应溶液中的含量为0.05到4.5mol／l之间。

甲醇与乙酸甲酯或二甲醚的比例可在宽的范围内选择。已经证实当甲醇：乙酸甲酯和／或二甲醚的摩尔比为10：1到1：10时，可获得好的时空产率。

一氧化碳中掺杂有少量的氢气、水蒸汽和$CO_2$、$CH_4$或其它惰性气体是没有关系的。

高于250℃的温度有利于焦油成分的生成，而焦油成分不利于从产品中分离催化剂体系。

反应液中最好含有0.1到7.5mol／l的碘甲烷作为助催化剂。

镍化合物可以氯化镍、碘化镍、乙酸镍或乙酰丙酮镍的形式，也可以四羰基镍的形式加入。

合适的铑和铱化合物为相应的氯化物和碘化物或络合物，如：$[CH_3P(C_4H_9)_3]Rh(CO)I_4$或$[CH_3P(C_4H_9)_3]Rh(CO)_2I_2$。

利用本发明的催化体系亦可间歇制备乙酸和乙酐，不过，本发明的催化体系在连续过程中方显出其优良特性。在连续过程中，在长的操作周期中，该催化体系完全保持其抑制副反应和高时空产率

方面的催化剂活性。在连续过程中，不产生盐类沉积物。由于只使用了少量的铑和铱，大幅度降低了催化剂成本。无水过程只在反应溶液中产生微不足道的腐蚀产物。

虽然该催化剂体系也能用于制备高级链烷酸和链烷酸酐，但是在制备乙酸和乙酐时方显出其最佳效果。使用乙醇／乙酸甲酯或甲醇／乙酸乙酯混合物也能制备乙酸／丙酸／乙酐／丙酐的混合物和乙酸及丙酸的混合酸酐。

实施例1

在有效体积为4．5l的反应器中，在190℃和7MPa下进行羰基化反应。反应器中的反应溶液平均含有0．060mol／l碘化镍、0．002mol／l三氯化铑、0．676mol／l碘化甲基三丁基磷和2．3mol／l碘甲烷。

通过原料管线7每小时给反应器2注入0．79kg（10．7mol）乙酸甲酯、1．67kg（52．1mol）甲醇和11．7kg的低沸点化合物（乙酸甲酯、碘甲烷）。通过管线3给反应器2注入1．76kg／hr（62．8mol／hr）一氧化碳。同时，9．8kg／hr溶有催化剂的蒸馏塔底产物从蒸发步骤12通过返回管线4计量进入反应器2中。从这些数据计算出反应器2中的平均停留时间为10分钟。22．9kg／hr的反应溶液通过产品线5和抽出阀6液相进入分离器8。从分离器8（在$1\times10^{5}$ Pa和95℃下操作），液相产品经管线11流进蒸发段12。从分离器8和蒸发段12出来的汽相馏分经管线19

和１３流进低沸点化合物分离塔１０。从冷凝器１４通过废气管线２２释放０．０７ｋｇ／ｈｒ惰性气体。低沸点化合物（碘甲烷、乙酸甲酯）在低沸点化合物分离塔１０中分出，该塔压力为１×$10^5$ Ｐａ，塔底温度１２６℃，塔顶温度７０℃，低沸点化合物从冷凝器１４通过管线１循环返回反应器２中。４．２２ｋｇ／ｈｒ塔底产物通过排出管线１５进塔１６，该塔的操作压力为０．１５×$10^5$ Ｐａ，塔顶温度为７０℃，塔底温度为９９℃。３．０７ｋｇ／ｈｒ的纯乙酸作为塔顶产品通过产品线２０从塔１６中出抽出。从这些数据计算出的产率为９８％（以所用的甲醇计）。

塔底产物经排出管线１７进塔１８，该塔在０．１５×$10^5$ Ｐａ的压力下操作，塔顶温度为９０℃，塔底温度为１０４℃。１．０８ｋｇ／ｈｒ纯乙酐作为塔顶产品由产品线２１从塔１８中抽出。这些数据计算出的产率为９９％（以所用的乙酸甲酯计）。

０．０７ｋｇ／ｈｒ高沸点化合物作为塔底产物通过管线１９从塔１８中取出。

乙酸和乙酐的产率为９８．１％（以所转化的ＣＯ计）。

时空产率为９２２ｇ乙酸和乙酐／ｌ．ｈｒ。

实施例２

对实施例１作如下修改：通过原料供给线７每小时计量加入０．７９ｋｇ（１０．７ｍｏｌ）乙酸甲酯、２．４３ｋｇ（７５．９ｍｏｌ）甲醇，以及通过管线３计量加入２．４２ｋｇ

／hrCO。

从这些数据计算出反应器2中的停留时间为9分钟。

乙酸和乙酐的产率为98%（以转化的CO计）。

获得4.49kg／hr纯乙酸和1.07kg／hr纯乙酐。

时空产率为1236g乙酸和乙酐／l.hr

# 说　明　书　附　图

