[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C07C 51/487
C07C 53/12
C07C 53/08 C07C 49/08

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92111407.9

[45]授权公告日 1997 年 5 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1034925C

[22]申请日 92.10.9 [24]颁证日 97.1.4

[21]申请号 92111407.9

[30]优先权

[32]91.10.9 [33]US[31]774,023

[73]专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72]发明人 S·L·库克 小R·M·施斯拉

C·E·奥特洛 J·R·佐勒

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗 宏 卢新华

[56]参考文献

US4252748 C07C45/80

US4444624 C07C45/83

审查员 王继文

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 由羰基化工艺过程中除去丙酮的方法

[57]摘要

本文公开了一种由一个在有羰基化催化剂或催化剂系统存在的情况下使含有甲基磺和乙酸甲酯和/或二甲醚的混合物与一氧化碳接触来生产乙酸酐的生产系统中除去丙酮的方法。这一方法包括两道蒸馏工序。通过这二道蒸馏工序将丙酮从乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的混合物中分离出来。

权 利 要 求 书

1.通过下列工艺步骤由一个在有催化剂系统和乙酸存在的情况下使一氧化碳与含有甲基碘和乙酸甲酯和/或二甲醚的混合物接触来生产乙酸酐的生产系统中除去丙酮的方法，所述工艺步骤包括:

(1)由该生产系统中得到含有乙酸甲酯、甲基碘、乙酸和丙酮的低沸点液流;

(2)在 60-70 ℃的塔底温度和 40-50 ℃的塔顶温度下操作的第一蒸馏塔中蒸馏工艺步骤(1)的液流，得到:

(a)含有乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的塔顶馏出汽流;

(b)由乙酸甲酯、甲基碘、丙酮和基本上所有的乙酸构成的底流液流;

(3)(a)将工艺步骤(2)(a)的物流送入第二蒸馏塔的中部;

(b)向第二蒸馏塔的上部供水;

或者以下面的工艺步骤取代(3)(a)和(3)(b);

(c)将水供入工艺步骤(2)(a)的物流中，所得到的混合物被送入第二蒸馏塔的中部;

(4)从第二蒸馏塔中排出:

(a)含有甲基碘和乙酸甲酯的塔顶蒸汽流;

(b)由水构成的底流液流; 以及

(c)从第二蒸馏塔下部排出含有丙酮和水的蒸汽流; 其中第二蒸馏塔底保持在 98-104 ℃下,

或者以下面的工艺步骤取代(4)(b)和(4)(c),

(d)含有水和丙酮的底流液流; 其中第二蒸馏塔底保持在 90-95 ℃下。

2.权利要求 1 所述的方法，其中包括下列工艺步骤:

(1)由该生产系统中得到含有乙酸甲酯、甲基碘、乙酸和丙酮的低沸点液流;

(2)在第一蒸馏塔中蒸馏工艺步骤(1)的液流，得到:

(a)含有乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的塔顶馏出汽流;

(b)由乙酸甲酯、甲基碘、丙酮和基本上全部乙酸构成的底流液流;

(3)(a)将工艺步骤(2)(a)的物流供入第二蒸馏塔的中部;

(b)向第二蒸馏塔的上部供水;

(4)从第二蒸馏塔中排出:

(a)含有甲基碘和乙酸甲酯的塔顶馏出汽流;

(b)由水构成的底流液流; 以及

(c)从第二蒸馏塔下部排出含有丙酮和水的蒸汽流; 其中第二蒸馏塔底保持在 98-104 ℃下。

3.权利要求 2 所述的方法，其中工艺步骤(3)(b)的进料与工艺步骤(3)(a)的物流的体积比是 1: 1 至 8: 1 。

4.权利要求 1 所述的方法，其中包括下列工艺步骤:

(1)由所述生产系统获得含有乙酸甲酯、甲基碘、乙酸和丙酮的低沸点液流;

(2)在第一蒸馏塔中蒸馏工艺步骤(1)的液流，得到:

(a)含有乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的塔顶馏出汽流;

(b)由乙酸甲酯、甲基碘、丙酮和基本上所有的乙酸构成的底流液流;

(3)(a)将工艺步骤(2)(a)的物流送入第二蒸馏塔的中部;

(b)向第二蒸馏塔的上部供水; 以及

(4)从第二蒸馏塔中排出:

(a)含有甲基碘和乙酸甲酯的塔顶馏出汽流;

(b)由水和丙酮构成的底流液流; 其中第二蒸馏塔底保持在 90-95 ℃下。

5.权利要求 4 所述的方法, 其中工艺步骤(3)(b)的供料与工艺步骤(3)(a)的物流的体积比是 0.1: 1 至 1: 1 。

6.权利要求 1 所述的方法, 其中包括下列工艺步骤:

(1)由所述生产系统获得含有乙酸甲酯、甲基碘、乙酸和丙酮的低沸点液流;

(2)在第一蒸馏塔中蒸馏工艺步骤(1)的液流, 得到:

(a)含有乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的塔顶馏出汽流; 以及

(b)由乙酸甲酯、甲基碘、丙酮和基本上所有的乙酸构成的底流液流;

(3)(a)向工艺步骤(2)(a)的物流中供水;

(b)将工艺步骤(3)(a)的混合物送入第二蒸馏塔的中部; 以及;

(4)从第二蒸馏塔中排出:

(a)含有甲基碘和乙酸甲酯的塔顶蒸汽流;

(b)由水构成的底流液流; 以及

(c)从第二蒸馏塔下部排出含有丙酮和水的蒸汽流; 其中第二蒸馏塔底保持在 98-104 ℃下。

7.权利要求 6 所述的方法, 其中工艺步骤(3)(b)的供料与工艺步骤(3)(a)的物流的体积比是 1: 1 至 8: 1 。

8.权利要求 1 所述的方法, 其中包括下列工艺步骤:

(1)由所述生产系统获得含有乙酸甲酯、甲基碘、乙酸和丙酮的低沸点液流;

(2)在第一蒸馏塔中蒸馏工艺步骤(1)的液流, 得到:

(a)含有乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的塔顶馏出汽流; 以及

(b)由乙酸甲酯、甲基碘、丙酮和基本上所有的乙酸构成的底流液流;

(3)(a)向工艺步骤(2)(a)的物流中供水; 以及

(b)将工艺步骤(3)(a)的混合物送入第二蒸馏塔的中部; 以及

(4)从第二蒸馏塔中排出:

(a)含有甲基碘和乙酸甲酯的塔顶馏出蒸汽流; 以及

(b)含有水和丙酮的底流液流; 其中第二蒸馏塔底保持在 90-95 ℃下。

9.权利要求 6 所述的方法, 其中工艺步骤(3)(b)的供料与工艺步骤(3)(a)的物流的体积比是 0.03: 1 至 1: 1 。

说　明　书

由羰基化工艺过程中除去丙酮的方法

本发明是关于在通过羰基化工艺过程生产乙酸酐或乙酸酐与乙酸混合物的过程中除去所生成的丙酮的方法。

在有铑催化剂存在的情况下通过使包含甲基碘和乙酸甲酯和／或二甲醚的混合物与一氧化碳接触来制备乙酸酐的方法在专利文献中已有大量报道。例如，参见美国专利No·3927078、4046807、4374070和4559183以及欧洲专利No·8396和87870。这些专利中指出，如果催化剂系统中包含有助催化剂如某种胺、季铵化合物、膦以及无机化合物例如锂化合物，那么反应速度就可以加快。由于使用乙酸作为操作溶剂和／或由于在送入羰基化反应器的进料中含有甲醇和／或水付产乙酸的缘故，由这类乙酸酐制造方法得到的粗产物或部分精制的产物是乙酸酐和乙酸的混合物。

在上述羰基化工艺过程中产生了丙酮，不过它在乙酸酐生产系统中累积达到的最高含量只占羰基化反应器内物料总重量的大约5％，因此不一定非要将它除去。另外，所产生的丙酮数量比较少，将它分离出来并提纯制成可以销售的丙酮产品，从经济角度上看未必合算。丙酮达到一个最大稳定状态浓度的机理目前尚未搞清楚，但一般认为，它被消耗掉而形成了工艺过程“焦油”。

迄今为止，专利文献中已经介绍了许多种去除丙酮的方法，不

过从经济角度讲没有哪一种具有实用价值。美国专利No·4252748中描述了一种复杂的方法，在该方法中将所有甲基碘、所有丙酮和部分乙酸甲酯从低沸点的再循环液流中排除出去，然后将该液流分馏，得到富含乙酸甲酯—丙酮的液流，然后将其与戊烷一起共沸蒸馏，得到乙酸甲酯和含有丙酮的戊烷液流。用水萃取丙酮，将戊烷循环重复利用。这种复杂的流程需要处理大量的废液，并且总共需要5个操作步骤（4次蒸馏和一次萃取）。此外，予计在戊烷中聚集了该液流中最有价值的工艺物料即甲基碘的一部分。

美国专利No·4444624中描述了一种与No·4252748的方法相类似的系统，其中，在有乙酸逆流的情况下对低沸化合物进行蒸馏，得到富含甲基碘和乙酸甲酯的馏分和富含乙酸甲酯和丙酮的第二馏分，这两种馏分都含有大量的乙酸。进一步蒸馏上述含丙酮的馏分，得到主要含乙酸甲酯并含有大部分丙酮的馏分。乙酸甲酯与丙酮的比值非常高，通常大约是50:1。通过与戊烷共沸蒸馏然后用水萃取除掉丙酮，从占较大数量的乙酸甲酯中除去丙酮。这种方法使用了大量的乙酸，通常每2份要萃取蒸馏的低沸化合物馏分需要使用约1份乙酸，此外该方法需要4个操作步骤（3次蒸馏和1次萃取）。这种方法之所以比美国专利No·4252748的方法减少了一个步骤仅仅是因为它不打算从丙酮—水混合物中提纯丙酮。这两个美国专利（US 4444624和US 4252748）的方法都需要使用戊烷，戊烷带来了使产物遭受污染的危险。因为用其它的方法时在乙酸酐生产系统中是不使用戊烷的。

最后，根据美国专利No·4717454，可按下述方法除去丙酮，即将其转变成缩合产物，该缩合产物作为亚乙基双乙基酯的一部分在

蒸馏过程中可以从生产系统中排除出去。

本发明提供了通过下述工艺步骤从一个在有催化剂系统和乙酸存在的情况下使一氧化碳与由甲基碘和乙酸甲酯和／或二甲醚构成的混合物接触而生产乙酸酐的生产系统中除去丙酮的方法：

（1）由该生产系统中得到含有乙酸甲酯、甲基碘、乙酸和丙酮的低沸点液流；

（2）蒸馏步骤（1）的液流，得到：

（a）含有乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的塔顶馏出物流；

（b）含有乙酸甲酯、甲基碘、丙酮和基本上所有的乙酸的底流液流；

（3）（a）将（2）步骤的物流送入蒸馏柱的中部；

（b）将水供入蒸馏柱的上部；或者以下面的工艺步骤取代（3）（a）和（3）（b）；

（c）将水输送到工艺步骤（2）（a）的物流中，再将所得到的混合物送入蒸馏柱的中部；

（4）从蒸馏柱中除去下列物质：

（a）塔顶馏出的含有甲基碘和乙酸甲酯的蒸汽流；

（b）由水构成的底流液流；

（c）从蒸馏柱的下部排除含有丙酮和水的蒸汽流；

或者，不是排除（4）（b）和（4）（c）的物流，而是

（d）由水和丙酮构成的底流液流。

本发明提供了一种采用最少的工艺步骤和处理设置去除丙酮，同时在排除的丙酮液流中没有明显物料损失的方法。采用这种去除丙酮的方法，减少了羰基化反应器中的丙酮数量，例如以反应器内

物料的总重量计算，丙酮的浓度为2·0％—2·5％（重量）。由于在存在较低含量丙酮的情况下进行羰基化工艺过程，生产出的乙酸酐中“还原物质”的含量比较低。对于乙酸酐的纯度技术要求之一是“还原物质”的含量，这个技术要求很难达到，但它对于乙酸纤维素的制造来说又是十分重要的。有一种常用的技术规范要求按美国化学学会高锰酸盐还原物质试验规程（the Substances Reducing Permanganate Test，American Chemical Society Pablished in Reagent Chemicals，6th Ed. American Chemical Society，Washington，D. C.，pp. and 68）修正方案至少30分钟的高锰酸盐还原物质试验值。使用还原物质的含量比较低的乙酸酐可以减少乙酸纤维素生产过程中漂白剂的用量，从而降低了制造成本并进一步提高乙酸酐的价值。本发明的方法提供了通过上述羰基化工艺过程生产乙酸酐的方法，所生产的乙酸酐可以毫无例外地通过上述还原物质试验。

附图1和2是用来说明将本发明方法的原理具体化的若干个系统的工艺流程图。当然，在实施这种丙酮去除方法时可以对附图所示的具体工艺加以改进。这种方法中使用的挥发性物质的沸点(℃)为：

特质	沸点
MeI	42·5
丙酮	56·2
MeOAc	57·0
MeI／丙酮	42·4
MeI／MeOAc	42·1
MeOAc／丙酮	55·8

其中，MeI是甲基碘，MeOAc是乙酸甲酯，MeI／丙酮、MeI／MeOAc和MeOAc／丙酮分别是按重量百分比由95％甲基碘和 5％丙酮、97.3％甲基碘和2.7％乙酸甲酯以及50％乙酸甲酯和50％丙酮构成的恒沸混合物（二元共沸物）。

参看图 1和图 2，含有乙酸甲酯、甲基碘、乙酸和丙酮的低沸点混合物经管道10送入蒸馏柱12中。该低沸点混合物可以由美国专利No.4374070的实施例 1中所描述的乙酸酐生产系统以及其它的乙酸酐制造工艺过程得到。这种低沸点混合物是反应器流出物经过去除催化剂组分、大部分低沸点组分及基本上全部乙酸酐和高沸点副产物之后剩余的那一部分。依据去除丙酮的工艺过程已经进行的时间长短，通常，这种低沸点混合物由75％—45％（重量）乙酸甲酯、30％—15％（重量）甲基碘和20％— 5％（重量）乙酸以及浓度变动于12％—4％（重量）之间的丙酮组成。该组合物还可能含有微量例如0.1％—0.5％（重量）的乙酯酐。尽管该混合物可以含有大量例如30—40％（重量）的乙酸酐，但实施本发明的方法时一般情况下使用的是在所述生产系统的其它工序中已将基本上所有的乙酸酐和其它高沸点化合物如亚乙基双乙酸酯排除掉的混合物。

蒸馏柱12是在环境压力下，底部温度通过热源例如再沸器20保持在60—70℃，顶部温度为40—50℃的条件下运行，以便将所述低沸点混合物分馏成为：（1）含乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的塔顶蒸汽流，（2）含有乙酸甲酯、基本上所有的乙酸（例如供入蒸馏柱内的至少95％重量的乙酸）以及丙酮的底流液流，即蒸馏塔底部的产物流。底流液流经管道14由蒸馏柱中排出，它可以通过管道16与另外加入的乙酸甲酯、甲基碘和催化剂组分一起循环回到羰基化反

应器。部分底流通过管道18、再沸器20和管道22循环回到蒸馏柱的底部，提供所需要的热量。蒸馏柱12的主要作用是，由低沸点混合物中除去所有的或者基本上所有的乙酸。为了顺利地完成这一任务，供入蒸馏柱12的甲基碘和丙酮有相当大一部分与乙酸一起由底部流出。

蒸发的塔顶蒸汽流经管道24由蒸馏柱12内排出，在通过冷凝器26时该蒸汽流基本上全部变成液体。部分冷凝液可作为回流经管道28和30返回蒸馏柱12，其余的冷凝液通过管道28和32被送入蒸馏柱34的中间部位。冷凝液的回流比（管道30内的液流体积：管道32内的液流体积）一般是2:1至4:1。

在图1所描述的实施方案中，通过管道36以一定速率将水供入蒸馏柱34的上部，按照所述的供水速率，供入的水与冷凝液（即通过管道32的进料）的体积之比至少为0·1:1。依据蒸馏柱的具体操作方式，输送到蒸馏柱34内的进料中水与冷凝液的体积比一般在1:1至8:1的范围内。蒸馏柱34通常包含有一些用于在蒸馏柱内提供良好质量传递的装置例如塔盘或填充材料。比如说，蒸馏柱34可以装备有至少20个塔盘，通常是25至50个塔盘，使丙酮可以从冷凝液进料中分离出来。

在蒸馏操作过程中，主要含有乙酸甲酯和甲基碘并带有少量水和丙酮的汽相汇集于蒸馏柱的上部，在蒸馏柱34的顶部或靠近顶部的地方经管道50排出。管道50的蒸汽由热交换器52冷凝，通过管道54和56返回到羰基化工艺过程中。由热交换器52出来的冷凝液有一部分可以通过管道54和58在靠近顶部的位置返回到蒸馏柱34中。

图1说明了从蒸馏柱34中排出含有丙酮和水的物流的两种方式。

在一种操作方式中，主要由水组成的含有极少量丙酮的液相汇集在蒸流柱34的底部，作为底流通过管道38排出。该含水底流中有一部分通过管道42被输送到热源40，然后经过管道44循环回到蒸馏柱的底部，使底部的温度保持在98—104℃。其余的液相通过管道46和36循环到蒸馏柱34的上部。必要时通过管道48另外加入新鲜水。主要由水和丙酮（通常至少占由管道32送入的丙酮重量的80%）组成的以第二汽相形式存在的含水丙酮相聚集在柱34的下部，这一含水的丙酮相作为第二蒸汽流通过管道60由蒸馏柱34下部排出，在冷凝器62中冷凝后由管道64输送到适当的废液处理装置去。

按照图1的工艺流程图，在第二种由蒸馏柱34排出丙酮／水混合物的方式中，没有采用通过管道60排出蒸汽，而是将含有丙酮和水的流相通过管道38由蒸馏柱34底部排出，再经过管道46和66排出到系统之外。在这种操作方式中，蒸馏柱34的底部例如通过上述热源40而保持在90—95℃。在这种供选择的替代操作方式中，经管道66由系统中排出的水比较多，因而通过管道48另外供入的水量也显著增多。由管道46输送的液相中有一部分可通过管道36循环回到蒸馏柱34中。

当由管36供入的水与由管道32供入的冷凝液的体积之比较低例如0·1:1至1:1时，采用第二种操作方式（即不采用通过管道60排出蒸汽）比较有利。使用这样低的水与冷凝液比例时，所有的或基本上所有的含有丙酮和水的液相都通过管道38、46和66由丙酮排出系统中排出。在上文中这两种去除丙酮／水混合物的方式是作为独立操作的工序以说明的，尽管如此，仍然可以将由管道60排出蒸汽与由管道66排出液相结合起来实施本发明的方法。

图 1中所描述的通过管道60排出含水丙酮蒸汽的操作方法中，通过各管道输送的物料的组成在下文中给出，其中，各管道中物流的乙酸甲酯（MeOAc）、甲基碘（MeI）、乙酸（HOAc）、丙酮和水组分是以占该物流总重量的重量百分比的形式给出的。

图 2中所描述的本发明的实施方案与上面图 1中所描述的方法不同之处仅仅在于向蒸馏柱34供水的方式。在图 2所描述的操作方法中，水由管道36供入并与由管道32输送的、处在管道32中的冷凝液混合。水与冷凝液的混合物通过管道33被送入蒸馏柱34的中部。构成送入到蒸馏柱中的混合物的水与冷凝液的体积比可以是0·03:1至8:1。在所有其它方面，蒸馏柱34的蒸馏按照与上面所述同样方式进行。

本发明的丙酮去除方法包括两道蒸馏工序，其中第一道由下列步骤组成：

（1）由上述生产系统中得到含有乙酸甲酯、甲基碘、乙酸和丙酮的低沸点液流；

（2）蒸馏上述步骤（1）的液流，得到：

（a）含有乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的塔顶蒸汽流；

（b）含有乙酸甲酯、甲基碘、丙酮和基本上所有乙酸的底流液流。

第二道蒸馏工序是利用上述（2）（a）步骤的塔顶蒸汽流，它可以通过下列步骤的多种组合来进行。

I（附图 1）

（3）（a）将第（2）（a）工艺步骤的汽流送入蒸流柱的中部；

（b）将水供入蒸流柱的上部；

（4）由蒸馏柱中除去：

（a）含甲基碘和乙酸甲酯的塔顶蒸汽流；

（b）由水构成的底流液流；

（c）由蒸馏柱的下部排出含丙酮和水的蒸汽流。

II（附图 ）

（3）（a）将工艺步骤（2）（a）的汽流送入蒸馏柱的中部；

（b）将水供入该蒸馏柱的上部；

（4）从蒸馏柱中排除下列物质：

（a）含甲基碘和乙酸甲酯的塔顶蒸汽流；

（b）含水和丙酮的底流液流。

III（附图 ）

（3）（a）将水供入上述工艺步骤（2）（a）的液流中；

（b）将工艺步骤（3）（a）的混合物送入蒸馏柱的中部；

（4）由蒸馏柱中排出：

（a）含甲基碘和乙酸甲酯的塔顶馏出蒸汽流；

（b）由水构成的底流液流；

（c）含丙酮和水的蒸汽流，由蒸馏柱的下部排出。

IV（附图 ）

（3）（a）将水供入工艺步骤（2）（a）的流出物中；

（b）将工艺步骤（3）（a）的混合物供入一个蒸馏柱的中部；

（4）从该蒸馏柱中排出：

（a）含甲基碘和乙酸甲酯的塔顶馏出蒸汽流；

（b）含有水和丙酮底流液流。

前已述及，第二道蒸馏工序可以采用上述的两种或两种以上操作的组合。

在图 1和图 2所描述的操作方法中，由各管道所输送的物料的典型成分示于表 1和表 2中，其中各物流的乙酸甲酯（MeOAc）、甲基碘（MeI）、乙酸（HOAc）、丙酮和水组分是以该物流总重量的重量百分比的形式给出的。表 1相应于图 1中含水丙酮蒸汽经管道60排出的工艺过程，表 2相应于图 2中含水丙酮蒸汽不通过管道60排出且由管道33输送的液流的水与冷凝液体积比在0·1至1·1范围内的工艺过程。

表 1

管道	成分				
	MeOAc	MeI	HOAc	丙酮	水
16	30–90	10–40	1–25	1–20	0
32	3–15	75–98	0–1	0.5–6	0–1
38	0–1	0–0.5	0–0.5	0–1	97–100
56	1–15	85–98	0–0.5	0–1	0.5–3
64	0–5	0–5	0–0.5	10–40	50–80

表 2

管道	成分				
	MeOAc	MeI	HOAc	丙酮	水
16	30–90	10–40	1–25	1–20	0
32	3–15	75–98	0–1	0.5–6	0–1
38	0–10	0	0–0.5	1–30	60–99
56	1–15	85–98	0–0.5	0–1	0.5–3

本发明的方法可以根据需要用来连续地或半连续地将羰基化反应器中丙酮的浓度降低到予定的范围内。如前所述，在降低了丙酮浓度的情况下进行羰基化工艺过程可以生产出就还原物质的技术要求而言具有高质量的乙酸酐。我们还发现，由于这种较低丙酮浓度的结果，生产率提高了，乙酸酐产品的颜色得到改善，降低了焦油生成率，并且减少了所生成的焦油粘结铑的倾向。所述的生产率提高至少有一部分是由于减少丙酮的数量而腾出的反应器空间可以容纳更多的反应剂。例如，如果按本文中所述丙酮含量降低到约1.4％（重量），那么由于反应器有效体积增大，生产率将提高大约2％。

如美国专利No.4388217和No.4945075中所述，由于羰基化工艺过程中产生的焦油数量减少，需要处理的催化剂—焦油混合物的数量也减少了，从而大大降低了这一工艺过程中铑的损失。由于近年来铑的成本大幅度提高，因而任何减少乙酸酐生产系统中铑的损失的工艺改进都显得越来越重要。

下面的实施例用以说明将我们的新方法与美国专利No.4374070中所述乙酸酐生产系统结合在一起的操作情况，在该生产系统中，在有由铑和一种锂盐组成的催化剂系统存在以及温度为160—220℃、压力为21.7—83.7巴绝对压力（2170—8370KPa）的条件下使甲基碘和乙酸甲酯的混合物与一氧化碳接触。在羰基化工艺过程中，含有乙酸甲酯的进料混合物被连续地送入羰基化反应器中，同时连续排出含有乙酸酐的反应产物混合物。向反应器内供料应使反应混合物内保持有500—1000ppm铑、1500—3700ppm锂、7—35％（重量）甲基碘和5—40％（重量）乙酸。

由液相羰基化反应器流出的废液经过处理，除去其中未反应的一氧化碳和其它不可凝气体以及铑组分。送入羰基化反应器中而未转变成乙酸甲酯的二甲醚作为不可凝气体予以排除。然后将该废液的剩余部分输送到蒸馏柱中，由该蒸馏柱制得粗制的乙酸酐／乙酸混合物。由该蒸馏柱顶部或顶部附近排出的蒸发的低沸化合物气流含有乙酸甲酯、甲基碘、乙酸和丙酮。使该低沸化合物气流冷凝，对全部或部分（一般是 5—25％重量）的冷凝物进行丙酮去除处理。

在去除丙酮的工艺过程开始时，反应器中丙酮的浓度是4·0—4·5％（重量）。下文中给出的份数都是体积份数。

按照附图的流程图，通过管道10以16份／分的速率将上述低沸化合物流输送到底部操作温度为60—65℃蒸馏柱12的中下部，得到由管道14排出的乙酸底流液流。由蒸馏柱12顶部排出的蒸汽被冷凝，冷凝液以1·75份／分的速度被送入装有45个塔盘的蒸馏柱34的大体上中间位置。在第40个塔盘（由蒸馏柱底部数40个塔盘）处通过管道36以12·2份／分的速率向蒸馏柱34内供水。

通过管道38由蒸馏柱的底部排出基本上由水构成的液相，其中的一部分经管道42、热源40和管道44循环回到蒸馏柱的底部，使柱底部温度保持在98—104℃。剩余部分液相底流经管道38、46和36循环回到蒸馏柱中。

上部的汽相通过管道50由蒸馏柱34顶部排出，在冷凝器52中冷凝，冷凝液以1·7份／分的速率经管道54和56循环到乙酸酐生产系统中。下部的汽相在第 5塔盘位置上通过管道60由蒸馏柱34的下部排出，在冷凝器62中冷凝，通过管道64以0·16份／分的速率排出。

在本发明方法的这一操作实施例中由管道32、56和64输送的物

流的成分列于下面，其中每一物流的乙酸甲酯（MeOAc）、甲基碘（MeI）、乙酸（HOAc）、丙酮和水组分是以该物流总重量的重量百分比的形式给出的。

管道	成分				
	MeOAc	MeI	HOAc	丙酮	水
32	14.0	82.5	1.0	3.0	0.5
56	5.8	93.0	0	0.0	1.2
64	1.0	0	0	29.0	70.0

以上通过优选的实施例详细地描述了本发明，但是，不言而喻，在本发明的精神和范围内可以作各种改变和改进。

说 明 书 附 图

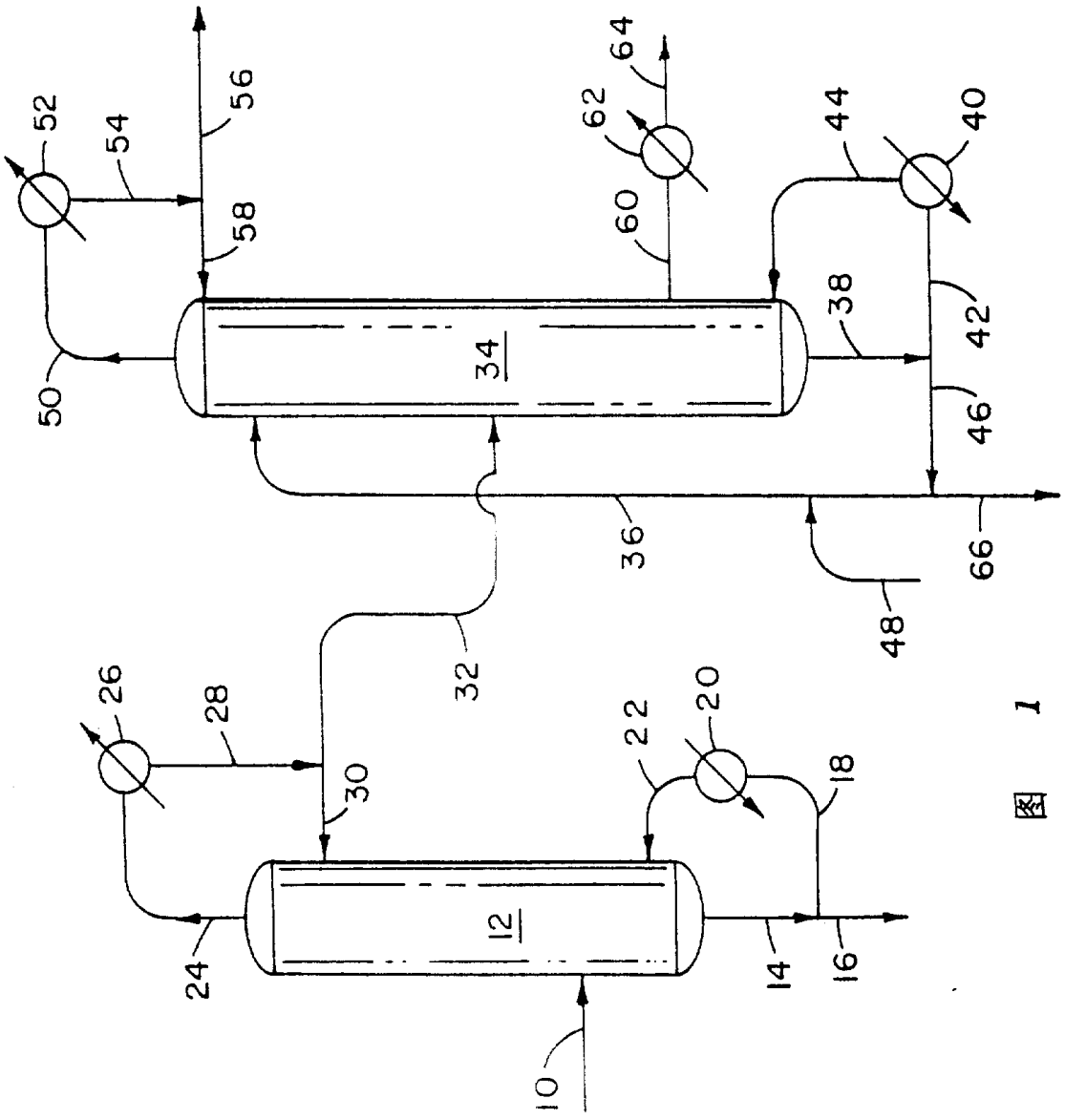
52
54
56
58
62
64
60
44
40
38
42
46
50
34
36
66
48
32
26
28
30
22
20
18
24
12
14
16
10

图 1

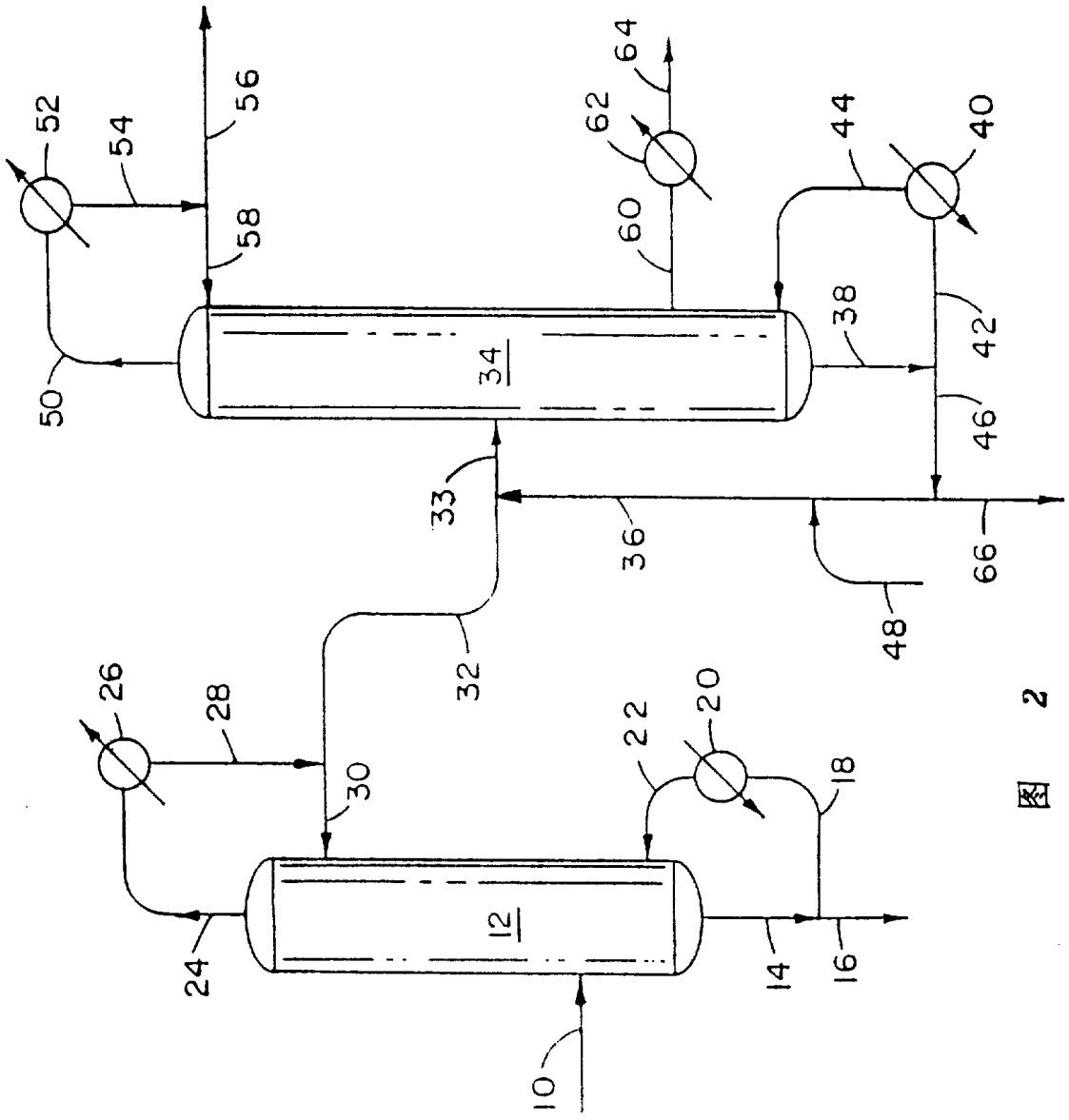
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
33
34
36
38
40
42
44
46
48
50
52
54
56
58
60
62
64
66

图 2