(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103189125 A
(43)申请公布日 2013.07.03

(21)申请号 201180054281.3
(22)申请日 2011.11.08
(30)优先权数据
61/413,212 2010.11.12 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2013.05.10
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2011/059699 2011.11.08
(87)PCT申请的公布数据
WO2012/064689 EN 2012.05.18
(71)申请人 伊士曼化工公司
地址 美国田纳西州
(72)发明人 D.W. 莱恩 R.L. 科纳维 L.R. 帕丁 J.L. 布利 W.C. 琼斯 J.N. 贝斯
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 韦欣华 李炳爱
(51)Int.Cl.
B01D 53/14(2006.01)
B01D 53/86(2006.01)
C07C 51/48(2006.01)
C07C 51/573(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

羰基化过程产生的气流的处理

(57)摘要

本发明提供了用于从包含至少一种含碘化合物的气流中回收含碘化合物的方法。该方法包括：(a)使该气流与液体乙酸甲酯在第一洗涤区中接触以生成经乙酸甲酯洗涤的气流和第一用过的洗涤剂，第一用过的洗涤剂包含乙酸甲酯、乙酸和碘化物；和(b)使经乙酸甲酯洗涤的气流的至少一部分与液体乙酸在第二洗涤区中接触以生成经乙酸洗涤的气流和第二用过的洗涤剂，第二用过的洗涤剂包含乙酸甲酯和乙酸。该方法可以进一步包括第三洗涤步骤，其包括使经乙酸洗涤的气流的至少一部分与水在第三洗涤区中接触以生成经水洗涤的气流和第三用过的洗涤剂，第三用过的洗涤剂包含水和乙酸。所述气流还可以包含其他组分，例如氢气、一氧化碳、乙酸甲酯、乙酸、乙酸酐、氮气、乙二醇二乙酸酯、甲烷、氩气或前述中两种或更多种的组合。任选地，可以将第三用过的洗涤剂的至少一部分与反应物结合用于使用乙酸与水的混合物的化学过程中。

CN 103189125 A

1. 从包含至少一种含碘化合物的气流中回收含碘化合物的方法，所述方法包括：

使所述气流与包含乙酸甲酯的液体在第一洗涤区中接触以生成经乙酸甲酯洗涤的气流和第一用过的洗涤剂，第一用过的洗涤剂包含乙酸甲酯、乙酸和含碘化合物；和

使经乙酸甲酯洗涤的气流的至少一部分与包含乙酸的液体在第二洗涤区中接触以生成经乙酸洗涤的气流和第二用过的洗涤剂，第二用过的洗涤剂包含乙酸甲酯和乙酸。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述方法进一步包括：使经乙酸洗涤的气流的至少一部分与包含水的液体在第三洗涤区中接触以生成经水洗涤的气流和第三用过的洗涤剂，第三用过的洗涤剂包含水和乙酸。

3. 权利要求 2 的方法，进一步包括将第三用过的洗涤剂的至少一部分与反应物在能够使用乙酸与水的混合物的化学过程中结合。

4. 权利要求 3 的方法，其中所述能够使用乙酸与水的混合物的化学过程选自由醇和羧酸制备酯的过程和通过乙酸酐的水解制备乙酸的过程。

5. 权利要求 3 的方法，其中所述能够使用乙酸与水的混合物的化学过程是由甲醇和乙酸制备乙酸甲酯的过程。

6. 权利要求 1-5 中任一项的方法，其中所述气流进一步包含选自以下的一种或多种组分：氢气、一氧化碳、乙酸甲酯、乙酸、乙酸酐、氮气、乙二醇二乙酸酯、甲烷、氩气或前述中两种或更多种的组合。

7. 权利要求 1-6 中任一项的方法，进一步包括将第一用过的洗涤剂的至少一部分与羰基化反应物在羰基化反应区中结合。

8. 权利要求 7 的方法，其中将第一用过的洗涤剂的至少一部分与羰基化反应物在羰基化反应区中结合包括在将该反应物进料引入羰基化反应区之前将第一用过的洗涤剂的至少一部分与供给羰基化反应区的一种或多种反应物进料结合。

9. 权利要求 7 或 8 的方法，其中将第一用过的洗涤剂的至少一部分与羰基化反应物在羰基化反应区中结合包括：

在第一蒸馏区中处理第一用过的洗涤剂的至少一部分以生成包含乙酸甲酯和至少一种含碘化合物的第一蒸馏顶部馏出物和包含乙酸甲酯的第一蒸馏底流；

将第一蒸馏顶部馏出物的至少一部分与羰基化反应物在羰基化反应区中结合；和

将第一蒸馏底流的至少一部分再循环到第一洗涤区。

10. 权利要求 9 的方法，其中将第一蒸馏顶部馏出物的至少一部分与羰基化反应物在羰基化反应区中结合包括在将该反应物进料引入羰基化反应区之前将第一蒸馏顶部馏出物的至少一部分与供给羰基化反应区的一种或多种反应物进料结合。

11. 权利要求 1-10 中任一项的方法，进一步包括在第二蒸馏区中分离第二用过的洗涤剂以生成包含乙酸甲酯的第二蒸馏顶部馏出物和包含乙酸的第二蒸馏底流。

12. 权利要求 11 的方法，进一步包括将第二蒸馏底流的至少一部分再循环到第二洗涤区。

13. 权利要求 11 或 12 的方法，进一步包括将第二蒸馏顶部馏出物的至少一部分与羰基化反应物在羰基化反应区中结合。

14. 权利要求 13 的方法，其中将第二蒸馏顶部馏出物的至少一部分与羰基化反应物在羰基化反应区中结合包括在将该反应物进料引入羰基化反应区之前将第二蒸馏顶部馏出

物的至少一部分与供给羰基化反应区的一种或多种反应物进料结合。

15. 权利要求 10 或 11 的方法，进一步包括将第二蒸馏顶部馏出物的至少一部分供给到第一洗涤区。

16. 权利要求 10 或 11 的方法，进一步包括将第二蒸馏顶部馏出物的至少一部分供给到第一蒸馏区。

17. 权利要求 1-16 中任一项的方法，其中所述至少一种含碘化合物选自：C1-C12 烷基碘、元素碘、乙酰碘、乙酸碘甲基酯、碘乙酸甲酯、碘丙酮、碘乙酸或前述中两种或更多种的任意组合。

18. 权利要求 1-16 中任一项的方法，其中所述至少一种含碘化合物包括甲基碘。

羰基化过程产生的气流的处理

[0001] 发明背景

已经广泛报道了在铑催化剂存在下通过将包含乙酸甲酯和 / 或二甲基醚和甲基碘的混合物在液相中与一氧化碳接触而制备乙酸酐。所述过程得到多股包含副产物和进料的未反应部分的气流。例如，在一些闪蒸分离中，产物流冷凝并由此从包含副产物和未反应进料的气流中分离出来。气态组分还可存在于羰基化反应器中，提供额外的气态副产物。此外，羰基化操作的辅助设备(例如罐)和催化剂回收过程也产生了气态副产物流。这些气流需要进一步处理，优选回收这种气流中的有用组分。因为含碘化合物(例如甲基碘)是羰基化反应的进料的一部分，因此通常它们存在于一部分这些气流中。由于多个原因，期望从气流中回收含碘化合物，原因包括减少购买更多含碘化合物的需要以及减轻适当处置这些副产物造成的负担。因此，本领域仍需要提高从这些气流中回收含碘化合物的效能。

[0002] 发明简述

本发明提供了用于从包含至少一种含碘化合物的气流中回收含碘化合物的方法。所述方法包括 :(a) 将所述气流与包含乙酸甲酯的液体在第一洗涤区中接触以生成经乙酸甲酯洗涤的气流和第一用过的洗涤剂，第一用过的洗涤剂包含乙酸甲酯、乙酸和所述含碘化合物 ;和 (b) 将经乙酸甲酯洗涤的气流的至少一部分与包含乙酸的液体在第二洗涤区中接触以生成经乙酸洗涤的气流和第二用过的洗涤剂，第二用过的洗涤剂包含乙酸甲酯和乙酸。所述方法可进一步包括第三洗涤步骤，其包括将经乙酸洗涤的气流的至少一部分与包含水的液体在第三洗涤区接触以生成经水洗涤的气流和第三用过的洗涤剂，第三用过的洗涤剂包含水和乙酸。所述气流还可以包含其他组分，例如氢气、一氧化碳、乙酸甲酯、乙酸、乙酸酐、氮气、乙二醇二乙酸酯、甲烷、氩气或前述两种或更多种的组合。任选地，可以将第三用过的洗涤剂的至少一部分与反应物结合用于可以使用乙酸与水的混合物的化学过程中。

[0003] 在一些实施方案中，所述方法包括将第一用过的洗涤剂的至少一部分与羰基化反应物在羰基化反应区中结合，例如通过在将反应物进料引入羰基化反应区之前将第一用过的洗涤剂的至少一部分与供给羰基化反应区的一种或多种反应物进料结合。这可以例如通过以下进行 :(a) 在第一蒸馏区中处理第一用过的洗涤剂的至少一部分以生成包含乙酸甲酯和至少一种含碘化合物的第一蒸馏顶部馏出物和包含乙酸甲酯的第一蒸馏底流 ;(b) 将第一蒸馏顶部馏出物的至少一部分与羰基化反应物在羰基化反应区中结合 ;和 (c) 将第一蒸馏底流的至少一部分再循环到第一洗涤区。在一些实施方案中，在将反应物进料引入羰基化反应区之前将第一蒸馏顶部馏出物的至少一部分与供给羰基化反应区的一种或多种反应物进料结合。

[0004] 在一些实施方案中，所述方法包括在第二蒸馏区分离第二用过的洗涤剂以生成包含乙酸甲酯的第二蒸馏顶部馏出物和包含乙酸的第二蒸馏底流。可以任选地将第二蒸馏底流的至少一部分再循环到第二洗涤区。在一些实施方案中，可以将第二蒸馏顶部馏出物的至少一部分与羰基化反应物在羰基化反应区中结合。这可以通过在将反应物进料引入羰基化反应区之前将第二蒸馏顶部馏出物的至少一部分与供给羰基化反应区的一种或多种反应物进料结合、将第二蒸馏顶部馏出物的至少一部分供给第一洗涤区或这两者来进行。在

一些实施方案中，可以将第二蒸馏顶部馏出物供给第一蒸馏区。

[0005] 在一些实施方案中，所述含碘化合物选自 C1-C12 烷基碘、元素碘、乙酰碘、乙酸碘甲基酯、碘乙酸甲酯、碘丙酮、碘乙酸或前述两种或更多种的任意组合。

[0006] 本发明允许使用进料（乙酸甲酯）作为洗涤剂，但使用第二乙酸洗涤步骤来从气流中回收乙酸甲酯，由此克服了损失一部分原料的缺点。以类似的方式回收乙酸并由此可用于其他用途。本发明进一步提供了多种实施方案，使得能够重复利用用过的洗涤剂并将它们与羰基化和其他过程整合。

[0007] 本发明提供了多个优点，提高了过程的效能和整合度。乙酸甲酯是很多含碘化合物（特别是甲基碘）的非常有效的洗涤剂。因为甲基碘用于乙酸甲酯羰基化中，因此所得到的包含乙酸甲酯和甲基碘的洗涤剂流可以随后用于乙酸甲酯羰基化以及多种其他过程中。使用乙酸洗涤剂从所得到的气流中回收乙酸甲酯同样回收了有用的材料并解决了存在乙酸甲酯的问题，在一些辖区中它被规定为空气污染物。乙酸是乙酸甲酯的非常有效的洗涤剂，所得到的洗涤剂流也具有下述的多种用途，其使得能够整合到整个乙酰基过程中并提高效率。在使用水作为第三洗涤剂的实施方案中，本发明进一步提供了乙酸的回收并生成了可以整合到多种乙酰基过程中的另一料流。

[0008] 附图简述

图 1 是描述本发明的某些实施方案的流程图。

[0009] 详细描述

本发明提供了用于从得自羰基化过程和辅助过程的气流中回收化合物的方法。所述羰基化过程包括在其中将乙酸甲酯、二乙基醚或这两种反应物，任选地包括甲醇，与其他组分如催化剂、甲基碘或其他含碘化合物以及溶剂一起供给到反应器的羰基化过程。所述气流在一系列的至少两个洗涤区中处理。在第一洗涤区中，用包含乙酸甲酯的料流洗涤该气体以将含碘化合物回收在洗涤剂中。然后在包含乙酸的第二区中洗涤所述气体以回收乙酸甲酯。任选地，然后将所述气体置于第三洗涤区中，在其中用水对其进行洗涤。然后可以将用过的洗涤剂以各种方式进一步处理或使用，包括使得能够与羰基化和其他化学过程整合的方式。

[0010] 待处理的气流

本发明的方法可用于处理得自羰基化过程和辅助设备和过程的气流。在一些实施方案中，一些气流直接来自一个或多个羰基化反应器，直接地或经由羰基化反应器下游的一个或多个闪蒸容器或这两者。在一些实施方案中，该气流可以包括来自一个或多个相关组件或过程的弛放气或尾气。实例包括来自与进料、中间产物或产物储存相关的储罐、与这些储罐相关的洗涤器、与产物精制相关的冷凝器和排气冷凝器、真空系统、卸压系统设备和与催化剂回收相关的设备的气流。在一些实施方案中，进入洗涤序列的气体包含 0.5%-50% 一氧化碳、5-25% 氢气、5-50% 氮气、2-10% 乙酸甲酯、1-10% 甲烷、0.5-15% 含碘化合物和痕量的乙酸、丙酮、乙酸酐、乙二醇二乙酸酯和空气中存在的惰性气体。这种组合蒸汽流的典型温度和压力接近常温和大气压条件。温度可以取决于上游冷凝物冷却器中的冷却水的温度而变化，而它又受到环境条件的影响。取决于所控制的过程压力可以在常压上下改变。在正常操作过程中气流的流量可以包括少部分的未反应的 CO、所述过程的气体进料中的杂质，以及在整个过程中用于各种目的的惰性气体。流量可以根据操作方式而宽泛地变化，但在一

些实施方案中，气流的流量可以在 30-200kmol 总蒸汽 / 小时的范围内变化。

[0011] 在一些实施方案中，在羰基化反应器不操作的时间期间使用洗涤系统。因此，甚至在所述过程不产生新的羰基化产物时，也将来自罐、罐洗涤器、冷凝器和排气冷凝器及催化剂回收设备的尾气排入洗涤系统。在这些模式过程中，上述组成数值可以超出上述范围宽泛地变化。例如，CO 含量在一些情形中可以高达 70%，在停车期间在设备吹扫过程中氮气含量可接近 100%。

[0012] 含碘化合物

在本申请全文中使用的“含碘化合物”表示包含至少一个碘原子的任意化合物。实例包括 C1-C12 烷基碘（例如甲基碘、乙基碘、丙基碘、丁基碘等）、元素碘、乙酰碘、乙酸碘甲基酯、碘乙酸甲酯、碘丙酮和碘乙酸。“含碘化合物”还可以是前述任意两种或更多种的组合。在一些实施方案中，所述含碘化合物是一种或多种有机碘化物。在一些实施方案中，所述含碘化合物是一种或多种有机碘化物，其具有足够高的挥发性以通过沸腾与乙酸甲酯至少部分分离。在一些实施方案中，所述含碘化合物是一种或多种烷基碘。在一些实施方案中，所述含碘化合物包括甲基碘。

[0013] 洗涤步骤

各洗涤步骤都发生在洗涤区中。可以使用任何有效的洗涤区。在一些实施方案中，洗涤区可以是分开的容器，或者两个或更多个洗涤区可以作为单一容器的组成部分设置。在各洗涤步骤中，将气流与液流在有效地将特定组分的所需部分从气流中洗涤出来的条件下接触。对于各洗涤步骤，根据洗涤剂和气流的特征和所需的洗涤程度，通过使用模拟程序（例如可获自 Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts 的那些）进行标准的工程计算或数学建模，可以容易地确定洗涤剂的所需流量。在一些实施方案中，洗涤步骤发生在接近环境条件的温度和压力下，以确保洗涤器有效和经济，而不需要为更严苛的条件产生经济负担。任何可以提供有效的气液接触的有效的洗涤器几何结构都可以使用。如果需要提高洗涤器效率，可以通过内部冷却器或外部冷却器为洗涤器提供冷却，但这不是必需的。

[0014] 可以使用任何有效类型和构造的洗涤技术。洗涤器的一些实例包括填充床洗涤器、包含塔板或填料的洗涤塔、挡板式塔盘洗涤器、喷淋塔和文丘里洗涤器。填料的一些实例包括拉西环、鲍尔环和规整填料。塔盘的实例包括浮阀塔盘、筛盘和泡罩。洗涤器的构造材料并不关键，因为任何可以提供所需的结构稳定性和耐腐蚀性的材料都可以使用。一些实例包括不锈钢和镍合金。洗涤器可以包括或不包括液体蒸馏组件，例如喷淋头、喷嘴或液体分配盘。

[0015] 第一洗涤步骤使用包含乙酸甲酯的液流作为洗涤剂。该液流的流量应当足以回收所需部分的含碘化合物。在一些实施方案中，乙酸甲酯可以包括供给到使用乙酸甲酯和含碘化合物的过程（例如羰基化过程）的全部或一部分乙酸甲酯进料流。乙酸甲酯的浓度并不关键，可以使用任何有效浓度的乙酸甲酯。在一些实施方案中，洗涤剂包含至少 50% 乙酸甲酯。在一些实施方案中，洗涤剂包含至少 75% 乙酸甲酯。在一些实施方案中，洗涤剂包含至少 90% 乙酸甲酯。在一些实施方案中，洗涤剂包含至少 95% 乙酸甲酯。乙酸甲酯有效地将含碘化合物的至少一部分从气流中洗涤出来并进入液体洗涤剂中。洗涤剂可以包含不会不合宜地损害其洗涤含碘化合物的性能或导致在用过的洗涤剂或经洗涤的气流中存在不合宜

的组分的其他材料。例如，洗涤液体可以是商品纯度的乙酸甲酯，包含 99% 乙酸甲酯和少于 1% 的水或甲醇。可选择地，洗涤剂可以是非商品纯的乙酸甲酯，但其纯度是用作羰基化过程的进料可接受的，例如包含浓度小于 5% 的甲醇作为杂质或共同进料的乙酸甲酯。这一洗涤步骤的结果是包含乙酸甲酯和含碘化合物的第一用过的洗涤剂和经乙酸甲酯洗涤的气流。所述气流包含未被所述洗涤过程除去的气体，而且还包含在第一洗涤过程过程中蒸发的乙酸甲酯（且可以包含来自进入洗涤器的气流中的乙酸甲酯）。将来自第一洗涤区的气流转移到第二洗涤区。

[0016] 第二洗涤区使用包含羧酸、羧酸酐或两者混合物的洗涤剂。酸和酸酐的浓度并不关键，可以使用任何有效浓度的乙酸。在整个本申请中针对组合物或组合物组分所用的术语“酸 / 酸酐”应当用于描述作为乙酸、乙酸酐或两者组合的组合物或组合物组分，且针对组合物或组合物组分所用的术语“乙酸 / 乙酸酐”应当用于描述作为乙酸、乙酸酐或两者组合的组合物或组合物组分。在一些实施方案中，所述洗涤剂包含至少 50% 的乙酸 / 乙酸酐。在一些实施方案中，所述洗涤剂包含至少 75% 的乙酸 / 乙酸酐。在一些实施方案中，所述洗涤剂包含至少 90% 的乙酸 / 乙酸酐。在一些实施方案中，所述洗涤剂包含至少 95% 的乙酸 / 乙酸酐。在一些实施方案中，乙酸 / 乙酸酐是至少 70% 的乙酸。在一些实施方案中，乙酸 / 乙酸酐是至少 80% 的乙酸。在一些实施方案中，乙酸 / 乙酸酐是至少 90% 的乙酸。在一些实施方案中，乙酸 / 乙酸酐是至少 95% 的乙酸。在一些实施方案中，第二洗涤剂包含乙酸。其他组分可以以不会不合宜地干扰洗涤系统的作用或造成构造材料的问题的量存在。该含酸流有效地将至少一部分乙酸甲酯从气流中洗涤出来。该液流的流量应当足以回收所需分散的乙酸甲酯。得到了包含乙酸甲酯和乙酸的第二用过的洗涤剂和经乙酸洗涤的气流。所述气流包含未被洗涤过程除去的气体，而且包含在第一洗涤过程中蒸发的乙酸（且可以包含来自进入洗涤器的气流中的乙酸）。然后将来自第二洗涤区的气流转移到第三洗涤步骤。

[0017] 在一些实施方案中，采用第三洗涤步骤，使用包含水的液体作为洗涤剂。水不必是纯的或去离子的，但应当不含会干扰洗涤过程或产生不合宜地被污染的用过的洗涤剂的污染物。水有效地将乙酸 / 乙酸酐的至少一部分从气流中洗涤出来。该液流的流量应当足以回收所需分数的酸 / 酸酐。得到了包含水和乙酸的第三用过的洗涤剂和经水洗涤的气流。所述气流包含未被洗涤过程除去的气体以及水和任意残留量的其他洗涤剂。

[0018] 可以根据需要处理由第三洗涤步骤得到的经水洗涤的气流。在一些实施方案中，对所述料流进行处置，例如通过燃烧或烧除。在一些实施方案中，将所述料流进一步处理以回收另外的气体组分，例如一氧化碳。

[0019] 用过的洗涤剂的进一步处理

各洗涤过程都产生用过的洗涤剂，本发明提供了再循环或以其他方式利用所述洗涤剂的多种有用途径。

[0020] 例如，来自乙酸甲酯洗涤过程的第一用过的洗涤剂包含乙酸甲酯和回收的含碘化合物。因此，可以将它转移到使用乙酸甲酯和含碘化合物的过程（例如羰基化过程）。在一些实施方案中，可以使第一用过的洗涤剂经受将一些乙酸甲酯从所述用过的洗涤剂流中分离出来的过程。例如，可以将第一用过的洗涤剂在第一蒸馏区中处理以产生包含部分乙酸甲酯和大部分或全部含碘化合物的顶部馏出物和包含乙酸甲酯和较低含量的含碘化合物的底流。例如，在一些实施方案中，可以将顶部馏出物精制得到 40% 或更高浓度的甲基碘（例

如 40-80%、50-60% 等)，所述组合物中其余的大部分是乙酸甲酯，而底流可以通过适当的蒸馏降低到 MeI 含量为 1ppm 或更小，甚至可能低于检测限。在这种实施方案中，可以降低送入反应器的进料量，且可以将底流再循环到洗涤器，由此降低洗涤过程的乙酸甲酯总需求量。

[0021] 来自乙酸 / 乙酸酐洗涤过程的第二用过的洗涤剂包含乙酸 / 乙酸酐和乙酸甲酯。因此，可以将它转移到可以使用乙酸甲酯和乙酸 / 乙酸酐的混合物作为进料的任意数量的过程。一些实例包括羰基化过程，通过与甲醇反应将乙酸转化为乙酸甲酯的过程以及水解乙酸甲酯得到乙酸和甲醇的过程。在一些实施方案中，可以使第二用过的洗涤剂经受将一些乙酸 / 乙酸酐从用过的洗涤剂流中分离出来的过程。例如，可以将第二用过的洗涤剂在第二蒸馏区中处理以产生包含一部分乙酸 / 乙酸酐和浓缩的乙酸甲酯的顶部馏出物和包含较高浓度的乙酸 / 乙酸酐的底流。底流可以再循环到洗涤器过程以降低所述过程中的乙酸 / 乙酸酐需求量。顶部馏出物可以再循环到乙酸甲酯洗涤器或具有第一洗涤器和第一蒸馏塔的回路中的位置以重复利用乙酸甲酯。

[0022] 本发明可以进一步通过以下实施例来例示，尽管将认识到除非另外特别指出包括这些实施例仅用于示例的目的而并不意于限制本发明的范围。

[0023] 附图所示的一些示例性实施方案

参照图 1，包含来自羰基化反应器和闪蒸分离过程以及辅助过程的气体的料流 10 进入第一洗涤区 30 的底部。在此实施方案中，第一洗涤区 30 包含在单一的洗涤容器 20 中，尽管这并不构成限制。包含 99% 乙酸甲酯(还包含少量的水、甲醇和杂质)的液流 40 在可以有效将至少一部分甲基碘从气流 10 中洗涤到来自液流 40 的液体乙酸甲酯中的条件下进入第一洗涤区 30 的顶部。包含至少一部分甲基碘的用过的洗涤剂 50 的液流和经乙酸甲酯洗涤的气流 60 离开洗涤器。料流 10 和 40 的入口位置及 50 和 60 的出口位置不应当视为构成限制，因为取决于所用洗涤区的类型，构造可能会变化。

[0024] 然后，经乙酸甲酯洗涤的气流 60 进入第二洗涤区 70 的底部。在此实施方案中，第二洗涤区 70 包含在单一洗涤容器 80 中，尽管这并不构成限制。包含 95% 乙酸、5% 乙酸酐(和少量杂质)的液流 90 也在可以有效将至少一部分乙酸甲酯从经乙酸甲酯洗涤的气流 60 中洗涤到来自液流 90 的液体乙酸中的条件下进入第二洗涤区 70。包含一些乙酸甲酯的用过的洗涤剂 100 的液流和经乙酸洗涤的气流 110 离开洗涤器。料流 60 和 90 的入口位置及 100 和 110 的出口位置不应当视为构成限制，因为取决于所用洗涤区的类型，构造可能会变化。

[0025] 然后，经乙酸洗涤的气流 110 进入第三洗涤区 120 的底部。任选地，所述第三洗涤区是一系列垂直排列的填充床，水在各床中重复循环以提高持液量，从而允许以非常低以至于不能容易地分布在填料表面上的水进料速率有效进行传质。在此实施方案中，第三洗涤区 120 包含在单一洗涤容器 130 中，尽管这并不构成限制。含水液流 140 也在可以有效将至少一部分乙酸从经乙酸洗涤的气流 110 中洗涤到来自含水液流 140 的水中的条件下进入第三洗涤区 120 的顶部。包含一些乙酸的用过的洗涤剂 150 的液流和经乙酸洗涤的气流 160 离开洗涤器。料流 110 和 140 的入口位置及 150 和 160 的出口位置不应当视为构成限制，因为取决于所用洗涤区的类型，构造可能会变化。尽管三个洗涤区 30、60 和 120 显示为呈现在单独的容器 20、90 和 120 中，但这种布置并不构成限制，因为两个或更多个洗涤区可以构造为在单一的容器内。

[0026] 洗涤过程并不限于除去特定量的组分的实施方案，而是可以操作为根据需要实现各种去除速率。

[0027] 因此这一过程产生三股用过的洗涤剂流 50、100 和 150，它们可以各自经受进一步处理、用于其他过程中或这两者。包含乙酸甲酯和甲基碘的用过的洗涤剂流 50 可以供给羰基化过程，例如通过将该物料用管道直接输送到羰基化区（未示出）或者通过将该物料用管道输送到包含一种或多种待用在甲基羰基化过程中的反应物或进料的储存容器中（未示出）。

[0028] 任选地，可以将料流 50 在蒸馏区 52 中分离成两股分开的料流，以将乙酸甲酯流中的甲基碘（和任选的其他含碘化合物）进一步浓缩。在该图中，蒸馏区 52 是塔。尽管图中未示出，所述塔可以任选地在底部具有再沸器以及在塔顶处设有回流罐和冷凝器。蒸馏能有效地将乙酸甲酯浓缩在底流 58 中和将甲基碘浓缩在顶部馏出物 56 中，但本发明并不限于完全分离的实施方案，也存在其中甲基碘存在于底流 58 中且乙酸甲酯存在于顶部馏出物 56 中的实施方案。在一些实施方案中，从乙酸甲酯中蒸馏甲基碘是对温度非常敏感的，使得保持相对平稳的温度可能是有用的。料流中的相对浓度将部分取决于蒸馏过程的设计和操作参数，例如塔盘数、回流比及料流 56 和 58 的所需浓度。在此实施方案中，蒸馏区 52 容纳在容器 54（例如蒸馏塔）中，尽管这并不构成限制。在该任选的实施方案中，然后可以将料流 56 供给羰基化过程或与供给羰基化过程的进料结合（未示出）。任选地，将料流 58 再循环（未示出）到第一洗涤区 30。在一些实施方案中，将料流 58 与供给第一洗涤区 30 的乙酸甲酯液体进料流 40 结合。任选地，可以将料流 58 用于需要乙酸甲酯纯度比料流 50 更高的乙酸甲酯流的任意过程中（未示出）。在一些实施方案中，料流 58 是包含 85-95% 乙酸甲酯、5-15% 乙酸和少于 1ppm 甲基碘的料流。

[0029] 在将料流 50 在塔 52 中处理的一些实施方案中，取出料流 50 的清洗流（未示出）并与供给羰基化反应的进料结合以从由洗涤区 30 和蒸馏区 52 及相关管路构成的回路中除去沸点更高的物质（例如乙酸）。在一些实施方案中，所述清洗流是通过所述回路的总体积的 1-10%，但这并不构成限制。

[0030] 可以在例如蒸馏区 102 中分离包含位于乙酸中的乙酸甲酯的料流 100，以得到包含乙酸的底流 108 和包含乙酸甲酯的顶部馏出物流 106。在该图中，蒸馏区 102 是塔。尽管图中未示出，所述塔可以任选地在底部具有再沸器以及在塔顶处设有回流罐和冷凝器。蒸馏能有效地将乙酸浓缩在底流 108 中和将乙酸甲酯浓缩在顶部馏出物 106 中，但本发明并不限于完全分离的实施方案，且存在其中乙酸甲酯存在于底流 108 中而乙酸存在于顶部馏出物 106 中的实施方案。料流中的相对浓度将部分取决于蒸馏过程的设计和操作参数，例如塔盘数、回流比和料流 108 和 106 的所需浓度。在此实施方案中，蒸馏区 102 容纳在容器 104（例如蒸馏塔）中，尽管这并不构成限制。乙酸甲酯和乙酸流可以以任意适合的方式使用。在一些实施方案中，如图 1 中所示，将底流 108 供给到洗涤区 70。在一些实施方案（未示出）中，底流 108 可以与供给洗涤区 70 的料流 90 结合。在一些实施方案中，将顶部馏出物 106 供给到使用乙酸的过程。在一些实施方案中将包含乙酸的底流 108 供给到乙酸与甲醇反应生成乙酸甲酯的过程中。在一些实施方案中，将顶部馏出物 106 供给到羰基化过程，例如通过将该物料直接用管道输送到羰基化区（未示出），或者通过将该物料用管道输送到包含一种或多种待用于甲基羰基化过程中的反应物或进料的储存容器中（未示出）。在一些

实施方案中，将顶部馏出物 106 供给到洗涤区 30。在一些实施方案中，将顶部馏出物 106 与供给洗涤区 30 的乙酸甲酯流 40 结合。在一些实施方案中，将顶部馏出物 106 与料流 50 结合或供给到蒸馏区 52。

[0031] 包含水和乙酸的料流 150 可用在可以使用乙酸在水中的稀料流的任意过程中(未示出)。一些实例包括用于通过乙酸酐的水解制备乙酸的过程和用于由醇和羧酸制备酯的过程(例如其中乙酸与甲醇反应制备乙酸甲酯，或与丁醇反应制备乙酸丁酯的反应)。

[0032] 在一些实施方案中，将供给洗涤器的一种或多种进料冷却以提高洗涤效率。例如，可以将供给第一洗涤器的乙酸甲酯冷却到 5-30℃的温度，在一些实施方案中为 15-25℃。作为另一实施例，可以将供给第二洗涤器的乙酸进料冷却到凝固点以上直到 30℃的温度，在一些实施方案中为 20-25℃。在一些实施方案中，也可以对再循环流进行冷却。如果冷却为系统的洗涤效率带来益处，那么可以对任意再循环流进行冷却。例如，可以将来自塔 52 的底流 58 冷却到 5-30℃的温度，在一些实施方案中为 15-25℃，然后再进入洗涤器 30。作为另一实例，可以将来自塔 102 的底流 108 冷却到凝固点以上直到 50℃的温度，然后再进入洗涤器 70。在一些实施方案中，首先将供给第二洗涤器的乙酸和底流 108 混合然后冷却到高于凝固点直到 50℃的温度，然后再进入洗涤器 70。

实施例

[0033] 实施例 1

在以下实施例中，选定的流量以体积(体积 / 分钟)和质量(份 / 分钟)为基础提供。作为校正这些测量值的基础，可以假设液体水在 25℃时具有约 0.9947 质量份 / 体积的密度。

[0034] 来自乙酸甲酯羰基化反应器、闪蒸序列和相关设备的气流包含 28% 含碘化合物、34% 一氧化碳、24% 乙酸甲酯、8% 氮气、4% 丙酮、各自少于 1% 或不可检测水平的氢气、乙酸、乙酸酐、乙二醇二乙酸酯和甲烷。将所述料流插入具有两个填充床的填充床洗涤器的底部中。下床填料为 1.5 英寸直径的 316L 不锈钢鲍尔环，上床填充有两种填料。上填充床的下四分之一填充 1.5 英寸直径的 Hastelloy G 鲍尔环，上四分之三填充 1.5 英寸直径的 316L 不锈钢鲍尔环。所述塔在 735 托的真空和常温下操作。用 98% 乙酸甲酯以 100 体积 / 分钟的流量洗涤所述气体。将包含约 95% 乙酸甲酯和 4% 甲基碘的用过的洗涤剂液体输送到羰基化反应器的进料罐中供在羰基化反应器中再次利用。

[0035] 然后将来自第一填充洗涤器的以约 27.2 份 / 分钟的速率流动的经乙酸甲酯洗涤的气流插入第二填充床洗涤器的底部，在此处用包含 98% 乙酸和 2% 乙酸酐的液流对其进行洗涤。该洗涤器包含三个垂直排列的床。下填充床填充有 IMTP® 50 316L 不锈钢散堆填料，中床和上床填充有 IMTP® 25 316L 不锈钢散堆填料。对于各填充床，安装液体分布器，其设计用于在该位置处获得所需的液体流量。将洗涤剂流以 50 体积 / 分钟的正常速率在常温下供给到塔的顶部中。建立大的再循环系统以将 250 体积 / 分钟的液体从洗涤塔底部返回到下填充床和中填充床之间的进料位置以冷却洗涤塔，这样提高了其效率。将所述料流的温度控制在 25℃。

[0036] 将包含 11% 乙酸甲酯、87% 乙酸和 2% 乙酸酐的来自第二洗涤器的用过的洗涤剂以 50 体积 / 分钟的正常速率插入具有 26 体积 / 分钟的塔底流流量、24 体积 / 分钟的馏出物流量和 12 体积 / 分钟的回流流量的填充蒸馏塔的中部。所述塔包括三个填充有 1.5” 316L

不锈钢鲍尔环并以 100-125℃的底部温度和 90-110℃的顶部温度操作的填充床。将来自所述蒸馏塔的包含 48% 乙酸甲酯和 50% 乙酸的顶部馏出物用管道输送到羰基化反应器的进料罐中以在羰基化过程中再次利用。来自第一蒸馏塔的包含约 1% 乙酸甲酯和 97% 乙酸的底流作为乙酸进料的一部分再循环到第二填充床洗涤器的中部。

[0037] 然后将来自第二填充洗涤器的经乙酸洗涤的气流以约 16 份 / 分钟的速率插入第三填充床洗涤器的底部，在此处用以约 3-5 体积 / 分钟供给到洗涤器顶部的工艺水流对其进行洗涤。这是具有 1.5 英寸直径的 316L 不锈钢鲍尔环填料的单床洗涤器。然后将经水洗涤的气流燃烧。来自第三洗涤器的包含 70% 水和 29% 乙酸和乙酸甲酯的用过的洗涤剂与用于由甲醇和乙酸制备乙酸甲酯或将乙酸酐水解生成乙酸的反应蒸馏塔的进料结合。

[0038] 实施例 2

采用实施例 1 的构造，只是将来自第一洗涤器的包含乙酸甲酯和甲基碘的用过的洗涤剂在第二蒸馏塔中分离成包含位于乙酸甲酯中的大部分（例如超过 99%）甲基碘的顶部馏出物流和包含乙酸甲酯的底流。所述塔以约 75 的回流比操作、具有 30 理论级数（不包括冷凝器和再沸器）且填充有 IMTP 40 毫米散堆填料。所述填料布置在床中，朝向塔的顶部具有 Hastelloy 壳和填料，朝向底部具有不锈钢。这样可使甲基碘浓缩在顶部馏出物流中，将其用管道输送到用于羰基化反应器的进料罐中以在羰基化过程中再次利用。作为结果，来自第二蒸馏塔的底流包含约 99% 乙酸甲酯，将其供给到第一填充床洗涤器，由此降低该洗涤器中所需的补充乙酸甲酯量。这样产生了其中甲基碘含量低于检测限且乙酸甲酯含量接近 100% 的底流。顶部馏出物具有 50-60% 的甲基碘含量，其余为 MeOAc。

[0039] 任选地，将来自第二蒸馏塔（从乙酸洗涤剂中浓缩乙酸甲酯）的包含乙酸甲酯的顶部馏出物与第一蒸馏过程结合。例如，可以将该料流与来自第一洗涤器的用过的洗涤剂流在进入第一蒸馏塔之前结合、直接用管道输送到第一蒸馏塔、或与来自第一蒸馏塔底流的经纯化的乙酸甲酯流结合。

[0040] 在附图和说明书中，已经公开了本发明的典型的优选实施方案，尽管使用了特定的术语，但它们仅以通常的和描述性的含义使用，并不用于限制目的，本发明的范围由所附权利要求限定。

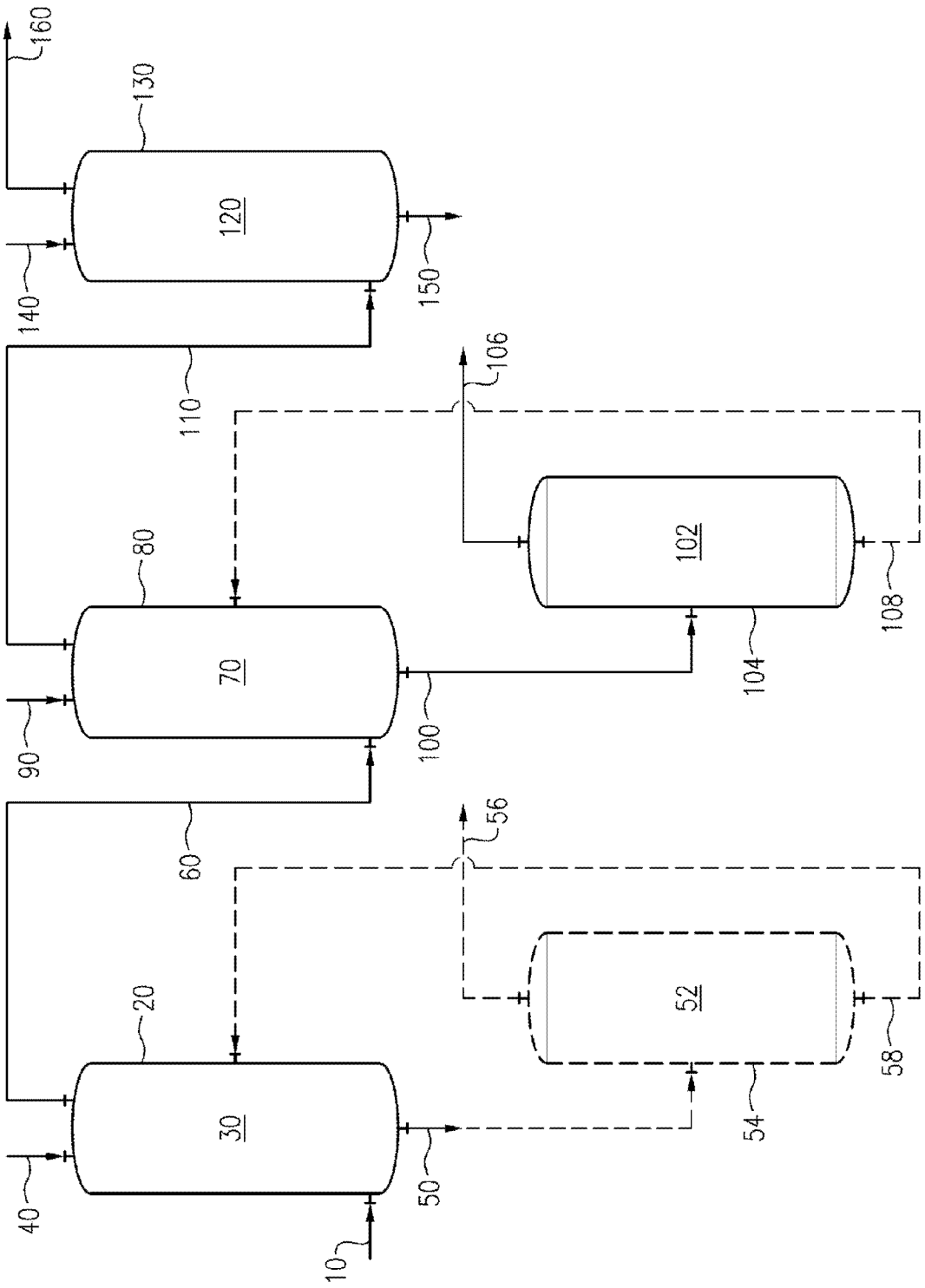

160
130
120
140
150
110
106
102
108
80
70
104
90
100
60
56
52
20
30
58
54
40
50
10

图 1