



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107108433 A

(43)申请公布日 2017. 08. 29

(21)申请号 201580068310.X

(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 11038

(22)申请日 2015.10.02

代理人 王刚

(30)优先权数据

62/079,991 2014.11.14 US

14/694,932 2015.04.23 US

(51)Int.Cl.

C07C 51/12(2006.01)

C07C 51/44(2006.01)

C07C 53/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.06.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/053843 2015.10.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/076972 EN 2016.05.19

(71)申请人 国际人造丝公司

地址 美国得克萨斯

(72)发明人 Y-H·刘 M·O·斯凯特斯

权利要求书3页 说明书23页 附图5页

(54)发明名称

生产具有低乙酸丁酯含量的乙酸产物的方法

(57)摘要

一种经由羰基化反应来生产具有低乙酸丁酯含量的乙酸产物的方法。该羰基化反应在100-300℃的温度,0.3-2大气压的氢分压和基于反应介质的重量计100-3000wppm的铑催化剂浓度进行。该乙酸产物中乙酸丁酯的浓度可以通过从来源于反应介质的料流中除去乙醛,和/或通过调节反应温度、氢分压和金属催化剂的浓度中的至少一种来控制。

1. 生产乙酸产物的方法, 其包括步骤: 在反应器中在水、铈催化剂、甲基碘和碘化锂存在下, 用一氧化碳使选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种连续羰基化以形成反应介质, 其中该羰基化在150-250℃的温度, 0.3-2大气压的氢分压和基于该反应介质的重量计100-3000wppm的铈催化剂浓度进行, 从来源于该反应介质的料流中除去乙醛以形成该乙酸产物, 和将该乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持为小于或等于10wppm。

2. 生产乙酸产物的方法, 其包括步骤: 在反应器中在水、铈催化剂、甲基碘和碘化锂存在下, 用一氧化碳使选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种连续羰基化以形成反应介质, 其中该羰基化在150-250℃的温度和0.3-2大气压的氢分压进行, 从来源于该反应介质的料流中除去乙醛以形成乙酸产物, 使该乙酸产物与金属交换的离子交换树脂接触, 和将该乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持为小于或等于10wppm并将该乙酸产物中碘化物的浓度保持为小于或等于100wppb。

3. 根据权利要求1或2中任一项所述的方法, 其中该反应介质包含小于或等于1500wppm的乙醛。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法, 其中该反应介质包含0.1-4.1wt%的量的水。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法, 其中该铈催化剂的浓度是400-1500wppm。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法, 其中该氢分压是0.3-1.5大气压。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法, 其中该氢分压是0.4-1.5大气压。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法, 其中该甲醇在包含1-150wppm的量的乙醇的甲醇源中引入该反应器。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法, 其中该乙酸产物包含小于或等于250wppm的丙酸。

10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法, 其中该乙酸产物包含选自银、汞、钡和铈的置换的金属, 并且该乙酸产物中该置换的金属的量小于或等于500wppb。

11. 根据权利要求1-10中任一项所述的方法, 其中该乙酸产物包含选自镍、铁、铬和钼的腐蚀金属, 并且该乙酸产物中该腐蚀金属的量小于或等于1000wppb。

12. 根据权利要求1-11中任一项所述的方法, 其中该乙酸产物包含小于或等于50wppb的锂。

13. 根据权利要求1-12中任一项所述的方法, 其中该反应介质包含0.5-30wt%的量的乙酸甲酯, 200-3000wppm的量的铈催化剂, 1-25wt%的量的碘化锂, 和1-25wt%的量的甲基碘。

14. 根据权利要求1-13中任一项所述的方法, 其中从来源于该反应介质的料流中除去乙醛包括:

(a) 分离该反应介质的至少一部分以提供包含乙酸的蒸气顶部料流和液体再循环;

(b) 蒸馏该蒸气顶部料流以产生包含乙酸的侧线料流和包含甲基碘、水、乙酸、乙酸甲酯和乙醛的第一顶部料流;

(c) 蒸馏该第一顶部料流的至少一部分以形成第二顶部料流和液相残余物, 其中该第二顶部料流与该第一顶部料流的至少一部分相比富含乙醛; 和

(d) 用水萃取该第二顶部料流以获得包含乙醛的含水乙醛料流和包含甲基碘的萃余

液。

15. 根据权利要求14所述的方法,其进一步包括冷凝和两相分离该第一顶部料流以形成轻质液相和重质液相,其中在步骤(c)中蒸馏的该第一顶部料流的至少一部分包含该轻质液相的一部分。

16. 根据权利要求14所述的方法,其进一步包括冷凝和两相分离该第一顶部料流以形成轻质液相和重质液相,其中在步骤(c)中蒸馏的该第一顶部料流的至少一部分包含该重质液相的一部分。

17. 生产乙酸产物的方法,其包括:

提供反应介质,其包含乙酸、甲醇、乙酸甲酯、小于或等于4.1wt%的水、铯催化剂、甲基碘和乙酸锂;

从来源于该反应介质的料流中除去乙醛以形成该乙酸产物;和

将该乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持为小于或等于10wppm。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中该乙酸丁酯的浓度进一步通过调节反应温度、氢分压和该反应介质中铯催化剂的浓度中的至少一种来保持。

19. 根据权利要求17或18中任一项所述的方法,其中该氢分压是0.3-2大气压。

20. 根据权利要求17或18中任一项所述的方法,其中该氢分压大于或等于0.4大气压。

21. 根据权利要求17-20中任一项所述的方法,其进一步包括使该乙酸产物与金属交换的离子交换树脂进行接触。

22. 根据权利要求17-21中任一项所述的方法,其进一步包括使该乙酸产物中碘化物的浓度保持为小于或等于100wppb。

23. 根据权利要求17-22中任一项所述的方法,其中该乙酸产物包含小于或等于250wppm的丙酸。

24. 根据权利要求17-23中任一项所述的方法,其中该乙酸产物包含选自银、汞、钡和铯的置换的金属,并且该乙酸产物中该置换的金属的量小于或等于500wppb。

25. 根据权利要求17-24中任一项所述的方法,其中该乙酸产物包含选自镍、铁、铬和钼的腐蚀金属,并且该乙酸产物中该腐蚀金属的量小于或等于1000wppb。

26. 根据权利要求17-25中任一项所述的方法,其中该乙酸产物包含小于或等于50wppb的锂。

27. 根据权利要求17-26中任一项所述的方法,其中该反应介质包含0.5-30wt%的量的乙酸甲酯,200-3000wppm的量的铯催化剂,1-25wt%的量的碘化锂,和1-25wt%的量的甲基碘。

28. 根据权利要求17-27中任一项所述的方法,其中除去乙醛包括:

(a) 分离该反应介质的至少一部分以提供包含乙酸的蒸气顶部料流和液体再循环;

(b) 蒸馏该蒸气顶部料流以产生纯化的乙酸产物和包含甲基碘、水、乙酸、乙酸甲酯和乙醛的第一顶部料流;

(c) 蒸馏该第一顶部料流的至少一部分以形成第二顶部料流和液相残余物,其中该第二顶部料流与该第一顶部料流的至少一部分相比富含乙醛;和

(d) 用水萃取该第二顶部料流以获得包含乙醛的含水乙醛料流和包含甲基碘的萃余液。

29. 根据权利要求28所述的方法,其进一步包括冷凝和两相分离该第一顶部料流以形成轻质液相和重质液相,其中在步骤(c)中蒸馏的该第一顶部料流的至少一部分包含该轻质液相。

30. 根据权利要求28所述的方法,其进一步包括冷凝和两相分离第一顶部料流以形成轻质液相和重质液相,其中在步骤(c)中蒸馏的该第一顶部料流的至少一部分包含该重质液相。

31. 生产乙酸产物的方法,其包括步骤:

在铈催化剂、碘化锂和甲基碘存在下,使甲醇与一氧化碳连续反应以形成反应介质,其中该反应在100-300℃的温度和0.3-2大气压的氢分压进行,其中该反应介质包含100-3000wppm的浓度的铈,

从该反应介质中分离该乙酸产物;

测定该乙酸产物中乙酸丁酯的浓度;

当该乙酸产物中该乙酸丁酯的浓度大于10wppm时,调节温度、氢分压和铈催化剂的浓度中的至少一种;和

从来源于该反应介质的料流中除去乙醛,以将该反应介质中乙醛的浓度保持为小于或等于1500wppm。

生产具有低乙酸丁酯含量的乙酸产物的方法

[0001] 优先权要求

[0002] 本专利申请要求2015年4月23日提交的名称为“Processes For Producing An Acetic Acid Product Having Low Butyl Acetate Content”的美国专利申请14/694,932的优先权,和要求2014年11月14日提交的名称为“Processes For Producing An Acetic Acid Product Having Low Butyl Acetate Content”的美国临时专利申请62/079,991的优先权,其公开内容在此以其全部通过参考引入。

发明领域

[0003] 本发明涉及生产乙酸的方法,具体涉及生产具有低乙酸丁酯含量的乙酸产物的方法。

[0004] 发明背景

[0005] 在目前采用的合成乙酸的方法中,最有用的商业方法之一是用一氧化碳来催化羰基化甲醇,如美国专利3,769,329所教导的,其在此以其全部通过参考引入。该羰基化催化剂含有金属催化剂例如铑,其与含卤素的催化剂促进剂例如甲基碘一起溶解或以其他方式分散在液体反应介质中或者负载于惰性固体上。铑可以以许多形式引入反应系统中。同样,因为卤化物促进剂的性质通常不是关键的,所以可以使用众多合适的促进剂,其中多数是有机碘化物。最典型地和有用地,该反应通过将一氧化碳气体连续鼓泡穿过催化剂溶解在其中的液体反应介质来进行。

[0006] 在甲醇羰基化过程中形成了副产物。一种副产物是乙醛。减少乙醛已经在本领域中有所描述。例如,美国专利5,756,836教导了一种生产高度纯化的乙酸的方法,特征在于该方法包括在反应器中使甲醇和/或乙酸甲酯的水溶液与一氧化碳连续反应的步骤。进行处理以将该方法中获得的粗乙酸中不饱和的化合物的浓度限制为5wppm或更低,并且将形成的粗乙酸用臭氧处理。’836专利还教导了一种生产高度纯化的乙酸的方法,特征在于在反应器中使甲醇和/或乙酸甲酯水溶液与一氧化碳连续反应,同时将反应器中的反应流体中的乙醛浓度保持在1500wppm或更低的步骤。通过在水含量不大于10wt%和乙醛浓度不大于1500wppm进行所述反应来控制乙醛浓度,以产生粗乙酸产物混合物;将粗乙酸产物混合物送到蒸馏塔以产生高沸点馏分和低沸点馏分;处理低沸点馏分以降低其中的乙醛含量;和将经处理的低沸点馏分返回反应系统。

[0007] 美国专利5,625,095还建议应当降低乙醛浓度。’095专利公开了一种高纯度乙酸,其通过在铑催化剂、碘化物盐和甲基碘存在下使甲醇与一氧化碳反应来制备,其中将反应液体中的乙醛浓度保持在400wppm或更低。这可以通过使含有羰基杂质的液体与水接触以分离和除去羰基杂质以获得。其后,该液体可以返回反应器。

[0008] 美国专利6,573,403教导了一种生产乙酸的方法,其包括将反应物甲醇、二甲醚、乙酸甲酯或其任意混合物添加到含有以下的反应器中:(1) 铑羰基化催化剂,(2) 烷基碘化物或烷基溴化物,和(3) 氢化催化剂,和使反应物与一氧化碳和氢接触以产生乙酸。’403专利进一步教导了,向羰基化反应溶液中添加钌化合物有效地减少了不期望的羰基杂质的形

成,同时增加了乙醇、乙酸乙酯和乙基碘的形成,其是形成有价值的丙酸的前体。

[0009] 用于除去高锰酸盐还原性化合物(PRC)例如乙醛的另外的方法公开在美国专利7,855,306和7,683,212中。’306专利教导了一种在乙酸形成过程中从中间物料流中减少和/或除去高锰酸盐还原性化合物或它们的前体的方法。具体地,来自于轻馏分塔的低沸点顶部蒸气料流经过单次蒸馏以获得顶部物,其经过萃取以选择性除去和/或减少来自于该方法PRC。’212专利教导了一种生产乙酸的方法,该方法包括在铈催化剂、碘化物盐、甲基碘、乙酸甲酯和水存在下,使甲醇与一氧化碳连续反应;和由此以11mol/L·h或更高的生产速率生产乙酸,同时将反应混合物的乙醛含量保持在500wppm或更低。该反应在反应器的气相中一氧化碳分压1.05MPa或更高和/或反应混合物的乙酸甲酯含量2wt%或更高时进行,由此保持乙醛的生产速率是乙酸的1/1500或更低。’212专利教导了这种方法能够减少副产物的产生,而不降低乙酸的反应速率,甚至在反应系统中低水含量和低氢分压时也是如此。

[0010] 美国专利6,303,813公开了甲醇羰基化方法,其通过在反应总压力是约15-约40大气压总反应压力时,将氢分压保持在约0.4-4psia,而明显减少了羰基杂质特别是乙醛、巴豆醛和2-乙基巴豆醛的产生。

[0011] 虽然上述公开文献关注从羰基化反应系统中抑制或除去羰基杂质例如乙醛和巴豆醛,但是本领域很少考虑会由这些杂质形成的乙酸丁酯。因此需要改进的方法,用于生产包含低量乙酸丁酯的高纯度乙酸产物。

发明内容

[0012] 在一个实施方案中,提供一种生产乙酸产物的方法,其包括步骤:在反应器中在水、铈催化剂、甲基碘和碘化锂存在下,用一氧化碳连续羰基化选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种以形成反应介质。羰基化在150-250℃的温度,0.3-2大气压例如0.3-1.5大气压和更优选0.4-1.5大气压的氢分压,和基于反应介质的重量计100-3000wppm例如400-1500wppm的铈催化剂浓度进行。该方法进一步包括从来源于反应介质的料流中除去乙醛以形成乙酸产物,和将乙酸产物中的乙酸丁酯浓度保持在小于或等于10wppm。在一个实施方案中,甲醇可以在包含1-150wppm的量的乙醇的甲醇源中引入反应器。在一个实施方案中,反应介质包含小于或等于1500wppm的乙醛。反应介质还可以包含0.1-4.1wt%的量的水。反应介质包含0.5-30wt%的量的乙酸甲酯,200-3000wppm的量的铈催化剂,1-25wt%的量的碘化锂,和1-25wt%的量甲基碘。在一个实施方案中,乙酸产物包含小于或等于250wppm丙酸,选自银、汞、钡和铈的置换的金属,选自镍、铁、铬和钼和/或锂的腐蚀金属。乙酸产物中的置换的金属和/或腐蚀金属的量可以小于或等于500wppb,和/或乙酸产物可以包含小于或等于50wppb的锂。在一个实施方案中,用于从来源于反应介质的料流中除去乙醛的方法可以包括:(a)分离反应介质的至少一部分以提供包含乙酸的蒸气顶部料流和液体再循环;(b)蒸馏蒸气顶部料流以产生包含乙酸的侧线料流和包含甲基碘、水、乙酸、乙酸甲酯和乙醛的第一顶部料流;(c)蒸馏第一顶部料流的至少一部分以形成第二顶部料流和液相残余物,其中第二顶部料流与第一顶部料流的至少一部分相比富含乙醛;和(d)用水萃取第二顶部料流以获得包含乙醛的含水乙醛料流和包含甲基碘的萃余液。在一个实施方案中,该方法进一步包括冷凝和两相分离第一顶部料流以形成轻质液相和重质液相,其中在步骤(c)中蒸馏的第一顶部料流的至少一部分包含轻质液相和/或重质液相的一部分。

[0013] 在另一实施方案中,提供一种生产乙酸产物的方法,其包括步骤:在反应器中在水、铈催化剂、甲基碘和碘化锂存在下,用一氧化碳连续羰基化选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种以形成反应介质。羰基化在150-250℃的温度和0.3-2大气压的氢分压进行,基于反应介质的重量计。该方法进一步包括从来源于反应介质的料流中除去乙醛以形成乙酸产物,使乙酸产物与金属交换的离子交换树脂接触,并将乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持为小于或等于10wppm,和将碘化物浓度保持为小于或等于100wppb。在一个实施方案中,甲醇可以在包含1-150wppm的量的乙醇的甲醇源中引入反应器。在一个实施方案中,反应介质包含小于或等于1500wppm的乙醛。反应介质还可以包含0.1-4.1wt%的量水。反应介质包含0.5-30wt%的量的乙酸甲酯,200-3000wppm的量的铈催化剂,1-25wt%的量的碘化锂,和1-25wt%的量的甲基碘。在一个实施方案中,乙酸产物包含小于或等于250wppm丙酸,选自银、汞、钡和铈的置换的金属,选自镍、铁、铬和钼和/或锂的腐蚀金属。乙酸产物中的置换的金属和/或腐蚀金属的存在量可以小于或等于500wppb,和/或乙酸产物可以包含小于或等于50wppb的锂。在一个实施方案中,用于从来源于反应介质的料流中除去乙醛的方法可以包括:(a)分离反应介质的至少一部分以提供包含乙酸的蒸气顶部料流和液体再循环;(b)蒸馏蒸气顶部料流以产生包含乙酸的侧线料流和包含甲基碘、水、乙酸、乙酸甲酯和乙醛的第一顶部料流;(c)蒸馏第一顶部料流的至少一部分以形成第二顶部料流和液相残余物,其中第二顶部料流与第一顶部料流的至少一部分相比富含乙醛;和(d)用水萃取第二顶部料流以获得包含乙醛的含水乙醛料流和包含甲基碘的萃余液。在一个实施方案中,该方法进一步包括冷凝和两相分离第一顶部料流以形成轻质液相和重质液相,其中在步骤(c)中蒸馏的第一顶部料流的至少一部分包含轻质液相和/或重质液相的一部分。

[0014] 在另一实施方案中,提供一种生产乙酸产物的方法,其包括提供反应介质,其包含乙酸、甲醇、乙酸甲酯、小于或等于4.1wt%的水、铈催化剂、甲基碘和乙酸锂;从来源于反应介质的料流中除去乙醛以形成乙酸产物;和将乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持为小于或等于10wppm。在一个实施方案中,甲醇可以在包含1-150wppm的量的乙醇的甲醇源中引入反应器。在一个实施方案中,反应介质包含小于或等于1500wppm的乙醛。反应介质还可以包含0.1-4.1wt%的量的水。反应介质包含0.5-30wt%的量的乙酸甲酯,200-3000wppm的量的铈催化剂,1-25wt%的量的碘化锂,和1-25wt%的量的甲基碘。在一个实施方案中,乙酸产物包含小于或等于250wppm的丙酸,选自银、汞、钡和铈的置换的金属,选自镍、铁、铬和钼和/或锂的腐蚀金属。乙酸产物中的置换的金属和/或腐蚀金属的存在量可以小于或等于500wppb,和/或乙酸产物可以包含小于或等于50wppb的锂。在一个实施方案中,用于从来源于反应介质的料流中除去乙醛的方法可以包括:(a)分离反应介质的至少一部分以提供包含乙酸的蒸气顶部料流和液体再循环;(b)蒸馏蒸气顶部料流以产生包含乙酸的侧线料流和包含甲基碘、水、乙酸、乙酸甲酯和乙醛的第一顶部料流;(c)蒸馏第一顶部料流的至少一部分以形成第二顶部料流和液相残余物,其中第二顶部料流与第一顶部料流的至少一部分相比富含乙醛;和(d)用水萃取第二顶部料流以获得包含乙醛的含水乙醛料流和包含甲基碘的萃余液。在一个实施方案中,该方法进一步包括冷凝和两相分离第一顶部料流以形成轻质液相和重质液相,其中在步骤(c)中蒸馏的第一顶部料流的至少一部分包含轻质液相和/或重质液相的一部分。

[0015] 在另一实施方案中,提供一种生产乙酸产物的方法,其包括步骤:在铈催化剂、碘

化锂和甲基碘存在下使甲醇与一氧化碳连续反应以形成反应介质,其中该反应在100-300℃的温度和0.3-2大气压的氢分压进行,其中反应介质包含100-3000wppm浓度的铑。该方法进一步包括:从反应介质中分离乙酸产物;测定乙酸产物中乙酸丁酯的浓度;当乙酸产物中乙酸丁酯浓度大于10wppm时,调节温度、氢分压和铑催化剂浓度中的至少一种;和从来源于反应介质的料流中除去乙醛以将反应介质中乙醛的浓度保持为小于或等于1500wppm。

附图说明

- [0016] 参考附加的非限定性图,将更好地理解本发明,其中:
- [0017] 图1显示了乙酸反应副产物和来源于乙醛的杂质的示意图;
- [0018] 图2显示了根据本发明的一种乙酸生产方法的示意图;
- [0019] 图3显示了根据本发明的最终乙酸产物中乙酸丁酯的时间序列图;
- [0020] 图4显示了根据本发明的最终乙酸产物中乙酸丁酯的另一时间序列图;和
- [0021] 图5显示了根据本发明的最终乙酸产物中乙酸丁酯的又一时间序列图。

具体实施方式

[0022] 首先,应当注意的是在任何这样实际的实施方案的研发中,必须进行许多具体执行决定,以实现研发者的具体目标,例如依照系统相关和商业相关的约束,其将在不同的执行之间不同。另外,本文公开的方法还可以包括除了那些引用或具体提及的组分之外的组分,这对于具有本领域普通或合理技能的人来说是显而易见的。

[0023] 在发明内容和本具体实施方式中,每个数值应当一方面解读为用术语“约”修饰(除非已经明确这样修饰),另一方面解读为没有这样修饰,除非上下文另有指示。同样,在发明内容和本具体实施方式中,应当理解列举为或描述为有用的、合适的等的浓度范围目的是该范围内的任何和每个浓度(包括端点)被认为已经记载。例如,“1-10”的范围被解读为表示在约1到约10之间连续区间的每个和任一可能的数。因此,即使仅明确确定该范围内的具体数值点,或甚至没有该范围内的数值点,或者仅提及几个具体的数值点,也应当理解发明人表示和理解该范围内的任何和全部数值点被认为已经得到说明,和发明人知晓整个范围和该范围内的全部点。

[0024] 在整个说明书包括权利要求中,以下术语具有所指出的含义,除非另有规定。

[0025] 如说明书和权利要求中所用的,“附近”包括“处于”。术语“和/或”指的是包括“和”的情况和排除“或”的情况二者,并且在本文中仅出于简便而使用。例如,包含乙酸和/或乙酸甲酯的混合物可以包含仅乙酸,仅乙酸甲酯,或者乙酸和乙酸甲酯二者。

[0026] 全部百分比是以重量百分比(wt%)表达,基于存在的特定料流或组合物的总重量计,除非另有规定。室温是25℃,大气压是101.325kPa,除非另有规定。

[0027] 出于本文的目的:

[0028] 乙酸可以缩写为“AcOH”;

[0029] 乙醛可以缩写为“AcH”;

[0030] 乙酸甲酯可以缩写为“MeAc”;

[0031] 甲醇可以缩写为“MeOH”;

[0032] 甲基碘可以缩写为“MeI”;

[0033] 碘化氢可以缩写为“HI”；

[0034] 一氧化碳可以缩写为“CO”；和

[0035] 二甲醚可以缩写为“DME”。

[0036] HI指的是分子碘化氢，或者当在极性介质中，典型地在包含至少一些水的介质中至少部分地离子化时，离解的氢碘酸。除非另有规定，该二者可互换提及。除非另有规定，HI浓度经由酸碱滴定，使用电位端点测定。具体地，HI浓度经由用标准乙酸锂溶液滴定到电位端点来测定。要理解的是，出于本文的目的，HI的浓度不是通过以下来测定：从样品中存在的总离子碘化物，减去假定与腐蚀金属或其他非H⁺阳离子测量相关的碘化物浓度。

[0037] 应当理解的是，HI浓度不是指碘离子浓度。HI浓度具体指的是经由电位滴定测定的HI浓度。

[0038] 这种减法测定相对低的HI浓度（即小于约5wt%）的一种不可靠和不精确的方法，这是因为事实上它假定全部非H⁺阳离子（例如Fe、Ni、Cr、Mo的阳离子）仅与碘阴离子相关。实际上，这种方法中大部分的金属阳离子可以与乙酸盐阴离子相关。此外，这些金属阳离子中许多具有多个价态，其甚至更大地增加了假定可以与这些金属相关的碘阴离子的量的不可靠性。最后，这种方法导致实际HI浓度的测定不可靠，特别是鉴于进行直接代表HI浓度的简单滴定的能力。

[0039] 出于本文的目的，蒸馏塔的“顶部物”或“蒸馏物”指的是低沸点可冷凝馏分中的至少一种，其在蒸馏塔的顶部或附近（例如邻近顶部）离开，和/或为料流或组合物的冷凝形式。显然，全部馏分最终是可冷凝的，而出于本文的目的，可冷凝馏分在该方法中存在的条件下可冷凝，如本领域技术人员容易理解的。不可冷凝馏分的例子可以包括氮、氢等。并且，顶部物料流可以仅在蒸馏塔最顶端出口以下获取，例如其中最低沸点馏分是非可冷凝料流或者代表最低限度（de-minimis）料流，如本领域技术人员容易理解的。

[0040] 蒸馏塔的“底部物”或“残余物”指的是最高沸点馏分中的一种或多种，其在蒸馏塔底部或附近离开，本文中也称作从塔底部贮槽流动。应当理解，残余物可以从稍高于蒸馏塔的最底部出口处获取，例如其中通过塔产生的最底部馏分是盐、不可用的焦油、固体废物或最低限度料流，如本领域技术人员容易理解的。

[0041] 出于本文的目的，蒸馏塔包含蒸馏区和底部贮槽区。蒸馏区包括高于底部贮槽区，即底部贮槽区和塔顶之间的全部。出于本文的目的，底部贮槽区指的是蒸馏塔的下部，其中存在较高沸点组分的液体储存器（例如蒸馏塔的底部物），该底部物或残余物料流在离开塔时流过这里。底部贮槽区可以包含再沸器、控制装置等。

[0042] 要理解的是，与蒸馏塔内部部件相关的术语“通道”、“流路”、“流动管道”等可互换使用来表示孔、管、通道、狭缝、排出口等，其布置穿过和/或其提供用于液体和/或蒸气的通路，以从内部部件的一侧移动到内部部件的另一侧。穿过蒸馏塔的结构例如液体分配器来布置的通道的例子包括排出孔、排出管、排出狭缝等，其允许液体从一侧到另一侧线料流过该结构。

[0043] 平均停留时间定义为给定相在蒸馏区中滞留的全部液体体积的总和除以该相穿过蒸馏区的平均流速。给定相的滞留体积可以包括包含在塔的不同内部部件包括收集器、分配器等中的液体体积，以及包含在塔盘上、下导管内和/或结构化或无规填料床区段内的液体。

[0044] 乙酸产物

[0045] 本发明涉及生产乙酸产物的方法,其包括在水、金属催化剂例如铑、甲基碘和卤化物盐优选碘化锂的存在下,使选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种羰基化以形成反应介质。羰基化步骤在150-250℃的温度,0.3-2大气压的氢分压和基于反应介质的重量计100-3000wppm的金属催化剂例如铑浓度进行,同时将乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持为小于或等于10wppm,例如小于或等于9wppm,小于或等于8wppm,小于或等于6wppm,或者小于或等于2wppm。

[0046] 由于在羰基化纯化方法中难以从乙酸中除去乙酸丁酯,乙酸产物中乙酸丁酯的浓度不容易控制,特别是在期望低量乙酸丁酯时。乙酸丁酯的沸点高于乙酸,这使得不容易蒸馏分离乙酸丁酯。乙酸丁酯不是可以使用乙醛除去系统来除去的高锰酸盐还原性化合物。相反地,乙酸丁酯是杂质,其当以高于10wppm的浓度存在时,会导致乙酸产物品质劣化。乙酸丁酯浓度在10wppm或更低的乙酸产物可以在本文中称作高纯度乙酸产物。在一个实施方案中,纯净乙酸产物中乙酸丁酯的浓度通过从来源于反应介质的料流中除去乙醛来至少部分地控制。乙酸产物中的乙酸丁酯浓度还可以通过调节选自反应温度、氢分压、金属催化剂浓度和水浓度的至少一种参数来保持。已经令人惊讶地和出人意料地发现,通过从来源于反应介质的料流中除去乙醛和通过控制选自反应温度、氢分压和反应介质中金属催化剂的浓度的至少一种参数,可以有利地将乙酸产物中乙酸丁酯的量控制为10wppm或更低。作为这些控制的结果,乙酸产物中其他杂质例如丙酸的量也可以控制为小于或等于250wppm,例如小于或等于225wppm,小于或等于200wppm,小于或等于175wppm,小于或等于150wppm,或者小于或等于100wppm。

[0047] 除了羰基化反应之外,在反应介质中发生了几种副反应。不受限于理论,图1显示了可以在羰基化方法中通过氢化和醇醛缩合反应形成的多种副产物和杂质。当乙醛存在于反应介质时,乙醛经由醇醛缩合反应转变成巴豆醛。巴豆醛然后可以氢化成丁醛,其然后可以氢化成丁醇。最后,丁醇可以与乙酸反应以形成乙酸丁酯。除了丁醛氢化成丁醇之外,丁醛可以与乙醛反应而形成另外的杂质,如图1所示。图1还显示了乙醛浓度是影响最终乙酸产物中乙酸丁酯的浓度的唯一因素。因此,反应介质中的乙醛浓度本身不是最终乙酸丁酯含量的精确预测参数,并且可以调节其他参数来实现乙酸产物中所需的乙酸丁酯含量。

[0048] 羰基化反应步骤

[0049] 图2中显示了示例性的反应和乙酸回收系统100。如所示的,将含甲醇的进料流101和含一氧化碳的进料流102送到液相羰基化反应器105,在其中发生羰基化反应。

[0050] 含甲醇的进料流101可以包含选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种。含甲醇的进料流101可以部分地来源于新鲜进料或者可以从该系统再循环。甲醇和/或其反应性衍生物的至少一些可以通过用乙酸酯化来转化成液体介质中的乙酸甲酯,并因此作为其存在。

[0051] 典型的羰基化反应温度将是150-250℃,并且优选范围是180-225℃的温度范围。反应器中的一氧化碳分压可以大幅变化,但是典型地是2-30大气压,例如3-10大气压。反应器中的氢分压典型地是0.3-2大气压,例如0.3-1.5大气压,或者0.4-1.5大气压。在实施方案中,反应器中的氢分压可以大于或等于0.3大气压,例如大于或等于0.4大气压,大于或等于0.45大气压,大于或等于0.5大气压,大于或等于0.6大气压,或者大于或等于0.7大气压。应当理解,1大气压等价于约101.33kPa和14.70psi。随着氢分压增加,一氧化碳和水到二氧

化碳和氢的水煤气变换反应由于二氧化碳组分减少而受到影响。氢分压的增加还允许降低温度和因此降低操作成本。最终,增加氢分压通过将反应平衡移向更多活性形式的铑,改进了金属催化剂活性例如铑活性。但是,随着氢分压增加,杂质产生也增加。典型地,小于0.3大气压的低氢分压对于控制包括但不限于乙醛、乙酸丁酯和/或丙酸的杂质是期望的。有利地,本发明可以实现氢分压大于0.3大气压时铑催化剂的稳定,以及避免乙酸产物中大量的杂质例如乙酸丁酯和/或丙酸。这个优点在回收乙酸产物时,通过从来源于反应介质的料流中除去乙醛来实现。

[0052] 由于副产物的分压和所含液体的蒸气压,总反应器压力将是15-40大气压。乙酸的生产速率可以是5-50mol/L·h,例如10-40mol/L·h,优选15-35mol/L·h。

[0053] 羰基化反应器105优选是机械搅拌的容器、具有(educted)或泵循环(pump-around)混合的容器或者鼓泡塔型容器。反应器可以具有或不具有搅拌器,在其中反应的液体或浆料内容物(优选自动地)保持在预定水平,其优选在正常操作过程中保持基本恒定。根据需要,向羰基化反应器105中连续引入新鲜甲醇、一氧化碳和足够的水,以保持反应介质中合适的浓度。

[0054] 金属催化剂可以包含第VIII族金属。合适的第VIII族催化剂包括铑和/或铱催化剂。根据本领域公知的教导,铑催化剂可以以任何合适的形式添加,以使得包含铑的催化剂溶液作为包含[Rh(CO)₂I₂]-阴离子的平衡混合物存在。任选地保持在本文所述方法的反应混合物中的碘化物盐可以为碱金属或碱土金属的可溶性盐、季铵、磷盐或其混合物的形式。在某些实施方案中,催化剂共促进剂是碘化锂、乙酸锂或其混合物。催化剂共促进剂可以作为将产生碘化物盐的非碘化物盐添加。催化剂共促进剂可以直接引入反应系统中。可选地,碘化物盐可以原位产生,因为在反应系统的操作条件下,宽范围的非碘化物盐前体将与甲基碘或氢碘酸在反应介质中反应,以产生相应的催化剂共促进剂。关于铑催化和碘化物盐产生的另外细节,可以参见美国专利5,001,259;5,026,908;5,144,068和7,005,541,其在此以其全部通过参考引入。使用铱催化剂的甲醇羰基化是公知的,并且大致描述在美国专利5,942,460,5,932,764,5,883,295,5,877,348,5,877,347和5,696,284中,其在此以其全部通过参考引入。

[0055] 催化剂体系的含卤素的催化剂促进剂有卤素化合物组成,该卤素化合物包含有机卤化物例如烷基、芳基和取代的烷基或芳基卤化物。优选地,含卤素的催化剂促进剂以烷基卤化物的形式存在。甚至更优选地,含卤素的催化剂促进剂以烷基卤化物形式存在,其中该烷基对应于进料醇的烷基,其是羰基化的。因此,在甲醇到乙酸的羰基化中所用的卤化物促进剂可以包括甲基卤化物,更优选甲基碘。

[0056] 反应介质的组分保持在规定的限度内,以确保生产足够的乙酸。反应介质包含一定浓度的金属催化剂例如铑催化剂,其量是以铑计100-3000wppm,例如200-3000wppm,400-2000wppm或400-1500wppm。反应介质中水浓度保持为小于或等于14wt%,例如0.1wt%-14wt%,0.2wt%-10wt%,或者0.25wt%-5wt%。优选地,反应在低水条件下进行,并且反应介质包含的水量小于或等于4.1wt%,例如小于或等于3.5wt%,小于或等于3wt%,或者小于或等于2wt%。就范围而言,反应介质包含0.1-4.1wt%的量的水,例如0.1-3.5wt%的水,0.1-3wt%或0.5-2.8wt%。甲基碘在反应介质中的浓度保持在1-25wt%,例如5-20wt%,4-13.9wt%。碘化物盐例如碘化锂在反应介质中的浓度保持在1-25wt%,例如2-20wt%,3-

20wt%。乙酸甲酯在反应介质中的浓度保持在0.5-30wt%，例如0.3-20wt%，0.6-4.1wt%。反应介质中乙酸的浓度通常大于30wt%，例如大于40wt%，或者大于50wt%。上述量基于反应介质的总重量。

[0057] 在一个实施方案中，提供一种生产乙酸产物的方法，其包括步骤：在反应器中在反应介质中，用一氧化碳使选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种连续羰基化。反应介质包含0.5-30wt%的量的乙酸甲酯，200-3000wppm的量的铯催化剂，1-25wt%的量的碘化物盐例如碘化锂，和1-25wt%的量的甲基碘。羰基化在150-250℃的温度和0.3-2大气压的氢分压进行。该方法进一步包括从来源于反应介质的料流中除去乙醛以形成乙酸产物，和将乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持为小于或等于10wppm。在另一实施方案中，反应介质可以包含基于反应介质的总重量计小于或等于4.1wt%的量的水。

[0058] 在实施方案中，引入反应器的锂化合物选自乙酸锂、羧酸锂、碳酸锂、氢氧化锂、其他有机锂盐及其混合物。在实施方案中，锂化合物可溶于反应介质。在一个实施方案中，二水合乙酸锂可以用作锂化合物源。

[0059] 乙酸锂按照以下平衡反应(I)与碘化氢反应以形成碘化锂和乙酸：



[0060] 乙酸锂被认为相对于反应介质中存在的其他乙酸盐例如乙酸甲酯，提供了对于碘化氢浓度改进的控制。不受限于理论，乙酸锂是乙酸的共轭碱，因此经由酸碱反应对于碘化氢具有反应性。这种性能被认为使反应(I)平衡，其有利于处于和高于由乙酸甲酯和碘化氢的相应平衡所产生的反应产物。这种改进的平衡通过反应介质中小于或等于4.1wt%的水的浓度来促进。另外，乙酸锂与乙酸甲酯相比相对低的挥发性允许乙酸锂除了挥发性损失和少量夹带到蒸气粗产物中之外，保持在反应介质中。相反，乙酸甲酯相对高的挥发性使得该材料蒸馏进入纯化联动装置，造成乙酸甲酯更难以控制。在该方法中，在一致的碘化氢低浓度时，乙酸锂明显更容易保持和控制。因此，相对于控制反应介质中碘化氢的浓度所需的乙酸甲酯的量，可以使用相对少量的乙酸锂。进一步发现，在促进甲基碘氧化加成到铯[I]络合物方面，乙酸锂至少三倍有效于乙酸甲酯。

[0061] 在实施方案中，将反应介质中乙酸锂的浓度保持在大于或等于0.3wt%，或者大于或等于0.35wt%，或者大于或等于0.4wt%，或者大于或等于0.45wt%，或者大于或等于0.5wt%，和/或在实施方案中，将反应介质中乙酸锂的浓度保持在小于或等于0.7wt%，或者小于或等于0.65wt%，或者小于或等于0.6wt%，或者小于或等于0.55wt%。

[0062] 已经发现，反应介质中过量的乙酸锂会不利地影响反应介质中的其他化合物，导致生产速率降低。相反，已经发现，反应介质中乙酸锂浓度低于约0.3wt%不能将反应介质中期望的碘化氢浓度保持在低于1.3wt%。

[0063] 在实施方案中，可以将锂化合物连续或间歇地引入反应介质中。在实施方案中，将锂化合物在反应器启动过程中引入。在实施方案中，将锂化合物间歇引入来代替夹带损失。

[0064] 在一些实施方案中，通过保持反应介质中期望的羧酸和醇（理想地是羰基化中所用的醇）的酯浓度，和处于和高于作为碘化氢存在的碘离子的另外的碘离子，甚至在低的水浓度获得了期望的反应速率。期望的酯是乙酸甲酯。另外的碘离子理想地是碘化物盐，优选碘化锂(LiI)。已经发现，如美国专利5,001,259中所述，在低的水浓度下，仅当存在相对高浓度的这些组分中的每个时，乙酸甲酯和碘化锂充当了速率促进剂，并且当这些组分同时

存在时,该促进更高。

[0065] 甲醇到乙酸产物的羰基化反应可以如下来进行:在适于形成羰基化产物的温度和压力条件,使甲醇进料与气态一氧化碳接触,鼓泡穿过含有铑催化剂、甲基碘促进剂、乙酸甲酯和另外的可溶性碘化物盐的乙酸溶剂反应介质。通常公认的是,重要的是催化剂体系中碘离子的浓度,而不是与碘化物结合的阳离子,并且不是与碘化物结合的阳离子。还公知的是,在给定的碘化物摩尔浓度,阳离子的性质不如碘化物浓度的作用重要。任何金属碘化物盐,或者任何有机阳离子的任何碘化物盐,或者其他阳离子例如基于胺或膦化合物的那些(任选地季阳离子),可以用于反应介质中,条件是盐在反应介质中充分可溶,以提供所需水平的碘化物。当碘化物是金属盐时,优选它是由元素周期表第IA族和第IIA族金属组成的碘化物盐,如俄亥俄州Cleveland的CRC Press出版的“Handbook of Chemistry and Physics”,2002-03(第83版)中所述。具体地,碱金属碘化物是有用的,并且碘化锂是特别合适的。在低水羰基化方法中,处于和高于作为碘化氢存在的碘离子的另外的碘离子通常在催化剂溶液中的存在量使得总碘离子浓度是1-25wt%,乙酸甲酯浓度是0.5-30wt%,和甲基碘浓度是1-25wt%。铑催化剂通常的存在量是200-3000wppm。

[0066] 反应介质还可以包含杂质,其应当受到控制以避免副产物形成。反应介质中的一种杂质可以是乙基碘,其羰基化成丙酸。申请人已经进一步发现,乙基碘的形成会受到许多变量的影响,包括反应介质中乙醛、乙酸乙酯、乙酸甲酯和甲基碘的浓度。此外,已经发现,甲醇源中的乙醇含量、一氧化碳源中的氢分压和氢含量,影响反应介质中的乙基碘浓度,因此影响乙酸产物中丙酸的浓度。

[0067] 在实施方案中,乙酸产物中的丙酸浓度可以进一步保持为低于250wppm。这可以通过将反应介质中的乙基碘浓度保持为小于或等于750wppm来实现,无需从乙酸产物中除去丙酸。

[0068] 在实施方案中,反应介质中乙基碘的浓度和乙酸产物中的丙酸可以以3:1-1:2的重量比存在。在实施方案中,将反应介质中的乙醛:乙基碘浓度保持在2:1-20:1的重量比。

[0069] 在实施方案中,可以通过控制反应介质中氢分压、乙酸甲酯的浓度、甲基碘的浓度和/或乙醛的浓度中的至少一种,来保持反应介质中乙基碘的浓度。

[0070] 在实施方案中,将反应介质中乙基碘的浓度保持/控制在小于或等于750wppm,或者例如小于或等于650wppm,或者小于或等于550wppm,或者小于或等于450wppm,或者小于或等于350wppm。在实施方案中,将反应介质中乙基碘的浓度保持/控制在大于或等于1wppm,或者例如大于或等于5wppm,或者大于或等于10wppm,或者大于或等于20wppm,或者大于或等于25wppm,和小于或等于650wppm,或者例如小于或等于550wppm,或者小于或等于450wppm,或者小于或等于350wppm。

[0071] 在实施方案中,反应介质中的乙基碘与乙酸产物中的丙酸重量比可以是3:1-1:2,或者例如5:2-1:2,或者2:1-1:2,或者3:2-1:2。

[0072] 在实施方案中,反应介质中乙醛与乙基碘的重量比可以是20:1-2:1,或者例如15:1-2:1,或者9:1-2:1。

[0073] 在一种典型的羰基化方法中,将一氧化碳连续引入羰基化反应器中,理想地在搅拌器下。该搅拌器可以用于搅拌内容物。气态进料优选通过这种搅拌装置来彻底分散在反应液体中。气态净化料流106令人期望地从反应器105排出,以防止气态副产物聚集,和在给

定的总反应器压力保持设定的一氧化碳分压。在一个实施方案中,气态净化料流106含有少量碘化氢,例如小于或等于1wt%,例如小于或等于0.9wt%,小于或等于0.8wt%,小于或等于0.7wt%,或者小于或等于0.5wt%。超过这些量的碘化氢会增加洗涤器防止碘化氢被净化的负担。可以控制反应器的温度,并且以足以保持所需的总反应器压力的速率引入一氧化碳进料。包含液体反应介质的料流106离开反应器105。

[0074] 乙酸生产系统优选包含分离系统108,其用于回收乙酸和再循环金属催化剂、甲基碘、乙酸甲酯和该方法中的其他系统组分。再循环料流中的一个或多个可以合并,然后引入反应器。分离系统还优选控制羰基化反应器以及整个系统中水和乙酸的含量,并且促进高锰酸盐还原性化合物(“PRC”)除去。PRC可以包括乙醛、丙酮、甲乙酮、丁醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、2-乙基丁醛及其醇醛缩合产物。在一个实施方案中,合适的高锰酸钾测试是JIS K1351 (2007)。

[0075] 闪蒸容器

[0076] 反应介质以足以在其中保持恒定水平的速率从羰基化反应器105中抽出,并且经由流113提供到闪蒸容器110。闪蒸分离可以在80℃-200℃的温度,在1-10大气压的绝对压力进行。在闪蒸容器110中,反应介质在闪蒸分离步骤中分离,以获得包含乙酸的蒸气产物料流112和作为包含含催化剂的溶液的液体再循环111的挥发性较低的催化剂相。

[0077] 除了乙酸之外,蒸气产物料流112还包含甲基碘、乙酸甲酯、水、PRC。离开反应器105和进入闪蒸容器110的溶解的气体包含一氧化碳的一部分,并且还可以包含气态副产物例如甲烷、氢和二氧化碳。这种溶解的气体作为蒸气产物料流112的一部分离开闪蒸容器110。在一个实施方案中,将气态净化料流106中的一氧化碳进料到闪蒸容器110的底部,以增强铈稳定性。液体再循环111中的含催化剂的溶液可以主要是乙酸,并且还可以含有铈和碘化物盐以及较少量的乙酸甲酯、甲基碘和水。液体再循环111中的含催化剂的溶液再循环到反应器,如上所述。

[0078] 在一个实施方案中,蒸气产物料流112包含乙酸、甲基碘、乙酸甲酯、水、乙醛和碘化物。在一个实施方案中,蒸气产物料流112包含45-75wt%的量的乙酸,20-50wt%的量的甲基碘,小于或等于9wt%的量的乙酸甲酯,和小于或等于15wt%的量的水,基于蒸气产物料流的总重量计。在另一实施方案中,蒸气产物料流112包含45-75wt%的量的乙酸,24-小于36wt%的量的甲基碘,小于或等于9wt%的量的乙酸甲酯,和小于或等于15wt%的量的水,基于蒸气产物料流的总重量计。更优选地,蒸气产物料流112包含55-75wt%的量的乙酸,24-35wt%的量的甲基碘,0.5-8wt%的量的乙酸甲酯,和0.5-14wt%的量的水。在又一优选实施方案中,蒸气产物料流112包含60-70wt%的量的乙酸,25-35wt%的量的甲基碘,0.5-6.5wt%的量的乙酸甲酯,和1-8wt%的量的水。蒸气产物料流中乙醛的浓度可以是基于蒸气产物料流的总重量计0.005-1wt%的量,例如0.01-0.8wt%,或者0.01-0.7wt%。在一些实施方案中,乙醛的存在量可以小于或等于0.01wt%。蒸气产物料流112可以包含小于或等于1wt%,例如小于或等于0.5wt%,或者小于或等于0.1wt%的量的碘化氢,基于蒸气产物料流的总重量计。蒸气产物料流112优选基本上没有(即含有小于或等于0.0001wt%的)丙酸,基于蒸气产物料流的总重量计。

[0079] 液体再循环流111包含乙酸、金属催化剂、腐蚀金属以及其他多种化合物。在一个实施方案中,液体再循环料流包含60-90wt%的量的乙酸;0.01-0.5wt%的量的金属催化

剂;10-2500wppm的总量的腐蚀金属(例如镍、铁和铬);5-20wt%的量的碘化锂;0.5-5wt%的量的甲基碘;0.1-5wt%的量的乙酸甲酯;0.1-8wt%的量的水;小于或等于1wt%的量的乙醛(例如0.0001-1wt%的乙醛);和小于或等于0.5wt%的量的碘化物(例如0.0001-0.5wt%碘化物)。

[0080] 乙酸回收

[0081] 出于本发明的目的,对于乙酸的蒸馏和回收没有特别限制。与之前的从蒸气产物料流中回收乙酸的方法相反,本发明可以从蒸气产物料流,和/或从富含乙酸的蒸气产物料流的一部分中冷凝的液体料流中回收乙酸。

[0082] 如图2中所示,将蒸气产物料流112送至第一塔120,也称作轻馏分塔。蒸馏产生了低沸点顶部蒸气料流122,优选经由侧线料流124除去的纯化的乙酸产物,和高沸点残余物料流121。在一个实施方案中,低沸点顶部蒸气料流122包含40-80wt%的量的水、乙酸甲酯,甲基碘和包括乙醛在内的羰基杂质。侧线料流124可以包含85-98wt%的量的乙酸,1-5wt%的量的税,0.1-5wt%的量的甲基碘,和0.1-5wt%的量的乙酸甲酯。经由侧线料流124除去的乙酸优选经过进一步的纯化,例如在第二塔125也称作干燥塔中进行。然后将侧线料流124分离以形成主要包含水的顶部料流126和主要包含乙酸例如乙酸产物的底部物料流127。塔125中的丙酸用小于或等于250wppm的量的乙酸产物浓缩,并且没有从乙酸产物中除去。在一些实施方案中,乙酸产物可以作为侧线料流(未示出)从塔125中取出。这避免了另外的分离步骤以从乙酸中除去丙酸的需要,和提供了许多优点,例如免去了用于除去重馏分的需要。

[0083] 顶部料流126可以包含50-90wt%,例如50-75wt%的量的水。乙酸甲酯和甲基碘也从侧线料流中除去,和在顶部料流中浓缩。干燥塔底部物料流127优选包含乙酸。在优选的实施方案中,干燥塔底部物料流127包含大于或等于90wt%,例如大于或等于95wt%,或者大于或等于98wt%的量的乙酸,和包含小于或等于250wppm的丙酸。在储存或运输用于商业使用之前,可以例如通过送过离子交换树脂来进一步加工干燥塔底部物料流127。

[0084] 从第一塔120分离的低沸点顶部蒸气料流122含有反应组分例如甲基碘、乙酸甲酯和水。优选将这些反应组分保持在该方法内。低沸点顶部蒸气料流122在热交换器中冷凝以形成料流133。可以将料流133的至少一部分送至PRC除去单元131,如本文讨论的。任选地,将料流133的一部分再循环到反应器105和/或回流的第一塔120。类似地,来自于第二塔125的顶部料流126含有反应组分例如甲基碘、乙酸甲酯和水,并且优选将这些反应组分保持在该方法内。顶部料流126在热交换器中冷凝以形成料流136,其再循环到反应器105和/或回流的第二塔125。废气组分可以经由管线135从冷凝的低沸点顶部蒸气料流126排出。类似于料流133中冷凝的低沸点顶部蒸气料流,料流136中的冷凝的顶部料流也可以分离以形成水相和有机相,并且这些相可以根据需要再循环或回流以保持反应介质中的浓度。在一些实施方案中,除了冷凝器之外,可以存在顶部倾析器,用于收集冷凝的顶部物料流136。冷凝的低沸点顶部蒸气料流136在顶部倾析器中的平均停留时间可以大于或等于1分钟,例如大于或等于3分钟,大于或等于5分钟,或者大于或等于10分钟,和/或平均停留时间小于或等于60分钟,例如小于或等于45分钟,小于或等于30分钟,或者小于或等于25分钟。反应介质中没有除去和因此可以通过纯化方法携带的超过750wppm的高量乙基碘可以通过在相之间形成第三层或乳液而在倾析器中定相发生问题。因为乙基碘不具有在该方法中直接除去的手

段,所以重要的是防止乙基碘在反应介质中聚集。反应介质中的高量乙基碘会变得浓缩,而在倾析器中形成不期望的乳液。乳液造成分离变差,其不能通过增加停留时间来容易地克服。在一些实施方案中,第三层或乳液还可以包含烷烃。但是,烷烃通过控制反应介质中的乙醛来控制。

[0085] 因此,在一个实施方案中,提供一种生产乙酸产物的方法,其包括步骤:在反应器中在水、金属催化剂、甲基碘和卤化物盐存在下,用一氧化碳使选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种连续羰基化以形成反应介质。羰基化进行的同时,将反应介质中乙基碘的浓度保持为小于或等于750wppm。该方法进一步包括在闪蒸容器中分离反应器中形成的反应介质,以形成液体再循环和蒸气产物流,在第一塔中蒸馏蒸气产物流以获得侧线料流和低沸点顶部蒸气料流,在足以防止重质液相和轻质液相之间的乳液的条件下,在倾析器中冷凝低沸点顶部蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重质液相和轻质液相,和从侧线料流中回收乙酸产物,其中乙酸产物包含小于或等于250wppm的量的丙酸。

[0086] PRC除去系统 (PRS)

[0087] 当冷凝和相分离时,可以将来自于第一塔的冷凝的顶部物,轻质液相和/或重质液相的一部分,分离和送至乙醛或PRC除去系统,以在乙醛除去方法过程中回收甲基碘和乙酸甲酯。不限于理论,乙基碘倾向于在重质液相中富集。因此,当用PRC除去系统处理重质液相时,乙基碘可以再循环回到反应器。轻质液相和/或重质液相每个包含小于或等于1wt%的量的PRC,和该方法可以包括除去羰基杂质例如乙醛。

[0088] 如本领域已知的,PRC使乙酸产物的品质劣化,并且可以在合适的杂质除去塔和吸收器中除去,如美国专利6,143,930;6,339,171;7,223,883;7,223,886;7,855,306;7,884,237;8,889,904;和美国公布2006/0011462中所述,其在此以其全部通过参考引入。羰基杂质例如乙醛可以与碘化物催化剂促进剂反应以形成烷基碘化物例如乙基碘、丙基碘、丁基碘、戊基碘、己基碘等。同样,因为许多杂质来源于乙醛,因此令人期望的是从液体轻质相和/或重质液相的至少一种中除去羰基杂质。如本文所述的,当使用PRC除去系统时,不使用烷烃除去系统。

[0089] 进料到乙醛或PRC除去系统的轻质液相和/或重质液相的部分可以在轻质液相133和/或重质液相134的质量流量的1%-99%变化,例如1-50%,2-45%,5-40%,5-30%,或者5-20%。同样,在一些实施方案中,轻质液相和重质液相二者的一部分可以进料到乙醛或PRC除去系统。可以将没有进料到乙醛或PRC除去系统的轻质液相的部分回流到第一塔或者再循环到反应器,如本文所述的。可以将没有进料到乙醛或PRC除去系统的重质液相的部分再循环到反应器。虽然可以将重质液相的一部分回流到第一塔,但是更令人期望的是将富含甲基碘的重质液相返回到反应器。

[0090] 在一个实施方案中,将轻质液相和/或重质液相的一部分进料到蒸馏塔,其使其顶部物富化来具有乙醛和甲基碘。取决于构造,可以存在两个单独的蒸馏塔,并且第二塔的顶部物可以富含乙醛和甲基碘。可能原位形成的二甲醚也可以存在于顶部物中。顶部物可以经过一个或多个萃取阶段,以除去富含甲基碘和萃取剂的萃余液。萃余液的一部分可以返回到蒸馏塔、第一塔、顶部倾析器和/或反应器。例如,当在PRC除去系统中处理重质液相时,令人期望的是可以将萃余液的一部分返回到蒸馏塔或反应器。同样,例如当在PRC除去系统中处理轻质液相时,令人期望的是可以将萃余液的一部分返回第一塔、顶部倾析器或反应

器。在一些实施方案中,可以进一步蒸馏萃取剂来除去水,将其返回一个或多个萃取阶段。含有比轻质液相更多的乙酸甲酯和甲基碘的塔底部物也可以再循环到反应器和/或回流到第一塔。

[0091] PRS可以含有单个萃取步骤或多个萃取阶段,如例如美国专利7,223,886中所述。它任选地包括多级逆流萃取。根据不同的实施方案,例如可以将来源于(i) PRS蒸馏塔和/或(ii) PRS萃取阶段任一或二者的一个或多个料流返回到该系统,例如用于乙酸生产系统的分离系统的(i) 轻馏分除去塔和/或(ii) 干燥塔任一或二者。例如,可以将来自于PRS塔的底部物料流的第一部分例如等分部分送至轻馏分塔120以进一步加工。可以将来自于PRS塔的底部物料流的第二部分例如等分部分送至干燥塔125,优选干燥塔125的上部,以进一步加工。作为另一例子,可以将来自于PRS萃取单元的主要含有甲基碘的萃余液返回到系统,例如轻馏分塔或干燥塔;可选地,可以将萃余液直接添加到倾析器140和/或返回到反应器105。

[0092] 出于本说明书和权利要求书的目的,轻馏分除去塔和干燥塔的顶部料流和顶部倾析器被认为是轻馏分除去塔和/或干燥塔的部分。

[0093] 如上所述,可以随后加工低沸点顶部蒸气料流133的任一相来除去PRC。

[0094] 出于本说明书的目的,应当理解术语“等分部分”指的是以下二者:(i) 母料流的一部分,其具有与它所来源的母料流相同的组成,和(ii) 包含母料流的一部分的料流,其具有与它所来源的母料流和与之合并的一种或多种另外的料流相同的组成。因此,将包含PRS蒸馏底部物料流的等分部分的返回料流送至轻馏分塔,包括将PRS蒸馏底部物料流的一部分直接输送到轻馏分塔以及输送衍生物料流,其包含:(i) PRS蒸馏底部物料流的一部分,和(ii) 一种或多种另外的料流,其在引入轻馏分塔之前与之合并。“等分部分”不包括例如在蒸馏步骤或相分离步骤中形成的料流,其在组成上不同于它们所来源的母料流,也不来源于这样的料流。

[0095] 受益于本发明的本领域技术人员可以设计和操作PRS蒸馏塔来实现期望的结果。因此,这种方法的实施不必限于特定蒸馏塔的具体特性或其操作特性,例如总级数、进料点、回流比、进料温度、回流温度、塔温度曲线等。

[0096] 在一些情况中,有利的是可以从轻馏分蒸馏塔的低沸点顶部蒸气料流,更优选从轻馏分蒸馏塔120的低沸点顶部蒸气料流133的冷凝的轻质相,除去PRC,主要是醛类例如乙醛。

[0097] 来自于PRS 131的一个或多个料流可以返回到系统,例如直接地或间接地再循环。PRS优选包括至少一个蒸馏塔和至少一个萃取塔,以减少和/或除去PRC。美国专利公布2011/0288333,其在此通过参考引入,描述了可以用于本发明方法的多种PRS实施方案。

[0098] 在一个实施方案中,如图2中所示,PRS 131包含塔145、贮料塔150和萃取器155。将低沸点顶部蒸气料流133的至少一部分送至倾析器140以形成重质相料流141和轻质相料流142。任选地,料流142的一部分经由料流142' 返回到塔120。此外,可以将重质相141的一部分返回到反应器105。任选地,将滑流(未示出),例如重质相料流141的5-40vol%,或者5-20vol%,送至PRS 131。废气组分可以经由管线132从倾析器140排出。在其他实施方案(未示出)中,可以将重质相料流141的大部分送至PRS,例如重质相料流的40-100vol%,60-100vol%,或者80-100vol%。在这些实施方案中,可以将轻质相142回流到塔120,或者任选

地,可以将轻质相142的滑流送至PRS,例如5-40vol%,或者5-20vol%,

[0099] 将轻质相142的至少一部分送至塔145以形成蒸气顶部料流146和底部工艺料流147,其包含水、乙酸甲酯、甲醇及其混合物。使蒸气顶部料流146穿过冷凝器,和收集在贮料塔150中。可以将冷凝蒸气顶部料流的一部分经由管线151返回到塔145。冷凝的蒸气顶部料流另一部分经由管线152送至萃取器155以形成包含至少一种PRC例如乙醛的废物料流156,和包含甲基碘的工艺料流157。可以将含水料流经由管线158在一定位置提供到萃取器155以获得逆流流动。

[0100] DME可以以足以降低甲基碘在含水萃取相中的溶解度的量存在于PRS中。减少甲基碘在含水萃取相中的量降低了甲基碘到废物料流156中的损失。在一些实施方案中,这会允许多次萃取,如美国专利7,223,886和8,076,507中所述,其整个内容在此通过参考引入。DME的量可以根据甲基碘的浓度而变化,在一些实施方案中,DME的量可以是3-9wt%,例如4-8wt%。DME可以存在于PRS中,通过向PRS添加水(通常向塔145添加水)而在PRS中形成,或者添加到PRS(通常在萃取器155上游添加DME)。

[0101] 因此,在一个实施方案中,提供一种生产乙酸产物的方法,其包括步骤:在反应器中在水、金属催化剂、甲基碘和卤化物盐存在下,用一氧化碳使选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种连续羰基化以形成反应介质,其中在进行羰基化的同时,将反应介质中乙基碘的浓度保持为小于或等于750ppm。该方法进一步包括在闪蒸容器中分离反应器中形成的反应介质,以形成液体再循环和蒸气产物料流,在第一塔中蒸馏蒸气产物料流以获得侧线料流和低沸点顶部蒸气料流,冷凝低沸点顶部蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重质液相和轻质液相,分离重质液相的一部分以除去乙醛或其他PRC,和从侧线料流中回收乙酸产物,其中乙酸产物包含小于或等于250ppm的量的丙酸。

[0102] 第二塔

[0103] 经由侧线料流123除去的乙酸优选经过进一步纯化,例如在第二塔125(也称作干燥塔)中,并且分离侧线料流123以形成主要含水的顶部含水料流126,和主要含乙酸的产物料流127。来自于侧线料流的水富集在顶部含水流中。含水顶部物包含侧线料流中水的大于或等于90%,例如大于或等于95%,大于或等于97%,大于或等于99%。顶部含水流126可以包含50-75wt%的量的水。在实施方案中,顶部含水流可以包含小于或等于75wt%,例如小于或等于70wt%,小于或等于65wt%的量的水。乙酸甲酯和甲基碘也从侧线料流中除去,和富集在顶部料流中。优选包含乙酸或基本上由乙酸组成的产物料流127可以在第二塔125的底部或底部附近的侧线料流中抽出。当作为底部附近的侧线料流抽出时,侧线料流可以是液体或蒸气料流。在优选的实施方案中,产物料流127包含大于或等于90wt%的量的乙酸,例如大于或等于95wt%,或者大于或等于98wt%。在储存或运输用于商业使用之前,可以例如通过穿过离子交换树脂来进一步加工产物料流127。

[0104] 在实施方案中,从第二塔中抽出的乙酸产物也可以是基本上无水的,例如含有小于或等于0.2wt%的水,例如小于或等于0.15wt%的水,小于或等于0.12wt%的水,小于或等于0.1wt%的水,或者小于或等于0.05wt%的水。

[0105] 为了从排出料流,特别是管线106、132、135和122中回收残留液体,这些管线可以进料到洗涤器,其用冷却的甲醇和/或乙酸操作来除去乙酸甲酯和甲基碘。合适的洗涤器描述在美国专利8,318,977中,在此以其全部通过参考引入。

[0106] 本发明的蒸馏塔可以是常规的蒸馏塔例如板式塔、填料塔和其他。板式塔可以包括孔板塔、泡罩塔,克特板塔、S形塔板塔或波纹塔板塔。板式塔的理论塔板数没有特别限制,并且取决于待分离的组分的种类,板式塔可以包括至多80个板,例如2-80,5-60,5-50,更优选7-35个板。蒸馏塔可以包括不同蒸馏设备的组合。例如,可以使用泡罩塔和孔板塔的组合以及孔板塔和填料塔的组合。

[0107] 蒸馏系统中的蒸馏温度和压力可以根据条件例如目标羧酸的种类和蒸馏塔的种类;或者选自低沸点杂质和高沸点杂质的除去目标,根据进料流的组成来适当选择。例如,在乙酸的纯化通过蒸馏塔来进行的情况中,蒸馏塔的内压(通常是塔顶的压力)可以是以表压计0.01-1MPa,例如0.02-0.7MPa,更优选0.05-0.5MPa。此外,蒸馏塔的蒸馏温度,即塔在塔顶处温度的内温,可以通过调节塔的内压来控制,并且例如可以是20-200℃,例如50-180℃,更优选100-160℃。

[0108] 与蒸馏系统有关的每个元件或单元,包括塔、阀、冷凝器、接收器、泵、再沸器和内部件和每个与蒸馏系统连通的不同管线的材料可以由合适的材料例如玻璃、金属、陶瓷或其组合来制成,并且不特别地限于特定的一种。根据本发明,前述蒸馏系统和不同管线的材料是过渡金属或过渡金属基合金,例如铁合金如不锈钢、镍或镍合金、锆或其锆合金、钛或其钛合金或者铝合金。合适的铁基合金包括含有铁作为主组分的那些,例如还包含铬、镍、钼及其他的不锈钢。合适的镍基合金包括含有镍作为主组分和铬、铁、钴、钼、钨、锰和其他中的一种或多种的那些,例如HASTELLOY™和INCONEL™。耐腐蚀金属会特别适于作为用于蒸馏系统和不同管线的材料。

[0109] 乙酸产物中乙酸丁酯浓度

[0110] 如本文所述的,通过本发明的方法形成乙酸产物,优选高纯度乙酸产物,优选乙酸丁酯浓度小于或等于10wppm,例如小于或等于9wppm,小于或等于8wppm,小于或等于6wppm,小于或等于2wppm,或者基本上没有乙酸丁酯,例如不可测出的。就范围而言,乙酸产物的乙酸丁酯含量可以是0-10wppm,例如0.1-9wppm,0.2-8wppm,0.3-6wppm,或者0.5-2wppm。

[0111] 可以调节来控制乙酸产物中乙酸丁酯浓度的一个变量是反应介质中的乙醛浓度。如本文公开的,乙酸丁酯是由乙酸和丁醇形成的副产物,其最终衍生自乙醛,如图1中所示。因此,随着乙醛浓度降低,乙酸丁酯浓度通常降低。乙醛除去系统在本文包括图2中进一步描述。优选地,将反应介质中乙醛的浓度保持为小于或等于1500wppm,例如小于或等于1200wppm,小于或等于1000wppm,小于或等于900wppm,小于或等于750wppm,小于或等于500wppm,或者小于或等于400wppm。因此,在一个实施方案中,提供一种生产乙酸产物的方法,其包括步骤:在反应器中在水、铈催化剂、甲基碘和碘化锂存在下,用一氧化碳使选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种连续羰基化以形成反应介质。羰基化步骤在150-250℃的温度和0.3-2大气压的氢分压,和基于反应介质的重量计100-3000wppm的金属催化剂浓度进行。该方法进一步包括从来源于反应介质的料流中除去乙醛以形成乙酸产物,其中反应介质中乙醛的浓度保持在小于或等于1500wppm;和乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持在小于或等于10wppm。

[0112] 反应介质中乙醛的浓度可以通过从来源于反应介质的料流中除去乙醛来控制。这包括打算再循环到反应器并且来源于蒸气顶部料流的料流,但是不包括乙酸产物料流。如本文进一步描述的,可以处理来自于第一塔(也称作轻馏分塔)的顶部物的一部分来除去乙

醛。

[0113] 除了从来源于反应介质的料流中除去乙醛之外,现在已经发现,乙酸产物中乙酸丁酯的浓度可以通过调节反应温度、氢分压和反应介质中金属催化剂的浓度中的至少一种来控制。反应温度可以在150-250℃,例如180-225℃的范围内调节。氢分压可以在0.3-2大气压,例如0.3-1.5大气压,0.4-1.5大气压,或者0.3-1大气压的范围内调节。在一些方面中,氢分压大于或等于0.3大气压,例如大于或等于0.4大气压,大于或等于0.45大气压,大于或等于0.5大气压,大于或等于0.6大气压,或者大于或等于0.7大气压。氢分压可以通过改变一氧化碳源中氢的量或者通过增加反应器排出流量来控制。

[0114] 基于图1中公开的反应机理,丙酸的浓度会受到乙酸产物中乙酸丁酯浓度的影响。丙酸的浓度会受到其他变量的影响,包括但不限于乙醛浓度、甲醇源中乙醇的含量、氢分压、一氧化碳源中的氢含量和反应压力。乙醇可以作为甲醇源中的杂质存在,其存在量可以是1-150wppm,例如1-100wppm,1-50wppm,或者1-25wppm。甲醇源中的乙醇浓度可以变化。任选地,在进料到羰基化反应器之前,将甲醇源纯化以增加甲醇含量和减少乙醇含量。所以,甲醇源中乙醇的浓度可以小于1wppm,例如没有乙醇。

[0115] 在一个实施方案中,提供一种生产乙酸产物的方法,其包括步骤:在反应器中在水、铑催化剂、甲基碘和碘化锂存在下,用一氧化碳使包含1-150wppm的量的乙醇的甲醇源连续羰基化以形成反应介质,其中羰基化在150-250℃的温度和0.3-2大气压的氢分压进行,从来源于反应介质的料流中除去乙醛以形成乙酸产物,并将乙酸产物中的乙酸丁酯浓度保持为小于或等于10wppm。

[0116] 乙酸产物还优选具有小于或等于250wppm的丙酸浓度,例如小于或等于225wppm,小于或等于200wppm,小于或等于175wppm,小于或等于150wppm,小于或等于100wppm。在一个实施方案中,提供一种生产乙酸产物的方法,其包括步骤:在反应器中在水、铑催化剂、甲基碘和碘化锂存在下,用一氧化碳使选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种连续羰基化以形成反应介质。羰基化步骤在这些条件下进行:150-250℃的温度,0.3-2大气压的氢分压和基于反应介质的重量计100-3000wppm的金属催化剂浓度。该方法进一步包括从来源于反应介质的料流中除去乙醛以形成乙酸产物,将乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持为小于或等于10wppm,并将丙酸浓度保持为小于或等于250wppm。

[0117] 除了具有小于或等于10wppm的乙酸丁酯的乙酸产物之外,还有利的是生产具有低量碘化物例如包括烷基碘的有机碘化物的乙酸产物。如已知的,乙酸产物中的碘化物是对于某些应用有害的杂质。例如,碘化物杂质特别麻烦,因为它们使随后的乙酸化学转化中所用的许多催化剂中毒。可以通过使乙酸产物与离子交换树脂例如包含选自银、汞、钯和铑的至少一种金属的金属交换的离子交换树脂接触,以从乙酸产物中除去碘化物。合适的金属交换的离子交换树脂在本文中进一步描述。当使用离子交换树脂时,在一个实施方案中,乙酸产物可以包含小于或等于100重量十亿分率(wppb)的量的碘化物,例如小于或等于90wppb,小于或等于50wppb,小于或等于25wppb,小于或等于10wppb,小于或等于10wppb,小于或等于7wppb,小于或等于5wppb,小于或等于3wppb,小于或等于2wppb,或者小于或等于1wppb,和/或在实施方案中,乙酸产物可以包含大于或等于1wppb的量的碘化物,例如大于或等于5wppb,大于或等于10wppb,或者大于或等于20wppb。

[0118] 在一个实施方案中,提供一种生产乙酸产物的方法,其包括步骤:在反应器中在

水、铯催化剂、甲基碘和碘化锂存在下,用一氧化碳连续时选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种羰基化以形成反应介质。羰基化步骤在150-250℃的温度和0.3-2大气压的氢分压和基于反应介质的重量计100-3000wppm的金属催化剂浓度进行,从来源于反应介质的料流中除去乙醛以形成乙酸产物,使乙酸产物与金属交换的离子交换树脂接触,并将乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持为小于或等于10wppm,和将碘化物的浓度保持为小于或等于100wppb。

[0119] 在一些实施方案中,当使用离子交换树脂,特别是金属交换的离子交换树脂时,一些金属会被置换和在乙酸产物中产生不期望的聚集。出于本发明的目的,置换的金属是用于离子交换树脂中的金属,例如银、汞、钡和铯。因此,有利的是以限制这些金属的置换的方式来操作离子交换树脂。这些金属可以通过系统中的其他金属来置换,例如腐蚀金属如镍、铁、铬和/或钼,添加到纯化联动装置的金属如钾,或者来源于/产生自反应介质中的化合物的金属如锂、磷或氮。通过限制这些金属置换离子交换树脂中所用的金属,可以从具有小于或等于10wppm的乙酸丁酯的乙酸产物中减少/除去碘化物,并且也减少/除去从离子交换树脂中置换的金属例如银、汞、钡和铯。因此,在一个实施方案中,乙酸产物可以包含置换的金属例如银、汞、钡和铯,其总量小于或等于500wppb,例如小于或等于100wppb,小于或等于90wppb,小于或等于75wppb,小于或等于50wppb,或者小于或等于25wppb,和/或在实施方案中,乙酸产物可以包含大于或等于1wppb的总量的置换的金属,例如大于或等于5wppb,大于或等于10wppb,或者大于或等于20wppb。

[0120] 在一个实施方案中,提供一种生产乙酸产物的方法,其包括步骤:在反应器中在水、铯催化剂、甲基碘和碘化锂存在下,用一氧化碳使选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种连续羰基化以形成反应介质。羰基化在150-250℃的温度,0.3-2大气压的氢分压和基于反应介质的重量计100-3000wppm的金属催化剂浓度进行。该方法进一步包括从来源于反应介质的料流中除去乙醛以形成乙酸产物;使乙酸产物与金属交换的离子交换树脂接触;和将乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持为小于或等于10wppm,将乙酸产物中置换的金属的总量保持在小于或等于500wppb,和任选地将乙酸产物中碘化物的浓度保持在小于或等于100wppb。

[0121] 如上所述,在一个实施方案中,为了限制乙酸产物中置换的金属的浓度,优选的是限制乙酸产物中的腐蚀金属。在纯化联动装置中通常会遇到腐蚀,而不管塔和与每个塔相关的单元的冶金情况。出于本发明的目的,腐蚀金属包括镍、铁、铬和/或钼。可以有利地限制乙酸产物中的腐蚀金属,因为这产生纯化的产物并且降低置换的金属的量,如上所述。在一个实施方案中,乙酸产物可以包含小于或等于1000wppb的总量的腐蚀金属例如镍、铁、铬和/或钼,例如小于或等于750wppb,小于或等于500wppb,小于或等于250wppb,小于或等于100wppb,或者小于或等于70wppb,和/或在实施方案中,乙酸产物可以包含大于或等于1wppb的总量的腐蚀金属,例如大于或等于5wppb,大于或等于10wppb,大于或等于25wppb,或者大于或等于50wppb。

[0122] 在一个实施方案中,提供一种生产乙酸产物的方法,其包括步骤:在反应器中在水、铯催化剂、甲基碘和碘化锂存在下,用一氧化碳使选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种连续羰基化以形成反应介质。羰基化在这些条件下进行:150-250℃的温度,0.3-2大气压的氢分压和基于反应介质的重量计100-3000wppm的金属催化剂浓度。该方法进一步包括

从来源于反应介质的料流中除去乙醛以形成乙酸产物,使乙酸产物与金属交换的离子交换树脂接触,和将乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持在小于或等于10wppm,将腐蚀金属的总量保持为小于或等于1000wppb,和任选地将碘化物的浓度保持在小于或等于100wppb。

[0123] 同样如上所述,在一个实施方案中,为了限制乙酸产物中置换的金属的浓度,优选的是限制乙酸产物中的锂。锂,特别是锂阳离子,可以来源于和/或产生自反应介质中的锂化合物例如碘化锂和/或乙酸锂。在一个实施方案中,在接触金属交换的离子交换树脂之前,抽出的粗乙酸产物可以与阳离子交换树脂接触以减少和/或除去锂。用于除去本发明的金属离子污染物的合适的酸型阳离子交换剂可以包含强酸阳离子交换树脂,例如强酸大网络或大多孔树脂,例如**Amberlyst®**15树脂(DOW)、Purolite C145或Purolite CT145。树脂也可以是酸型、强酸阳离子交换中多孔树脂。还可以使用螯合树脂和沸石。除去锂可以提供两个优点:降低乙酸产物中的置换的金属,和延长金属交换的树脂的寿命。在一个实施方案中,乙酸产物包含小于或等于50wppb的锂,例如小于或等于25wppb的锂,小于或等于10wppb,或者小于或等于5wppb。

[0124] 在一个实施方案中,提供一种生产乙酸产物的方法,其包括步骤:在反应器中在水、铑催化剂、甲基碘和碘化锂存在下,用一氧化碳使选自甲醇,二甲醚和乙酸甲酯的至少一种连续羰基化以形成反应介质。羰基化在这些条件下进行:150-250°C的温度,0.3-2大气压的氢分压和基于反应介质的重量计100-3000wppm的金属催化剂浓度。该方法进一步包括从来源于反应介质的料流中除去乙醛以形成乙酸产物,使乙酸产物与金属交换的离子交换树脂接触,和将乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持为小于或等于10wppm,将乙酸产物中的锂保持为小于或等于50wppb,和任选地将碘化物的浓度保持为小于或等于100wppb。

[0125] 在一个实施方案中,需要限制碘化物、置换的金属、腐蚀金属和/或锂的量。在一个实施方案中,提供一种生产乙酸产物的方法,其包括步骤:在反应器中在水、铑催化剂、甲基碘和碘化锂存在下,用一氧化碳使选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种连续羰基化以形成反应介质。羰基化在这些条件下进行:150-250°C的温度,0.3-2大气压的氢分压和基于反应介质的重量计100-3000wppm的金属催化剂浓度。该方法进一步包括从来源于反应介质的料流中除去乙醛以形成乙酸产物,使乙酸产物与金属交换的离子交换树脂接触,和将乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持为小于或等于10wppm,将置换的金属浓度保持为小于或等于500wppb,将腐蚀金属的浓度保持为小于或等于1000wppb,将乙酸产物中的锂保持为小于或等于50wppb,和任选地将碘化物的浓度保持为小于或等于100wppb。

[0126] 保护床

[0127] 被卤化物和/或腐蚀金属污染的羧酸料流例如乙酸料流可以与离子交换树脂组合在宽范围的操作条件下接触。优选地,在保护床中提供离子交换树脂组合物。使用保护床来纯化污染的羧酸料流在本领域有大量文献记载,例如美国专利4,615,806;5,653,853;5,731,252;和6,225,498,其在此以其全部通过参考引入。通常,污染的液体羧酸料流与离子交换组合物(其优选位于保护床中)接触。卤化物污染物例如碘化物污染物与金属反应以形成金属碘化物。在一些实施方案中,可以与碘化物结合的烃结构部分例如甲基可以使羧酸酯化。例如,在甲基碘污染乙酸的情况中,乙酸甲酯将作为除去碘化物的副产物而产生。这种酯化产物的形成典型地对于处理的羧酸料流不具有有害的作用。

[0128] 在一个实施方案中,离子交换树脂是金属交换的离子交换树脂,并且可以包含选

自银、汞、钡和铯的至少一种金属。在一个实施方案中,所述金属交换树脂的强酸交换位置中的至少1%被银占据。在另一实施方案中,所述金属交换树脂的强酸交换位置中的至少1%被汞占据。该方法可以进一步包括用阳离子交换树脂处理纯化的乙酸产物,以回收任何银、汞、钡或铯。

[0129] 在接触步骤过程中,压力主要受限于树脂的物理强度。在一个实施方案中,接触在0.1MPa-1MPa,例如0.1MPa-0.8MPa,或者0.1MPa-0.5MPa的压力进行。但是,为了方便,优选可以建立压力和温度二者,以使污染的羧酸料流作为液体被处理。因此,例如,当在大气压操作(基于经济考虑,其通常是优选的)时,温度可以是17℃(乙酸的凝固点)到118℃(乙酸的沸点)。测定包含其他羧酸化合物的产物料流的类似范围处于本领域技术人员的能力范围内。接触步骤的温度优选保持得相对低,以使树脂降解最小化。在一个实施方案中,接触在25℃-120℃,例如25℃-100℃,或者50℃-100℃的温度进行。一些阳离子大网络树脂典型地在150℃的温度开始降解(经由酸催化的芳族脱磺酸基作用的机理)。具有至多5个碳原子,例如至多3个碳原子的羧酸在这些温度保持为液体。因此,接触过程中的温度应当保持低于所用树脂的降解温度。在一些实施方案中,操作温度保持低于树脂的温度限度,与液相操作和除去卤化物所需的动力学一致。

[0130] 乙酸纯化联动装置中的保护床的构造可以大幅变化。例如,保护床可以配置在干燥塔之后。另外地或替代地,保护床可以配置在重馏分除去塔或成品塔之后。优选地,保护床配置在这样的位置,其中乙酸产物料流的温度是低的,例如小于120℃,或者小于100℃。除了上述优点之外,与较高温度操作相比,较低温度操作产生更少的腐蚀。较低温度操作使得腐蚀金属污染物的形成较少,如上所述,其会降低整体树脂寿命。同样,因为较低操作温度使腐蚀较少,因此容器有利地无需由昂贵的耐腐蚀金属制成,并且可以使用低等级金属例如标准不锈钢。

[0131] 在一个实施方案中,穿过保护床的流速是0.1床体积/小时("BV/h")到50BV/h,例如1BV/h-20BV/h,或者6BV/h-10BV/h。有机介质的床体积等于树脂床所占据的体积的介质体积。1BV/h的流速表示等于树脂床所占据的体积的量的有机液体在1小时时间内穿过树脂床。

[0132] 为了避免高总碘化物浓度的净化的乙酸产物消耗树脂,在一个实施方案中,当纯化的乙酸产物的总碘化物浓度小于5wppm,例如优选小于1wppm时,底部物料流127中纯化的乙酸产物与保护床接触。总碘化物浓度包括来自于有机的C₁-C₁₄烷基碘和无机来源例如碘化氢的碘化物。但是,出于本发明的目的,乙基碘通常不通过保护床除去。相反,是甲基碘和更高级的烷基碘, C₆-C₁₄烷基碘。作为保护床处理的结果,获得纯化的乙酸组合物。在一个实施方案中,纯化的乙酸组合物包含小于或等于100wppb的碘化物,例如小于或等于90wppb,小于或等于50wppb,或者小于或等于25wppb。在一个实施方案中,纯化的乙酸组合物包含小于或等于100wppb的腐蚀金属,例如小于或等于750wppb,小于或等于500wppb,或者小于或等于250wppb。就范围而言,纯化的乙酸组合物可以包含0-100wppb的碘化物,例如1-50wppb;和/或0-1000wppb的腐蚀金属,例如1-500wppb。在其他实施方案中,保护床除去来自于粗乙酸产物的碘化物的至少25wt%,例如至少50wt%,或者至少75wt%。在一个实施方案中,保护床除去来自于粗乙酸产物的腐蚀金属的至少25wt%,例如至少50wt%,或者至少75wt%。

[0133] 从附图和上述文字可见,想到多种实施方案。

[0134] E1.生产乙酸产物的方法,其包括步骤:在反应器中在水、铈催化剂、甲基碘和碘化锂存在下,用一氧化碳使选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种连续羰基化以形成反应介质,其中该羰基化在150-250℃的温度,0.3-2大气压的氢分压和基于该反应介质的重量计100-3000wppm的铈催化剂浓度进行,从来源于该反应介质的料流中除去乙醛以形成该乙酸产物,和将该乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持为小于或等于10wppm。

[0135] E2.生产乙酸产物的方法,其包括步骤:在反应器中在水、铈催化剂、甲基碘和碘化锂存在下,用一氧化碳使选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种连续羰基化以形成反应介质,其中该羰基化在150-250℃的温度和0.3-2大气压的氢分压进行,从来源于该反应介质的料流中除去乙醛以形成乙酸产物,将该乙酸产物与金属交换的离子交换树脂接触,和将该乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持为小于或等于10wppm并将该乙酸产物中碘化物的浓度保持为小于或等于100wppb。

[0136] E3.根据实施方案E1或E2中任一项所述的方法,其中该反应介质包含小于或等于1500wppm的乙醛。

[0137] E4.根据实施方案E1-E3中任一项所述的方法,其中该反应介质包含0.1-4.1wt%的量的水。

[0138] E5.根据实施方案E1-E4中任一项所述的方法,其中该铈催化剂的浓度是400-1500wppm。

[0139] E6.根据实施方案E1-E5中任一项所述的方法,其中该氢分压是0.3-1.5大气压。

[0140] E7.根据实施方案E1-E6中任一项所述的方法,其中该氢分压是0.4-1.5大气压。

[0141] E8.根据实施方案E1-E7中任一项所述的方法,其中该甲醇在包含1-150wppm的量的乙醇的甲醇源中引入该反应器。

[0142] E9.根据实施方案E1-E8中任一项所述的方法,其中该乙酸产物包含小于或等于250wppm的丙酸。

[0143] E10.根据实施方案E1-E9中任一项所述的方法,其中该乙酸产物包含选自银、汞、钡和铈的置换的金属,并且该乙酸产物中该置换的金属的量小于或等于500wppb。

[0144] E11.根据实施方案E1-E10中任一项所述的方法,其中该乙酸产物包含选自镍、铁、铬和钼的腐蚀金属,并且该乙酸产物中该腐蚀金属的量小于或等于1000wppb。

[0145] E12.根据实施方案E1-E11中任一项所述的方法,其中该乙酸产物包含小于或等于50wppb的锂。

[0146] E13.根据实施方案E1-E12中任一项所述的方法,其中该反应介质包含0.5-30wt%的量的乙酸甲酯,200-3000wppm的量的铈催化剂,1-25wt%的量的碘化锂,和1-25wt%的量的甲基碘。

[0147] E14.根据实施方案E1-E13中任一项所述的方法,其中从来源于该反应介质的料流中除去乙醛包括:

[0148] (a) 分离该反应介质的至少一部分以提供包含乙酸的蒸气顶部料流和液体再循环;

[0149] (b) 蒸馏该蒸气顶部料流以产生包含乙酸的侧线料流和包含甲基碘、水、乙酸、乙酸甲酯和乙醛的第一顶部料流;

[0150] (c) 蒸馏该第一顶部料流的至少一部分以形成第二顶部料流和液相残余物, 其中该第二顶部料流比该第一顶部料流的至少一部分富含乙醛; 和

[0151] (d) 用水萃取该第二顶部料流以获得包含乙醛的含水乙醛料流和包含甲基碘的萃取液。

[0152] E15. 根据实施方案14所述的方法, 其进一步包括冷凝和两相分离该第一顶部料流以形成轻质液相和重质液相, 其中在步骤(c)中蒸馏的该第一顶部料流的至少一部分包含该轻质液相的一部分。

[0153] E16. 根据实施方案14所述的方法, 其进一步包括冷凝和两相分离该第一顶部料流以形成轻质液相和重质液相, 其中在步骤(c)中蒸馏的该第一顶部料流的至少一部分包含该重质液相的一部分。

[0154] E17. 生产乙酸产物的方法, 其包括:

[0155] 提供反应介质, 其包含乙酸、甲醇、乙酸甲酯、小于或等于4.1wt%的水、铯催化剂、甲基碘和乙酸锂;

[0156] 从来源于该反应介质的料流中除去乙醛以形成乙酸产物; 和

[0157] 将该乙酸产物中乙酸丁酯的浓度保持为小于或等于10wppm。

[0158] E18. 根据实施方案E17所述的方法, 其中该乙酸丁酯的浓度进一步通过调节反应温度、氢分压和该反应介质中铯催化剂的浓度中的至少一种来保持。

[0159] E19. 根据实施方案E17或E18中任一项所述的方法, 其中该氢分压是0.3-2大气压。

[0160] E20. 根据实施方案E17或E18中任一项所述的方法, 其中该氢分压大于或等于0.4大气压。

[0161] E21. 根据实施方案E17-E20中任一项所述的方法, 其进一步包括使该乙酸产物与金属交换的离子交换树脂进行接触。

[0162] E22. 根据实施方案E17-E21中任一项所述的方法, 其进一步包括将该乙酸产物中碘化物的浓度保持为小于或等于100wppb。

[0163] E23. 根据实施方案E17-E22中任一项所述的方法, 其中该乙酸产物包含小于或等于250wppm的丙酸。

[0164] E24. 根据实施方案E17-E23中任一项所述的方法, 其中该乙酸产物包含选自银、汞、钡和铯的置换金属, 并且该乙酸产物中该置换的金属的量小于或等于500wppb。

[0165] E25. 根据实施方案E17-E24中任一项所述的方法, 其中该乙酸产物包含选自镍、铁、铬和钼的腐蚀金属, 并且该乙酸产物中该腐蚀金属的量小于或等于1000wppb。

[0166] E26. 根据实施方案E17-E25中任一项所述的方法, 其中该乙酸产物包含小于或等于50wppb的锂。

[0167] E27. 根据实施方案E17-E26中任一项所述的方法, 其中该反应介质包含0.5-30wt%的量的乙酸甲酯, 200-3000wppm的量的铯催化剂, 1-25wt%的量的碘化锂, 和1-25wt%的量的甲基碘。

[0168] E28. 根据实施方案E17-E27中任一项所述的方法, 其中除去乙醛包括:

[0169] (a) 分离该反应介质的至少一部分以提供包含乙酸的蒸气顶部料流和液体再循环;

[0170] (b) 蒸馏该蒸气顶部料流以产生纯化的乙酸产物和包含甲基碘、水、乙酸、乙酸甲

酯和乙醛的第一顶部料流；

[0171] (c) 蒸馏该第一顶部料流的至少一部分以形成第二顶部料流和液相残余物，其中该第二顶部料流比第一顶部料流的至少一部分富含乙醛；和

[0172] (d) 用水萃取该第二顶部料流以获得包含乙醛的含水乙醛料流和包含甲基碘的萃取液。

[0173] E29. 根据实施方案E28所述的方法，其进一步包括冷凝和两相分离该第一顶部料流以形成轻质液相和重质液相，其中在步骤(c)中蒸馏的该第一顶部料流的至少一部分包含该轻质液相。

[0174] E30. 根据实施方案E28所述的方法，其进一步包括冷凝和两相分离该第一顶部料流以形成轻质液相和重质液相，其中在步骤(c)中蒸馏的该第一顶部料流的至少一部分包含该重质液相。

[0175] E31. 生产乙酸产物所述的方法，其包括步骤：

[0176] 在铯催化剂、碘化锂和甲基碘存在下，使甲醇与一氧化碳连续反应以形成反应介质，其中该反应在100-300℃的温度和0.3-2大气压的氢分压进行，其中该反应介质包含100-3000wppm的浓度的铯，

[0177] 从该反应介质中分离该乙酸产物；

[0178] 测定该乙酸产物中乙酸丁酯的浓度；

[0179] 当该乙酸产物中该乙酸丁酯的浓度大于10wppm时，调节温度、氢分压和铯催化剂浓度中的至少一种；和

[0180] 从来源于该反应介质的料流中除去乙醛，以将反应介质中乙醛的浓度保持为小于或等于1500wppm。

[0181] 虽然已经详细描述了本发明，但是对本领域技术人员来说显然可以在本发明的主旨和范围内进行改变。鉴于前述讨论，本领域中的相关知识和上述与发明背景和具体实施方式相关的参考文献，其全部在此通过参考引入。另外，应当理解，本发明的方面和不同实施方案的部分和下面和/或在所附权利要求书中限定的不同特征可以合并或全部或部分地互换。在前述的不同实施方案的说明中，提及另一个实施方案的那些实施方案可以适当地与其他实施方案相组合，如本领域技术人员将理解的。此外，本领域技术人员将理解，前述说明书仅是作为例子，并非打算限制本发明。

[0182] 实施例

[0183] 将通过以下非限定性实施例更好地理解本发明。

[0184] 实施例1

[0185] 如下来制备乙酸产物。反应介质含有10.8wt%的甲基碘，2.5wt%的乙酸甲酯，4.1wt%的水，657wppm的铯和8.4wt%的碘化锂。反应温度是191.8℃。氢分压是0.46大气压。将反应介质闪蒸，然后在轻馏分塔、PRS和干燥塔中分离，如本文所述。经时测量乙酸产物中乙酸丁酯的浓度。结果显示在图3中。乙酸产物中乙酸丁酯的浓度始终低于8wppm。

[0186] 实施例2

[0187] 如实施例1来制备乙酸产物，除了氢分压是0.30大气压。经时测量乙酸产物中乙酸丁酯的浓度。结果显示在图4中。乙酸产物中乙酸丁酯的浓度始终低于6wppm。

[0188] 实施例3

[0189] 如实施例1来制备乙酸产物,除了氢分压是0.61大气压。经时测量乙酸产物中乙酸丁酯的浓度。结果显示在图5中。最终乙酸产物中乙酸丁酯的浓度始终低于2wppm。

[0190] 实施例4

[0191] 如实施例1来制备乙酸产物,除了反应介质包含约7wt%的甲基碘,约2wt%的乙酸甲酯,约2wt%的水,约1500wppm的铯和约9wt%-10wt%的碘化锂之外。反应温度是约200℃。氢分压是0.44大气压。乙酸产物中乙酸丁酯的浓度始终低于10wppm。

[0192] 对比例A

[0193] 如美国专利6,303,813的实施例3所示,如下来制备乙酸产物。反应介质含有10.8wt%的甲基碘,2.5wt%的乙酸甲酯,4.1wt%的水,657wppm的铯和8.4wt%的碘化锂。反应温度是191.8℃。氢分压是0.46大气压。将反应介质闪蒸,然后在轻馏分塔,和本文所述的干燥塔中分离。没有使用PRS,因此乙醛没有从来源于反应介质的料流中除去。最终乙酸产物中乙酸丁酯的浓度是13wppm。

[0194] 对比例B

[0195] 如美国专利6,303,813的实施例4所示,如下来制备最终产物。反应介质含有10.8wt%的甲基碘,2.5wt%的乙酸甲酯,4.1wt%的水,657wppm的铯和8.4wt%的碘化锂。反应温度是191.8℃。氢分压是0.30大气压。将反应介质闪蒸,然后在轻馏分塔,和本文所述的干燥塔中分离。没有使用PRS,因此乙醛没有从来源于反应介质的料流中除去。最终乙酸产物中乙酸丁酯的浓度是16wppm。

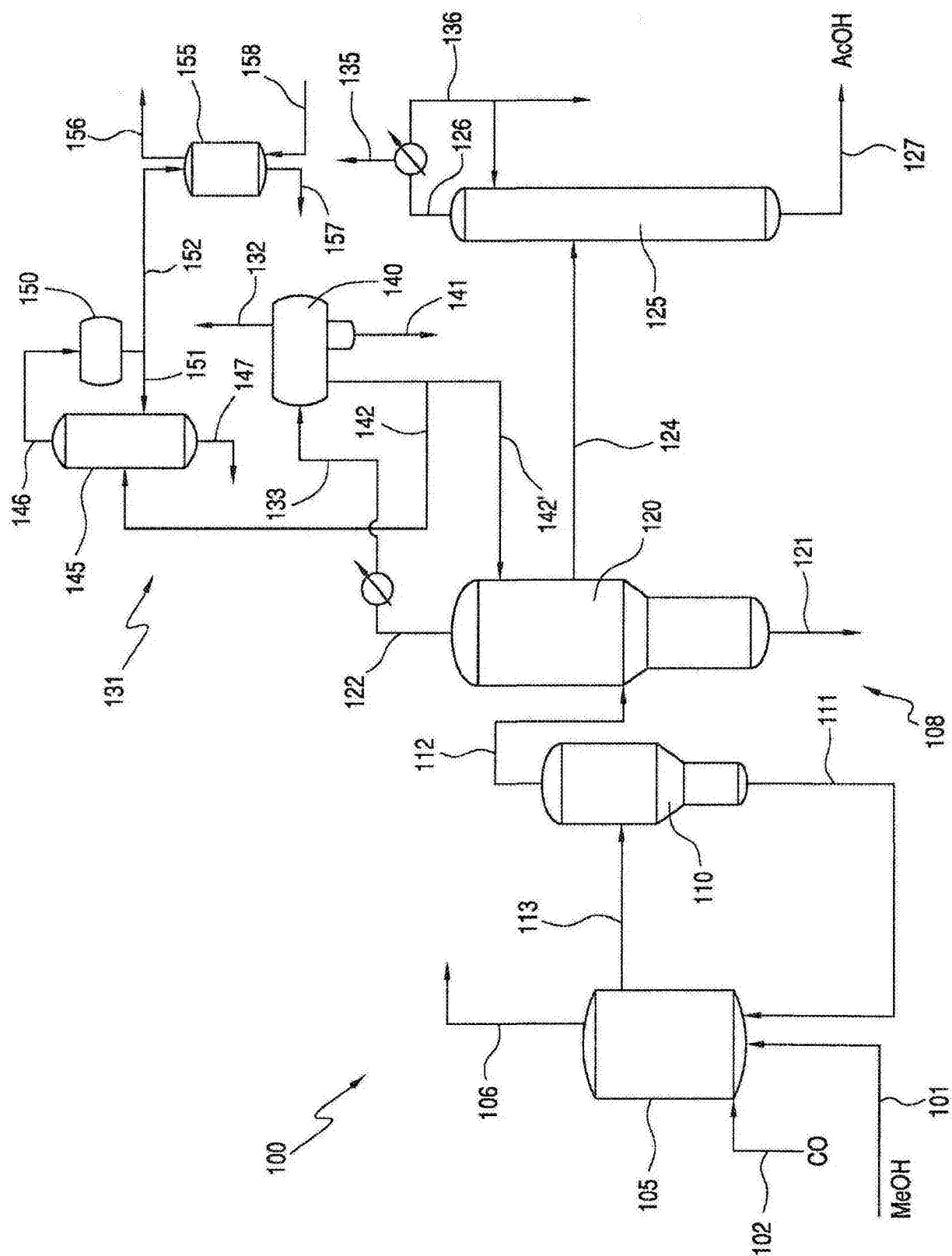


图2

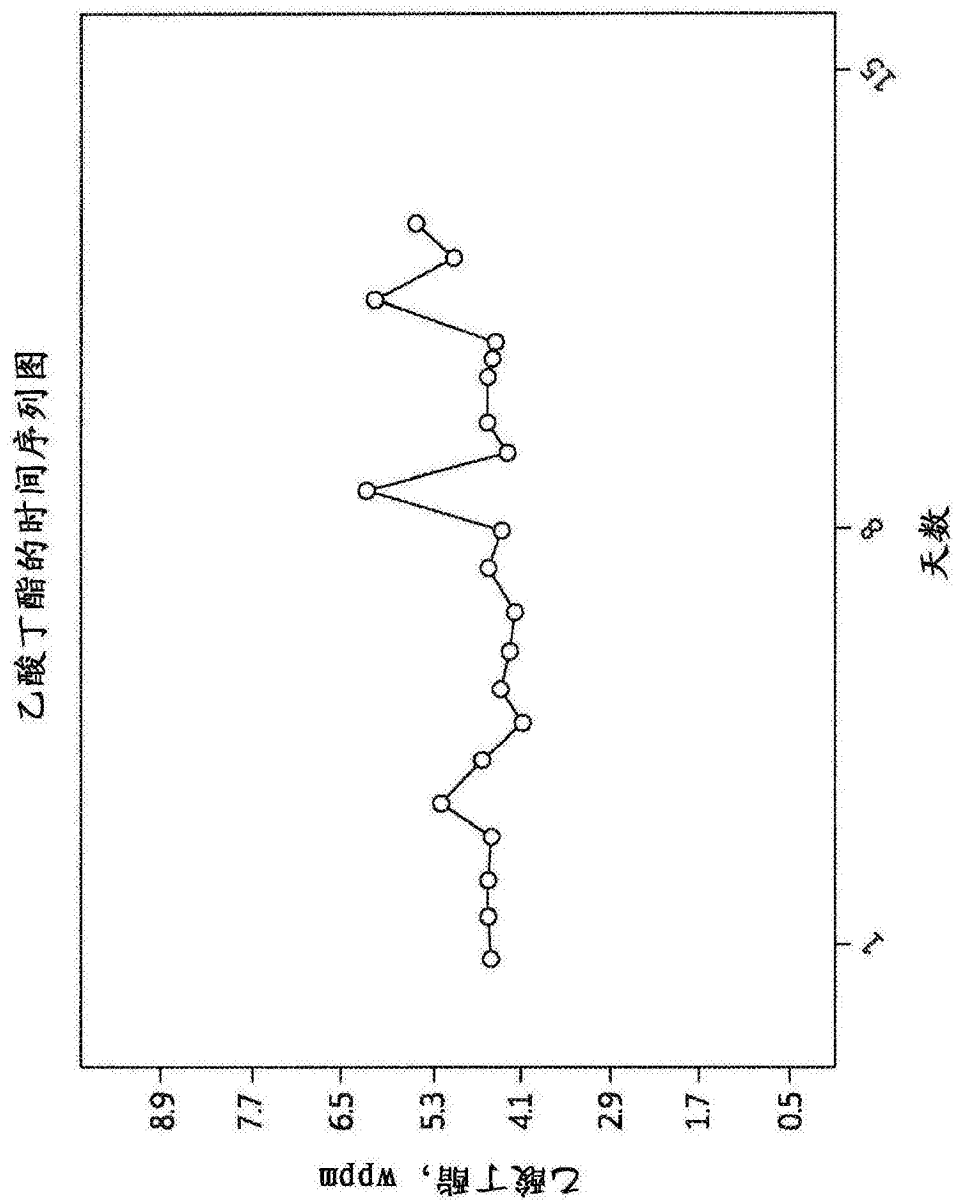


图3

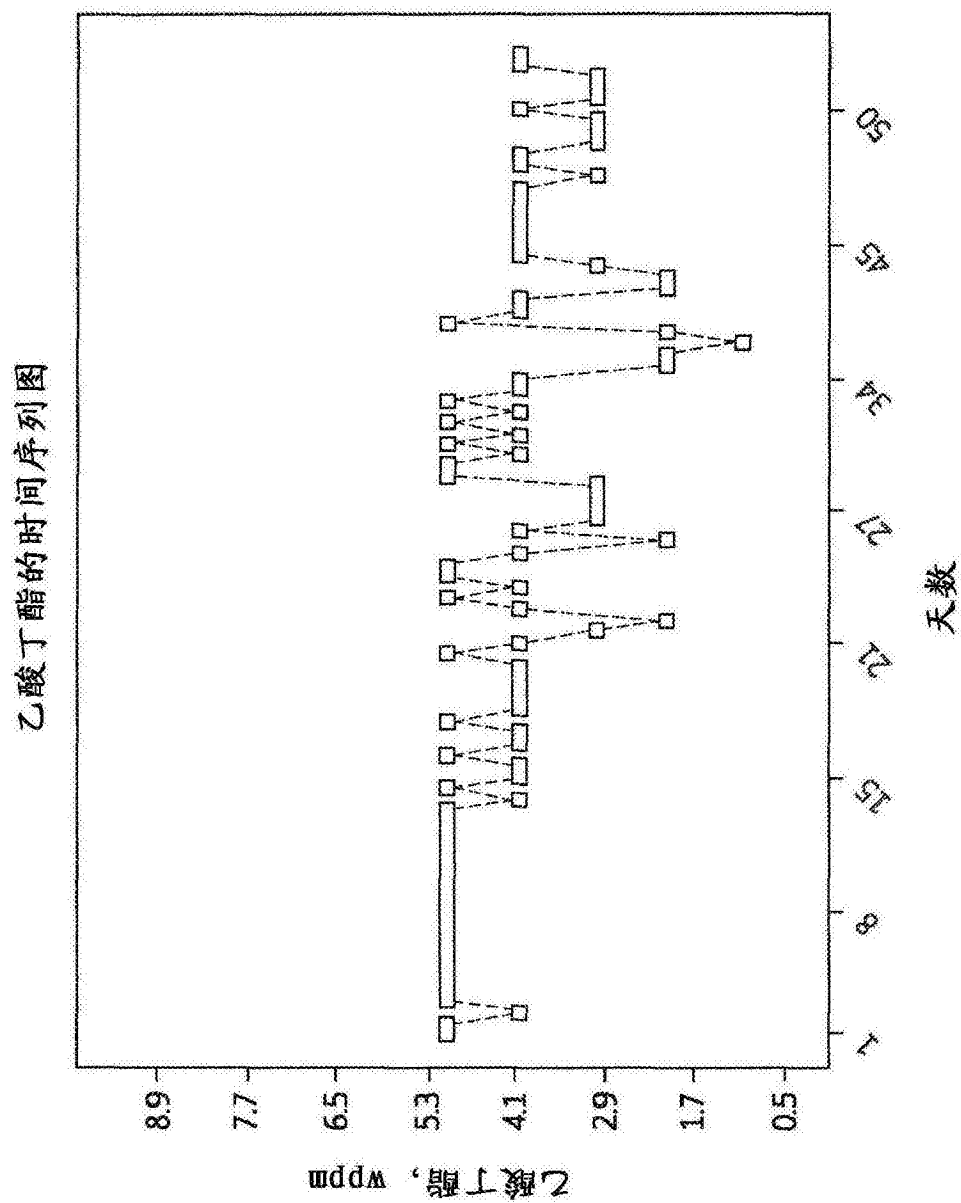


图4

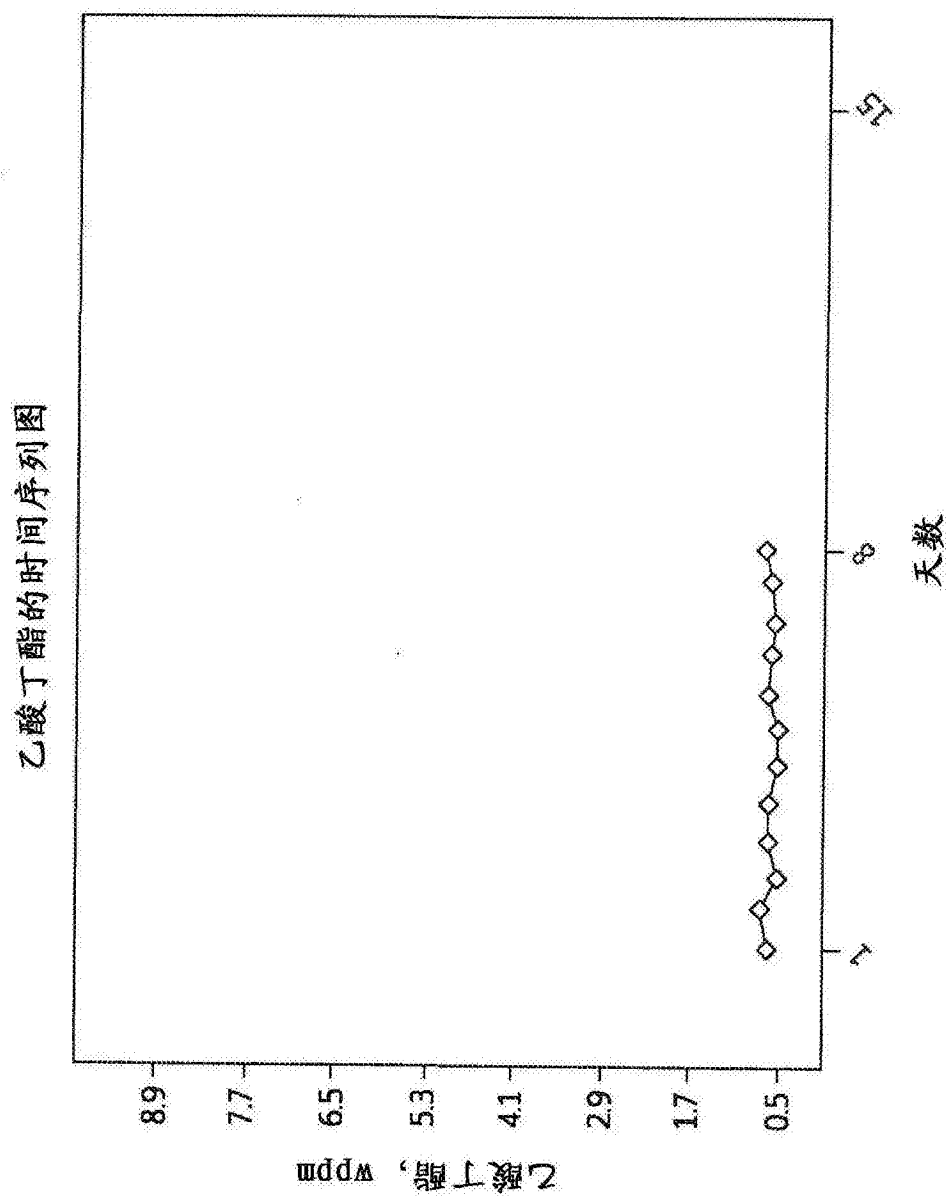


图5