

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 53/08

C07C 51/44

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95115369.2

[45] 授权公告日 2001 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1063425C

[22] 申请日 1995.8.9 [24] 颁证日 2001.2.3

[21] 申请号 95115369.2

[30] 优先权

[32] 1994.8.12 [33] JP [31] 190699/1994

[73] 专利权人 大赛璐化学工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 木村聪 上野贵史 森本好昭

[56] 参考文献

US - A - 4029553 1977. 6. 14 B01DD3/10

US - A - 4039395 1988. 8. 2 C07C53/08

审查员 周胡斌

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 提纯乙酸的方法

[57] 摘要

一种用于将至少含有一种选自有机碘化合物、金属碘化合物、碘离子、不饱和 化合物及羰基化合物中的杂质成分的乙酸提纯的方法,它包括用至少具有 30 块板的蒸馏柱、通过在至少为 4 的回流比下、在 40—760mmHg 的压力 范围内操作该蒸馏柱而提纯乙酸,该方法可以产生高质量的乙酸,该乙酸在高 锰酸钾试验中具有较高的分数,该方法无需添加任何一种试剂到该乙酸中也无 需添加大量能量,它比较经济。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1、一种用于将至少含有一种选自有机碘化合物、金属碘化合物、碘离子、不饱和化合物及羰基化合物中的杂质成分的乙酸提纯的方法，包括用至少具有30块板的蒸馏柱，通过在至少为4的回流比下、在40-760 mmHg的压力范围内操作该蒸馏柱而提纯乙酸，其中要提纯的乙酸是通过用一氧化碳同甲醇、一种乙酸甲酯与水的混合物或一种乙酸甲酯、甲醇与水的混合物在含有铑催化剂、水、乙酸和甲基碘的反应介质中使甲醇羰基化而制得的。

2、权利要求1所述的乙酸提纯方法，其中该反应介质包括蒸馏柱的全部或部分塔顶馏出物。

3、权利要求1所述的乙酸提纯方法，其中作为产品的纯乙酸是以汽相或液相形式由该蒸馏柱中撤出。

4、权利要求1所述的乙酸提纯方法，其中作为杂质的组分是丁烯醛、乙基丁烯醛和2-甲基-2-戊烯醛。

说明书

提纯乙酸的方法

本发明涉及提纯乙酸的工业方法，尤其是涉及用于提纯通过将甲醇羰基化而获得乙酸的方法。

乙酸是一种基础化学品，例如可以用作乙酸酯、乙酸酐、乙酸乙烯酯以及对苯二酸的起始原料，因此它大量用于石油化工、有机化学、药物及农业化学品的生产过程、聚合物化学及其它工业中。

人们已经知道有多种工业方法可用于制备乙酸，例如包括乙醛氧化法、烃类如石脑油及丁烷直接氧化以及甲醇羰基化反应法。在这些方法中，通过用一氧化碳连续使甲醇羰基化而制备乙酸的方法（参见日本专利公开47-3334）目前正广泛用作为制备乙酸的工业方法。

在最近几年，在上述通过甲醇羰基化而制备乙酸的方法中已经对反应条件及催化剂作出了一些改进。举例来说，已经公开了一种将催化剂稳定剂，如一种碘盐加入到反应系统中的方法（参见英国专利公开2146637，1985年4月24日公开）。在日本专利公开60-54334中，已经提出使相对大量的碘离子存在于反应流体中以降低该反应流体中水的浓度，从而使每单位质量用来获得纯净干燥的乙酸所需的能量降至最小，并且还省去了用来获得产品乙酸的提纯步骤（参见欧洲专利公开573189，1993年12月8日公开）。

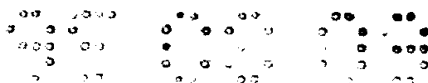
尽管通过使甲醇羰基化而制备的乙酸具有较高的纯度，但是乙

经知道通过用根据JIS K 1351进行的高锰酸钾试验进行测试，该乙酸含有少量还原性杂质（参见欧洲专利公开322215，1989年6月28日公开）。高锰酸钾试验是一项重要的工业试验，当乙酸作为产品投入各种实际应用时必须通过该试验。因此除去上述在该试验中导致较差结果的杂质是十分重要的。

用于获得满足该标准的市场上可买到的高质量乙酸的常规提纯方法包括，例如，(a)试剂加入法（例如如在1967年3月14日公开的日本专利公开42-6243中所述的那样加入胺，非挥发性酸或类似物）和(b)氧化剂加入法（例如如在1973年9月21日公开的日本专利公开48-30615中所述的那样加入过乙酸）。但是，上述方法需要采用各种添加剂，这样就会在操作及后处理时产生一些问题，也就是说，不仅需要至少简单的蒸馏以分离该添加剂，而且还存在该添加剂残留在产品乙酸中的潜在问题。尤其是，氧化剂加入法(b)具有由于未发生反应的过氧化物的快速反应在分离该添加剂时发生爆炸的潜在危险。因此，人们需要一种无需加入添加剂的提纯方法。

而在蒸馏方法中，少量杂质的浓度应达到一定程度，以使在杂质分离及除去过程中带走的乙酸量降至最小，从而抑制乙酸的提纯损失。因此，蒸馏柱必须具有大量的板以及相当大的回流比。结果要消耗相当大量的热能，由此而带来使提纯成本大量增加的问题，因此，人们需要一种将上述杂质经济地除去的方法。

在这些情况下，本发明人在乙酸的提纯过程方面做了大量研究，这些乙酸含有少量由有机碘化合物、金属碘化合物、碘离子、不饱和化合物和羰基化合物中的至少一种成分组成的杂质并且在高锰酸钾试验中具有较差的结果。结果，完成了本发明的蒸馏方法，该方



法无需加入用于分离该杂质的化学试剂，它确保节能经济的提纯过程以获得在高锰酸钾试验中具有较高分数的高质量乙酸。

也就是说，本发明涉及一种用于将至少含有有机碘化合物、金属碘化合物、碘离子、不饱和化合物和羰基化合物中一种杂质成分的乙酸提纯的方法，该方法包括利用至少具有30块板的蒸馏柱、通过在至少为4的回流比下在40-760 mmHg 的压力范围操作该蒸馏柱而将乙酸提纯。

换句话说，本发明涉及一种用于将含有至少由有机碘化合物、金属碘化合物、碘离子、不饱和化合物和羰基化合物中一种成分组成的杂质的乙酸提纯的方法，其特征在于该提纯过程是在至少具有30块板的蒸馏柱中，在至少为4的回流比下在40-760 mmHg 的压力范围下操作而进行的，由此获得作为产品的高质量乙酸。

尽管本发明原则上适用于任何一种乙酸，而不管其制备方法如何，但较为有利的是将它用于在金属催化剂，如铑催化剂的存在下并采用助催化剂卤化物，如有机卤化物（如英国专利公开1233121中所述）进行的甲醇或其类似物羰基化反应的产物。

本发明进一步的范围及适用性从下面的详细描述中将变得显而易见。但是应该明白，这些详细描述及特定的实施例尽管描述了本发明的优选实施方案，但它们仅仅是用于说明，因为对于熟悉本领域的人员来说，由这些详细描述在本发明的精神及范围内的各种变化及改变均是显而易见的。

通过将甲醇羰基化而制备乙酸的过程以下列方式进行。将作为起始化合物的甲醇及一氧化碳连续送入反应器中，从而像在美国专利4102922（1978年7月25日公开）所述的那样在给定的压力、给定

的温度下进行反应。该起始化合物中的一种不限于甲醇，但至少可以采用乙酸甲酯、二甲醚和甲醇中的一种，或其中两种或两种以上成分的混合物，或者上述化合物中至少一种成分与水的混合物。反应温度一般在约 150°C - 250°C 范围内，优选地是从约 180 至 220°C 。考虑到一氧化碳和氢气的分压以及在该反应器中所存在的液体组分的蒸气压，总的反应压力应控制在约 $15 - 40 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 范围内。

用于甲醇羰基化的铑催化剂可以是任何形式的，只要它们在反应条件下可以转化成可溶于反应流体的络合物即可。在反应流体中，铑的浓度范围为约 $200 - 1000 \text{ ppm}$ ，优选地是从约 $300 - 600 \text{ ppm}$ 。

在甲醇的羰基化过程中，可以采用甲基碘作为促进剂，并且以约 $5 - 20\%$ （重量）的浓度，优选地以约 $12 - 16\%$ （重量）的浓度包含在反应流体中。

反应流体中的水浓度为约 10% （重量）或不到 10% （重量），优选地为 $1 - 5\%$ （重量）。

甲醇的羰基化过程可以连续进行，这样，通过在作为起始化合物的甲醇与乙酸之间的反应而形成的乙酸甲酯将存在于该反应流体中。乙酸甲酯的含量应控制在约 $0.1 - 30\%$ （重量），优选地为约 $0.5 - 5\%$ （重量）范围内。而作为产物和反应溶剂的乙酸作为一种主要成分而存在于反应流体中。

当甲醇的羰基化过程是在低含水量的条件下进行时，可以向反应流体中加入一种碘盐，用于使铑催化剂稳定并作为一种助催化剂。上述碘盐没有特别的限制，只要它能在反应流体中离解出碘离子即可。碘盐的例子包括碱金属碘化物，如 LiI 、 NaI 、 KI 、 RbI 和 CsI ，碱土金属碘化物，如 BeI_2 、 MgI_2 和 CaI_2 ，以及铝族金属碘化物，如 BI_3 ，

和 AlI_3 。碘盐并不限于这些金属碘化物，也可以采用有机碘化物，例如包括季铈碘化物（如三丁基铈与甲基碘或碘化氢的加成物以及三苯基铈与甲基碘或碘化氢的加成物）和季铵碘化物（如叔胺与甲基碘或碘化氢的加成物，吡啶与甲基碘或碘化氢的加成物，咪唑与甲基碘或碘化氢的加成物，以及酰亚胺与甲基碘或碘化氢的加成物）。其中，碱金属碘化物，如 LiI 是优选的。可以采用碘盐，而不管该碘盐的类型如何，其用量以碘离子计，即作为包含在该反应流体中的碘离子的摩尔浓度为 $0.07 - 0.25 \text{ mol/l}$ ，优选地为 $0.25 - 1.5 \text{ mol/l}$ 。

由此而形成的粗乙酸通过操作，如蒸馏以除去水而提纯。但是，在该提纯后，该乙酸通常尚含有作为杂质的至少一种选自有机碘化合物、金属碘化合物、碘离子、不饱和化合物和羰基化合物中的成分，正如欧洲专利公开322215（1989年6月28日公开）中所述的那样。

有机碘化合物的例子包括乙基碘、丁基碘和己基碘。不饱和化合物的例子包括乙醛、丁醛、丁烯醛和2-乙基丁烯醛，以及通过这些醛进行醛醇缩合而形成的产物。据日本专利公开1-211548中描述，该杂质的主要成分为烷基碘，各种不饱和化合物，如丁烯醛、乙基丁烯醛和2-甲基-2-戊烯醛，以及羰基化合物。以微小含量存在的这些杂质会使乙酸的高锰酸钾试验的分数变差，从而降低了作为产品的乙酸的商业价值及工业适用性。

本发明人在上述乙酸的提纯方法方面进行了广泛的研究，结果发现采用本发明方法对上述乙酸进行提纯可以将粗乙酸较经济地转变成在高锰酸钾试验中具有较高分数的高质量乙酸。

也就是说，本发明包括一种在制备乙酸的工艺中对含有杂质的乙酸进行提纯的方法，所述的杂质至少由一种选自有机碘化合物、金属碘化合物、碘离子、不饱和化合物和羰基化合物中的成分组成，该乙酸生产方法包括在含有铯催化剂、水、乙酸和甲基碘的反应介质中将甲醇、乙酸甲酯和水的混合物或乙酸甲酯、甲醇和水的混合物与一氧化碳起反应，该提纯方法的特征在于至少具有30块板的蒸馏柱中，在至少为4的回流比下，在压力范围为40-760 mmHg 条件下进行该提纯，从而获得高质量的作为产品的乙酸。

对迄今为止所公开的专利及其它文献进行审查的结果发现乙酸的蒸馏是在大气压或更高压力下进行的(参见英国专利公开1294432和US 4029553, 1977年6月14日公开)，没有一个乙酸的提纯过程是在减压下进行的。也就是说，在利用蒸馏的乙酸的提纯过程中，在大气压或更高压力下进行操作已成为一种普通常识。

在本发明中，蒸馏是用可以在减压下操作的蒸馏柱进行的。在本发明中可以采用任何一种常用于分离和提纯溶液的蒸馏柱，包括填充柱(塔)、板柱及其组合，只要它们满足下列要求即可。通常，可以用一种板柱进行真空蒸馏。

在本发明中，要提纯的在高锰酸钾试验中具有较差分数的乙酸从蒸馏柱中部送入该蒸馏柱并在再沸器中加热。具有比乙酸低的沸点的有机碘化物、不饱和化合物和羰基杂质(有时还有碘离子杂质)集中在该柱心顶部。其中有些杂质作为共沸混合物而集中在该柱的顶部。另一方面，碘离子杂质和具有比乙酸高的沸点的有机碘化物、不饱和化合物及羰基杂质集中在该柱的底部。

为了实现将上述杂质浓缩并分离，该蒸馏柱必须具有大量板并

且必须有较高的回流比。该蒸馏柱至少具有30块板，优选地至少具有50块板。回流比至少为4，优选地至少为50。

较高的回流比不可避免地在再沸器中需要大量热能。但是在本发明中，蒸馏是在减压下进行的，因而粗乙酸中组分的沸点降低了。结果即使采用较高的回流比，也不需要大量热能。因此，在本发明的提纯方法中，塔顶馏出蒸汽、低压废蒸汽以及由其它蒸馏柱获得的类似物可以用作真空蒸馏柱的再沸器的热源。因此，本发明的提纯方法基本上不需要附加热能。

在本发明中所用的真空蒸馏柱的操作压力在40 - 760 mmHg范围内，在考虑到在再沸点中所用热源的溫度基础上，可以从该范围中选出一个合适的压力。特别是，优选地该操作压力在40 - 400 mmHg范围内，在该压力下，底部的溫度不超过在大气压力下水的沸点，从而扩大可用热源的範圍。

集中在柱顶的有机碘化物、不饱和化合物及羰基杂质（有时尚有碘离子杂质）可以分批地也可以连续地以少量形式抽出，并全部或部分循环到羰基化反应器中，以进行有效再利用。另一方面，如有必要，底部可以分批或连续抽出并循环到以前的步骤中。另外，集中在柱顶部和底部的成分可以全部或部分排出系统，以保持产品乙酸的质量。

在本发明中，蒸馏是在低温下进行的，因此，乙酸向例如乙酸酐的热转化可以降至最低，从而使提纯过程的损失达到最低。

作为产品的乙酸可以以气相或液相形式从蒸馏柱，如由底部算起第二块板处抽出。

图1a是表示常规乙酸提纯方法的一个步骤的流程图，图1b是表

示本发明的乙酸提纯方法的一个步骤的流程图。

图2是表示根据本发明的乙酸提纯方法的工艺的流程图。

在上述附图中，参考数字1-5、8-13、16-20、23-28均是一管线，6、14、21和29均是冷凝器，7、15、22和30均是再沸器。

下面将参照图1a、1b和2（图1a是一张参考图）对本发明的具体方案进行描述，从而更清楚地说明本发明的适用性。

参见图1b，柱B是适用于本发明的真空蒸馏柱。要提纯的在高锰酸钾试验中分数较差的乙酸从中部通过管线8送入柱B中。从柱B排出的塔顶馏出蒸汽通过管线10进入冷凝器14，在冷凝器14中将蒸汽冷凝。部分冷凝物全部通过管线11循环到羧基化反应器中或丢掉。或者，部分冷凝物可以通过管线11部分循环到羧基化反应器中并部分丢掉。余下的在冷凝器14中形成的冷凝物通过管线12作为回流循环到柱B中。底部物质通过管线9而撤出。底部物质可以全部循环到以前的步骤中或丢掉。或者，底部物质部分循环到以前的步骤中并部分丢掉。通过管线13抽取的流体可以用作为产物乙酸。或者该流体可以通过例如臭氧处理而进一步提纯。

参见附图1a，柱A是一种如US 4029553（1977年6月14日公开）所述的蒸馏柱，它可以用来通过管线2从通过将甲醇羧基化而制得的乙酸中除去较重的部分。柱A组成了常规乙酸提纯方法中一个步骤并在大气压或更高压力下操作。

在柱A中要提纯的乙酸在中部通过管线1送入柱A中，从柱A排出的塔顶蒸汽通过管线3而送入冷凝器6中，并在其中冷凝，且通过管线4送入下一步提纯步骤中。如图1a中所示，来自冷凝器6的部分流体通过管线5作为回流而循环到柱A中。

在本发明中，如图2所示，通过柱A的管线18而离开的塔顶蒸汽可以用作柱B的再沸器30的热源。当柱A在约 1.03 kg/cm^2 下操作时，塔顶馏出物的温度为 118°C ，该温度满足用作柱B的热源。因此，在本发明中，通过将甲醇羧基化而制得的乙酸可以提纯成为在高锰酸钾试验中具有较高分数的高质量乙酸，它通过采用从蒸馏柱A(构成常规乙酸提纯方法中的一个步骤)排出的塔顶馏出蒸汽作为用于本发明中的真空蒸馏柱B的再沸器的热源而基本上不需要向常规乙酸提纯工艺中所需的提纯能量增加能量。

现在参照下列实施例对本发明的适用性进行描述，这些实施例不应该被认为是对本发明范围的限制。

实施例1

利用50板Oldershaw蒸馏柱(一种板柱)进行乙酸提纯实验。

控制蒸馏柱的压力，使得在柱顶处的压力为 400 mmHg ，该处的温度为约 90°C 。要装入的乙酸在从该柱底部算起第23块板处以约 1.1 kg/小时 的流速送入，提纯后的乙酸以蒸气形式从非常靠近该柱底部的截面处撤出。该蒸馏柱在约150的回流比下操作。底部及塔顶馏出物连续地分别以等于装料流速的约1%和0.8%的流速抽出该系统。在这些条件下的连续操作，改进了高锰酸钾试验的分数，从装入的乙酸的125分(该差值是由于至少包含丁烯醛、乙基丁烯醛和2-甲基-2-戊烯醛而导致的)至少提高到纯乙酸的240分。

实施例2

在基本由14% (重量) 甲基碘、8% (重量) 水、1.6% (重量) 乙酸甲酯、71% (重量) 乙酸、5% (重量) 碘化锂和400 ppm铯组成的反应介质中存在一氧化碳的条件下，利用连续取料高压釜(一

种羰基化反应器) 在185°C下将甲醇连续羰基化, 由此制备乙酸。

将由此获得的反应流体引入蒸发器中, 在该蒸发器中, 反应流体被分离成含有产物的挥发相和含有催化剂的非挥发相。将该挥发相连续蒸馏以除去低沸点部分、脱水及除去高沸点部分, 从而获得乙酸。该乙酸至少含有丁烯醛、乙基丁烯醛和2-甲基-2-戊烯醛, 因此, 该乙酸的高锰酸钾试验分数较差, 为110分。

采用与例1相同的蒸馏柱并在与例1相同的操作条件下对该乙酸进行提纯实验。所获得的纯乙酸其高锰酸钾试验分数至少为240分。

实施例3

针对图2所示的设备的操作进程进行热平衡计算。

图2的柱A, 即用于从粗乙酸中除去较重部分的柱, 可以根据表1中的平衡值进行操作。操作压力为1.03 kg/cm², 柱顶温度为118°C。

表 1

流 速	
管线16	34.1 kg/小时
管线17	管线16的1%
管线20	管线18的56%
管线19	管线16 - 管线17

从上表可以看出, 从柱A排出的可以用作柱B的再沸器的热源的塔顶馏出蒸汽 (管线18) 的流速及温度分别为76.7 kg/小时和118°C。在热平衡上, 流体 (即塔顶馏出蒸汽) 的数量用乙酸表示, 这是因为除乙酸以外的组分的含量在流体均非常小。乙酸的蒸发潜

热为97千卡/公斤，因此，从由柱A排放的塔顶馏出蒸汽可以获得7.4千卡/公斤的热量。

根据本发明实施例1的工艺，图2中的柱B可以根据在表2中所述的平衡值进行操作。柱顶的操作压力为400 mmHg，柱底温度为95°C。

表 2

	流 速
管线23	33.8 kg/小时
管线24	0.34 kg/小时
管线26	0.26 kg/小时
管线27	39 kg/小时

在该例中，柱B的再沸器所需的热量为 7.1×10^3 千卡/小时。

因此，

由柱A的塔顶	柱B的再沸
馏出蒸汽所携	器所需的热
带的热量	量

>

因此，当将根据本发明的图1b的柱B增加到包括图1a柱A的提纯系统上时以及当采用图2的工艺时，柱B可以在无需添加热能的情况下进行操作，以获得高质量的乙酸。

本发明已作了如此的描述，很显然还可以以多种方式作出变化。这些变化不应被认为脱离了本发明的精神及范围，所有这些变化由于对熟悉本领域的人员来说是显而易见的而应被认为是包括在本明的范围内的。

说明书附图

图 1 a

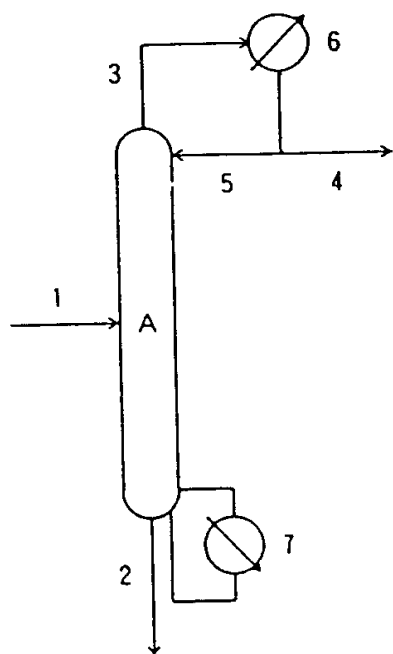


图 1 b

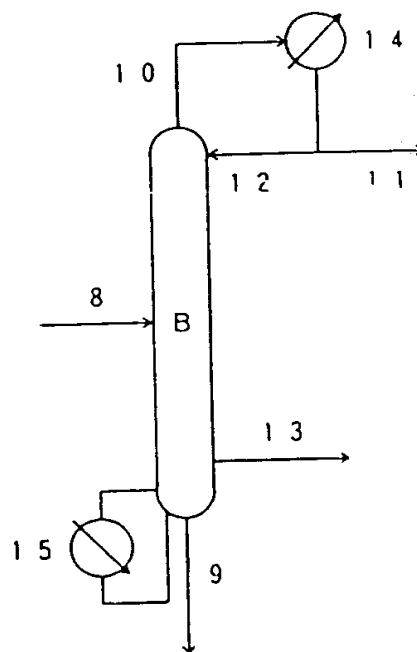


图 2

