

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 51/12

C07C 51/56



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99805382.1

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1135212C

[22] 申请日 1999.4.13 [21] 申请号 99805382.1

[30] 优先权

[32] 1998.4.24 [33] US [31] 09/066,985

[86] 国际申请 PCT/US99/08026 1999.4.13

[87] 国际公布 WO99/55658 英 1999.11.4

[85] 进入国家阶段日期 2000.10.23

[71] 专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 W·C·琼斯 E·H·奎尔科

审查员 罗 玲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 生产乙酸酐的方法

[57] 摘要

公开了在液相中生产乙酸酐的方法, 包括以下步骤: (1) 向第一反应区连续进料下列成分: (i) 选自乙酸甲酯、二甲醚或它们的混合物的反应剂化合物, (ii) 碘代甲烷, (iii) 含有铈和一种或多种促进剂的溶解催化剂成分, (iv) 乙酸溶剂, 和 (v) 一氧化碳, 其中一氧化碳在所述液体反应混合物的表面以下进料以产生含有成分 (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 以及 (v) 溶解的一氧化碳和 (vi) 乙酸酐产物的第一液体反应物; (2) 将所述第一液体反应混合物进料至第二反应区, 在其中保持液相并且保持塔顶馏出蒸汽空间在 40 至 50bar 的总绝对压力, 没有将一氧化碳在低于所述液相表面以下进料, 所述液相在所述第二反应区的停留时间至少为 2mins 以产生含有成分 (i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v) 和 (vi) 的第二液体反应混合物; 和 (3) 从所述第二反应区移出第二液体反应混合物。 所述第二液体反应混合物比第一

液体反应混合物含有更少溶解的一氧化碳。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 在基本无水的条件下在液相中生产乙酸酐的方法，包括以下步骤：

- 5 (1) 向第一反应区连续进料下列成分：(i)选自乙酸甲酯、二甲醚或它们的混合物的反应剂化合物，(ii)碘代甲烷，(iii)含有铈和一种或多种促进剂的溶解的催化剂成分，(iv)乙酸溶剂，和(v)一氧化碳，其中一氧化碳在含有成分(i)、(ii)和(iv)的液体反应混合物的表面以下进
- 10 料，将所述反应剂化合物转化为乙酸酐以产生含有以下物质的第一液体反应混合物：(i)选自乙酸甲酯、二甲醚或它们的混合物的反应剂化合物，(ii)碘代甲烷，(iii)含有铈和一种或多种促进剂的溶解的催化剂成分，(iv)乙酸溶剂，(v)溶解的一氧化碳和(vi)乙酸酐产物；
- 15 (2) 将所述第一液体反应混合物从第一反应区移出并进料至含有至少一个反应容器的第二反应区，在其中保持含有第一液体反应混合物的液相并且保持塔顶馏出蒸气空间，其中总绝对压力为 40 至 50bar，没有将一氧化碳在低于所述液相的表面以下进料，所述液相在第二反应区的停留时间至少为 2mins 以产生含有下列成分的第二液体反应混合物(i)选自乙酸甲酯、二甲醚或它们的混合物的反
- 20 应剂化合物，(ii)碘代甲烷，(iii)含有铈和一种或多种促进剂的溶解的催化剂成分，(iv)乙酸溶剂，(v)溶解的一氧化碳和(vi)乙酸酐产物；和
- (3) 从第二反应区中移出所述第二液体反应混合物；
- 由此在本发明的方法中提高了一氧化碳的利用。
- 25 2. 根据权利要求 1 的方法，其中一氧化碳在所述第二液体反应混合物中的浓度为在所述第一液体反应混合物中一氧化碳浓度的 5 至 50% 体积。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中在 100 至 300℃ 的温度、21.7 至

276.7bara 的总压力下进行该方法, 且在第二反应区中的停留时间为 4 至 20mins。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中在 175 至 220℃ 的温度、35.5 至 104.4bara 的总压力下进行所述方法, 在第二反应区中的停留时间为 4 至 10mins, 进料至第二反应区的第二液体反应混合物含有 20 至 40% 重量的乙酸甲酯。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述温度为 175 至 220℃ 和所述总压力为 35.5 至 104.4bara 的总压力, 并且所述一氧化碳在所述第二液体反应混合物中的浓度为在所述第一液体反应混合物中一氧化碳浓度的 5 至 50% 体积。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其中在所述第二反应区中的停留时间为 4 至 10mins, 且进料至所述第二反应区的第二液体反应混合物含有 20 至 40% 重量的乙酸甲酯。

生产乙酸酐的方法

5 本发明涉及生产乙酸酐的提高了一氧化碳的利用的改进羰基化方法。更具体地讲，本发明涉及液相生产乙酸酐的方法，该方法通过使含有下列成分的混合物在羰基化区接触进行：(i)选自乙酸甲酯、二甲醚或它们的混合物的反应剂化合物，(ii)碘代甲烷，(iii)含有铈和一种或多种促进剂的催化剂成分，和(iv)溶解的一氧化碳，在其中没有将一
10 氧化碳在低于所述混合物的表面以下进料来提高一氧化碳在所述液体反应混合物中的浓度。存在于所述混合物中的乙酸甲酯和/或二甲醚、碘代甲烷和一氧化碳反应生成乙酸酐，由此显著降低了所述混合物中一氧化碳的浓度。当将所得的反应混合物进行常规的闪蒸馏以分离和回收乙酸酐时，在生产系统中只损失了较少的一氧化碳。

15 在专利文献中广泛报导了在液相中、在铈催化剂存在下通过使含有乙酸甲酯和/或二甲醚和碘代甲烷的混合物与一氧化碳接触制备乙酸酐的方法。参见例如美国专利 3,927,078、4,046,807、4,115,444、4,252,741、4,374,070、4,430,273、4,559,183、5,003,104 和 5,292,948 和欧洲专利 8396、87,869 和 87,870。这些专利公开了如果催化剂体系中
20 包括了如某些胺和季铵化合物、膦和磷鎓化合物及无机化合物(如碱金属盐(如碘化锂))的促进剂，则可提高反应速率。通常反应(加工)混合物和粗产物均为含有反应剂和催化剂成分在惰性溶剂(如乙酸)中的溶液的基本无水的均匀液体。由于使用乙酸作为加工溶剂，因此从这种乙酸酐方法得到的粗液体产物一般含有乙酸酐和乙酸的混合物。在
25 该方法中通过将甲醇和/或水进料至生产系统，如通过将甲醇和/或水进料至含有乙酸酐的加工循环流和/或至羰基化反应器中可同时生产乙酸。

 以上描述的生产乙酸酐的方法均可通过将一氧化碳进料至含有

以下成分的液体混合物的反应区中进行: (i)选自乙酸甲酯、二甲醚或它们的混合物的反应剂化合物, (ii)碘代甲烷和(iii)含有铈和一种或多种促进剂的催化剂成分。一氧化碳是以细碎的形式(如通过气体喷射设备)在低于液体混合物的表面以下进料以在所述反应混合物中得到

5 一氧化碳的最大浓度。通常所述方法是通过连续地将反应剂化合物、碘代甲烷、惰性溶剂(如乙酸)、溶解在乙酸酐和/或乙酸中的催化剂和一氧化碳连续进料至反应区并连续地从所述反应区移出含有乙酸酐和乙酸的粗产物混合物进行的。所述粗产物还含有反应剂化合物、碘代甲烷、乙酸溶剂、催化剂成分和溶解在所述粗产物中的一氧化碳。将

10 所述粗产物连续地进料至第一分离区, 在这里降低压力并将所述粗产物闪蒸馏以生产(i)含有反应剂化合物、碘代甲烷、乙酸溶剂、乙酸酐产物和一氧化碳的蒸汽流出物和(ii)含有溶解在乙酸酐和乙酸混合物中的催化剂成分的液体流出液。将一般含有大约 30 至 90%(重量)的粗产物的蒸汽流出物进料至第一分离区。将所述液体流出液循环回反应区而蒸汽流出物进料至产物回收区, 在这里将乙酸酐(和任何共产生的乙酸)从生产系统分离并移出。其它可冷凝的成分(乙酸甲酯、碘代甲烷和乙酸溶剂)均被回收并循环回反应区。

15

在粗产物混合物中的一氧化碳只有花费较大的成本才能回收。例如通过再次压缩和循环吹洗气体回收一氧化碳是不需要的, 因为所述

20 回收气体中的惰性杂质成分如氢气、甲烷、二氧化碳、氮气、和氩气积聚在反应系统中并降低了一氧化碳的分压。从一氧化碳中除去杂质包括如低温蒸馏、吸附或隔膜分离器接着进行再次压缩等复杂的投资较大的方法。用于排出的一氧化碳的纯化和再次压缩的设备的资本投资超出了一氧化碳的价值。因此, 一般不将从第一分离区出来的蒸汽

25 流出物所含的一氧化碳回收, 从而造成其从所述方法中极大的损失。没有回收的一氧化碳最多可构成进料至反应区的全部一氧化碳的 10%(体积)。如果没将一氧化碳回收, 那么所述气态流出物必需进行处理或燃烧。因此, 利用存在于粗反应产物中的一氧化碳的经济方法将

改善所述方法的总体费用。

我们现在已经开发了乙酸酐的生产方法，由此提高了一氧化碳的利用，也因此提高了进料至羰基化方法中的每单位一氧化碳生产的乙酸酐(和任何乙酸联产物)的总产量和收率。因此本发明提供了在基本无水的条件下生产乙酸酐的液相方法，包括以下步骤：

- 5 (1) 向第一反应区连续进料下列成分：(i)选自乙酸甲酯、二甲醚或它们的混合物的反应剂化合物，(ii)碘代甲烷，(iii)含有铑和一种或多种促进剂的溶解催化剂成分，(iv)乙酸溶剂，和(v)一氧化碳，其中一氧化碳在含有成分(i)、(ii)和(iv)的液体反应混合物的表面以下进料，将所述反应剂化合物转化为乙酸酐以产生含有以下成分的第一液体反应混合物：(i)选自乙酸甲酯、二甲醚或它们的混合物的反应剂化合物，(ii)碘代甲烷，(iii)含有铑和一种或多种促进剂的溶解催化剂成分，(iv)乙酸溶剂，(v)溶解的一氧化碳和(vi)乙酸酐产物；
- 10 (2) 将所述第一液体反应混合物从第一反应区移出并进料至含有至少一个反应容器的第二反应区，在其中保持含有第一液体反应混合物的液相并且保持塔顶馏出蒸汽的一氧化碳分压在大约 10 至 30bar 的绝对压力(bara)，没有将一氧化碳在低于所述液相的表面以下进料，所述液相在第二反应区的停留时间至少为 2mins，优选大约 4 至 20mins，更优选大约 4 至 10mins 以产生含有下列成分的第二液体反应混合物(i)选自乙酸甲酯、二甲醚或它们的混合物的反应剂化合物，(ii)碘代甲烷，(iii)含有铑和一种或多种促进剂的溶解催化剂成分，(iv)乙酸溶剂，(v)溶解的一氧化碳和(vi)乙酸酐产物；和
- 20 (3) 从第二反应区中移出所述第二液体反应混合物；
- 25 由此在本发明的方法中提高了一氧化碳的利用，即在所述第二反应混合物中的一氧化碳的浓度比在所述第一液体反应混合物中一氧化碳的浓度低。第二液体反应混合物中的一氧化碳的浓度一般为第一液体反应混合物中一氧化碳浓度的大约 50%(体积)或更少，优选大约 5 至

50%(体积)。美国专利 5,672,744 涉及制备乙酸的方法, 包括以下步骤:

- (1) 在第一反应区中, 在含有铈催化剂、碘代甲烷、碘化物盐、乙酸甲酯和水的反应流体存在下用一氧化碳进行甲醇的羰基化;
- (2) 从第一反应器中移出溶解有一氧化碳的反应流体并将其引入第二反应器中;
- (3) 在停留时间为 7 至 30s 和温度为 150 至 220℃ 下、在第二反应器中用溶解在反应流体中的一氧化碳进行甲醇的羰基化, 形成了粗乙酸混合物; 和
- (4) 将所述粗乙酸混合物引入闪蒸区将其分为蒸汽相和液相。

美国 5,672,744 没有考虑在基本无水条件下在第二反应器或反应区中使用至少 2mins 的停留时间生产乙酸酐的方法。此外, 该专利也没有公开在本发明方法中的第二反应区中使用的具体反应系统的重要性。

本发明方法是对如在上述专利公开等文献中描述的铈催化羰基化方法的改进。因此, 我们的新方法通过向第一反应区连续输送以下成分来进行: (i)选自乙酸甲酯、二甲醚或它们的混合物的反应剂化合物, (ii)碘代甲烷, (iii)含有铈和一种或多种促进剂的溶解的催化剂成分, (iv)乙酸溶剂, 和(v)一氧化碳, 其中所述一氧化碳在低于液体反应介质的表面以下进料。进料至羰基化区的还包括甲醇和/或水以共同生产乙酸酐和乙酸, 如在公开的欧洲专利申请 87,869 和 87,870 中的描述。本发明的方法在基本无水的条件下, 即在不能检测到水或仅能检测到痕量的水的稳态操作条件下进行。任何加进该过程中的水的进料量显著少于将全部的乙酸酐转化成乙酸所需要的量。

第一反应区可包括一个或多个装备有搅拌装置的压力容器。可将所述容器设计为管状反应器、柱状、槽状、搅拌反应槽或其它形状。优选第一反应区含有至少一个装配有一个和多个内部挡板的常规柱状容器, 所述挡板与一氧化碳气体喷射进料装置一起产生高速搅拌循环的反应混合物。反应剂在第一反应区中的停留时间通常为至少 20mins、优选大约 30 至 50mins。

在第一反应区中所述反应剂化合物、碘代甲烷和一氧化碳反应形成乙酸酐，产生了第一液体反应混合物，包括：(i)选自乙酸甲酯、二甲醚或它们的混合物的反应剂化合物，(ii)碘代甲烷，(iii)含有铈和一种或多种促进剂的溶解的催化剂成分，(iv)乙酸溶剂，(v)溶解的一氧化碳和(vi)乙酸酐产物。将该第一反应混合物进料至第二反应区中，该反应区的至少一个反应容器中含有包括第一液体反应混合物和塔顶馏出蒸汽相的液相。组成第二反应区的容器可为柱状或槽状设计，还可装配有对其所含的液相进行搅拌的设备。优选非搅拌活塞流反应器，因为活塞流设计的一氧化碳消耗比搅拌反应槽的大。

通过控制第二反应区的总压力和液体水平，可控制从第一液体反应混合物中消耗的一氧化碳的量在预定的水平以避免消耗全部或接近全部的一氧化碳，导致对铈配合物的催化活性及其在反应混合物中的溶解性的可能的不利影响。保持反应器液体水平及塔顶馏出蒸汽空间使蒸汽空间接近总反应器体积的5至30%是一项重要的实用性设计特征。该设计特征提供了可压缩的气垫，结果使所述反应器为“封闭的”。如果发生这种封闭，随着溶解的一氧化碳的反应接近完成，温度将提高而所述反应器液体将发生体积扩展。在气垫的存在下，所述气体将被压缩而非进行反应器的液压释放。

第二反应区的总压力大约等于第一反应区的总压力，优选在大约30至50bara，更优选在大约40至50bara。可将一氧化碳进料至第二反应区的蒸汽空间以维持气垫和所需的总反应压力。这个是必需的，因为在含有第二反应区的反应器的顶部的液体大大低于一氧化碳的饱和极限(因为溶解的一氧化碳已发生反应)，所以蒸汽空间中的一氧化碳将通过扩散由气体进入液体中。从添加的一氧化碳还有溶解的一氧化碳还可得到产物。不将一氧化碳在低于第二反应区的液相的表面以下进料。

在第二反应区中液相的停留时间至少为2mins，优选大约4至10mins。所述反应剂化合物、碘代甲烷和溶解在第一反应混合物中的一氧化碳在第二反应区中进行反应还可生产乙酸酐，由此降低了在液

相中一氧化碳的浓度。第一反应混合物通常含有足够的反应剂化合物以便与第二反应区的一氧化碳反应并将它们消耗完全。一般所述反应剂化合物存在的浓度为至少 5%(重量)、优选大约 20 至 40%(重量, 基于第一反应混合物的总重量计算)。如果必需或需要, 可再将反应剂化合物加入到第二反应区中。

将形成的包括: (i)选自乙酸甲酯、二甲醚或它们的混合物的反应剂化合物, (ii)碘代甲烷, (iii)含有铑和一种或多种促进剂的溶解催化剂成分, (iv)乙酸溶剂, (v)溶解的一氧化碳和(vi)乙酸酐产物的第二液体反应混合物从第二反应区移出并进料至分离区, 在那里回收产生的乙酸酐和任何共产生的乙酸。如上所述, 在第二液体反应混合物中一氧化碳的浓度为第一液体反应混合物的一氧化碳的浓度的大约 50% (体积)或更少、优选大约 5 至 50%(体积)。

在一个优选的操作模式中, 可通过将所述混合物以细碎的形式(如作为喷雾或湍流液体)进料至第二反应区的气体空间以使第一液体反应混合物的反应剂化合物和碘代甲烷成分的转化率达到最大。从第二反应区的相反一端(底端)移出第二液体反应混合物。这种操作方式导致一氧化碳在气体空间的吸收或消耗增加并由此提高乙酸酐的产量, 而同时实现了降低第一液体反应混合物中溶解的一氧化碳的基本目标。

虽然温度和总压力更普遍在 175 至 220℃和 35.5 至 104.4bara(500 至 1500psig), 但还是保持反应区在如 100 至 300℃和 21.7 至 276.7bara (每平方英寸 300 至 4000 磅(psig)的升高温度和总压力。在第二反应区的溶解的一氧化碳的反应一般是在绝热下发生导致温度稍微升高, 如升高大约 5℃。进料至羰基化区的气体主要由一氧化碳或一氧化碳和氢气的混合物(如一氧化碳和多至 7%(体积)的氢气的混合物)组成。

用于本发明的方法的催化剂体系的铑成分可为各种形式如三氯化铑或三碘化铑、水合铑或羰基铑配合物, 如形成可溶解的催化活性

铑配合物的 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ 。参见例如在美国专利 4,374,070 中和由 Roth 等在 Chem.Tech., 1971, 第 600 页中关于催化剂的描述。虽然一般使用 400 至 1000ppm 的浓度, 但反应区的液体混合物的铑的浓度为 250 至 1300ppm。

- 5 所述催化剂体系的促进剂成分可为(1)无机碘化物盐, 如碘化锂或季有机磷或有机氮化合物的碘化物盐, 或(2)在羰基化区形成碘化物盐的无机化合物或有机磷或有机氮化合物。有机磷或有机氮碘化物可选自碘化磷、碘化铵和其中至少一个杂环原子为季氮原子的杂环芳族化合物。这些含磷和含氮碘化物的例子包括四(烷基)碘化磷, 如三丁基(甲
- 10 基)碘化磷、四丁基碘化磷、四辛基碘化磷、三苯基(甲基)碘化磷、四苯基碘化磷等; 四(烷基)碘化铵, 如四丁基碘化铵、三丁基(甲基)碘化铵; 和杂环芳族化合物, 如 N-甲基吡啶鎓碘化物、N,N'-二甲基咪唑鎓碘化物、N-甲基-3-甲基吡啶鎓碘化物、N-甲基-2,4-litidinium 碘化物、N-甲基-2,4-二甲基吡啶鎓碘化物和 N-甲基喹啉鎓碘化物。优选的碘化物盐促进剂包括碘化锂、四烷基磷鎓碘化物、三苯基(烷基)磷鎓碘化物、四烷基碘化铵和 N,N'-二烷基咪唑鎓碘化物, 其中所述烷基含有多
- 15 至 8 个碳原子。

所述促进剂化合物的部分或全部可作为在羰基化区中形成碘化物盐的化合物进料。因此, 所述促进剂化合物在初始时可以它们相应的乙酸盐、氢氧化物、氯化物或溴化物的形式进料, 或者所述含磷和含氮促进剂可以如三丁基磷、三丁基胺、吡啶、咪唑、N-甲基咪唑等磷或氮原子为三价的化合物进料, 这些化合物通过在羰基化区中存在的碘代甲烷季碱化。

20 在羰基化区中存在的碘化物盐促进剂的量可根据各种因素、特别是根据具体所用的促进剂作较大地改变。例如在反应混合物中碘化锂的浓度为 175 至 5000ppm Li, 优选 1500 至 3700ppm Li, 而含磷和含氮促进剂可以 0.5 至 25%(重量)的浓度存在(以它们的碘化物盐并基于反应混合物, 即羰基化区中所含物质的总重量计算)。在反应混合物中存

在的其它物质的量, 如乙酸、乙酸酐、碘代甲烷、乙酸甲酯和/或二甲醚可根据如羰基化速率、停留时间、碘化物盐促进剂及乙酸溶剂的浓度作较大地改变。

5 从羰基化区连续地移出流出物并分离为含有碘代甲烷、乙酸甲酯和/或二甲醚、乙酸和乙酸酐的主要蒸汽部分和含有在乙酸及乙酸酐混合物中的催化剂成分的溶液的次要部分。将次要部分循环回羰基化区而将主要部分通过一系列的蒸馏分离为各种成分。

10 本发明的方法通过以下的实施例进一步说明, 除非另外指明, 否则其中所给的物质的量均为重量份。除非另外指明, 否则百分数为重量百分数。

以下物质均以所示的速率连续地进料至含有一个或多个挡板及返混反应容器的第一反应区, 一氧化碳通过气体喷射装置以 560 份/分钟的速率在低于所述反应混合物的表面以下进料至该反应区中:

乙酸甲酯	2466 份/分钟
碘代甲烷	704 份/分钟
乙酸	1269 份/分钟
乙酸酐	585 份/分钟

15 铑和锂催化剂成分以在所输送进来的乙酸/乙酸酐中的溶液形式进料, 并给出在第一反应区的液体混合物中 400 至 1000ppm[Rh]和 1000 至 2500ppm[Li]的浓度。设计第一反应区的容量以得到大约 40mins 的停留时间。保持在第一反应区中大约 190 至 210℃的温度和大约 40 至 50bara 的总压力。

20 将第一液体反应混合物从第一反应区中以大约 5570 份/分钟的速率移出, 进料至含有槽反应容器的第二反应区的蒸汽空间, 一氧化碳在顶部进料至蒸汽空间。第一液体反应混合物的组成为大约 30%乙酸甲酯、12%碘代甲烷、22%乙酸、29%乙酸酐和 0.7%(体积)一氧化碳。第一液体反应混合物含有大约 7%的其它成分, 如 1,1-二乙酰基乙烷、焦油、丙酮、惰性材料等。提供一氧化碳至第二反应区的蒸汽空间以
25 维持总压力为大约 40 至 50bara。在第二反应区中的停留时间为大约 4

至 6mins. 提供至第二反应区的一氧化碳的量为大约 20 份/分钟。在第二反应区中维持大约 190 至 210℃ 的温度和大约 40 至 50bara 的总压力。

5 从第二反应区的底部以 5590 份/分钟的速率连续地将第二液体反应混合物移出并进料至第一分离区, 其中将压力降低至 2 至 5bara 以闪蒸出所进料的混合物的大约 80% 的物料。第二液体反应混合物的组成为大约 29% 的乙酸甲酯、12% 的碘代甲烷、22% 的乙酸、31% 的乙酸酐和 0.2% 的一氧化碳和大约 7% 的其它物质。第二液体反应混合物的没蒸发部分含有大约 37% 的乙酸、45% 的乙酸酐、铈和锂的催化剂成分、
10 焦油和其它高沸点物质。溶解在第一液体反应混合物中的一氧化碳的大约 70% 在第二反应区中发生反应。这提高了一氧化碳的总体利用率从大约 90% 至大约 95%。

本发明通过具体参考其优选的实施方案进行了详细的描述, 但应该明白在本发明的宗旨和范围内是可以作出变化和修改的。

15