



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105209418 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201480026054.3

(22)申请日 2014.05.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105209418 A

(43)申请公布日 2015.12.30

(30)优先权数据

61/822,674 2013.05.13 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.11.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/037886 2014.05.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/186386 EN 2014.11.20

(73)专利权人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅得

(72)发明人 穆斯塔法·N·卡里梅

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.

C07C 51/215(2006.01)

C07C 51/43(2006.01)

C07C 53/08(2006.01)

(56)对比文件

US 4338464 A, 1982.07.06,

A. K. Md. L. Rahman et al..Direct conversion of ethane to acetic acid over H-ZSM-5 using H₂O₂ in aqueous phase.《Applied Catalysis A: General》.2013,第456卷82-87.

张艳红等.SiO₂负载MoVNbO复合氧化物催化剂上乙烷低温氧化制乙酸.《催化学报》.2005,第26卷(第8期),719-723.

审查员 张建英

(54)发明名称

通过乙烷氧化制备乙酸的方法

(57)摘要

本公开和发明涉及通过乙烷氧化制备乙酸的方法,包括制备包含非常低浓度的甲酸杂质的高纯度乙酸。更具体地,本文描述了生产乙酸的方法,包括:a.通过乙烷氧化由乙烷生产包含甲酸的粗乙酸组合物;并且之后b.通过结晶除去甲酸来纯化所述粗乙酸组合物,从而获得纯化的乙酸组合物;其中所述甲酸以基于所述纯化的乙酸组合物的总重量,低于按重量计0.2%的量存在于所述纯化的乙酸组合物中。

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

1. 一种生产乙酸的方法,包括:

- a. 通过乙烷氧化由乙烷生产包含甲酸的粗乙酸组合物;并且之后
- b. 通过连续分级结晶除去所述甲酸来纯化所述粗乙酸组合物,从而获得纯化的乙酸组合物;

其中所述甲酸以基于所述纯化的乙酸组合物的总重量,低于按重量计0.2%的量存在于所述纯化的乙酸组合物中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述甲酸以基于所述纯化的乙酸组合物的总重量,小于按重量计0.1%的量存在于所述纯化的乙酸组合物中。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述甲酸以基于所述纯化的乙酸组合物的总重量,小于按重量计0.05%的量存在于所述纯化的乙酸组合物中。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述甲酸以基于所述纯化的乙酸组合物的总重量,小于按重量计0.03%的量存在于所述纯化的乙酸组合物中。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述甲酸以基于所述纯化的乙酸组合物的总重量,小于按重量计0.01%的量存在于所述纯化的乙酸组合物中。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述乙烷提取自天然气。

7. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述乙烷氧化利用O₂和/或空气作为氧化剂。

8. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述乙烷氧化利用催化剂。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述催化剂包含混合的Mo-V-Nb氧化物。

10. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述粗乙酸组合物不包括丁烷、丁烯、丙烷,或丙烯。

11. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述粗乙酸组合物进一步包含乙醛。

12. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述粗乙酸组合物包含水。

13. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述粗乙酸组合物不包括乙烷、乙烯、丁烷、丙烷、丙烯,或丁烯。

14. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述结晶包括静态分级结晶。

15. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述结晶包括降膜分级结晶。

16. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中在约-35℃至约-15℃范围的温度下将所述乙酸结晶。

17. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中在约-15℃至约17℃范围的温度下将所述乙酸结晶。

18. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中在约10℃至约17℃范围的温度下将所述乙酸结晶。

19. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述结晶包括从周围液体中基本上分离包含乙酸的至少一部分晶体,以及将包含乙酸的分离的晶体部分熔化,并与得到的熔融液体基本上分离,并且之后将剩余的晶体熔化以形成所述纯化的乙酸组合物的步骤。

20. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中纯化以除去甲酸不包括蒸馏步骤。

21. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述纯化的乙酸组合物包括基于所述纯化的乙酸组合物的总重量,小于按重量计2%的量的总杂质。

22. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法, 其中所述纯化的乙酸组合物包括基于所述纯化的乙酸组合物的总重量, 小于按重量计1%的量的总杂质。

23. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述杂质包括水、乙烷、乙烯、乙醛, 或甲酸, 或其组合。

24. 根据权利要求22所述的方法, 其中所述杂质包括水、乙烷、乙烯、乙醛, 或甲酸, 或其组合。

25. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法, 其中所述方法进一步包括将所述粗乙酸组合物脱水的步骤。

26. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法, 其中所述方法进一步包括在结晶除去甲酸之前, 将所述粗乙酸组合物脱水的步骤。

27. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法, 其中所述方法进一步包括将所述粗乙酸组合物脱水以生产冰醋酸的步骤。

28. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法, 其中所述方法进一步包括从通过乙烷氧化生产的反应器产物流股中分离乙酸的中间步骤。

通过乙烷氧化制备乙酸的方法

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本申请要求于2013年5月13日提交的美国临时申请第61/822,674号的权益,通过引用将其整体结合于本文中。

技术领域

[0003] 本公开和发明涉及通过乙烷氧化制备乙酸的方法,包括制备包含非常低浓度的甲酸杂质的高纯度乙酸。

背景技术

[0004] 乙烷, C_2H_6 , 在室温下无色无味的烃气体, 在自然界是常见的, 且可以在天然气纯化过程中, 或作为各种石油精炼过程的副产物(诸如来自高级烃的催化裂解), 以工业规模分离。然而, 乙烷的价值和/或价格, 不论是作为燃料还是作为制造其他石油化学品(诸如乙烯或乙酸)的潜在原料, 目前相对较低。

[0005] 乙酸, CH_3-CO_2H , 是以每年数亿吨水平生产的全球化商品, 作为乙酸乙烯酯单体和聚合物的前体, 以及用于制造各种乙酸酯溶剂和其他化学品。虽然近年来已经开发并商业化采用了许多制造乙酸的方法, 通过甲醇羧化生产乙酸目前在化学品工业中是主流。在那些方法中, 将甲烷或煤转化为合成气(氢气和一氧化碳的混合物), 然后将合成气催化转化为甲醇, 然后将其与(自合成气中分离的)一氧化碳在碘化铑或铑催化剂的存在下反应, 以生产乙酸。虽然现代的甲醇羧化方法是非常高效的, 它们也需要多个步骤以及使用高成本的耐腐蚀的构造材料。因此, 制造乙酸的更简单且资金强度较低的方法对于本行业仍具有潜在的兴趣, 特别是由于最近, 已经发现了高效的催化剂(其用于氢化乙酸以制造用作机动车燃料组分的乙醇), 因此从长远角度看乙酸市场的持续扩展是可以预期的。

[0006] 虽然乙烷氧化方法产生较少种类和量的比乙醇更重的杂质, 乙烷氧化方法还易于产生相对大量的甲酸, 由于其化学及物理特性与乙酸相似, 使其很难与乙酸分离, 尤其是生产含有非常低水平的甲酸的非常高纯度的乙酸。乙酸中甚至较低水平的甲酸也是不希望的, 因为甲酸会促进用于制造和储存乙酸的金属容器的腐蚀。

[0007] 因此, 对于用于制造高纯度乙酸的新型且廉价的方法仍存在需要。申请人通过应用用于纯化通过乙烷氧化制成的乙酸的结晶技术, 已经开发了这类新方法。

发明内容

[0008] 根据本发明的目的, 如在本文中实施和广泛描述的, 在一些方面中, 本发明通过提供用于纯化酸的方法满足了这些和其他需要。在另一方面中, 提供了用于纯化丙烯酸和/或乙酸的方法。

[0009] 在一些方面中, 本发明是针对用于生产乙酸的方法, 包括: 通过乙烷氧化由乙烷生产包含甲酸的粗乙酸组合物; 并且之后通过结晶除去甲酸来纯化粗乙酸组合物, 从而获得纯化的乙酸组合物; 其中甲酸以基于纯化的乙酸组合物的总重量, 低于按重量计0.2%的量

存在于纯化的乙酸组合物中。

[0010] 在本文中描述和/或要求保护的用于生产乙酸的方法具有许多方面和变化,当结合相关领域的普通技术人员知识阅读时,从本说明书的公开中将是显而易见的。然而,本说明书的公开以及紧接的下文中所写的描述并不旨在限制在此处所附的权利要求

[0011] 在以下说明书中将部分地阐述其它优势,且通过本说明书,一部分将是显而易见的,或者可以通过如下所述的方面的实践来了解。如下所述的优点将借助于尤其在所附权利要求中指出的化学成分、方法,和它们的组合来实现和获得。应理解的是,上述一般性说明和下面的详细说明二者都仅是示例性和说明性的,而不是限制性的。

附图说明

[0012] 引入并构成本说明书一部分的附图显示了几方面并且与说明书一起用于解释本发明的原理。

[0013] 该图示出了在乙酸重量百分比和结晶温度的范围内乙酸/水混合物结晶的相图。

具体实施方式

[0014] 本文公开了可以用于,可以与其结合使用,可以用于公开方法的制备,或作为公开方法和组合物的产物的材料、化合物、组合物,以及组分。应理解的是,当公开了这些步骤、材料与器件的组合、子集、交互作用、组等时,虽然不能明确地公开这些步骤、材料,和器件的每个不同的单独的和集合的组合和改变的具体引用,本文对每一种进行了专门的考虑和描述。例如,如果公开并论述了催化剂成分,并论述了该成分的多种替代的固态形式,该催化剂成分和固态形式的每种和所有的可能的组合和改变被特别地考虑,除非明确地指出相反。此概念应用于本公开的所有方面,包括但不限于,在制造和使用本公开的组合物方法中的步骤。因此,如果存在可以进行的多种另外的步骤,应理解的是,这些另外步骤的每一个可以与本公开方法的任何具体方面或方面的组合一起,或以任何顺序进行,而且每个这种组合或顺序是具体考虑的,且应当认为是公开的。

[0015] 在本说明书中和在随附的权利要求中,提及了许多术语,应该对它们进行定义以具有以下含义:

[0016] 必须指出的是,除非上下文另外清楚地指出,否则如在说明书和所附的权利要求书中使用的,单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数指示物。因此,例如,提及的酸包括酸的混合物。“可选的”或“可选地”是指随后描述的事件或情况可以发生或不发生,并且该描述包括所述事件或状况发生的情况和不发生的情况。例如,短语“可取代的低级烷基”指该低级烷基可以或不可以被取代,且该描述包括未取代的低级烷基和存在取代的低级烷基两者。

[0017] 范围在本文中 can 表示为从“约”一个特定值和/或至“约”另一个特定值。作为默认,除非在本文中指出了另一种含义,或这种含义对于本领域普通技术人员是明显不恰当的,当术语“约”与特定值相连使用时,约可以指该值本身加上或减去约10%的所述特定值。当表示范围时,另一方面包括从一个特定值和/或到其他特定值。类似地,当数值表示为近似值时(通过使用前置词“约”),将要理解的是,该特定值形成另一个方面。应进一步理解的是,每个范围的端点与其他端点相关又独立于其他端点是重要的。

[0018] 在说明书和随附的权利要求中提及的组合物或制品中的特定要素或成分的重量份,表示该组合物或制品中要素或成分与任何其它要素或成分之间的重量关系(以重量份表示)。因此,在包含2重量份的成分X和5重量份的成分Y的化合物中,X和Y以2:5的重量比存在,并且以这种比例存在而不管化合物中是否含有另外的成分。

[0019] 除非明确指出相反,成分的重量百分数是基于包含成分的制剂或组合物的总重量。

[0020] 然而本文中描述的用于生产乙酸的多种方法的各方面,确实包含以上示出的至少两种,且还可以含有另外的步骤,和/或如以下所写的说明书和随附所写的从属权利要求所进一步描述的限制。

[0021] 在所描述的方法的许多变化中,在气相中由气体反应物(乙烷和氧气或空气)进行乙烷氧化,且最初产生反应器产物流股蒸气的混合物,其包括一些气体产物(诸如未反应的乙烷和/或氧气、乙烯、一氧化碳、二氧化碳)以及一些反应产物蒸气,该蒸汽可以容易地凝结成液体形式(例如乙酸、甲酸,和水)。相反,粗乙酸组合物是包含作为主要成分的液体乙酸的液体。因此,本文中描述的各种方法在这些步骤之间通常包括一种或多种各式各样可能的中间步骤,以将液体形式的粗乙酸与反应器产物流股蒸汽分离。因此,本发明的许多方面包括,将乙酸与通过乙烷氧化生产的反应器产物蒸汽分离以形成粗乙酸组合物的中间步骤。在一些方面,乙烷氧化利用 O_2 和/或空气作为氧化剂。

[0022] 然后通过由粗乙酸组合物中结晶乙酸,来纯化粗乙酸组合物(通常在低温下),以除去水和/或有机杂质并获得纯化的乙酸组合物。在许多实施方式中,甲酸以基于纯化的乙酸组合物的总重量,按重量计小于约0.2%,或小于约0.1%,或小于约0.05%,或小于约0.03%,或小于约0.01%的量存在于纯化的乙酸组合物中。本文描述了用于生产乙酸的方法,包括以下步骤:通过乙烷氧化由乙烷生产包含甲酸的粗乙酸组合物;并且然后通过结晶除去甲酸,来纯化粗乙酸组合物,从而获得纯化的乙酸组合物;其中甲酸以基于纯化的乙酸组合物的总重量,小于按重量计0.2%的量存在于纯化的乙酸组合物中。

[0023] 在一些方面,该方法包括通过乙烷氧化由乙烷生产包含甲酸的粗乙酸组合物。

[0024] 在另一方面中,用于生产乙酸的方法使用乙烷(在环境温度和压力下的气体)作为非常低成本的初始材料,其可以由纯化天然气,或作为许多油精炼过程(诸如高级烃的蒸汽裂化)的副产物容易地商业获得。在另一方面中,乙烷是由天然气中提取的。

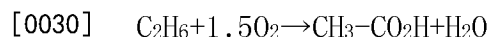
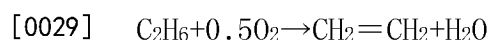
[0025] 乙烷氧化步骤可以在气相或溶液相中进行,且潜在地可以采用用于氧化乙烷的许多潜在氧化剂,诸如氧气(其可以替换地称为双原子氧,或 O_2)、过氧化氢、无机过氧化物、有机过氧化氢,或臭氧,或它们的混合物。在另一方面中,氧化是在气相中进行的,使用氧气和/或空气作为乙烷的氧化剂,可选地添加一种或多种另外的稀释气体/载气(水/蒸汽、氮气、 CO_2 、甲烷等)。

[0026] 在一些方面,空气是用于氧化乙烷的氧气的常用源。在另一方面中,将空气用作氧化剂,且乙烷存在量可以为基于粗乙酸组合物总体积,范围为1% vol至约30% vol的乙烷,与空气混合以形成进料流股,包括示例性值3% vol、5% vol、7% vol、9% vol、10% vol、12% vol、14% vol、16% vol、18% vol、20% vol、22% vol、24% vol、26% vol,和28% vol。在进一步的方面中,乙烷存在量可以为基于粗乙酸组合物总体积,范围为10% vol至20% vol。

[0027] 乙烷氧化步骤可以通过将乙烷与氧气和/或空气在气体相中结合来进行,然后在

大气压或更高的压力下,且在高温下在反应器中,将得到的乙烷/氧气混合物与固体、液体、或气体催化剂接触。

[0028] 在这种乙烷氧化反应中,乙烯(ethylene)($\text{CH}_2=\text{CH}_2$,有时称为“乙烯(ethene)”)和乙酸是反应中两种主要的反应产物,认为该反应按照以下表示的总体化学计量发生:



[0031] 较小量的其他氧化有机化合物也可以产生并存在于反应器产物流股蒸汽中,诸如一氧化碳、二氧化碳,和少量的甲酸、乙醛(acetaldehyde)(有时称为乙醛(ethanal))、乙醇,和一些少量的更高分子量有机氧化化合物。如果将乙烷用作原料,较高分子量的有机氧化化合物存在的浓度,与如果将更重的烃(诸如丙烷、丁烷、戊烷,和己烷)用作氧化的原料相比通常低得多。

[0032] 在一些方面,乙烷氧化利用催化剂。可以采用多种催化剂以改善用于生产乙酸的乙烷氧化的速率和选择性。用于乙烷至乙酸混合物的气相氧化的多种已知的固相催化剂是已知的,且可以用于本文所描述的过程。欧洲专利公开EP 02 94 845(催化剂包含 $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Z}_z$,其中z可以没有或是Nb、Sb、Ta、W等)、EP 04 80 594(金属氧化物催化剂包含钨、钒、铌,和碱金属)、EP 04 07 091(金属氧化物催化剂包含钼、钒、铌,和碱金属)、EP 05 18 548(催化剂具有经验式 VPaMbO_x ,其中M是Co、Cu、Re、Nb、W等中的一种或多种)、EP 0627401(催化剂具有式 VaTi_bO_x),以及WO 99/13980(金属氧化物催化剂具有式 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{X}_d$,其中X选自P、B、Hf、Te,和As)描述了用于乙烷氧化的这类催化剂,以及温度、压力、质量流量的适当组合以进行乙烷至乙烯和乙酸混合物的氧化。本段落中引用的每一个参考通过引用结合它们关于其中描述的催化剂组合物的化学式、它们的制备,以及它们在氧化乙烷中使用的条件的教导。在本发明的各种方面中,催化剂包含混合的Mo-V-Nb氧化物,且可以可选地包含其他金属成分。

[0033] 来自乙烷氧化的反应产物流股可以作为蒸汽流股(反应器产物流股)离开反应器,且可以进一步包含未反应的乙烷和/或氧气、乙烯(ethylene)(乙烯(ethene))、乙酸、水蒸气,和氮气和/或任何可选的载气/稀释气体的混合物,连同较小量的有机副产物气体,诸如甲酸、乙醛(ethanal)(乙醛(acetaldehyde))、一氧化碳,和 CO_2 ,以及甚至更小量的可能的其他较重的有机副产物化合物。

[0034] 来自乙烷氧化的这种反应器产物流股(以混合蒸汽的形式),并不必须是所述方法的两个步骤中描述的粗乙酸组合物,其是液体蒸汽。因此,在本发明的各种方面中,将乙烷氧化步骤生产的反应器产物流股进一步加工成至少部分分离的粗乙酸,以生产液体粗乙酸组合物,其经过所描述的结晶进行纯化。

[0035] 在大气压下,乙酸的沸点是118-119°C,甲酸的沸点是100.8°C,且水的沸点是100°C,而反应器产物流股的其他主要成分(乙烷、乙烯、氧气、氮气、CO、 CO_2 等)具有较低的沸点,使得它们在这种温度下是气体。因此,在本文中所描述的方法的各种方面中,来自乙烷氧化的反应器产物流股蒸汽可以经历冷却/凝结步骤,以从反应器产物流股中至少部分地凝结乙酸、水、和甲酸,从而至少部分地和/或基本上将它们与反应器产物流股的气体分离,所述气体为诸如乙烷、氧气、乙烯、一氧化碳、二氧化碳,或氮气,或其他可选的载气/稀释气体。

[0036] 这种冷却/凝结步骤可以在低于氧化反应器中的压力,但等于或高于大气压力的

压力下,且在稍微低于在该冷却/凝结步骤中采用的压力下的乙酸沸点的温度下进行。例如冷却/凝结步骤可以在大气压力或稍微高于大气压力下,在约118-105℃之间的温度下进行,以至至少略微选择性地从反应器产物流股蒸汽中凝结乙酸,以产生可以进一步如本文所描述的纯化的液体粗乙酸组合物。这种液体粗乙酸组合物可以包含大部分的乙酸。在一些方面,该粗乙酸组合物包含水。在另一方面中,该粗乙酸组合物进一步包含乙醛。在进一步的方面中,该粗乙酸组合物不包含丁烷、丁烯、丙烷,或丙烯。在更进一步的方面中,该粗乙酸组合物不包含乙烷、乙烯、丁烷、丙烷、丙烯,或丁烯。该丁烷可以是丁烷的任何异构体,包括正丁烷或异丁烷。该丁烯可以是丁烯的异构体,包括1-丁烯、Z-2-丁烯、E-2-丁烯,或异丁烯。

[0037] 还可以采用另外的可选加工步骤和/或方法以进一步在其结晶之前预纯化粗乙酸组合物。例如,可以将粗乙酸组合物可选地进一步通过初步蒸馏(在塔板精馏塔(trayed distillation column)或填充精馏塔(packed distillation column)中)与甲酸、乙醛、和水分离,以生产仅包含少量水或甲酸的粗乙酸组合物,然后可以将这种预纯化的粗乙酸组合物结晶。因此,在本文中描述的方法的一些方面中,进一步包括将粗乙酸组合物脱水的步骤,通常通过蒸馏,尽管可以使用其他方法。然而,在本文中描述的方法的一些方面中,除去甲酸和/或水的纯化并不包括蒸馏步骤。类似地,在一些方面中,该方法进一步包括将粗乙酸组合物脱水以生产冰醋酸的一个或多个步骤。在一些方面中,该方法进一步包括将粗乙酸组合物脱水以生产冰醋酸的步骤。在另一方面中,该方法进一步包括在结晶以除去甲酸之前将粗乙酸组合物脱水的步骤。

[0038] 在任何情况下,在乙烷氧化中产生的粗乙酸组合物的纯度可以显著变化,尽管乙酸可以是粗乙酸组合物的主要成分。在本文中描述的方法的各种方面,乙酸成分是按重量计粗乙酸组合物的至少约50wt%,或至少约60wt%,或至少约70wt%,或至少约80wt%,或至少约90wt%,或至少约95wt%,或至少约98wt%,或至少约99wt%。

[0039] 生产粗乙酸组合物,然后通过低温下由粗乙酸组合物中结晶乙酸进行纯化,以基本上除去水和/或有机杂质,并获得/生产纯化的乙酸组合物。

[0040] 在另一方面中,甲酸以基于纯化的乙酸组合物的总重量,小于按重量计约0.2%的量存在于纯化的乙酸组合物中。在另一方面中,甲酸以基于纯化的乙酸组合物的总重量,范围为按重量计0.001%至按重量计0.2%的量存在于纯化的乙酸组合物中,包括示例值按重量计0.003%、按重量计0.005%、按重量计0.007%、按重量计0.01%、按重量计0.03%、按重量计0.05%、按重量计0.07%、按重量计0.09%、按重量计0.1%、按重量计0.13%、按重量计0.15%、按重量计0.17%,和按重量计0.19%。在进一步的方面中,该量可以在由任何两个值衍生的范围内。例如,甲酸可以以基于纯化的乙酸组合物的总重量,范围为按重量计0.003%至按重量计0.19%的量存在于纯化的乙酸组合物中。在一些方面中,甲酸以基于纯化的乙酸组合物的总重量,小于按重量计0.1%的量存在于纯化的乙酸组合物中。在另一方面中,甲酸以基于纯化的乙酸组合物的总重量,小于按重量计0.05%的量存在于纯化的乙酸组合物中。在进一步的方面中,甲酸以基于纯化的乙酸组合物的总重量,小于按重量计0.03%的量存在于纯化的乙酸组合物中。在更进一步的方面中,甲酸以基于纯化的乙酸组合物的总重量,小于按重量计0.01%的量存在于纯化的乙酸组合物中。

[0041] 结晶,也称分级结晶,是在实验室和工业规模上纯化有机化合物的领域中众所周

知的技术。分级结晶的技术信息,包括描述用于结晶的各种方法的技术,名称为“分级结晶(Fractional Crystallization)”的技术手册,可从工业结晶设备的主要供应商,瑞士温特图尔的Sulzer Chemtech处获得,且通过引用将它们的涉及通过结晶纯化有机材料的主要技术因素、技术,和设备的描述结合在本文中。

[0042] 从溶剂中结晶有机化学品一般而言是众所周知的,然而并非特别适用于纯化乙酸,纯的乙酸固体晶体在并不远低于室温在16至17℃的温度下融化为纯液体,以及因为从溶液中结晶乙酸需要非常低的温度。熔体结晶(通过冷却不纯的有机材料的相对较纯的液体“熔体”以形成比初始“熔体”更纯的该材料的晶体的分级结晶有机材料的技术)适用于本文中纯化乙酸。

[0043] 分级/熔体结晶的各种形式和技术可以适用于纯化通过本文中描述的方法生产的粗乙酸组合物。所有这些分级结晶的形式包括从周围液体中基本上分离包含乙酸的至少一部分晶体,以形成纯化的乙酸组合物的步骤。

[0044] 静态分级结晶包括通过冷却容器壁,冷却乙酸的静态液体熔体,使得晶体在容器壁上生长,然后排出剩余的液体以将剩余的熔体与固体晶体分离,可选地随后使晶体“发汗(sweating)”(如下文进一步所述)。图1中示出了水和乙酸的这种静态分级结晶分离的相图。在本文中描述的方法的一些方面中,结晶包括静态分级结晶的步骤。

[0045] 降膜结晶包括将粗乙酸组合物的液体熔体散布在冷却表面上,诸如管的表面上,使得在管壁上形成晶体,可选地随后使晶体“发汗”,然后完全熔化在冷却表面壁上的晶体以收集纯化的乙酸组合物。在本文中描述的方法的一些方面中,结晶包括降膜分级结晶的步骤。

[0046] 通过这些分级结晶方法的任何一种生产的纯化的乙酸组合物的纯度通常可以通过使最初形成的固体乙酸晶体“发汗”并与其母液分离而改善。“发汗”通常包括在分级结晶过程中的另外步骤,其中将分离的包含乙酸的晶体部分熔化,并与得到的熔融液体基本上分离,然后熔化剩余的晶体以形成纯化的乙酸组合物。这种“发汗”步骤改善了纯化的乙酸的质量,因为它有效地洗去了来自初始结晶的所有“母液”(其比晶体本身含有更高的杂质水平),还移除了晶体本身的一些最外层(其还倾向于比初始晶体的内部部分含有更高的杂质水平)。

[0047] 可以冷却液体并在液体内形成晶体的悬液来进行结晶。可以使用用于收集这种悬浮晶体的各种方法,且可以通过各种分批步骤进行,诸如过滤,或通过各种连续方法,例如Gerard J.Arkenbout在CHEMTECH,vol.6,1976年9月,596至599页中描述的那些,通过引用将其对于用于连续分级结晶方法的连续技术和/或设备的教导结合在本文中。在这种技术中,通过该技术使粗乙酸组合物经历连续分级结晶的一个或更多序列以除去水和/或甲酸,所述技术将级分(fraction)冷却以冻析(freeze out)乙酸-水的共熔晶体稠液(magma)(其具有的乙酸含量高于所述级分的乙酸含量),且留下乙酸母液(其具有的水和/或甲酸含量高于所述级分的水和/或甲酸含量),与母液流逆流地移动所述晶体稠液,并在其最终组合物作为产物从分级结晶系统中移开之前,将至少部分的晶体稠液熔化,并且还与晶体稠液的移动逆流地移动熔融液体,从而所述流动的熔融液体和母液冲洗反向移动的晶体稠液并混合以形成将从连续结晶系统中移开的单一的废液。在一些方面中,结晶包括连续分级结晶。

[0048] 一种系统可以通过在长的水平结晶器中冷却(chilling)液体进料来影响这种冷却和逆流冲洗,通过间接热交换冷却该结晶器的内部表面,并由螺旋状螺杆末端刮擦(scraped),当晶体开始在进料端附近直至排出端形成时,螺杆末端推动晶体。将所得母液中晶体的悬浮液排入垂直塔(column)的上部,该垂直塔具有周期性地往复运动的活塞,在浆液进入塔后从塔顶部向下推动,并迫使浆液向下,然后抽出至塔顶。该塔在其上部还具有壁过滤器(wall filter),其从刚好低于悬浮液入口向下延伸至稍低于活塞最远下推处(furthest downward thrust of the piston)。通过活塞压缩进入的悬浮液迫使母液通过所述壁,可以在先前压缩的晶体的向下移动的床上过滤并压实晶体。可以在所述塔的底部部分附近设置加热区,以熔化到达所述加热区的压实的晶体。可以在所述塔的底部设置带阀门的液体产物出口。可以调节通过阀门的液体流量,从而使得压实晶体的向下移动的床仅迫使一部分的晶体熔体离开塔的底部,这将迫使剩余部分的晶体熔体向上移动。向上推动的晶体熔体部分可以在其移入熔化层(melting zone)之前流过下一个向上的邻近的晶体部分,并可以取代来自下一个向上的邻近晶体部分的外表面的母液和/或将其熔化,因而形成与它们接触的杂质含量更低的新液体,其继续向上取代来自相接触的晶体的外层的母液和/或将其熔化。在向下移动压缩晶体的床与向上移动的液体接触时,形成新的晶体或晶体生长,其可以具有更低的杂质含量。

[0049] 通过使用两种或更多种串连流动关系的这种连续分级结晶系统,可以将粗乙酸组合物加工成无水产物,其仅包含极低水平的甲酸,以及仅有极低水平的任何重尾馏分杂质。

[0050] 应当注意的是,在这种分级结晶过程中结晶乙酸所需的温度取决于粗乙酸组合物和/或其随后纯化的级分的纯度。如果粗乙酸组合物是相对不纯的(即仅约50-70%的乙酸),可以在约-35℃至约-15℃范围的温度下将乙酸结晶。如果粗乙酸组合物是中等不纯的,可以在约-15℃至约17℃范围的温度下将乙酸结晶。如果粗乙酸组合物是相对纯的,即按重量计约95%以上,可以在约10℃至约17℃范围的温度下将乙酸结晶。

[0051] 在一个或多个分级结晶阶段之后,纯化的乙酸组合物包含基于纯化的乙酸组合物的总重量,小于2wt%的量的总杂质。在一些方面中,纯化的乙酸组合物包含基于纯化的乙酸组合物的总重量,小于1wt%的量的总杂质。在另一方面中,纯化的乙酸组合物包含基于纯化的乙酸组合物的总重量,范围为0.001wt%至2wt%的量的总杂质,包括示例值0.01wt%、0.015wt%、0.1wt%、0.15wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.7wt%、0.8wt%、0.9wt%、1wt%、1.2wt%、1.4wt%、1.6wt%,和1.8wt%。在进一步的方面中,重量百分比可以在由任何两个示例值衍生的范围内。例如,纯化的乙酸组合物包含基于纯化的乙酸组合物的总重量,范围为0.015wt%至1.8wt%的量的总杂质。

[0052] 在这种纯化的乙酸组合物中,杂质包括水、乙烷、乙烯、乙醛,或甲酸,或它们的组合。

[0053] 所公开的组合物和方法至少包括以下方面。

[0054] 方面1:用于生产乙酸的方法,包括:通过乙烷氧化由乙烷生产包含甲酸的粗乙酸组合物;并且之后通过结晶除去甲酸来纯化该粗乙酸组合物,从而获得纯化的乙酸组合物;其中甲酸以基于纯化的乙酸组合物的总重量,按重量计低于0.2%的量存在于纯化的乙酸组合物中。

[0055] 方面2:根据方面1所述的方法,其中甲酸以基于纯化的乙酸组合物的总重量,按重

量计小于0.1%的量存在于纯化的乙酸组合物中。

[0056] 方面3:根据方面1所述的方法,其中甲酸以基于纯化的乙酸组合物的总重量,按重量计小于0.05%的量存在于纯化的乙酸组合物中。

[0057] 方面4:根据方面1所述的方法,其中甲酸以基于纯化的乙酸组合物的总重量,按重量计小于0.03%的量存在于纯化的乙酸组合物中。

[0058] 方面5:根据方面1所述的方法,其中甲酸以基于纯化的乙酸组合物的总重量,按重量计小于0.01%的量存在于纯化的乙酸组合物中。

[0059] 方面6:根据方面1-5中任一项所述的方法,其中所述乙烷提取自天然气。

[0060] 方面7:根据方面1-6中任一项所述的方法,其中乙烷氧化利用O₂和/或空气作为氧化剂。

[0061] 方面8:根据方面1-7任一项所述的方法,其中乙烷氧化利用催化剂。

[0062] 方面9:根据方面8所述的方法,其中所述催化剂包含混合的Mo-V-Nb氧化物。

[0063] 方面10:根据方面1-9中任一项所述的方法,其中所述粗乙酸组合物并不包含丁烷、丁烯、丙烷,或丙烯。

[0064] 方面11:根据方面1-10中任一项所述的方法,其中所述粗乙酸组合物进一步包含乙醛。

[0065] 方面12:根据方面1-11中任一项所述的方法,其中所述粗乙酸组合物包含水。

[0066] 方面13:根据方面1-12中任一项所述的方法,其中所述粗乙酸组合物不包含乙烷、乙烯、丁烷、丙烷、丙烯,或丁烯。

[0067] 方面14:根据方面1-13中任一项所述的方法,其中所述结晶包括静态分级结晶。

[0068] 方面15:根据方面1-13中任一项所述的方法,其中所述结晶包括降膜分级结晶。

[0069] 方面16:根据方面1-13中任一项所述的方法,其中所述结晶包括连续分级结晶。

[0070] 方面17:根据方面1-16中任一项所述的方法,其中在约-35℃至约-15℃范围的温度下将乙酸结晶。

[0071] 方面18:根据方面1-16中任一项所述的方法,其中在约-15℃至约17℃范围的温度下将乙酸结晶。

[0072] 方面19:根据方面1-16中任一项所述的方法,其中在约10℃至约17℃范围的温度下将乙酸结晶。

[0073] 方面20:根据方面1-19中任一项所述的方法,其中结晶包括从周围液体中基本上分离至少一部分包含乙酸的晶体,以形成纯化的乙酸组合物的步骤。

[0074] 方面21:根据方面20所述的方法,其中将分离的包含乙酸的晶体部分熔化,并与得到的熔融液体基本上分离,并且之后熔化剩余的晶体以形成纯化的乙酸组合物。

[0075] 方面22:根据方面1-21中任一项所述的方法,其中纯化以除去甲酸不包含蒸馏步骤。

[0076] 方面23:根据方面1-22中任一项所述的方法,其中纯化的乙酸组合物包含基于纯化的乙酸组合物的总重量,按重量计小于2%的量的总杂质。

[0077] 方面24:根据方面1-22中任一项所述的方法,其中纯化的乙酸组合物包含基于纯化的乙酸组合物的总重量,按重量计小于1%的量的总杂质。

[0078] 方面25:根据方面23-24中任一项所述的方法,其中所述杂质包括水、乙烷、乙烯、

乙醛,或甲酸,或它们的组合。

[0079] 方面26:根据方面1-25中任一项所述的方法,其中所述方法进一步包括将粗乙酸组合物脱水的步骤。

[0080] 方面27:根据方面1-26中任一项所述的方法,其中所述方法进一步包括在结晶以除去甲酸之前,将粗乙酸组合物脱水的步骤。

[0081] 方面28:根据方面1-27中任一项所述的方法,其中所述方法进一步包括将粗乙酸组合物脱水以生产冰醋酸的步骤。

[0082] 方面29:根据方面1-28中任一项所述的方法,其中所述方法进一步包括从通过乙烷氧化生产的反应器产物流股中分离乙酸的中间步骤。

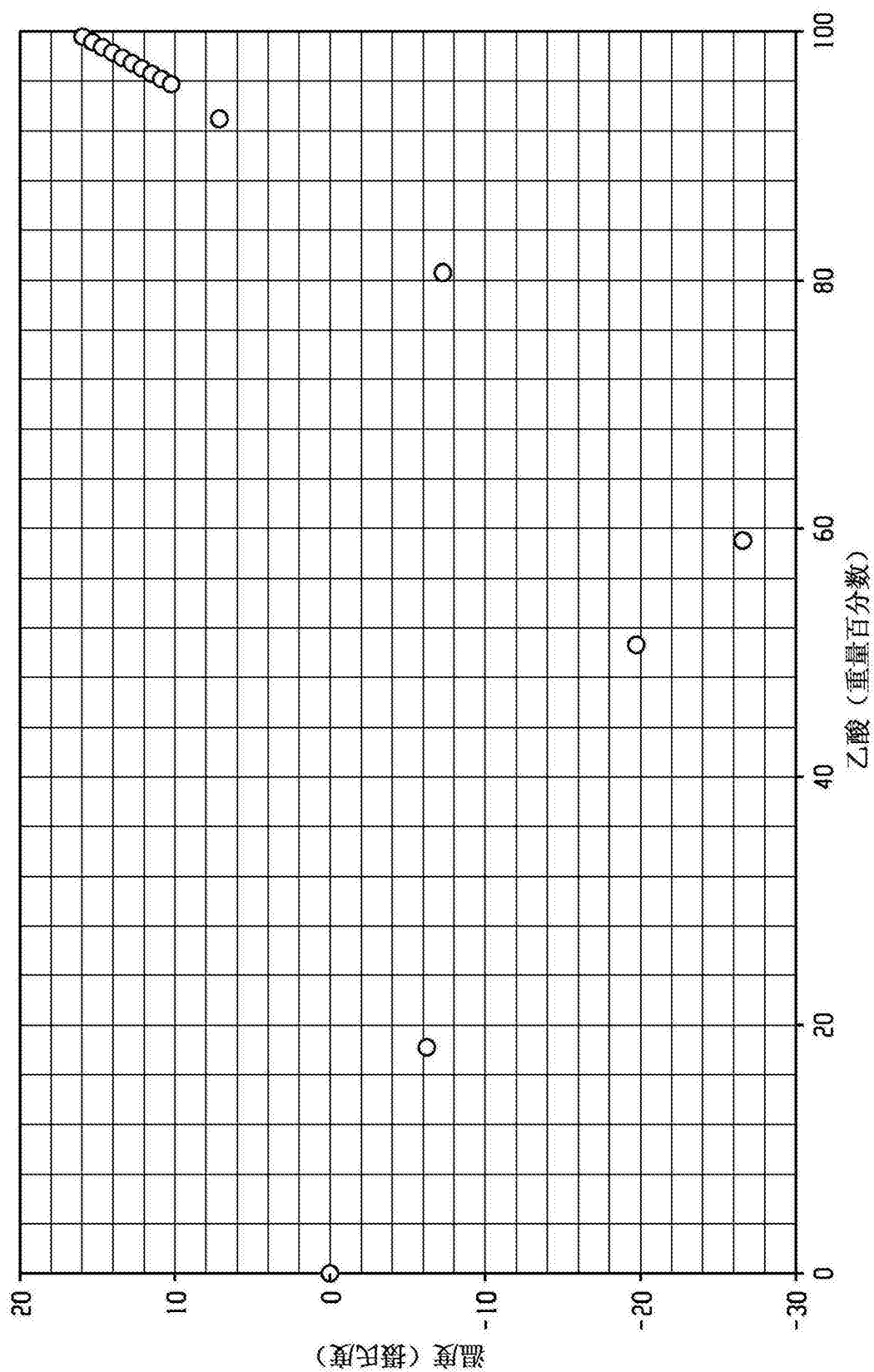


图1