[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1024189C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89109162.9

[51]Int.Cl[5]

[45]授权公告日 1994 年 4 月 13 日

C07C 53/08

[24]颁证日 94.1.16

[21]申请号 89109162.9

[22]申请日 89.12.9

[30]优先权

[32]88.12.9 [33]US[31]282,180

[73]专利权人 赫希斯特人造丝公司 地址 美国新泽西州

[72]发明人 G·保尔·特伦茨 菲利普·M·柯林

马克·O·斯科特斯

温妮·D·皮卡德

[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

代理人 樊卫民

C07C 51/12

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 在加氢催化剂存在下用氢对乙酸的处理

[57]摘要

在加氢催化剂存在下用氢对含卤化物、不饱和物质和羧基化合物杂质的乙酸进行加氢处理，从而获得质量改进的乙酸产品，这可通过测定高锰酸盐时间来证实。

权　利　要　求　书

1. 一种处理含杂质的乙酸以改进高锰酸盐时间的方法，上述杂质选自卤化物、不饱和物质，羰基化合物和其混合物，上述的乙酸是在水和卤化物助催化剂存在下对甲醇进行铑催化羰基化而获得的，其改进方法包括：在氢压为1至30大气压和0.01至10%（重量）加氢催化剂存在下，在17至200℃的温度下和足以氢化上述杂质的时间内氢化乙酸，然后测高锰酸盐时间得到改进的乙酸产品。

2. 权利要求1所述的方法，其中加氢催化剂选自铂、钯、铑、钌、锇、镍和钴。

3. 权利要求2所述的方法，其中温度为25至120℃，压力为5至50*psig*。

4. 权利要求3所述的方法，其中加氢催化剂的用量以乙酸为基准为0.5至5%（重量）。

在加氢催化剂存在下用氢对乙酸的处理

于1986年12月1 日递交的未决申请936188号公开了用诸如肼或其衍生物这样的化合物进行处理以纯化乙酸的方法。于1987年12月23日递交的未决申请137844号公开了用臭氧处理乙酸以改进高锰酸盐时间的方法。

本发明涉及对乙酸的处理，更具体地说，涉及对由甲醇的催化羰基化反应制得的乙酸的处理。

已可使用多种方法生产乙酸，例如乙醛氧化，石脑油、丁烷及类似化合物的氧化，或由甲醇和一氧化碳直接合成。生产乙酸的许多有效工业方法之一是美国专利3769329 号所公开的甲醇羰基化。羰基化催化剂包括铑，它与一种含卤素的助催化剂（例如甲基碘）一起或者溶于或分散于液体反应介质中，或者载于一种惰性固体上。该铑能以任何形态加入反应体系，而且加料的形态与鉴定（如果这种鉴定确实可能的话）活性催化剂络合物中铑组份的确切性质无关。同样，卤化物助催化剂的性质也不是关键。该文献公开了大量适用的助催化剂，最多的是有机碘类。一般是将催化剂溶解于液体反应介质中，再往该液体中连续通入一氧化碳来进行合成反应的。

在共同未决的共同转让的美国专利申请699,525（1985年2 月8日递交）和欧州专利申请161874（1985年11月21日公开）中公开了

对一种在铑催化剂存在下醇羰基化生产比醇多一个碳原子的羧酸现有方法的改进。正如其中所述，在反应介质中由甲醇（MeOH）生产乙酸（HAc），该反应介质含乙酸甲酯（MeOAc）、卤代甲烷[尤其是甲基碘（MeI）]和有效催化浓度的铑。该发明主要在于通过反应介质中维持有效催化量的铑，至少有限浓度的水、乙酸甲酯和甲基碘，保持比以甲基碘或其它有机碘形式存在的碘化物含量更高的特定的碘离子浓度，则即使在反应介质中水浓度极低，如4％（重量）或更低（尽管一般工业生产中保持约14％或15％（重量）的水）的情况下也能使催化剂的稳定性和羰基化反应剂的产率保持在非常高的水平。碘离子以简单盐的形式存在，且以碘化锂为佳。该申请指出，乙酸甲酯和碘盐的浓度是影响甲醇羰基化生成乙酸的速度的两个重要因素，尤其在反应剂水的浓度低时更是如此。使用较高浓度的乙酸甲酯和碘盐，即使在液体反应介质含水浓度低到约0.1％（重量）时，也能获得意外水平的催化剂稳定性和反应产率，如此低的水含量可广义地简单定义为“有限浓度”的水，另外，所用反应介质也改善了铑催化剂的稳定性，如阻止催化剂沉降，尤其是在生产中产品回收阶段更是如此，在这阶段，为回收乙酸产品进行蒸馏时会除去催化剂中的一氧化碳，而一氧化碳在反应容器内的环境下是对铑有稳定作用的配位体。这里的美国专利申请699,525号作为参考并入本说明书。

可按常规方法如通过一系列蒸馏将由甲醇羰基化制成的乙酸提纯为高纯度产品。以此方法尽管也能制取纯度较高的乙酸，但乙酸产品中含某些副产物杂质，这可根据它对高锰酸盐的还原作用来测

定。还原杂质的量可用高锰酸盐时间来表示。高锰酸盐时间是一项重要的工业试验，羧酸产品都必须满足此试验的要求，这是因为在许多应用方面这类杂质的存在是极有害的。因为这些杂质会与乙酸一起蒸出，仅仅采用常规的提纯方法显然难以脱除这些少量的杂质。

在所发现的能降低高锰酸盐时间的杂质中，最易从反应器的催化剂溶液中被夹带进入产品液流的要算烷基碘杂质。在乙酸产品中还发现多种不饱和物质和羰基化合物杂质，包括丁烯醛和2-乙基丁烯醛。如前所述，因为碘化物、不饱和物质及羰基化合物杂质的存在量极少，因此采用物理方法从乙酸制品中脱除这些杂质很困难，且成本高。因而需要一种经济的除杂质方法。

已提出过多种提纯羧酸或从酸中脱除非酸性组分的方法，例如，美国专利4576683 公开了一种使C_1-C_{10} 脂肪酸及C_3 - C_{10} 烯属羧酸从带非酸性物质的混合物中分离出来的方法。该方法是使用酰胺作萃取剂萃取蒸馏，得到萃取剂- 酸的混合物，再经精馏，从此萃取剂- 酸混合物中得到该酸。据称，该专利介绍的此方法特别适用于对含有未转化的烃类及其氧化化合物如与醇、醛和/ 或酮，以及还可能含有的如同氧化反应而产生的其它杂质的甲酸、乙酸和/ 或丙酸的水溶液混合物的分离提纯。此专利中选用的酰胺萃取剂是具有5 或6 元环的内酰胺，特别介绍了吡咯烷酮及其衍生物。

美国专利4268362 提供一种从合成反应（如乙醛氧化法、丁烷气相或液相氧化法，石脑油或石蜡氧化法以及甲醇与一氧化碳反应

法）制成的粗乙酸产品中脱除甲醛的方法。此分离方法包括在加热段于接近乙酸沸点或更高的温度下处理乙酸，移出加热的产物并送入蒸馏段，进行蒸馏操作而获得低沸点馏分、高沸点馏分和中等沸点的乙酸馏分，其中的甲醛含量为300ppm或更低。

美国专利3725208 涉及一种从丙烯酸中脱除少量醛类杂质的方法，它包括向丙烯酸添加少量选自硫酸、肼、苯肼、苯胺、单乙醇胺、乙二胺和甘氨酸的化合物，然后蒸馏此丙烯酸的混合物。虽然通常肼与丙烯酸经过放热反应生成吡咯烷酮，并且胺类如单乙醇胺和乙二胺具有与丙烯酸成盐和生成氨基羧酸的性能，但专利权人指出，令人惊奇的是这些化合物主要与丙烯酸中所含的醛类反应并可从丙烯酸中除去它们。

转让给Daicel Chemical Industries, Ltd的日本专利申请84-176729 公开了一种乙酸提纯的方法，该法将少量过乙酸加入粗乙酸产品中，于50℃至120 ℃加热该混合物约20小时，然后蒸馏。

日本专利申请60-222439 公开了由乙烯酮法生成的乙酸酐的提纯方法，这种方法是先将乙酸热解为乙烯酮，然后经吸收反应与乙酸结合，生产乙酸酐。

美国专利2900413 是另一提出改进脂肪酸高锰酸盐时间的专利，该专利公开了加热步骤和蒸馏步骤。

本发明涉及在加氢催化剂存在下对乙酸进行氢化，处理乙酸及改善高锰酸盐时间的方法。乙酸，如甲醇催化羰基化制得的乙酸，可含不饱和物质和羰基化合物杂质，如丁烯醛和2-乙基丁烯醛。根

据本发明，通过在加氢催化剂存在下用氢处理乙酸，可将不饱和的醛杂质转化成它们相应的饱和醛和/ 或醇，从而提高高锰酸盐时间。

本发明的加氢处理适用于处理采用任何已知方法（如天然气的氧化或者二甲醚或乙酸甲酯的羰基化）生成的乙酸。本发明的处理方法对处理在诸如铑这样的金属催化剂存在下对甲醇进行羰基化生产的乙酸较佳。当按美国专利3,769,329 所介绍的，采用金属（如铑）和卤化物助催化剂（如有机卤代物）进行催化羰基化反应时，本发明的加氢处理特别有效。当采用如每个专利699525号所定的条件（其中的催化剂溶液不仅含铑催化剂和有机卤化物助催化剂，而且还含有碱金属碘化物盐）以甲醇羰基化法产生乙酸时，本发明对乙酸的处理更加特别有效。业已发现，不饱和物质和羰基化合物杂质降低乙酸产品的商品价值。

在例如美国专利申请699525所介绍的甲醇羰基化生成乙酸的情况下，所用催化剂包括铑组分和卤素助催化剂，其中卤素可是溴或碘。催化剂体系的铑组分一般被认为是以铑与一个卤素组分的配位化合物的形式存在，其中卤素组分提供至少一个此配位化合物的配位体。除铑与卤素的配位之外，还认为一氧化碳配体与铑会形成配位化合物或络合物。可通过以铑金属、铑盐及铑氧化物、有机铑化合物、铑配位化合物等形式在反应区中加铑，来提供催化体系的铑组分。

此催化体系的卤素助催化组分由包括有机卤化物在内的卤素化合物构成。因此可使用卤代烷烃，卤代芳烃和取代的卤代烷烃及取

代的卤代芳烃化合物。该卤化物助催化剂以其烷基相当于被羰基化的原料醇的烷基的卤代烷烃的形式存在为宜，例如，在甲醇羰基化制备乙酸时，卤化物助催化剂包括卤代甲烷，以甲基碘为佳。

所用的液体反应介质可包括任何与催化剂体系相溶混的溶剂，包括纯醇或醇原料和/或所需羧酸和/或这两类化合物的酯的混合物。优选的用于低水含量羰基化法的溶剂和液体反应介质包括羧酸产品。因此，在甲醇羰基化制备乙酸时，其溶剂以乙酸为宜。

反应介质中还应加水，但所加水的浓度大大低于以前认为可获得足够反应速率的水浓度。众所周知，在本发明所述的这类铑催化羰基化反应中，加水对反应速率起促进作用（见美国专利3769329号）。因此，进行工业生产时的水浓度至少为14%（重量）。因而根本意想不到在水含量低于14%（重量）和低至0.1 %（重量）时即可获得基本上等于或高于用14%（重量）这样高浓度水含量时获得的反应速率。

根据在本发明中最有效的羰基化法，通过在反应介质中加入一种相当于由被羰基化的醇与羰基化反应生成的酸所形成的酯，以及一种除了作为助催化剂如甲基碘或其它有机碘化物外的附加的碘离子，则在低水浓度下，也能获得所希望的反应速率。因此，在甲醇羰基化制备乙酸时，所用的酯是乙酸甲酯，附加的碘助催化剂是一种碘盐，以碘化锂为佳。已经发现，在低水浓度条件下，乙酸甲酯和碘化锂仅在它们各自的浓度较高时起速率助催化剂作用，并发现当二组分同时存在时，助催化作用较高。在共同转让的美国专利申请699525公开之前的先有技术中还未认识到这一点。与先有技术相

比，认为在推荐的羰基反应体系的反应介质中使用的碘化锂的浓度是相当高的，先有技术中几乎没有在这类反应体系中试验使用卤化物盐。

可在适合于形成羰基化产物的温度和压力条件下使液相的原料醇与鼓泡通入含铑催化剂、含卤素助催化组分、烷基酯和附加的溶解性碘盐助催化剂的液体反应介质中的一氧化碳紧密接触进行羰基化反应。因此，当原料是甲醇时，含卤素的助催化组分是甲基碘，烷基酯是乙酸甲酯。一般认为，催化剂体系中碘离子的浓度很重要，而与碘结合的阳离子并不重要，并且在碘摩尔浓度给定的条件下，阳离子的性质不象碘浓度的作用那样明显。只要在反应介质中充分可溶，可使用任何金属碘化物盐或任何有机阳离子碘化物盐来提供所需浓度的碘化物。碘化物盐可以是有机阳离子的季盐或无机阳离子的碘化物盐。较好的碘化物盐是碘与“Handbook of Chemistry and Physics”（CRC press，Cleveland，Ohio，1975-76，第56版）一书中的元素周期表中Ⅰa族和Ⅱa族的一种金属所生成的盐。碱金属碘化物尤为有效，而以碘化锂为佳。在本发明中最有用的低含水量羰基化反应中，除有机碘化物助催化剂之外的附加碘化物在催化剂溶液中的用量为2％至20％（重量），而以10％至20％（重量）为宜，乙酸甲酯的用量为0.5％至30％，而以2％至5％（重量）为宜，碘甲烷的用量为5％至20％，以14％至16％（重量）为宜。铑催化剂的用量为200至1000ppm，而以300至600ppm为宜。

典型的羰基化反应温度为约150℃至250℃，温度范围在约

180 至200 ℃内较好。反应器中一氧化碳的分压可在较宽范围内变化，但一般为约2 至30大气压，而以约4 至15大气压为宜。加上副产物的分压和所含液体的蒸汽压，反应器内总压力范围为约15至40大气压。

一种可使用的反应及乙酸收集体系，其中使用本发明的改进方法，包括(a) 液相羰基化反应器，(b) 所谓“闪蒸器”和(c) “甲基碘- 乙酸分离柱”。羰基化反应器是一台带搅拌的高压釜，其中反应液体的含量自动保持在恒定浓度。向反应器中连续通入新鲜甲醇、加足量水以在反应介质中至少保持有限浓度的水、来自闪蒸器底部的循环催化剂溶液和来自甲基碘- 乙酸分离柱顶的循环的甲基碘和乙酸甲酯。可以使用另外的蒸馏体系，只要可以收集粗乙酸产品和向反应器循环输入催化剂溶液，甲基碘，水和乙酸甲酯。在优选的方法中，一氧化碳在用来搅拌组分的搅拌器之下连续通入羰基化反应器。采用这种方法当然会使气体原料通过反应液体充分分散。从反应器中排出吹洗气流，以防止气体副产物积累并保持给定反应器总压下确定的一氧化碳分压。反应器的温度是自动控制的，一氧化碳原料的通入速率应足以保持所需的反应器总压。

液体产物从羰基化反应器中出料的速率应足以保持反应器中的物料保持在恒定水平，并将该液体产物在闪蒸器顶部和底部之间的中点处通入闪蒸器。在闪蒸器中催化剂溶液作为底部液流放出（主要是乙酸，含有铑和碘化物盐，同时还有少量乙酸甲酯、甲基碘和水)，而闪蒸器顶部成分主要含乙酸产品以及甲基碘、乙酸甲酯和水。一部分一氧化碳连同甲烷、氢气和二氧化碳等气体副产物从闪

蒸器的顶部放出。

然后将从甲基碘- 乙酸分离柱底部流出的乙酸产品（也可以靠近底部以侧流形式出料）抽出进行最终提纯，如根据要求按本技术领域普通技术人员所熟知的方法，最好是蒸馏法除去水等。将来自甲基碘- 乙酸分离器顶部的、主要含甲基碘、乙酸甲酯和水的组分与新鲜甲基碘一起再循环到羰基化反应器中，新鲜甲基碘的通入速率应足以保持羰基化反应器中液体反应介质所要求的甲基碘浓度。需要通入新鲜甲基碘是为了补充闪蒸器和羰基化反应器排放气流中损失的甲基碘。

干燥的乙酸粗产品还不够纯，因为它含有残余的副产物如有机碘化物和金属碘化物、不饱和物质和羰基化合物杂质，如丁烯醛和2-乙基丁烯醛。含量约为10～15ppm 的少量这些杂质会降低乙酸产品的工业可用性，因此发明了在加氢催化剂存在下用氢处理乙酸，使获得可氢化杂质低的高质量乙酸产品成为可能，这可由高锰酸盐试验来证实。

在实施本发明时，将含卤化物，不饱和物质和羰基化合物杂质的乙酸粗品或成品加入到含加氢催化剂的容器（如搅拌容器）中。在分子氢存在下，在约17至200 ℃，较好的是约25至120 ℃的温度下进行加氢反应。往反应容器中通入氢气，使氢气压力达约1 至30大气压，较好的约为5 至50磅/ 平方英寸.[表压](psig)。在上述温度和压力下乙酸粗品和成品氢化的停留时间通常少于8 小时，但要足以使醛杂质（如丁烯醛和2-乙基丁烯醛）饱和，形成相应的饱和的醛和/ 或醇。正如下文所示的那样，可采用间歇操作或连续操

作，如搅拌逆混或滴液床加氢反应器，在25至120℃的温度下，在停留时间为2 小时或更少的条件下达到高锰酸盐时间的改进。在加氢反应结束后，将乙酸产物与催化剂分离，若需要，可再进一步加工处理。本发明的加氢反应可与前面所介绍的、美国专利4615806号所公开的去除碘化合物的方法结合使用。

用于本发明的加氢催化剂可以是不溶于乙酸的任何已知的加氢催化剂。这类催化剂的例子有铂、钯、铑、钌、锇、铱、镍、钴等，它们可不载于或载于载体材料（如炭、酸性粘土或非晶形硅铝）上。沸石（如沸石X和Y）也是有效的载体材料。阮内镍和钴也是有效的催化剂。

载体材料的颗粒尺寸可在0.01至10mm的宽范围内变化，表面面积（BET）为1 至700m^2/g 。宜采用过滤法从乙酸产物中分离出催化剂。

以乙酸的重量为基准，催化剂的用量宜为0.01至10%（重量），较好的为0.5 至5.0 %（重量）。

参照下列用于说明目前实施本发明最佳方案的实施例，可更完整地理解本发明。实施例中按下述方法测定高锰酸盐时间：

于室温下向装有50毫升乙酸的量筒中加1 毫升0.1 N的高锰酸钾水溶液。盖住量筒并振荡，并立即启动计时器测定由紫色变为黄琥珀色的终点所需的时间，将此与表示可氧化杂质（如不饱和物质和羰基化合物）含量的标准参考色对比。变成黄琥珀色所需的时间长，则表明在乙酸中存在的可氧化杂质的含量低。

在下列实施例中，按下述方法测定“高锰酸盐消耗量”：将1

毫升0.1 N高锰酸钾水溶液加到5 毫升乙酸中。振荡该溶液，然后放在可见光分光光度计中以测量在5 分钟内消耗的高锰酸盐的量。在5 分钟内消耗的高锰酸盐的量少，则表面在乙酸中存在的可氧化杂质的含量低。

实施例1 ～7

在下列实施例中，采用间歇式操作，在加氢催化剂存在下用氢处理冰乙酸粗品和成品（采用卤素助催化的铑催化剂以甲醇羰基化法制得乙酸）。在各个实施例中，将150 毫升乙酸原料加入到含9克加氢催化剂的300 毫升振动储气瓶中。除非另外说明，催化剂是0.1 %（重量）Pd/C（Girdler- G75A）或0.5 %（重量）Pd/C（Oxy- Catalyst-2785 D）。如下面表1 所示，结果表明，在乙酸中可氧化的化合物减少，得到质量改进的乙酸，这可从乙酸的高锰酸盐消耗量看出。

表 1

间歇式加氢试验

试验序号	催化剂	试验时间（分）	$KMnO_4$ 消耗量 (mM) (a)	反应条件
粗品				
HOAC	未处理	-	2.0	--------
1	0.5% Pd/C	60	0.39	120 °C , 100 psig
2	0.5% Pd/C	30	0.56	120 °C , 100 psig
3	0.1% pd/C	60	0.50	120°C , 100 psig
成品				
HOAC	未处理	-	0.40	---------
4	0.1% Pd/C	30	0.35	18°C , 100 psig (b)
5	0.1 Pd/C	30	0.34	25°C , 100 psig
6	0.1% Pd/C	30	0.38	25°C , 100 psig
7	0.5% Pd/硅石	30	0.34	120°C , 100 psig

（a）乙酸的质量用$KMnO_4$消耗量表示。 $KMnO_4$消耗量是5分钟内每升乙酸所消耗的$KMnO_4$的毫摩尔数。

（b）该试验使用Calsicat E--156（0.5 wt.%Pd/C）。

实施例8 ～18

在下列实施例中，采用滴液床操作，在加氢催化剂存在下用氢处理冰乙酸成品（采用卤素助催化的铑催化剂以甲醇羰基化法制得乙酸）。在各个实施例中，在25℃的温度下，在滴液床反应器（0.125英寸内径×8.7 英寸长；约3.1 升）中进行试验。加入的催化剂的量根据几个不同的停留时间以及不同的ＨＯＡＣ液体通量而发生变化。如下面表2 所示，结果表明，在乙酸中可氧化的化合物减少，得到质量改进的乙酸，这可从乙酸的高锰酸盐消耗量看出。

表 2

乙酸成品的滴液床加氢（a）

试验序号	试验压力（psig）	H_2 进料（升／小时）	HOAC 进料（升／小时）	停留时间（分）	液体通量（千克/米²/秒）	$KMnO_4$ CLP METH（分）	消耗量 (b) CCTC METH（mM）
成品 HOAC							
未处理	-	-	-	-	-	0.25	0.40
8 (c,d)	5	26.1 (N2)	10.9	10	2.8	0.25	0.40
9	5	25.9	11.1	10	2.8	10	0.34
10	5	27.0	10.8	10	2.8	4	0.34
11	50	23.0	11.0	10	2.8	3	0.38
12 (e)	5	28.0	11.8	5	3.0	2.5	0.40
13	5	28.6	6.3	10	1.6	3	0.38
成品							
未处理	-	-	-	-	-	1.5	0.40
14 (f)	50	19.7	5.6	33	1.4	120	0.17
15	50	51.9	19.4	10	5.0	120	0.16
成品							
未处理	-	-	-	-	-	0.25	0.40
16	50	51.4	18.7	10	4.8	20	0.30
17	50	26.2	6.7	28	1.7	50	0.21
18	5	50.2	19.7	9	6.3	15	0.31

（a）催化剂试验在滴液床反应器(0.125英寸内径×8.7 英寸长，约3.1 升）中进行。加入的催化剂的量根据几个不同的停留时间和HOAC液体通量而发生变化。所有的试验都在25℃和5 或50 psig反应器压力下进行。

（b）乙酸的质量用$KMnO_4$ 时间和$KMnO_4$ 消耗量表示。$KMnO_4$ 时间是50毫升乙酸消耗1 毫升0.1 N $KMnO_4$ 所需的分钟数。$KMnO_4$ 消耗量是在5 分钟内5 毫升乙酸消耗的0.1 N KMO_4 的量（毫摩尔/1升乙酸）。

（c）试验8 ～11使用Calsicat 的0.1 %（重量）Pd/低硫-颗粒炭（D-156M# 20D-052）。往反应器中加入1.8 L(855gms)该催化剂。

（d）在催化剂置于氢气气氛前，在氮气气氛下进行试验（空白试验）。

（e）试验12～13使用Calsicat 的0.1 %（重量）Pd/低硫-颗粒炭（E-156M# 20D-052）。往反应器中加入1.0L（475gms）该催化剂。

（f）试验14～18使用Calsicat 的0.5 %（重量）Pd/低硫-颗粒炭（E-156，# 65C-0388)。往反应器中加入3.08L（1426 gms)该催化剂。