



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107912038 B

(45) 授权公告日 2021.05.04

(21) 申请号 201580081306.7

(22) 申请日 2015.10.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107912038 A

(43) 申请公布日 2018.04.13

(30) 优先权数据
14/788,928 2015.07.01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/053728 2015.10.02

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/003497 EN 2017.01.05

(73) 专利权人 国际人造丝公司
地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 R·D·沙弗 刘耀华
M·O·斯盖茨

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

代理人 王翊钧

(51) Int.Cl.
C07C 51/44 (2006.01)
B01D 3/32 (2006.01)
B01D 3/14 (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01)
B01D 3/42 (2006.01)
C07C 51/12 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1244533 C, 2006.03.08
CN 104169249 A, 2014.11.26
CN 103370297 A, 2013.10.23
CN 101090880 A, 2007.12.19
CN 1234019 A, 1999.11.03
CN 104023848 A, 2014.09.03
WO 2006/091397 A1, 2006.08.31
CN 103402966 A, 2013.11.20

审查员 袁喆

权利要求书2页 说明书22页 附图1页

(54) 发明名称

用于生产乙酸的方法

(57) 摘要

公开了用于生产乙酸的方法,其中在两个塔之间在侧流中控制水浓度。通过液态轻相再循环控制水浓度来控制侧流中的碘化氢浓度小于或等于50wppm。

1. 用于生产乙酸的方法,包括:
提供包括反应器和闪蒸容器的反应系统;
在反应器中形成反应介质;
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,其中所述反应介质包含0.1至4.1重量%的量的水;
在第一塔中蒸馏所述蒸气产物料流以获得侧流和包含大于或等于5重量%的量的水的低沸点塔顶蒸气料流;
冷凝所述低沸点塔顶蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重液相和轻液相;
将部分重液相、部分轻液相或其混合物回流至第一塔,其中在0.05至0.4的回流比下操作第一塔;
控制所述轻液相到反应系统的再循环率来维持所述侧流中的水浓度在1至3重量%和所述侧流中的碘化氢浓度小于或等于50wppm的量,基于所述侧流的总重量计;和
在第二塔中蒸馏所述侧流以获得纯化的乙酸产物和包含50至75重量%的量的水的第二塔顶馏出物料流。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应介质包含0.5至30重量%的量的乙酸甲酯、200至3000wppm的量的金属催化剂、1至25重量%的量的碘盐和1至25重量%的量的甲基碘。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中将一部分的所述重液相进行处理以移除至少一种高锰酸盐还原化合物,所述高锰酸盐还原化合物选自乙醛、丙酮、甲基乙基酮、丁醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、2-乙基丁醛和它们的醇醛缩合产物。
4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在所述侧流中水浓度维持在1.1至2.5重量%。
5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在所述侧流中碘化氢浓度维持在0.1至50wppm。
6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述侧流进一步包含浓度为0.1至6重量%的一种或多种C₁至C₁₄烷基碘和所述侧流进一步包含浓度为0.1至6重量%的乙酸甲酯。
7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述侧流包含侧流中水浓度的±0.9重量%的量的的一种或多种C₁至C₁₄烷基碘和乙酸甲酯的每一者。
8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中将所述重液相、所述轻液相或其混合物回流至第一塔。
9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述轻液相包含40至80重量%的量的水。
10. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述重液相包含小于或等于1重量%的量的水。
11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中将所述纯化的乙酸产物从第二塔的塔底物或接近塔底物抽取。
12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中含水塔顶馏出物从第二塔抽取。
13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述含水塔顶馏出物包含进料至第二塔的侧流中的水的大于或等于90%。
14. 根据权利要求12所述的方法,进一步包括将含水塔顶馏出物或其冷凝部分再循环至反应器,其中再循环至反应器的轻液相的质量流量与到反应器的含水塔顶馏出物的质量流量的再循环比小于或等于2。

15. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中不将水、乙酸甲酯或其组合引入所述蒸气料流。

16. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中不将水、乙酸甲酯或其组合引入第一塔。

17. 根据权利要求1或2所述的方法, 进一步包括使所述纯化的乙酸产物在所述纯化的乙酸产物的总碘化物浓度小于或等于5wppm时与保护床接触。

18. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中轻液相的再循环为从所述低沸点塔顶蒸气料流冷凝的总轻相的0至20%。

19. 根据权利要求1或2所述的方法, 进一步包括控制所述反应介质中乙基碘浓度小于或等于750wppm, 并且其中所述乙酸产物包含小于250wppm丙酸而不用从所述乙酸产物直接移除所述丙酸。

20. 根据权利要求19所述的方法, 其中所述反应介质中的乙基碘和所述乙酸产物中的丙酸以3:1至1:2的重量比存在。

21. 根据权利要求19所述的方法, 其中乙醛和乙基碘以2:1至20:1的重量比存在于所述反应介质。

用于生产乙酸的方法

[0001] 优先权要求

[0002] 该专利申请要求2015年7月1日提交的美国专利申请号14/788,928且标题为“Process For Producing Acetic Acid”的优先权,其全部公开内容以引用方式并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及用于生产乙酸的方法,并且特别地涉及用于控制进料至干燥塔的水浓度和碘化氢浓度的改善方法。

背景技术

[0004] 在当前采用的合成乙酸方法之中,商业上最有用的一者是如美国专利号3,769,329中教导的用一氧化碳催化羰基化甲醇,其以全文引用的方式并入本文。羰基化催化剂含有诸如铑的金属催化剂,所述催化剂连同如由甲基碘所例示的含卤素催化剂促进剂溶解或以其它方式分散于液体反应介质中或者负载在惰性固体上。反应通过将一氧化碳气体连续鼓泡经过溶解有催化剂的液体反应介质来进行。

[0005] 将甲醇和一氧化碳作为原料进料至反应器中。将一部分反应介质连续抽取并提供至闪蒸容器,其中将产物闪蒸并作为蒸气送入纯化组列。纯化组列包括作为塔顶馏出物移除“轻”或低沸点组分的轻馏分塔,并提供侧流以进一步纯化。纯化组列可进一步包括使侧流脱水或用于从侧流中移除“重”或高沸点组分如丙酸的塔。在用于制备乙酸的羰基化方法中,希望使蒸馏操作的次数最小化,以使方法中的能量使用最小化。

[0006] 美国专利号5,416,237公开了在铑催化剂、甲基碘和碘盐稳定剂存在下通过甲醇的羰基化生产乙酸的方法。根据‘237专利的改善在于在液体反应组合物中维持至多约10重量%的有限浓度的水和至少2重量%的乙酸甲酯浓度,并通过使液体反应组合物通过闪蒸区以产生蒸气馏分来回收乙酸产物,其中将蒸气馏分传至单一蒸馏塔,从该蒸馏塔移除乙酸产物。消除蒸馏阶段的缺点是产物纯度受到影响。特别地,蒸馏塔倾向于移除高沸点碘化物以及醛污染产物。这两种杂质都会影响最终产品的商业需求。

[0007] 美国专利9,006,483公开了乙酸的生产方法,其寻求抑制碘化氢的浓度并提供塔顶馏出物从蒸馏塔的液-液分离。通过以下来生产乙酸:在第一蒸馏塔中蒸馏含有碘化氢、水、乙酸和乙酸甲酯的混合物以形成塔顶馏出物和含有乙酸的侧线料流或塔底物料流,将塔顶馏出物在冷凝器中冷却并冷凝以在倾析器中形成分离的上下相。根据该方法,通过将水浓度为不小于有效量至不大于5重量%(例如,0.5至4.5重量%)和乙酸甲酯浓度为0.5至9重量%(例如0.5至8重量%)的混合物以混合物的形式进料至蒸馏塔和蒸馏该混合物来在混合物的进料位置上方的蒸馏塔中形成具有高水浓度的区。在具有高水浓度的区中,使碘化氢与乙酸甲酯反应以产生甲基碘和乙酸。

[0008] 美国专利号7,884,241公开了在蒸馏系统中的含有碘化氢和水且水含量不超过5重量%(特别是不超过3重量%)的混合物,其在蒸馏系统中蒸馏以防止碘化氢冷凝。该混合物可包含碘化氢、水、甲醇、甲基碘、乙酸和乙酸甲酯。即使当该混合物含有浓度为1至

3000ppm(以重量计)的碘化氢时,通过从塔顶部抽取含有碘化氢的馏分并且将乙酸作为侧馏分料流或来自塔底部的料流抽取,可以获得碘化氢浓度不超过50ppm的乙酸产物。这样的过程(蒸馏过程)有效地抑制了蒸馏系统中碘化氢的冷凝和蒸馏系统中的腐蚀。为了保持低的水浓度,该过程需要2.35的大回流,这是能量密集的。

[0009] 美国专利6,657,078公开了通过甲醇羰基化来生产乙酸的低能方法。该方法涉及使用至多2个蒸馏塔在小于约14重量%的水操作的铑催化体系。

[0010] 美国专利号4,008,131公开了移除倾向于在再循环料流中积聚的过量水的方法,并且降低蒸馏系统在纯化含有水和甲基碘的粗乙酸的操作过程中纯酸产生的速率。将粗酸引入蒸馏区的上半部。将甲基碘、主要比例的水和等量的酸从该区的塔顶移除。将含有少量乙酸的小比例的水在接近蒸馏区顶部的点处作为液体侧馏分移除。将基本上干燥并基本上不含甲基碘的产物酸料流从蒸馏区的底部移除。塔顶馏出物料流可以储存、处理或优选再循环至酸生产步骤。液体水侧馏分可被丢弃或进行精馏以回收酸值。

[0011] 美国专利3,791,935公开了一种方法,该方法通过将含有水和卤素污染物的单羧酸料流引入蒸馏塔的上半部,移除主要由装入所述塔的烷基卤和水组成的塔顶馏分,从所述塔的中部移除含有主要比例的存在于所述塔中的卤化氢的料流,并且从所述塔底部处或其附近移除产物酸料流,所述产物酸料流基本上是干燥的并且基本上不含装入所述塔中的卤素污染物。该方法特别适用于从乙酸和丙酸中移除含水和含碘化合物。在实施例,据报道含有乙酸的塔底产物含有83至132wppm的水和0.083wppm至0.3wppm的碘化氢。

[0012] 鉴于上述,需要改善的乙酸生产方法来控制乙酸的回收。

发明内容

[0013] 在一个实施方案中,本发明涉及用于生产乙酸的方法,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流和包含大于或等于5重量%的量的水的低沸点塔顶蒸气料流,冷凝低沸点塔顶蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重液相和轻液相,通过控制轻液相到反应器的再循环率来维持侧流中的水浓度在1至3重量%,例如优选1.1至2.5重量%,和侧流中的碘化氢浓度小于或等于50wppm的量,例如优选0.1至50wppm,和在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物。侧流可进一步包含浓度为0.1至6重量%的一种或多种C₁至C₁₄烷基碘,和侧流进一步包含浓度为0.1至6重量%的乙酸甲酯。在一个实施方案中,侧流包含侧流中水浓度的±0.9重量%的量的的一种或多种C₁至C₁₄烷基碘和乙酸甲酯的每一者。反应介质可进一步包含乙酸甲酯、金属催化剂、碘盐和甲基碘。在一个实施方案中,反应介质包含0.5至30重量%的量的乙酸甲酯,200至3000wppm的量的金属催化剂,1至25重量%的量的碘盐,和1至25重量%的量的甲基碘。在另外的实施方案中,将一部分的重液相进行处理以移除至少一种高锰酸盐还原化合物,所述高锰酸盐还原化合物选自乙醛,丙酮,甲基乙基酮,丁醛,巴豆醛,2-乙基巴豆醛,2-乙基丁醛,和它们的醇醛缩合产物。该方法可包括将重液相、轻液相或其混合物回流至第一塔。在一个实施方案中,在0.05至0.4的回流比情况下操作第一塔。来自冷凝低沸点塔顶蒸气料流的水主要收集在轻液相中,和在一个实施方案中,轻液相包含40至80重量%的量的水,和重液相包含小于或等于1重量%的量的水。纯化的乙酸产物可从第二塔的塔底物或接近塔底物抽取,和将含水塔顶馏出物从第二塔抽取。在一个实施方案中,

含水塔顶馏出物包含进料至第二塔的侧流中的水的大于或等于90%。该方法可进一步包括将含水塔顶馏出物或其冷凝部分再循环至反应器,其中再循环至反应器的轻液相的质量流量比到反应器的含水塔顶馏出物的质量流量的再循环比小于或等于2。在一些实施方案中,不将水、乙酸甲酯或其组合引入蒸气料流或引入第一塔。该方法可进一步包括使纯化的乙酸产物在纯化的乙酸产物的总碘化物浓度小于或等于5wppm时与保护床接触。在一个实施方案中,轻液相的再循环为从低沸点塔顶蒸气料流冷凝的总轻相的0至20%。

[0014] 在另一个实施方案中,本发明涉及用于生产乙酸的方法,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,其中反应介质包含0.1至4.1重量%的水,在第一塔中蒸馏一部分的蒸气产物料流以获得侧流、包含大于或等于5重量%的水的低沸点塔顶蒸气料流,和包含大于或等于95重量%的量的乙酸和小于或等于5重量%的量的水的残留物料流,冷凝低沸点塔顶蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重液相和轻液相,通过控制一部分的轻液相到反应器的再循环率来维持侧流中的水浓度在1至3重量%和侧流中的碘化氢浓度小于或等于50wppm,例如,优选0.1至50wppm,基于侧流的总重量计,和在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物。侧流可进一步包含浓度为0.1至6重量%的一种或多种C₁至C₁₄烷基碘,和侧流进一步包含浓度为0.1至6重量%的乙酸甲酯。在一个实施方案中,侧流包含侧流中水浓度的±0.9重量%的一种或多种C₁至C₁₄烷基碘和乙酸甲酯的每一者。反应介质可进一步包含乙酸甲酯、金属催化剂、碘盐和甲基碘。在一个实施方案中,反应介质包含0.5至30重量%的量的乙酸甲酯,200至3000wppm的量的金属催化剂,1至25重量%的量的碘盐,和1至25重量%的量的甲基碘。在另外的实施方案中,将一部分的重液相进行处理以移除至少一种高锰酸盐还原化合物,所述高锰酸盐还原化合物选自乙醛,丙酮,甲基乙基酮,丁醛,巴豆醛,2-乙基巴豆醛,2-乙基丁醛,和它们的醇醛缩合产物。该方法可包括将重液相、轻液相或其混合物回流至第一塔。在一个实施方案中,在0.05至0.4的回流比情况下操作第一塔。来自冷凝低沸点塔顶蒸气料流的水主要收集在轻液相中,和在一个实施方案中,轻液相包含40至80重量%的水,和重液相包含小于或等于1重量%的水。纯化的乙酸产物可从第二塔的塔底物或接近塔底物抽取,和将含水塔顶馏出物从第二塔抽取。在一个实施方案中,含水塔顶馏出物包含进料至第二塔的侧流中的水的大于或等于90%。该方法可进一步包括将含水塔顶馏出物或其冷凝部分再循环至反应器,其中再循环至反应器的轻液相的质量流量比到反应器的含水塔顶馏出物的质量流量的再循环比小于或等于2。在一些实施方案中,不将水、乙酸甲酯或其组合引入蒸气料流或引入第一塔。该方法可进一步包括使纯化的乙酸产物在纯化的乙酸产物的总碘化物浓度小于或等于5wppm时与保护床接触。在一个实施方案中,轻液相的再循环率为从低沸点塔顶蒸气料流冷凝的总轻相的0至20%。

[0015] 在又一个实施方案中,本发明涉及用于生产乙酸的方法,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流和低沸点塔顶蒸气料流,冷凝低沸点塔顶蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重液相和轻液相,测量侧流中的碘化氢浓度,响应于测量的碘化氢来控制轻液相到反应器的再循环率以维持侧流中的碘化氢浓度小于或等于50wppm,和在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物。

[0016] 在另外的实施方案中,本发明涉及用于生产乙酸的方法,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低沸点塔顶蒸气料流和侧流,所述侧流包含1至3重量%的量的水、0.1至6重量%的量的的一种或多种C₁至C₁₄烷基碘,和小于或等于50wppm的量的碘化氢,在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物,和使纯化的乙酸产物在纯化的乙酸产物的总碘化物浓度小于或等于5wppm,例如小于或等于1wppm时与保护床接触。

[0017] 附图简要说明

[0018] 本发明将鉴于非限制性附图来更好地理解,其中:

[0019] 图1为根据本发明用于生产乙酸的示意图。

具体实施方式

[0020] 首先,应注意,在任何此类实际实施方案的开发中,必须作出众多实施方法(特定决定)以实现开发者的特定目标,诸如符合系统相关和商业相关性限制,这将因实施方法而异。另外,本文所公开的方法还可包括除了所引用或特定提及的组分以外的组分,如具有本领域平均或公知技术的人员所显而易见的。

[0021] 在发明内容和此详述中,每个数值应如由术语“约”修饰来读取一次(除非已经明显如此修饰),并且然后如不被如此修饰来再次读取,除非在上下文中有另外指示。此外,在发明内容和此详述中,应理解所列出或描述为有用、适合等的浓度范围意图认为该范围内的任何和每个浓度、包括端点已经规定。例如,“1至10”的范围将读取为指示沿约1与约10之间闭联集的每一个可能数值。因此,即使范围内的特定数据点或即使范围内无数据点被明确标识或者仅指代几个特定数据点,要理解发明人领会并理解范围内的任何和所有数据点被认为已指定,并且发明人拥有范围内的全范围和所有点的知识。

[0022] 贯穿整个说明书、包括权利要求,除非另外指定,以下术语具有所指示含义。

[0023] 如说明书和权利要求中使用的,“在...附近”包括“在...处”。术语“和/或”指的是包括性“和”情况和排他性“或”情况两者,并且为简洁起见在本文中使用。例如,包含乙酸和/或乙酸甲酯的混合物可包含仅乙酸、仅乙酸甲酯或乙酸和乙酸甲酯两者。

[0024] 除非另外指出,所有百分数表达为重量百分数(重量%),基于所存在具体料流或组合物的总重量计。除非另外指出,室温为25℃并且大气压为101.325kPa。

[0025] 出于本文的目的:

[0026] 乙酸可缩写为“AcOH”;

[0027] 乙醛可缩写为“AcH”;

[0028] 乙酸甲酯可缩写“MeAc”;

[0029] 甲醇可缩写“MeOH”;

[0030] 甲基碘可缩写为“MeI”;

[0031] 碘化氢可缩写为“HI”;

[0032] 一氧化碳可缩写“CO”;以及

[0033] 二甲醚可缩写“DME”。

[0034] HI指的是当在极性介质、通常为包含至少一些水的介质中至少部分离子化时的分子碘化氢或解离氢碘酸。除非另外指定,两者可交换指代。除非另外指定,HI浓度经由酸碱滴定使用电位测量终点来测量。具体而言,HI浓度经由用标准乙酸锂溶液滴定至电位测量

终点来测量。要理解出于本文的目的,HI浓度不通过从样品中存在的总离子型碘化物中扣除假定与腐蚀金属或其它非H⁺阳离子的测量相关联的一定浓度的碘离子来测量。

[0035] 要理解HI浓度并不指碘离子浓度。HI浓度特定地指如经由电位滴定所测量的HI浓度。

[0036] 此扣除法是用来测量相对较低HI浓度(例如,小于或等于5重量百分数)的不可靠和不精确的方法,因为它假定所有非H⁺阳离子(即Fe、Ni、Cr、Mo的阳离子)仅与碘阴离子缔合的事实。事实上,在此方法中金属阳离子的很大部分可与乙酸根阴离子缔合。另外,这些金属阳离子中的许多者具有多种价态,这向对可与这些金属缔合的碘阴离子量的假设增加了甚至更多不可靠性。最后,这种方法导致实际HI浓度的不可靠测量,尤其鉴于执行直接表示HI浓度的简单滴定的能力。

[0037] 出于本文的目的,蒸馏塔的“塔顶馏出物”或“馏出物”指的是在蒸馏塔的顶部处或顶部附近(例如,邻近顶部)离开的较低沸点可冷凝馏分中的至少一者,和/或该料流或组合物的冷凝形式。明显地,所有馏分可最后冷凝,仍出于本文的目的,可冷凝馏分可在如由本领域技术人员容易理解的方法中存在的条件下冷凝。非凝性馏分的实例可包括氮气、氢气以及类似物。同样地,塔顶馏出物料流可恰好在蒸馏塔的最上部出口下方抽取,例如,其中最低沸点馏分是非凝性料流或表示微量料流,如将由具有本领域公知技术的人员所容易理解的。

[0038] 蒸馏塔的“塔底物”或“残留物”指的是在蒸馏塔底部处或底部附近离开的最高沸点馏分中的一者或多者,本文中还可称为来自塔底部槽的流。要理解的是,残留物可取自恰好蒸馏塔的最底部出口上方,例如,其中由塔产生的最底部馏分是盐、无用焦油、固体废产物或微量流,如将由具有本领域公知技术的人员容易理解的。

[0039] 出于本文的目的,蒸馏塔包括蒸馏区和底部槽区。蒸馏区包括底部槽区上方、即底部槽区与塔顶部之间的一切。出于本文的目的,底部槽区指的是其中存在较高沸点组分的贮液器的蒸馏塔的下部(例如,蒸馏塔底部),塔底物或残留物料流在离开塔时从所述底部槽区流动。底部槽区可包括再沸器、控制设备以及类似物。

[0040] 要理解的是,相对于蒸馏塔内部组件的术语“通路”、“流动路径”、“流动导管”以及类似物可交换地用来指代孔、管、通道、狭缝、排放管道以及类似物,其经设置穿过路径和/或提供路径,所述路径用于使液体和/或蒸气从内部组件的一侧移动至内部组件的另一侧。经设置穿过诸如蒸馏塔液体分配器的结构的通路的实例包括排放孔、排放管、排放狭缝以及类似物,其使液体从一侧至另一侧流过结构。

[0041] 平均停留时间定义为对于蒸馏区内给定相而言所有液体体积滞留量的总和除以该相经过蒸馏区的平均流量。对于给定相的滞留体积可包括各种塔内部组件中含有的液体体积,所述内部组件包括收集器、分配器以及类似物,以及塔盘上、降液管内和/或结构化或随机填充床段内含有的液体。

[0042] 控制再循环率

[0043] 本发明提供用于在乙酸回收方法中在两个塔之间控制侧流中的水浓度的方法。侧流主要包含通过羰基化产生的乙酸。在控制水浓度方面,也可调节碘化氢浓度以降低从轻馏分塔或第一塔送入干燥塔或第二塔的碘化氢的量用于随后乙酸回收。有利地,可通过从第一塔回收的轻液相到反应器的再循环率来控制水浓度。在一个实施方案中,将0至20%的

从低沸点塔顶蒸气料流冷凝的总轻液相再循环和剩余部分可用作在轻馏分塔上的回流或进料至乙醛还原系统。因为轻液相还回流至第一塔，回流比的改变也可影响再循环率。降低进料至第二塔的碘化氢有助于降低第二塔和最终纯化的乙酸产物中的总碘化物浓度。纯化的乙酸产物中的低总碘化物浓度，例如小于或等于5wppm，或小于或等于1wppm允许通过使用保护床移除碘化物。这大大地改善纯化的乙酸产物的品质。

[0044] 在一个实施方案中，提供用于生产乙酸的方法，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流和包含大于或等于5重量%的量的水的低沸点塔顶蒸气料流，冷凝低沸点塔顶蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重液相和轻液相，通过控制轻液相到反应器的再循环率来维持侧流中的水浓度在1至3重量%，例如优选1.1至2.5重量%，和侧流中的碘化氢浓度小于或等于50wppm，例如优选0.1至50wppm的量，和在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物。

[0045] 在反应器中的低水条件下，例如当水浓度为0.1至4.1重量%时，以稳定的方式操作蒸馏塔可能是困难的，同时维持反应器中低水平的水。当水浓度降低时，保持蒸馏塔的稳定操作可能会在塔中没有足够的水时破坏。尽管向塔中添加水可克服这个问题，但是这不是理想的，因为1) 这需要水的较大的吹扫和更多的分离能量，和/或2) 可导致循环至反应器的水增加，破坏反应器条件。因此，在一个实施方案中，提供用于生产乙酸的方法，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，其中反应介质包含0.1至4.1重量%的量的水，在第一塔中蒸馏一部分的蒸气产物料流以获得侧流、包含大于或等于5重量%的量的水的低沸点塔顶蒸气料流，和包含大于或等于95重量%的量的乙酸和小于或等于5重量%的量的水的残留物料流，冷凝低沸点塔顶蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重液相和轻液相，通过控制一部分的轻液相到反应器的再循环率来维持侧流中的水浓度在1至3重量%和侧流中的碘化氢浓度小于或等于50wppm，例如，优选0.1至50wppm，基于侧流的总重量计，和在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物。

[0046] 如本文所提供，可测量侧流中的碘化氢浓度来控制轻液相的再循环率。在另一个实施方案中，提供用于生产乙酸的方法，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流和低沸点塔顶蒸气料流，冷凝低沸点塔顶蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重液相和轻液相，测量侧流中的碘化氢浓度，响应于测量的碘化氢来控制轻液相到反应器的再循环率以维持侧流中的碘化氢浓度小于或等于50wppm，和在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物。

[0047] 在又一个实施方案中，提供用于生产乙酸的方法，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低沸点塔顶蒸气料流和侧流，所述侧流包含1至3重量%的量的水、0.1至6重量%的量的的一种或多种C₁至C₁₄烷基碘，和小于或等于50wppm的量的碘化氢，在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物，和使纯化的乙酸产物在纯化的乙酸产物的总碘化物浓度小于或等于5wppm时与保护床接触，例如，小于或等于1wppm。

[0048] 除了维持侧流中低水平的碘化氢以外，还有有利的是进料第二塔稳定量的其它反应器组分和杂质，例如C₁至C₁₄烷基碘，即甲基碘，和乙酸甲酯。连同水一起，可将C₁至C₁₄烷基碘和乙酸甲酯移除和返回至反应器。通过控制侧流中的水浓度为1至3重量%的量，本发明

也可以相对于水浓度维持稳定量的C₁至C₁₄烷基碘和乙酸甲酯。稳定的量指的是一种或多种C₁至C₁₄烷基碘的浓度和乙酸甲酯的浓度在侧流中水浓度的±0.9%的范围内,例如,±0.7%,±0.6%,±0.5%,±0.4%,±0.3%,±0.2%,或±0.1%。例如,当水浓度为2.5重量%时,C₁至C₁₄烷基碘的浓度为1.6至3.4重量%,和乙酸甲酯的浓度为1.6至3.4重量%。这可通过控制一部分的轻液相到反应器的再循环率来实现。在一些实施方案中,控制一部分的轻液相到反应器的再循环率可实现在侧流中甲基碘的稳定浓度在侧流中水浓度的±0.6%的范围内,例如,±0.5%,±0.4%,±0.3%,±0.2%,或±0.1%。

[0049] 在一个实施方案中,提供用于生产乙酸的方法,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,其中反应介质包含0.1至4.1重量%的水和小于或等于9重量%的量的乙酸甲酯,在第一塔中蒸馏一部分的蒸气产物料流以获得包含乙酸、水、碘化氢、一种或多种C₁至C₁₄烷基碘和乙酸甲酯的侧流,包含大于或等于5重量%的量的水的低沸点塔顶蒸气料流,和包含大于或等于95重量%的量的乙酸和小于或等于5重量%的量的水的残留物料流,冷凝低沸点塔顶蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重液相和轻液相,通过控制一部分的轻液相到反应器的再循环率来维持侧流中的水浓度在1至3重量%和侧流中的碘化氢浓度小于或等于50wppm,基于侧流的总重量计,并且其中侧流包含侧流中水浓度的±0.9重量%的量的一种或多种C₁至C₁₄烷基碘和乙酸甲酯的每一者和在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物。

[0050] 通过控制液态轻相的再循环率,两个塔之间侧流中的组分、特别是水和碘化氢的浓度可维持在一定浓度限值内。轻液相的再循环导致侧流包含1至3重量%的水,例如1至2.5重量%和更优选1.1至2.1重量%。在一个实施方案中,在侧流中水的浓度维持在大于或等于1重量%,或大于或等于1.1重量%,或大于或等于1.3重量%,或大于或等于1.5重量%,或大于或等于2重量%,和/或在一个实施方案中,在侧流中水的浓度维持在小于或等于3重量%,或小于或等于2.8重量%,或小于或等于2.5重量%,或小于或等于2.1重量%。该范围内的水浓度维持侧流中的小于或等于50wppm的一定量的碘化氢,例如,0.1至50wppm碘化氢,或5至30wppm碘化氢。在一个实施方案中,在侧流中碘化氢的浓度维持在小于或等于50wppm,或小于或等于45wppm,或小于或等于40wppm,或小于或等于35wppm,或小于或等于30wppm,和/或在一个实施方案中,在侧流中碘化氢的浓度维持在大于或等于0.1wppm,或大于或等于1wppm,或大于或等于5wppm,或大于或等于10wppm。

[0051] 如上所述,控制液态轻相的再循环率来维持侧流中的水浓度还维持第一塔中的塔顶馏出物和塔底物中的一些水浓度。在一个实施方案中,塔顶馏出物中的水浓度维持在大于或等于5重量%,或大于或等于10重量%,或大于或等于15重量%,或大于或等于20重量%,或大于或等于25重量%,和/或在一个实施方案中,塔顶馏出物中的水浓度维持在小于或等于80重量%,或小于或等于75重量%,或小于或等于70重量%,或小于或等于60重量%。在反应介质中的低水条件,例如0.1至4.1重量%的水下,期望的是维持第一塔的塔顶物中的低浓度的水。具有超过5重量%的水对于稳定操作本发明的纯化系统是不期望的。因此,在一个实施方案中,塔底物中水的浓度维持在小于或等于5重量%,或小于或等于4.5重量%,或小于或等于4重量%,或小于或等于3.5重量%,或大于或等于3重量%,和/或在一个实施方案中,塔底物中水的浓度维持在大于或等于0重量%,或大于或等于0.5重量%,或大于或等于1重量%,或大于或等于1.5重量%。

[0052] 碘化氢溶于包含3至8重量%水的乙酸-水混合物中,且碘化氢的溶解度随着水浓度降低而降低。这使得碘化氢更易挥发,因此在一些实施方案中,碘化氢可被收集在塔的塔顶馏出物中。虽然碘化氢已被其他人指出具有腐蚀性,但是在某些条件下,一定量的碘化氢可有利于充当催化剂,例如如美国专利No.7,223,883中所述的用于形成二甲醚的催化剂,其全部内容和公开内容通过引用并入本文。

[0053] 液态轻相的再循环的控制是相对于维持进料第一塔的蒸气产物的浓度的其它方法,例如美国专利9,006,483中所述的那些的改善。本发明有利地改善了对任何类型的进料的控制,而不必将另外的组分引入第一塔中或维持蒸气产物进料中的浓度。因此,在实施方案中,本发明不将水或乙酸甲酯进料至第一塔或将进料源即蒸气料流进料至第一塔。另外,美国专利9,006,483未能控制轻液相再循环到反应器,因此不能独立地控制侧流中的水和碘化氢浓度。

[0054] 通过控制一部分的轻液相的再循环率允许本发明浓缩侧流中的主要组分乙酸。因此,侧流包含大于或等于90重量%,例如大于或等于94重量%或大于或等于96重量%的量的乙酸。就范围而言,乙酸浓度可为90至99重量%,例如91至98重量%的量。这允许进料至第一塔的大部分乙酸被抽取在侧流中用于进一步纯化。优选地,乙酸不作为产物在第一塔的塔顶馏出物或塔底物中回收。

[0055] 除了乙酸和水以外,侧流也可包含0.1至6重量%,例如0.5至5重量%,0.6至4重量%,0.7至3.7重量%,或0.8至3.6重量%的量的一种或多种C₁至C₁₄烷基碘。在一个实施方案中,一种或多种C₁至C₁₄烷基碘至少包括甲基碘。其它烷基碘如己基碘也可由羰基杂质如乙醛形成。更优选,侧流包含0.5至3重量%的量的一种或多种C₁至C₁₄烷基碘。由于存在水,侧流可也包含0.1至6重量%,例如0.5至5重量%,0.6至4重量%,0.7至3.7重量%,或0.8至3.6重量%的量的乙酸甲酯。如本文所指出,在一个实施方案中,基于水浓度,在侧流中可存在稳定量的其它反应器组分和杂质,例如C₁至C₁₄烷基碘,即甲基碘,和乙酸甲酯。

[0056] 其他人通过计算间接确定了碘化氢含量。例如,美国公开号2013/0310603指示碘离子浓度可通过从总浓度的碘离子(I⁻)中扣除源自碘盐形式(包括源自助催化剂和金属碘化物的碘化物)的碘离子浓度来计算。此种间接计算技术通常不准确,导致主要由于潜在离子测量方法的不准确性所致的对实际碘化氢浓度的差的指示。另外,这种间接计算技术不能解释其它碘化物形式,因为金属阳离子被测量并错误地假定为仅与碘阴离子完全缔合,但实际上,金属阳离子可与诸如乙酸根和催化剂阴离子的其它阴离子缔合。相比之下,根据本发明碘化氢浓度的直接测量有利地反映系统中的实际碘化氢浓度,并且可产生低至0.01%的准确度。在一个实施方案中,侧流中的碘化氢浓度可通过使用乙酸锂作为滴定剂的电位滴定来测量。

[0057] 通过检测侧流的碘化氢浓度,可控制轻液相的再循环率。例如,当碘化氢浓度超过50wppm的确定阈值时,可提高轻液相的再循环率。一旦碘化氢浓度低于50wppm的确定阈值时,可按需维持和/或降低轻液相的再循环率从而还维持1至3重量%的量的水浓度。如本文所述,轻液相的再循环率为相比于被回流的轻液相的量的被再循环的量。可将轻液相直接再循环至羰基化反应器或间接地通过首先移除杂质如羰基化合物然后再循环至反应器。

[0058] 反应步骤

[0059] 示例性反应和乙酸回收系统100显示于图1中。如所显示的,将含甲醇进料流101和

含一氧化碳进料流102引导至液相羰基化反应器105,在其中发生羰基化反应。

[0060] 含甲醇进料料流101可包含选自甲醇、二甲醚和乙酸甲酯的至少一种成员。含甲醇进料料流101可部分来源于新鲜进料或可从系统再循环。至少一些甲醇和/或其反应性衍生物将通过与乙酸酯化在液体介质中转化为并因此存在为乙酸甲酯。

[0061] 羰基化的典型的反应温度将为150至250℃,其中180至225℃的温度范围是优选的范围。反应器中的一氧化碳分压可以广泛变化,但通常为2至30atm,例如,3至10atm。反应器中的氢气分压通常为0.05至2atm,例如,0.25至1.9atm。在一些实施方案中,本发明可在0.3至2atm,例如,0.3至1.5atm,或0.4至1.5atm的氢气分压内操作。由于副产物的分压和所含液体的蒸气压,总反应器压力将为15atm至40atm。乙酸的生产速率可为5mol/L·h至50mol/L·h,例如10mol/L·h至40mol/L·h,并且优选15mol/L·h至35mol/L·h。

[0062] 羰基化反应器105优选为机械搅拌容器,具有喷射或泵送混合的容器,或泡罩塔型容器,其具有或不具有搅拌器,在其内反应液体或浆料内容物优选自动地维持在预定水平,所述水平在正常操作期间优选基本上保持恒定。将新鲜甲醇、一氧化碳和充足的水按需要连续引入羰基化反应器105中以维持反应介质中的适合浓度。

[0063] 金属催化剂可包含第VIII族金属。适合的第VIII族催化剂包括铑和/或铱催化剂。当使用铑催化剂时,铑催化剂可以任何适合形式添加以使得铑以包括[Rh(CO)₂I₂]⁻阴离子的平衡混合物的形式处于催化剂溶液中,如本领域众所周知的。任选地维持在本文所述方法的反应混合物中的碘盐可呈碱金属或碱土金属的可溶盐、季铵、~~磷~~盐或它们的混合物的形式。在某些实施方案中,催化剂共促进剂为碘化锂、乙酸锂或它们的混合物。可以将生成碘盐的非碘盐的形式来添加催化剂共促进剂。催化剂共促进剂可直接引入反应系统中。或者,碘盐可原位生成,因为在反应系统的操作条件下,范围广泛的非碘盐前体将在反应介质中与甲基碘或氢碘酸反应以生成对应催化剂共促进剂。对于关于铑催化和碘盐生成的另外细节而言,参见美国专利号5,001,259、5,026,908、5,144,068和7,005,541,其以全文引用的方式并入本文。利用铱催化剂来羰基化甲醇是众所周知的,并且通常描述于美国专利号5,942,460、5,932,764、5,883,295、5,877,348、5,877,347和5,696,284中,其以全文引用的方式并入本文。

[0064] 催化剂体系的含卤素催化剂促进剂由包含有机卤化物的卤素化合物组成。因此,可以使用烷基、芳基和取代的烷基或芳基卤化物。优选地,含卤素催化剂促进剂以烷基卤的形式存在。甚至更优选地,含卤素催化剂促进剂以烷基卤的形式存在,其中烷基对应于被羰基化的进料醇的烷基。因此,在使甲醇羰基化至乙酸的过程中,卤化物促进剂将包括甲基卤,并且更优选甲基碘。

[0065] 反应介质的组分维持在限定限值内以确保乙酸的充足生产。反应介质含有一定浓度的金属催化剂,例如铑催化剂,如以铑的形式的200wppm至3000wppm、例如800wppm至3000wppm或900wppm至1500wppm的量。反应介质中水的浓度维持在小于或等于14重量%,例如0.1重量%至14重量%、0.2重量%至10重量%或0.25重量%至5重量%。优选地,反应在低水条件下进行和反应介质包含0.1至4.1重量%,例如0.1至3.1重量%或0.5至2.8重量%的量的水。反应介质中甲基碘的浓度维持在1重量%至25重量%,例如5重量%至20重量%,4重量%至13.9重量%。反应介质中碘盐如碘化锂的浓度维持在1重量%至25重量%,例如2重量%至20重量%、3重量%至20重量%。反应介质中乙酸甲酯的浓度维持在0.5重量%至

30重量%，例如0.3重量%至20重量%，0.6重量%至9重量%，或0.6重量%至4.1重量%。以下量基于反应介质的总重量计。

[0066] 反应介质中乙酸的浓度通常大于或等于30重量%，例如大于或等于40重量%或者大于或等于50重量%。

[0067] 在实施方案中，用于生产乙酸的方法进一步包括将锂化合物引入反应器中以在反应介质中维持0.3重量%至0.7重量%的量的乙酸锂的浓度。

[0068] 在实施方案中，将一定量的锂化合物引入反应器中以在反应介质中维持0.1重量%至1.3重量%的量的碘化氢的浓度。在实施方案中，基于羰基化反应器内所存在反应介质的总重量计，在反应介质中维持200wppm至3000wppm的量的铯催化剂的浓度，在反应介质中维持0.1重量%至4.1重量%的量的水的浓度，并且在反应介质中维持0.6重量%至4.1重量%的乙酸甲酯的浓度。

[0069] 在实施方案中，引入反应器中的锂化合物选自由乙酸锂、羧酸锂、碳酸锂、氢氧化锂、其它有机锂盐和它们的混合物组成的组。在实施方案中，锂化合物可溶于反应介质中。在实施方案中，乙酸锂二水化物可用作锂化合物的来源。

[0070] 乙酸锂与碘化氢根据以下平衡反应(I)反应形成碘化锂和乙酸：



[0072] 相对于反应介质中存在的诸如乙酸甲酯的其它乙酸酯，乙酸锂被认为提供对碘化氢浓度的改善控制。在不受理论约束的情况下，乙酸锂是乙酸的共轭碱，并且因此经由酸碱反应对碘化氢有反应性。这种性质被认为导致反应(I)的平衡，这有利于除了由乙酸甲酯和碘化氢的相应平衡产生的产物以外的反应产物。这种改善的平衡受益于反应介质中小于或等于4.1重量%的水浓度。另外，相比于乙酸甲酯而言，乙酸锂相对较低的挥发性使乙酸锂除了挥发性损失和少量夹带至蒸气粗产物中以外保留在反应介质中。相比之下，乙酸甲酯的相对较高挥发性使物质蒸馏至纯化组列中，致使乙酸甲酯更难以控制。在一致的低浓度碘化氢下，乙酸锂更加容易在所述方法中维持和控制。因此，相对于控制反应介质中碘化氢浓度所需的乙酸甲酯的量，可采用相对较少量的乙酸锂。已进一步发现，在促进甲基碘氧化加成至铯[I]络合物方面，乙酸锂比乙酸甲酯更有效，是其至少三倍。

[0073] 在实施方案中，反应介质中乙酸锂的浓度维持在大于或等于0.3重量%、大于或等于0.35重量%，大于或等于0.4重量%、大于或等于0.45重量%或者大于或等于0.5重量%，和/或在实施方案中，反应介质中乙酸锂的浓度维持在小于或等于0.7重量%、小于或等于0.65重量%、小于或等于0.6重量%或者小于或等于0.55重量%。

[0074] 已发现反应介质中过量的乙酸锂可不利影响反应介质中的其它化合物，导致生产力降低。相反地，已发现反应介质中乙酸锂浓度低于0.3重量%导致对反应介质内的碘化氢浓度缺乏控制。

[0075] 在实施方案中，可将锂化合物连续或间歇地引入反应介质中。在实施方案中，在反应器启动期间引入锂化合物。在实施方案中，间歇引入锂化合物以替换夹带损失。

[0076] 在一些实施方案中，通过在反应介质中维持所需羧酸和醇(期望地在羰基化中使用的醇)的酯和除了以碘化氢的形式存在的碘离子以外的另外碘离子来甚至在低水浓度下获得所需反应速率。所需酯为乙酸甲酯。另外的碘离子期望为碘盐，其中优选碘化锂(LiI)。已发现，如美国专利号5,001,259所述，在低水浓度下，仅当存在相对较高浓度的这些组分

中每一者时乙酸甲酯和碘化锂充当速率促进剂,并且当同时存在这些组分中两者时促进作用更高。

[0077] 甲醇至乙酸产物的羰基化反应可通过以下来进行:在适合形成羰基化产物的温度和压力条件下,使甲醇进料与气态一氧化碳接触,所述一氧化碳鼓泡经过含有铑催化剂、甲基碘促进剂、乙酸甲酯和另外可溶性碘盐的乙酸溶剂反应介质。将一般公认的是,催化剂体系中碘离子的浓度是重要的,而不是与碘离子缔合的阳离子的浓度;以及在给定摩尔浓度的碘离子下,阳离子的性质并不如碘离子浓度的效果显著。任何金属碘盐,或者任何有机阳离子或诸如基于胺或膦化合物的那些的其它阳离子(任选地,叔或季阳离子)的任何碘盐可维持在反应介质中,前提是所述盐于反应介质中充分可溶以提供碘离子的所需水平。当碘化物是金属盐时,优选它是由周期表第IA族和第IIA族金属组成的组中成员的碘盐,如由俄亥俄州、克利夫兰、CRC出版社、2002年3月出版的“化学与物理学手册(Handbook of Chemistry and Physics)”(第83版)中阐述的。具体而言,碱金属碘化物是有用的,其中碘化锂特别适合。在低水羰基化方法中,除了以碘化氢的形式存在的碘离子以外的另外碘离子通常以使得总碘离子浓度为1重量%至25重量%的量存在于催化剂溶液中,和乙酸甲酯通常以0.5重量%至30重量%的量存在,并且甲基碘通常以1重量%至25重量%的量存在。铑催化剂通常以200wppm至3000wppm的量存在。

[0078] 反应介质还可以含有杂质,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,其羰基化为丙酸。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、一氧化碳源中的氢含量和氢气分压,影响反应介质中乙基碘浓度,因此影响最终乙酸产物中丙酸的浓度。

[0079] 在实施方案中,通过将反应介质中的乙基碘浓度维持在小于或等于750wppm,可以进一步将乙酸产物中的丙酸浓度维持在低于250wppm,而不从乙酸产物中移除丙酸。

[0080] 在实施方案中,反应介质中的乙基碘浓度和乙酸产物中的丙酸可以以3:1至1:2的重量比存在。在实施方案中,将反应介质中的乙醛:乙基碘浓度维持在2:1至20:1的重量比。

[0081] 在实施方案中,反应介质中的乙基碘浓度可通过控制反应介质中的乙醛浓度、甲基碘浓度、乙酸甲酯浓度和/或氢气分压中的至少一者来维持。

[0082] 在实施方案中,将反应介质中乙基碘的浓度维持/控制为小于或等于750wppm,或例如小于或等于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维持/控制在大于或等于1wppm,或例如5wppm,或10wppm,或20wppm,或25wppm,并且小于或等于650wppm,或例如550wppm,或450wppm,或350wppm。

[0083] 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为3:1至1:2、或例如5:2至1:2、或2:1至1:2、或3:2至1:2。

[0084] 在实施方案中,反应介质中的乙醛与乙基碘重量比可为20:1至2:1,或例如15:1至2:1或9:1至2:1。

[0085] 在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,期望在可用来搅拌内容物的搅拌器下方。气态进料优选通过这种搅拌手段来充分分散经过反应液体。气态吹扫料流106期望从反应器105排放以防止气态副产物积聚并且使设定一氧化碳分压维持

在给定总反应器压力。在一个实施方案中,气态吹扫料流106含有小于或等于1重量%、例如小于或等于0.9重量%、小于或等于0.8重量%、小于或等于0.7重量%、小于或等于0.5重量%的低量碘化氢。超过这些量的碘化氢可增加对洗涤器的负荷以阻止碘化氢被吹扫。可以控制反应器的温度并且以足以维持期望的总反应器压力的速率引入一氧化碳的进料。

[0086] 乙酸生产系统优选包括分离系统108,分离系统108用于回收乙酸并且再循环金属催化剂、甲基碘、乙酸甲酯和过程内的其它系统组分。再循环流中的一者或多者可在引入反应器之前进行组合。分离系统还优选控制羰基化反应器中以及系统各处的水和乙酸含量,并且促进高锰酸盐还原化合物(“PRC”)移除。PRC可包括乙醛、丙酮、甲基乙基酮、丁醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、2-乙基丁醛和它们的醇醛缩合产物。在一个实施方案中,适合的高锰酸钾测试为JISK1351 (2007)。

[0087] 闪蒸容器

[0088] 以足够维持其中恒定水平的速率从羰基化反应器105中抽取反应介质,并且将反应介质经由料流113提供至闪蒸容器110。闪蒸分离可在80℃至200℃的温度在1至10atm绝对压力下进行。在闪蒸容器110中,将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和包含含催化剂的溶液的液体再循环111。蒸气产物料流112和液体再循环111的各自流量可变化,和在一个示例性实施方案中将15%至55%的到闪蒸容器110中的流作为蒸气产物料流112移除和45%至85%的流作为液体再循环111移除。含催化剂的溶液可主要为含有铈和碘盐连同更少量乙酸甲酯、甲基碘和水的乙酸,并且再循环至反应器,如上文讨论的。在使液体再循环返回反应器之前,滑流可经过腐蚀金属移除床如离子交换床来移除任何夹带的腐蚀金属,例如镍、铁、铬、和钼,如美国专利号5,731,252中所描述,其以全文引用的方式并入本文。此外,腐蚀金属移除床可用来移除氮化合物如胺,如美国专利号8,697,908中所描述的,其以全文引用的方式并入本文。

[0089] 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、乙醛和碘化氢。在一个实施方案中,蒸气产物料流112包含45至75重量%的量的乙酸,20至50重量%的量的甲基碘,小于或等于9重量%的量的乙酸甲酯,和小于或等于15重量%的量的水,基于蒸气产物料流的总重量计。在另一个实施方案中,蒸气产物料流112包含45至75重量%的量的乙酸,24至小于或等于36重量%的量的甲基碘,小于或等于9重量%的量的乙酸甲酯,和小于或等于15重量%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至75重量%的量的乙酸,24至35重量%的量的甲基碘,0.5至8重量%的量的乙酸甲酯,和0.5至14重量%的量的水。在又一优选实施方案中,蒸气产物料流112包含60至70重量%的量的乙酸,25至35重量%的量的甲基碘,0.5至6.5重量%的量的乙酸甲酯,和1至8重量%的量的水。蒸气产物料流中的乙醛浓度可为0.005至1重量%,例如0.01至0.8重量%,或0.01至0.7重量%的量,基于蒸气产物料流的总重量计。在一些实施方案中乙醛的存在量可为小于或等于0.01重量%。蒸气产物料流112可包含小于或等于1重量%,例如小于或等于0.5重量%,或小于或等于0.1重量%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优选基本上不含,即包含小于或等于0.0001重量%的丙酸,基于蒸气产物料流的总重量计。

[0090] 液体再循环料流111包含乙酸、金属催化剂、腐蚀金属以及其它各种化合物。在一个实施方案中,液体再循环料流包含60至90重量%的量的乙酸,0.01至0.5重量%的量的金

属催化剂;10至2500wppm的总量的腐蚀金属(例如,镍、铁和铬);5至20重量%的量的碘化锂;0.5至5重量%的量的甲基碘;0.1至5重量%的量的乙酸甲酯;0.1至8重量%的量的水;小于或等于1重量%的量的乙醛(例如,0.0001至1重量%的乙醛);和小于或等于0.5重量%的量的碘化氢(例如,0.0001至0.5重量%的碘化氢)。

[0091] 除乙酸以外,蒸气产物料流112还包含甲基碘、乙酸甲酯、水和其它PRC,例如,乙醛和巴豆醛。离开反应器105并进入闪蒸容器110的溶解气体包含一部分的一氧化碳并且还可含有气态副产物如甲烷、氢气和二氧化碳。此类溶解气体作为蒸气产物料流112的部分离开闪蒸容器110。在一个实施方案中,气态吹扫料流106中的一氧化碳可进料至闪蒸容器110的基部来增强铈稳定性。

[0092] 乙酸的回收

[0093] 出于本发明的目的,乙酸的蒸馏和回收并不特别受限。

[0094] 第一塔

[0095] 如图1所述,将蒸气产物料流112进料至第一塔120,也称为轻馏分塔。在一个实施方案中,蒸气产物料流112可包含乙酸、乙酸甲酯、水、甲基碘和乙醛连同其它杂质例如碘化氢和巴豆醛,和副产物例如丙酸。蒸馏产生低沸点塔顶蒸气料流122,优选经由侧流123移除的纯化的乙酸产物和高沸点残留物料流121。大部分的乙酸在侧流123中移除和优选很少或没有乙酸从高沸点残留物料流121中回收。尽管乙酸的浓度可在沸点残留物料流121中相对较高,但相对于侧流123的沸点残留物料流121的质量流量非常小。在一个实施方案中,沸点残留物料流121的质量流量小于或等于侧流123的0.75%,例如,小于或等于0.55%,或小于或等于0.45%。

[0096] 在一个实施方案中,低沸点塔顶蒸气料流122包含大于或等于5重量%,例如大于或等于10重量%,或大于或等于25重量%的量的水。水的量可至多80重量%。就范围而言,塔顶馏出物中的水浓度可为5重量%至80重量%,例如10重量%至70重量%或25重量%至60重量%的量的水。将水浓度降低至小于5重量%是不利的,因为这导致乙酸的大的再循环返回反应系统,其然后设置通过整个纯化系统的大再循环。除了水以外,低沸点塔顶蒸气料流122也可以包含乙酸甲酯、甲基碘和羰基杂质,其优选在塔顶馏出物中浓缩以从侧流123中的乙酸中移除。这些羰基杂质可还在本文中称为PRC。

[0097] 如所示,优选地将低沸点塔顶蒸气料流122冷凝并引导到塔顶相分离单元,如由塔顶馏出物倾析器124所示出。理想地保持条件,使得冷凝的低沸点塔顶蒸气料流122一旦在倾析器中可分离以形成轻液相133和重液相134。相分离应维持两个分开的相,而不会在相之间形成第三相或乳液。废气组分可经由管线132从倾析器124排放。在实施方案中,在塔顶馏出物倾析器124中冷凝的低沸点塔顶蒸气料流122的平均停留时间大于或等于1分钟,例如大于或等于3分钟,大于或等于5分钟,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,或小于或等于30分钟,或小于或等于25分钟。

[0098] 尽管轻相流133的具体组成可以宽范围变化,但是下表1中提供了一些示例性组成。

表 1

来自轻馏分塔顶馏出物的示例性轻液相

	<u>浓度(重量%)</u>	<u>浓度(重量%)</u>	<u>浓度(重量%)</u>
水	40-80	50-75	70-75
[0099] 乙酸甲酯	1-50	1-25	1-15
乙酸	1-40	1-25	5-15
PRC (AcH)	<5	<3	<1
甲基碘	<10	<5	<3
碘化氢	< 1	<0.5	0.001-0.5

[0100] 在一个实施方案中,塔顶馏出物倾析器124经布置和构造来维持低界面水平以防止甲基碘过量滞留。虽然重液相134的具体组成可宽范围变化,但在下表2中提供一些示例性组成。

表 2

来自轻馏分塔顶馏出物的示例性重液相

	<u>浓度(重量%)</u>	<u>浓度(重量%)</u>	<u>浓度(重量%)</u>
水	< 3	0.05-1	0.01-1
[0101] 乙酸甲酯	0.1-25	0.5-20	0.7-15
乙酸	0.1-10	0.5-10	0.7-10
PRC (AcH)	<5	<3	0.05-0.5
甲基碘	60-98	60-95	80-90
碘化氢	< 1	<0.5	0.001-0.5

[0102] 重液相134的密度可为1.3至2,例如1.5至1.8、1.5至1.75或1.55至1.7。如美国专利号6,677,480中所描述的,重液相134中的测量密度与反应介质中的乙酸甲酯浓度相关。随着密度降低,反应介质中的乙酸甲酯浓度升高。在本发明的一个实施方案中,将重液相134再循环至反应器并且轻液相133受控制再循环经过相同的泵。可期望再循环轻液相133的一部分,所述部分不干扰泵,并且使组合的轻液相133和重液相134的密度维持大于或等于1.3,例如大于或等于1.4、大于或等于1.5或大于或等于1.7。如本文所描述的,可以处理重液相134的一部分以移除杂质,如乙醛。

[0103] 如表1和2所示,轻液相133中的水浓度大于重液相134和因此,本发明可以通过轻液相的再循环控制侧流水浓度。在侧流123中通过经由管线136轻液相133至反应器105的再循环率来控制水和碘化氢的浓度。经由管线135轻液相133的第一塔的回流比(在本文表示为回流的质量流量除以离开塔120顶部的总质量流量,其包括可完全再循环的重相134和轻相133两者)优选为0.05至0.4,例如,0.1至0.35或0.15至0.3。在一个实施方案中,为了降低回流比,侧流和第一塔的顶部上方的理论塔板数可大于或等于5,例如,优选大于或等于10。在另一个实施方案中,管线136中轻液相返回反应器105的再循环为从塔的塔顶馏出物冷凝

的总轻液相133(回流加再循环)的至多或等于20%,例如至多或等于10%。就范围而言,管线136中轻液相的再循环可为从低沸点塔顶蒸气料流冷凝的总轻液相133(回流加再循环)的0至20%,例如,0.1至20%,0.5至20%,1至15%,或1至10%。剩余的部分可用作轻馏分塔上的回流或进料至乙醛还原移除系统。如图1所示,管线136中的再循环可与液体再循环111组合和间接返回反应器105。在一个实施方案中,管线136中的再循环可与被再循环至间接再循环至反应器105或可直接循环制反应器105的另一料流组合。当将来自干燥塔125的冷凝的塔顶馏出物料流138相化以形成含水相和有机相时,管线136中的再循环可优选与含水相组合。替代地,管线136中的再循环可与来自塔顶馏出物料流138的有机相和/或重相134组合或至少部分组合。

[0104] 在本发明实施方案中,提供用于生产乙酸的方法,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流和包含大于或等于5重量%的量的水的低沸点塔顶蒸气料流,冷凝低沸点塔顶蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重液相和轻液相,维持轻液相的0.5%至20%(基于从塔的塔顶馏出物冷凝的总轻相133)再循环至反应器以维持侧流中1至3重量%的量的水浓度,和小于或等于50wppm的量的碘化氢碘化氢,和在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物。

[0105] 出于本发明的目的,流量阀(未显示)和/或流量监测器(未显示)可以用于控制管线135中的回流和管线136中的再循环。在一个实施方案中,侧流123中的碘化氢浓度可通过将样品料流141进料至在线分析器142来测量。在一个实施方案中,用于管线135中的回流和管线136中的再循环的控制可与在线分析器142连通,其可提供反馈信息以控制到反应器的各自的回流比和再循环的。改变回流比可影响再循环至反应器的水的量。在一些实施方案中,可改变量从而不存在轻液相133至反应器的再循环。降低回流(和提高至反应器的再循环)降低了侧流水含量。提高回流提高了侧流中的水浓度和降低再循环至反应器的水。提高回流比高于0.4提高了侧流中的水浓度高于3重量%,这使得在第二塔中分离难以从乙酸移除水、乙酸甲酯和甲基碘。因此,从干燥塔抽取的乙酸(在塔底物中或接近塔底的侧流)可包含太高的总碘化物浓度而不能由保护床有效处理。

[0106] PRC移除系统

[0107] 虽然没有示出,但是可以将一部分的轻液相133和/或重液相134分离并引导至乙醛或PRC移除系统以在乙醛移除方法中回收甲基碘和乙酸甲酯。如表1和2所示,轻液相133和/或重液相134各自含有PRC,并且所述方法可包括移除诸如乙醛的羰基杂质,所述杂质劣化乙酸产物的品质并且可在适合的杂质移除塔和吸收器中移除,如美国专利号6,143,930、6,339,171、7,223,883、7,223,886、7,855,306、7,884,237、8,889,904以及美国公开号2006/0011462中所描述,其以全文引用的方式并入本文。诸如乙醛的羰基杂质可与碘化物催化剂促进剂反应形成烷基碘,例如乙基碘、丙基碘、丁基碘、戊基碘、己基碘等。此外,因为许多杂质源自乙醛,所以期望从轻液相中移除羰基杂质。

[0108] 进料至乙醛或PRC移除系统的轻液相133和/或重液相134的部分可为轻液相133和/或重液相134的质量流量的1%至99%,例如1%至50%,2%至45%,5%至40%,5%至30%或5%至20%。此外,在一些实施方案中,可将轻液相133和重液相134两者的一部分进料至乙醛或PRC移除系统。未进料至乙醛或PRC移除系统的轻液相133的部分可回流至第一

塔或再循环至反应器,如本文所述。未进料至乙醛或PRC移除系统的重液相134的部分可再循环至反应器。虽然一部分重液相134可回流至第一塔,但更期望富含甲基碘的重液相134返回反应器。

[0109] 在一个实施方案中,将一部分轻液相133和/或重液相134进料至蒸馏塔,所述蒸馏塔富集其塔顶馏出物以具有乙醛和甲基碘。取决于配置,可存在两个单独的蒸馏塔,并且第二塔的塔顶馏出物可富含乙醛和甲基碘。可原位形成的二甲醚还可存在于塔顶馏出物中。塔顶馏出物可经受一个或多个提取阶段以移除富含甲基碘的残液和提取剂。一部分残液可返回蒸馏塔、第一塔、塔顶馏出物倾析器和/或反应器。例如,当重液相134在PRC移除系统中受处理时,可期望将一部分残液返回蒸馏塔或反应器。此外,例如,当轻液相133在PRC移除系统中受处理时,可期望将一部分残液返回至第一塔、塔顶馏出物倾析器或反应器。在一些实施方案中,提取剂可经进一步蒸馏以移除水,所述提取剂返回一个或多个提取阶段。包含比重液相133更多的乙酸甲酯和甲基碘的塔残留物还可以再循环至反应器105和/或回流至第一塔120。

[0110] 在一个实施方案中,提供用于生产乙酸的方法,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流和包含大于或等于5重量%的量的水的低沸点塔顶蒸气料流,冷凝低沸点塔顶蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重液相和轻液相,分离一部分的重液相以移除乙醛或其它PRC,通过控制轻液相到反应器的再循环率以维持侧流中的水浓度在1至3重量%,例如优选1.1至2.5重量%,和侧流中的碘化氢浓度小于或等于50wppm,例如优选0.1至50wppm的量,和在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物。

[0111] 在反应器中的低水条件下,提供用于生产乙酸的方法,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,其中反应介质包含0.1至4.1重量%的量的水,在第一塔中蒸馏一部分的蒸气产物料流以获得侧流、包含大于或等于5重量%的量的水的低沸点塔顶蒸气料流,和包含大于或等于95重量%的量的乙酸和小于或等于5重量%的量的水的残留物料流,冷凝低沸点塔顶蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重液相和轻液相,分离一部分的重液相以移除乙醛或其它PRC,通过控制轻液相到反应器的再循环率以维持侧流中的水浓度在1至3重量%,例如优选1.1至2.5重量%,和侧流中的碘化氢浓度小于或等于50wppm,例如优选0.1至50wppm的量,和在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物。

[0112] 第二塔

[0113] 优选使经由侧流123移除的乙酸经受进一步纯化,如在也被称为干燥塔的第二塔125中和分离侧流123以形成主要包含水的含水塔顶馏出物料流126和主要包含乙酸的产物料流127。来自侧流的水在含水塔顶馏出物料流中浓缩并且含水塔顶馏出物包含进料至第二塔的侧流中的水的大于或等于90%,例如大于或等于95%、大于或等于97%、大于或等于99%。含水塔顶馏出物料流126可以包含50至75重量%的量的水。在实施方案中,含水塔顶馏出物料流可包含小于或等于75重量%,例如小于或等于70重量%,小于或等于65重量%的量的水。还将乙酸甲酯和甲基碘从侧流中移除并且在塔顶馏出物料流中浓缩。产物料流127优选包含乙酸或基本上由乙酸组成并且可以在第二塔125的塔底或接近塔底的侧流中抽取。当作为接近塔底的侧流抽取时,所述侧流可以为液体或蒸气料流。在优选的实施方案

中,产物料流127包含大于或等于90重量%,例如大于或等于95重量%或大于或等于98重量%的量的乙酸。可以进一步加工产物料流127,例如通过经过离子交换树脂,然后储存或运输用于商业用途。

[0114] 类似地,来自第二塔125的含水塔顶馏出物料流126包含反应组分,如甲基碘、乙酸甲酯和水,并且优选在方法中保留这些反应组分。通过热交换器将含水塔顶馏出物料流126冷凝成料流138,将其再循环至反应器105和/或回流第二塔125。废气组分可以经由管线137从冷凝的低沸点塔顶蒸气料流126排放。类似于来自第一塔120的冷凝的低沸点塔顶蒸气料流,也可以分离冷凝的塔顶馏出物料流138以形成水相和有机相,并且可以按需要再循环或回流这些相,以维持反应介质中的浓度。

[0115] 在一个实施方案中,控制侧流水浓度以平衡第一和第二塔二者中的水。当在反应介质中使用小于或等于14重量%,更优选小于或等于4.1重量%时,第二塔中可能不存在足以稳定操作所述塔的水。尽管可能将侧流中的水浓度降低至小于或等于1重量%,但是这会导致第二塔中的不平衡,这可能导致乙酸的回收变得更困难并且导致不符合规格的产物。进一步地,由于侧流中具有水,第二塔能够移除含水塔顶馏出物中的水。来自第一塔的轻液相与来自第二塔的含水塔顶馏出物之间的再循环比有助于维持反应器中期望的水浓度,同时维持第一和第二蒸馏塔中的稳定操作。在一个实施方案中,再循环至反应器的轻液相的质量流量比到反应器的含水塔顶馏出物的质量流量的再循环比为小于或等于2,例如小于或等于1.8、小于或等于1.5、小于或等于1、小于或等于0.7、小于或等于0.5、小于或等于0.35、小于或等于0.25,和/或再循环至反应器的轻液相的质量流量比到反应器的含水塔顶馏出物的质量流量的再循环比为大于或等于0,例如大于或等于0.05、大于或等于0.1、大于或等于0.15或大于或等于0.2。在一个实施方案中,再循环至反应器的轻液相的质量流量比到反应器的含水塔顶馏出物的质量流量的再循环比为0至2,例如,0至1.5,0至1.3,0至1,0至0.9,0至0.7,0至0.5,0至0.35或0至0.25。因此,在一个实施方案中,提供用于生产乙酸的方法,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流和第一低沸点塔顶蒸气料流,其中侧流包含1至3重量%的量的水,冷凝第一低沸点塔顶蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重液相和轻液相,在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物和第二低沸点塔顶蒸气料流,冷凝第二低沸点塔顶蒸气料流以获得包含小于或等于75重量%的量的水的含水再循环料流,和循环第二低沸点塔顶蒸气料流至反应器,其中再循环至反应器的轻液相的质量流量比到反应器的含水再循环料流的质量流量的再循环比小于或等于2,例如0至2。

[0116] 为了从排放料流、特别是管线106、132和137中回收残留液体,可将这些管线进料至用冷却甲醇和/或乙酸操作的洗涤器以回收乙酸甲酯和甲基碘。适合的洗涤器描述于美国专利号8,318,977中,其以全文引用的方式并入本文。

[0117] 本发明的蒸馏塔可以为常规蒸馏塔,例如板式塔、填充塔等。板式塔可包括多孔板式塔,泡罩塔,Kittell盘式塔,单流式塔盘、或波纹盘式塔。对于板式塔而言,理论塔板数没有特别限制,和取决于待分离组分的种类可包括至多80个塔板,例如2至80个、5至60个、5至50个,或更优选7至35个。蒸馏塔可包括不同蒸馏装置的组合。例如,可使用泡罩塔和多孔板式塔的组合以及多孔板式塔和填充塔的组合。

[0118] 可以合适地选择蒸馏系统中的蒸馏温度和压力,这取决于条件如目标羧酸的种类

和蒸馏塔的种类,或根据进料流的组成选自较低沸点杂质和较高沸点杂质的移除目标。例如,在由蒸馏塔进行乙酸纯化的情况下,蒸馏塔的内部压力(通常为塔顶的压力)可按照表压为0.01MPa至1MPa,例如0.02MPa至0.7MPa,并且更优选0.05MPa至0.5MPa。此外,蒸馏塔的蒸馏温度、即在塔顶温度的塔内部温度可通过调整塔内部压力来控制,并且例如可为20℃至200℃、例如50℃至180℃,并且更优选100℃至160℃。

[0119] 包括塔、阀、冷凝器、接收器、泵、再沸器和内部件以及各种管线且各自连通至蒸馏系统的与蒸馏系统相连的各个构件或单元的材料可由合适的材料,如玻璃、金属、陶瓷或它们的组合制成,并且不特别限于特定的一种。根据本发明,前述蒸馏系统和各种管线的材料为过渡金属或基于过渡金属的合金,如铁合金例如不锈钢,镍或镍合金,锆或其锆合金,钛或其钛合金,或铝合金。合适的铁基合金包括含有铁作为主要组分的那些,例如还包含铬、镍、钼等的不锈钢。合适的合金包括含有镍作为主要组分并且含有铬、铁、钴、钼、钨、锰等中的一者或多者的合金,例如HASTELLOY™和INCONEL™。耐腐蚀金属可以特别适合用作蒸馏系统和各种管线的材料。

[0120] 保护床

[0121] 受卤化物和/或腐蚀金属污染的羧酸流例如乙酸流可在范围广泛的操作条件下与离子交换树脂组合物接触。优选地,离子交换树脂组合物提供于保护床中。使用保护床来纯化受污染的羧酸流在本领域中有充分记录,例如,美国专利号4,615,806、5,653,853、5,731,252和6,225,498,其以全文引用的方式并入。通常,受污染的液体羧酸流与优选设置于保护床中的离子交换树脂组合物接触。卤化物污染物例如碘化物污染物与金属反应形成金属碘化物。在一些实施方案中,可与碘化物缔合的烃结构部分例如甲基可酯化羧酸。例如,在受甲基碘污染的乙酸的情况下,乙酸甲酯将作为碘化物移除的副产物产生。这种酯化产物的形成典型地不具有对经处理的羧酸流的有害效果。

[0122] 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、钯和铑的至少一种金属。在一个实施方案中,所述金属交换树脂的强酸交换位点的至少1%被银占据。在另一个实施方案中,所述金属交换树脂的强酸交换位点的至少1%被汞占据。所述方法可进一步包括用阳离子交换树脂处理纯化乙酸产物以回收任何银、汞、钯或铑。

[0123] 在接触步骤期间压力仅由树脂的物理强度限制。在一个实施方案中,接触在0.1MPa至1MPa、例如0.1MPa至0.8MPa或0.1MPa至0.5MPa范围内的压力下进行。然而,为方便起见,优选可确立压力和温度二者以使得受污染羧酸流作为液体加工。因此,例如,当在基于经济考虑而一般优选的大气压下操作时,温度可为17℃(乙酸的凝固点)至118℃(乙酸的沸点)的范围。确定对于包含其它羧酸化合物的产物料流的类似范围在本领域技术人员的认识之内。接触步骤的温度优选保持相对较低以使树脂降解最小。在一个实施方案中,接触在25℃至120℃、例如25℃至100℃或50℃至100℃的温度下进行。一些阳离子型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基机制)。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下保持液态。因此,应当将接触期间的温度维持低于所利用的树脂的降解温度。在一些实施方案中,保持操作温度低于树脂的温度限度,符合液相操作和卤化物移除的所需动力学。

[0124] 乙酸纯化组列内保护床的配置可宽范围变化。例如,保护床可配置在干燥塔之后。

另外或替代地,保护床可配置在重馏分移除塔或后处理塔之后。优选保护床配置在乙酸产物料流的温度低、例如小于或等于120℃或小于或等于100℃的位置中。除上述优点以外,较低温度操作相比于较高温度操作提供更少腐蚀。较低温度操作提供腐蚀金属污染物的较少形成,如上文讨论的,所述污染物可降低树脂总寿命。此外,因为较低操作温度导致较少腐蚀,所以容器有利地不需要由昂贵的耐腐蚀金属制成,并且可使用较低级金属,例如标准不锈钢。

[0125] 在一个实施方案中,经过保护床的流量为0.1床体积/小时(“BV/hr”)至50BV/hr,例如1BV/hr至20BV/hr或6BV/hr至10BV/hr。有机介质的床体积是等于由树脂床占据体积的介质体积。1BV/hr的流量意指等于由树脂床占据的体积的量的有机液体在一小时时段内经过树脂床。

[0126] 为了避免树脂被总碘化物浓度高的纯化乙酸产物耗尽,在一个实施方案中,塔底物料流127中的纯化乙酸产物在纯化乙酸产物的总碘化物浓度小于或等于5wppm,例如优选小于或等于1wppm时与保护床接触。总碘化物浓度包括来自有机C₁至C₁₄烷基碘和无机来源如碘化氢两者的碘化物。因保护床处理而获得纯化乙酸组合物。在一个实施方案中,纯化乙酸组合物包含小于或等于100wppb,例如小于或等于90wppb,小于或等于50wppb或小于或等于25wppb碘化物。在一个实施方案中,纯化乙酸组合物包含小于或等于1000wppb腐蚀金属,例如小于或等于750wppb、小于或等于500wppb或小于或等于250wppb。出于本发明的目的,腐蚀金属包括选自镍、铁、铬、钼及其组合的金属。在范围方面,纯化乙酸组合物可包含0wppb至100wppb的碘化物,例如1wppb至50wppb,和/或0wppb至1000wppb腐蚀金属,例如1wppb至500wppb。在其它实施方案中,保护床从粗乙酸产物中移除至少25重量%的碘化物,例如至少50重量%或至少75重量%。在一个实施方案中,保护床从粗乙酸产物中移除至少25重量%的腐蚀金属,例如至少50重量%或至少75重量%。

[0127] 在另一实施方案中,可以使产物料流与阳离子交换剂接触以移除锂化合物。酸形式的阳离子交换剂包括酸形式强酸阳离子交换大网络、大孔或介孔树脂的树脂。在不受理论约束的情况下,将产物料流进料至离子交换包括大于或等于10wppm的量的锂化合物导致经处理的产物中的金属的替代。有利地,这可以通过使用离子交换树脂上游的阳离子交换剂得以克服。在与阳离子交换剂接触之后,产物料流可以具有小于或等于十亿分之50重量份(wppb),例如小于或等于10wppb或小于或等于5wppb的锂离子浓度。

[0128] 尽管可以使产物料流与离子交换树脂接触以移除碘化物,但优选不闪蒸产物料流或使产物料流与包含活性炭的吸收系统接触。闪蒸产物料流不是有效的,因为不存在足够的压降以从产物料流回收大于50%的乙酸。因此,在一个实施方案中,将产物料流的未闪蒸的部分进料至离子交换床以移除碘化物。

[0129] 如从附图和上文呈现的文本中明显可见的,设想了各种实施方案。

[0130] E1. 用于生产乙酸的方法,包括:

[0131] 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;

[0132] 在第一塔中蒸馏蒸气产物料流以获得侧流和包含大于或等于5重量%的量的水的低沸点塔顶蒸气料流;

[0133] 冷凝低沸点塔顶蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重液相和轻液相;

[0134] 通过控制轻液相到反应器的再循环率来维持侧流中的水浓度在1至3重量%和侧

流中的碘化氢浓度小于或等于50wppm的量,基于侧流的总重量计;和

[0135] 在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物。

[0136] E2.用于生产乙酸的方法,包括:

[0137] 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,其中反应介质包含0.1至4.1重量%的量的水;

[0138] 在第一塔中蒸馏一部分的蒸气产物料流以获得侧流、包含大于或等于5重量%的量的水的低沸点塔顶蒸气料流,和包含大于或等于95重量%的量的乙酸和小于或等于5重量%的量的水的残留物料流;

[0139] 冷凝低沸点塔顶蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重液相和轻液相;

[0140] 通过控制一部分的轻液相到反应器的再循环率来维持侧流中的水浓度在1至3重量%和侧流中的碘化氢浓度小于或等于50wppm,基于侧流的总重量计;和

[0141] 在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物。

[0142] E3.实施方案E1至E2任一项的方法,其中反应介质进一步包含乙酸甲酯、金属催化剂、碘盐和甲基碘。

[0143] E4.实施方案E1至E3任一项的方法,其中反应介质包含0.5至30重量%的量的乙酸甲酯,200至3000wppm的量的金属催化剂,1至25重量%的量的碘盐,和1至25重量%的量的甲基碘。

[0144] E5.实施方案E1至E4任一项的方法,其中将一部分的重液相进行处理以移除至少一种高锰酸盐还原化合物,所述高锰酸盐还原化合物选自乙醛,丙酮,甲基乙基酮,丁醛,巴豆醛,2-乙基巴豆醛,2-乙基丁醛,和它们的醇醛缩合产物。

[0145] E6.实施方案E1至E5任一项的方法,其中在侧流中水浓度维持在1.1至2.5重量%。

[0146] E7.实施方案E1至E6任一项的方法,其中在侧流中碘化氢浓度维持在0.1至50wppm。

[0147] E8.实施方案E1至E7任一项的方法,其中侧流进一步包含浓度为0.1至6重量%的一种或多种C₁至C₁₄烷基碘和侧流进一步包含浓度为0.1至6重量%的乙酸甲酯。

[0148] E9.实施方案E1至E8任一项的方法,其中侧流包含侧流中水浓度的±0.9重量%的量的的一种或多种C₁至C₁₄烷基碘和乙酸甲酯的每一者。

[0149] E10.实施方案E1至E9任一项的方法,其中在0.05至0.4的回流比情况下操作第一塔。

[0150] E11.实施方案E1至E10任一项的方法,进一步包括将重液相、轻液相或其混合物回流至第一塔。

[0151] E12.实施方案E1至E11任一项的方法,其中轻液相包含40至80重量%的量的水。

[0152] E13.实施方案E1至E12任一项的方法,其中重液相包含小于或等于1重量%的量的水。

[0153] E14.实施方案E1至E13任一项的方法,其中纯化的乙酸产物从第二塔的塔底物或接近塔底物抽取。

[0154] E15.实施方案E1至E14任一项的方法,其中将含水塔顶馏出物从第二塔抽取。

[0155] E16.实施方案E1至E15任一项的方法,其中含水塔顶馏出物包含进料至第二塔的侧流中的水的大于或等于90%。

[0156] E17.实施方案E1至E16任一项的方法,进一步包括将含水塔顶馏出物或其冷凝部分再循环至反应器,其中再循环至反应器的轻液相的质量流量比到反应器的含水塔顶馏出物的质量流量的再循环比小于或等于2。

[0157] E18.实施方案E1至E17任一项的方法,其中不将水、乙酸甲酯或其组合引入蒸气料流。

[0158] E19.实施方案E1至E18任一项的方法,其中不将水、乙酸甲酯或其组合引入第一料流。

[0159] E20.实施方案E1至E19任一项的方法,进一步包括使纯化的乙酸产物在纯化的乙酸产物的总碘化物浓度小于或等于5wppm时与保护床接触。

[0160] E21.实施方案E1至E20任一项的方法,其中轻液相的再循环为从低沸点塔顶蒸气料流冷凝的总轻相的0至20%。

[0161] E22.实施方案E1至E20任一项的方法,进一步包括控制反应介质中乙基碘浓度小于或等于750wppm,并且其中乙酸产物包含小于250wppm丙酸而不用从乙酸产物直接移除丙酸。

[0162] E23.实施方案E22的方法,其中反应介质中的乙基碘和乙酸产物中的丙酸以3:1至1:2的重量比存在。

[0163] E24.实施方案E22的方法,其中乙醛和乙基碘以2:1至20:1的重量比存在于反应介质。

[0164] E25.用于生产乙酸的方法,包括:

[0165] 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;

[0166] 在第一塔中蒸馏蒸气产物料流以获得侧流和低沸点塔顶蒸气料流;

[0167] 冷凝低沸点塔顶蒸气料流和两相分离冷凝的料流以形成重液相和轻液相;

[0168] 测量侧流中的碘化氢浓度;

[0169] 响应于测量的碘化氢来控制轻液相到反应器的再循环率以维持侧流中的碘化氢浓度小于或等于50wppm;和

[0170] 在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物。

[0171] E26.实施方案E25的方法,其中侧流中的碘化氢浓度通过电位滴定使用乙酸锂作为滴定剂来测量。

[0172] E27.用于生产乙酸的方法,包括:

[0173] 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;

[0174] 在第一塔中蒸馏蒸气产物料流以获得低沸点塔顶蒸气料流和侧流,所述侧流包含1至3重量%的量的水、0.1至6重量%的量的的一种或多种C₁至C₁₄烷基碘,和小于或等于50wppm的量的碘化氢;

[0175] 在第二塔中蒸馏侧流以获得纯化的乙酸产物;和

[0176] 使纯化的乙酸产物在纯化的乙酸产物的总碘化物浓度小于或等于5wppm时与保护床接触。

[0177] 尽管已详细描述了本发明,但本领域技术人员将显而易见地在本发明的精神和范围内进行修改。鉴于前述讨论、本领域有关知识和关于背景和详述的上述参考,所述公开以引用的方式全部并入本文。另外,应理解本发明的方面以及下文和/或随附权利要求中记载

的各种实施方案和各种特征的部分可整体或部分地组合或互换。在各种实施方案的前文描述中,如将由本领域技术人员理解的,涉及另一个实施方案的那些实施方案可适当与其它实施方案组合。此外,本领域普通技术人员将理解前文描述仅以举例的方式,并且不意图限制本发明。

[0178] 实施例

[0179] 通过以下非限定性实施例,将更好地理解本发明。

[0180] 对比实施例1-无轻相再循环

[0181] 通过使用于50ml丙酮中的0.01M乙酸锂溶液滴定0.2g的侧流样品来测量侧流中HI浓度的典型实例。使用pH电极和Metrohm 716 DMS Titrino在动态等当点滴定模式下确定终点。基于乙酸锂滴定剂的消耗计算HI浓度(以重量%计),如下式所示。

$$[0182] \quad \text{HI重量\%} = \frac{(\text{LiOAc的ml})(0.01 \text{ M})(\text{mol/l})(128 \text{ g/mol}) \times 100}{(\text{g 样品})(1000 \text{ ml/L})}$$

[0183] 使用该HI滴定方法测试了具有约1.9重量%的水、约2.8重量%的甲基碘和约2.5重量%的乙酸甲酯的样品侧流组合物。HI浓度从50wppm变化到300wppm。不将来自塔顶轻馏分的轻相的任何部分再循环到反应器。在没有轻相再循环的情况下,HI浓度倾向于更高。

[0184] 实施例1-轻相再循环

[0185] 将来自塔顶馏出物轻馏分的一部分轻相直接再循环至反应器以降低侧流中的水含量。侧流包含约1.5重量%的水,约3.6重量%的乙酸甲酯,约2.1重量%的甲基碘,小于或等于25wppm HI,和包含乙酸、乙酸甲酯和甲基碘的余量。HI浓度太低而不能直接用滴定法测量。存在其它阳离子使得难以直接测量HI。直接测量总无机碘化物,即总的可能最大化的HI。这些其它无机碘化物可包括碘化锂以及腐蚀金属碘化物。

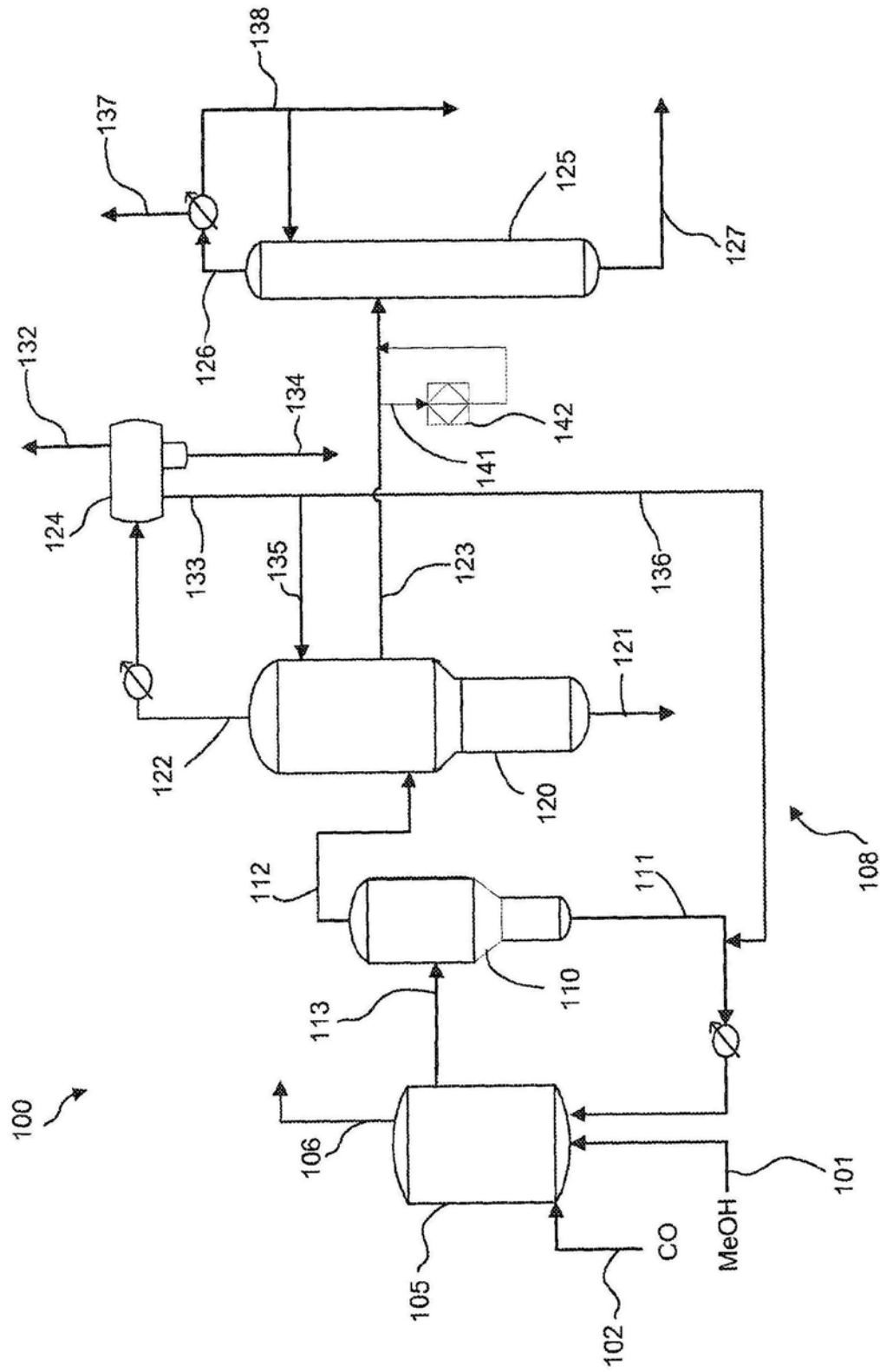


图1