



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88107299.0

[51] Int.Cl⁴
C07C 67/54

[43] 公开日 1989年5月10日

[22] 申请日 88.10.22

[30] 优先权

[32] 87.10.24 [33] GB [31] 8724971

[71] 申请人 BP 化学有限公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 大卫·吉夫里·古利弗

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 徐汝巽

C07C 69/12 C07C 53/08

C07C 51/09

说明书页数: 5

附图页数:

[54] 发明名称 分离方法

[57] 摘要

本发明提供一分离甲基碘和乙酸甲酯(也可以有丙酮)的混合物的方法。该方法包括用乙酸作提取剂,使上向流的混合物蒸气与下向流的液态乙酸接触进行逆流蒸馏提取。此方法适于用 20 至 60 塔板的蒸馏柱进行。

权 利 要 求 书

1. 分离包括甲基碘和乙酸甲酯混合物的方法。该方法包括 (a) 将甲基碘和乙酸甲酯混合物导入蒸馏区的下半部。 (b) 将乙酸导入蒸馏区的上半部。 (c) 从塔顶分出甲基碘含量大于乙酸甲酯/甲基碘共沸混合物的甲基碘含量的塔顶馏分。 (d) 从蒸馏区的底部分出包括乙酸甲酯和乙酸的底部馏分。

2. 权利要求 1 所述的方法，其中混合物进一步包括丙酮。该方法包括 (a) 将甲基碘、乙酸甲酯和丙酮的混合物导入蒸馏区的下半部。 (b) 将乙酸导入蒸馏区的上半部。 (c) 从塔顶分出甲基碘含量大于乙酸甲酯/甲基碘/丙酮共沸混合物甲基碘含量的塔顶馏分。 (d) 从蒸馏区的底部分出包括乙酸甲酯、丙酮和乙酸的底部馏分。

3. 权利要求 1 或 2 任一项所述的方法，其中的蒸馏区是一有 20 至 60 塔板的蒸馏柱。

4. 权利要求 1 或 2 任一项所述的方法，其中混合物是在从底部三分之一至二分之一的地方导入蒸馏区的。

5. 权利要求 1 或 2 任一项所述的方法，其中乙酸是从蒸馏区底的三分之二至柱顶的地方导入蒸馏区的。

分 离 方 法

本发明涉及分离甲基碘和乙酸甲酯的蒸馏方法以及从乙酸甲酯、甲基碘及丙酮的混合物中分离乙酸甲酯的蒸馏方法。

近年来，羰基化过程，特别是铑催化的羰基化过程，在工业上已变得很重要。这种过程〔例如用甲醇进行羰基化以生产乙酸（GB 1,233,121）和用甲醇／乙酸甲酯／水混合物进行羰基化以生产乙酸和乙酐（如EP 87870）〕最重要的是包括使用大量的甲基碘。

问题发生在当此过程产生包括乙酸甲酯和甲基碘或是乙酸甲酯、甲基碘和丙酮的液流时，因为这样的组分可分别形成二元或三元共沸混合物。用简单的分馏方法是不能将其组分分开的，因此就必须采取昂贵的并且常常是复杂的步骤以回收组分。因为甲基碘昂贵而又有毒性，必须尽可能的回收和重复使用，因而这是过去商品生产的主要缺点。

申请人提供的蒸馏方法可以破坏这些引起麻烦的共沸混合物，因此使用本发明的过程则可用简单的方法回收基本上纯的共沸混合物的组分。

本发明提供了一种方法，用以分离包括甲基碘和乙酸甲酯的混合物。此方法包括：

- （a）将甲基碘和乙酸甲酯的混合物导入蒸馏区的下半部。
- （b）将乙酸导入蒸馏区的上半部。

(c) 从塔顶分出甲基碘含量大于乙酸甲酯/甲基碘/丙酮共沸混合物中甲基碘含量的塔顶馏分。

(d) 从蒸馏区的底部分出包括乙酸甲酯和乙酸的底部馏分。

本发明的方法以逆流的乙酸与共沸混合物接触，破坏了在蒸馏区中产生的乙酸甲酯/甲基碘共沸混合物。当蒸馏区的操作使塔顶维持在甲基碘的沸点（约 43°C /大气压）时，在相同的条件下乙酸的沸点为 118°C 。此时以上向流的共沸混合物的蒸气与下向流的液态乙酸相接触。乙酸则作为乙酸甲酯的选择性提取剂。

如果共沸混合物包括乙酸甲酯、甲基碘和丙酮，可以产生同样的效果。乙酸选择性地提取乙酸甲酯和丙酮。在本发明的一个具体实施方案中，提供了一种分离包括甲基碘、乙酸甲酯和丙酮混合物的方法。该方法包括：

(a) 将甲基碘、乙酸甲酯和丙酮的混合物导入蒸馏区的下半部。

(b) 将乙酸导入蒸馏区的上半部。

(c) 从塔顶分出甲基碘含量大于甲基碘/乙酸甲酯/丙酮共沸混合物中甲基碘含量的塔顶馏分。

(d) 从蒸馏区的底部分出包括乙酸甲酯、丙酮和乙酸的底部馏分。

本发明的方法可以适合地以一通常的蒸馏柱在一蒸馏釜上进行。在这样的具体实施方案中蒸馏柱的作用就是蒸馏区。使用这种装置时最好是采用有 20 - 60 塔板的蒸馏柱。乙酸甲酯和甲基碘从蒸馏柱的底部加入。最好是在柱下方三分之一至二分之一处之间加入。为尽可能减少塔顶馏分将乙酸带出，最好是在柱顶以下但离柱顶三分之一

内将乙醇导入。

其回流比最好采用 2 : 1 至 10 : 1 (体积) 的范围。最优先选择的回流比是在 5 : 1 至 8 : 1 的范围。其回流 : 乙醇和回流 : 乙醇头部馏分比最好是各为 5 : 1 至 15 : 1 和 1 : 0.8 至 1 : 2.5 的范围内。

现参照下列各实例对本发明加以说明

实例 1

将一有 45 塔板的玻璃 Oldershaw 蒸馏柱置于蒸馏釜上连续进行蒸馏。进料流包括 (以重量百分计)

甲基碘 74.6

乙酸甲酯 16.2

乙酸 0.05

丙酮 2.6

在塔板 10 处加入蒸馏柱。速率为 2053 克 / 小时。在回流的同时从柱顶加入 441 克 / 小时乙酸。柱顶的温度保持在 43℃。在稳定状态下。顶和柱底馏分的组成 (以重量百分表示, 气液色谱法测定) 如下:

柱顶

甲基碘 93

乙酸甲酯 0.98

乙酸 5.6

丙酮 0.13

生产率 1723 克 / 小时。

柱底

甲基碘 4.25

乙酸甲酯 38.8

乙酸 43.5

丙酮 5.5.77

生产率 811克/小时

采用的回流比为6.5:1(体积)。回流:乙酸和回流:乙酸头部馏分比各为13:1和1:2(体积)。

实例2

将-45塔板的不锈钢蒸馏柱安装在蒸馏釜上,进行连续蒸馏。

进料流包括(以重量百分计)

甲基碘 52.1

乙酸甲酯 29.3

乙酸 16.7

丙酮 1.9

于塔板10处加入蒸馏柱,速率为2899克/小时,于塔板40处将乙酸加入蒸馏柱,速率为236克/小时。回流至温度保持在43℃的柱顶。在稳定状态下,柱顶和柱底部馏分有如下组成(以重量百分计,气液色谱法测定):

柱顶

甲基碘 98.5

乙酸甲酯 1.0

乙酸 0.2

丙酮 0.3

生产率 545克/

柱底

甲基碘 37.6

乙酸甲酯 32.6

乙酸 27.8

丙酮 2.0

生产率 2590克/小时

采用的回流比为7.8:1(体积),回流:乙酸和回流:乙酸头部馏分比各为8.4:1和1:1.1(体积).