

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580006928.X

[51] Int. Cl.

C07C 51/44 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 3 月 7 日

[11] 公开号 CN 1926088A

[22] 申请日 2005.2.24

[21] 申请号 200580006928.X

[30] 优先权

[32] 2004.3.2 [33] US [31] 10/708,422

[86] 国际申请 PCT/US2005/005787 2005.2.24

[87] 国际公布 WO2005/087698 英 2005.9.22

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.4

[71] 申请人 塞拉尼斯国际公司

地址 美国德克萨斯州

[72] 发明人 D·A·特鲁巴 S·U·库尔卡尼

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 3 页

[54] 发明名称

对从甲醇羰基化工艺中去除还原高锰酸盐的  
化合物的过程的控制方法

[57] 摘要

本发明公开了在制造乙酸的甲醇羰基化法中对  
用于从工艺流中去除还原高锰酸盐的化合物的分离  
过程的控制方法，其中该方法包括下述步骤：测量  
含有乙醛和甲基碘的物流的密度，任选计算乙醛和  
甲基碘在物流中的相对浓度，并根据测得的密度或  
由其计算出的一种或多种相对浓度调节蒸馏和萃取  
工艺参数。

1. 通过蒸馏分离乙醛和甲基碘的方法，包括下述步骤：

在蒸馏装置中蒸馏含有甲基碘和乙醛的混合物以制造塔顶馏出物和残余物；

测量所述塔顶馏出物的密度；和

根据所述测得的密度或由其计算出的相对浓度，调节与所述蒸馏装置有关的至少一种工艺变量，所述工艺变量选自由加热速率、塔压力、进料组成、回流组成和回流比组成的组。

2. 分离乙醛和甲基碘的方法，包括下列步骤：

在蒸馏装置中蒸馏含有甲基碘和乙醛的混合物以制造塔顶馏出物和残余物；

用水萃取塔顶馏出物以提供水提物和萃余液；

测量所述塔顶馏出物、所述萃取物和所述萃余液中至少一种的密度；  
和

根据所述测得的密度或由其计算出的相对浓度，调节与所述蒸馏装置或所述萃取步骤有关的至少一种工艺变量，所述工艺变量选自由加热所述蒸馏装置的速率、所述蒸馏装置中的塔压力、进入所述蒸馏装置的进料或回流的组成、所述蒸馏装置中的回流比和进入所述萃取步骤的水进料速率及其组合组成的组。

3. 权利要求 2 的方法，其中测量塔顶馏出物的密度，并根据所述密度或由其计算出的浓度调节加热速率或回流比。

4. 权利要求 2 的方法，其中测量塔顶馏出物的密度，并根据所述密度或由其计算出的浓度调节加热速率。

5. 权利要求 2 的方法，其中测量萃取物的密度，并根据所述密度或由其计算出的浓度调节进入所述萃取步骤的水进料速率。

6. 权利要求 2 的方法，其中测量萃余液的密度，并根据所述密度或由

其计算出的浓度调节进入所述萃取步骤的水进料速率。

7. 制造乙酸的方法，包括下列步骤：

使甲醇与一氧化碳在包含水、甲基碘和乙酸甲酯的反应介质中在存在催化剂的情况下反应；

将所述反应产物分离成含有乙酸的挥发产物相和较不挥发相；

在蒸馏装置中蒸馏所述挥发相，以产生纯化的乙酸产物和含有甲基碘和乙醛的第一塔顶馏出物；

将至少一部分所述第一塔顶馏出物冷凝；

测量所述冷凝的第一塔顶馏出物的密度；和

根据所述测得的密度或由其计算出的浓度，调节与所述挥发相的蒸馏有关的至少一种工艺控制参数。

8. 权利要求 7 的方法，其中纯化的乙酸产物含有小于大约 400 重量 ppm 的丙酸。

9. 权利要求 8 的方法，其中纯化的乙酸产物含有小于大约 250 重量 ppm 的丙酸。

10. 权利要求 7 的方法，其中所述至少一种工艺控制参数选自由加热所述蒸馏装置的速率、进入所述蒸馏装置的塔中的进料或回流的组成、所述蒸馏装置中的回流比、所述蒸馏装置中的塔压力及其组合组成的组。

11. 权利要求 7 的方法，其中所述蒸馏步骤包括至少两次连续的蒸馏，所述方法进一步包括将来自所述蒸馏之一的至少一部分残余物作为回流供应到另一所述蒸馏中的步骤，其中，根据所述测得的密度或由其计算出的浓度调节作为回流供应的所述残余物的比例。

12. 权利要求 7 的方法，进一步包括用水萃取所述冷凝的第一塔顶馏出物以制造包含甲基碘的萃余液的步骤。

13. 权利要求 10 的方法，其中根据所述测得的密度或由其计算出的浓度调节与所述萃取步骤有关的水的流速。

14. 权利要求 10 的方法，进一步包括将至少一部分所述萃余液与和所述蒸馏装置有关的进料或塔顶物流混合，其中根据所述测得的密度或由其

计算出的浓度调节与进料或塔顶物流混合的所述萃余液的比例。

15. 制造乙酸的方法，包括下列步骤：

使甲醇与一氧化碳在包含水和甲基碘的反应介质中在存在催化剂的情况下反应；

进行所述反应介质的液-气相分离，以提供含有乙酸、甲基碘、乙醛和水的气相和液相；

在蒸馏装置中蒸馏所述气相，以制造纯化的乙酸产物和含有乙醛和甲基碘的至少第一塔顶馏出物；

将第一塔顶馏出物冷凝；

用水萃取所述第一塔顶馏出物，以制造含有甲基碘的萃余液和水提物；

测量至少一种选自由所述第一塔顶馏出物、所述萃余液和所述水提物组成的组的物流的密度；和

根据所述测得的密度或由其计算出的浓度，调节与所述气相的蒸馏或所述第一塔顶馏出物的萃取有关的至少一种工艺控制参数。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述至少一种工艺控制参数选自由加热所述蒸馏装置的速率、与所述蒸馏装置中的塔有关的进料或回流的组成、所述蒸馏装置中的回流比、所述蒸馏装置中的压力、进入所述萃取步骤的水进料速率及其组合组成的组。

17. 权利要求 15 的方法，进一步包括将所述乙酸产物中的丙酸浓度保持为小于大约 400 重量 ppm。

18. 权利要求 17 的方法，进一步包括将所述乙酸产物中的丙酸浓度保持为小于大约 250 重量 ppm。

## 对从甲醇羰基化工艺中去除还原高锰酸盐的化合物的过程的控制方法

### 技术领域

本发明涉及改进的去除通过在第 VIII 族金属羰基化催化剂存在下甲醇进行羰基化形成的还原高锰酸盐的化合物和烷基碘的方法。更具体地，本发明涉及在通过所述羰基化法形成乙酸的过程中从中间流中减少和/或去除还原高锰酸盐的化合物的前体和烷基碘的改进方法。

### 背景技术

在目前使用的合成乙酸的方法中，商业上最有效的一种是如 1973 年 10 月 30 日授予 Paulik 等的美国专利 3,769,329 所述的甲醇与一氧化碳的催化羰基化作用。羰基化催化剂包括铑（其溶解或分散在液体反应介质中或负载在惰性固体上），以及含卤素的助催化剂（例如甲基碘）。铑可以以许多方式中的任一种引入反应体系，并且活性催化剂络合物中铑部分的确切性质不定。同样，卤化物助催化剂的性质不是关键的。专利权人公开了非常多合适的助催化剂，它们多数是有机碘化物。最通常和最有用地，如下进行反应：使一氧化碳连续鼓泡通过溶有催化剂的液体反应介质。

在共同转让的 1991 年 3 月 19 日颁发的美国专利 5,001,259；1991 年 6 月 25 日颁发的 5,026,908；和 1992 年 9 月 1 日颁发的 5,144,068；和 1992 年 7 月 1 日公布的欧洲专利 EP 0161874 B2 中公开了改进的在铑催化剂的存在下将醇羰基化以制造碳原子数比醇多一个的羧酸的先技术工艺。如文中所公开，在含有乙酸甲酯、甲基卤（尤其是甲基碘）和以催化有效浓度存在的铑的反应介质中由甲醇制造乙酸。这些专利指出，通过在反应介质中保持催化有效量的铑和至少有限浓度的水，并将除了以甲基碘或其它有机碘化物形式存在的碘化物含量以外的碘离子保持为指定浓度，即使在

反应介质中水浓度非常低，即 4 重量% 或更低（而一般工业实践是大约 14-15 重量%），也可以使催化剂稳定性和羧基化反应器的生产率保持惊人的高水平。碘离子以简单盐的形式存在，其中碘化锂是优选的。这些专利指出，乙酸甲酯和碘化物盐的浓度是影响甲醇羧基化以制造乙酸的速率的重要参数，尤其是在低的反应器水浓度下。通过使用相对高浓度的乙酸甲酯和碘化物盐，即使液体反应介质含有浓度低至大约 0.1 重量% 的水（该浓度如此低以致其可以大致简单地定义为“有限浓度”的水），也可以获得程度惊人的催化剂稳定性和反应器生产率。此外，所用反应介质改进了铑催化剂的稳定性，也就是对催化剂沉淀的抵抗力，尤其是在该工艺的产品回收步骤中。在这些步骤中，为回收乙酸产品而进行的蒸馏往往会在催化剂中去除一氧化碳，其在反应器内的环境中是对铑具有稳定化作用的配体。美国专利 5,001,259、5,026,908 和 5,144,068 经此引用并入本文。

已经发现，尽管用于制造乙酸的低水羧基化法减少了二氧化碳、氢和丙酸之类的副产物，但也增加了通常以痕量存在的其它杂质的量，并且当试图通过改进催化剂或改变反应条件来提高生产率时，乙酸质量有时受到损害。

这些痕量杂质影响乙酸质量，当它们再循环通过反应过程时尤为如此。降低乙酸的高锰酸盐时间的杂质包括羧基化合物和不饱和羧基化合物。此处使用的术语“羧基”是指含有醛或酮官能团的化合物，这些化合物可以具有或不具有不饱和性。对于羧基化过程中的杂质的进一步论述，参看 *Catalysis of Organic Reaction, 75, 369-380 (1998)*。

本发明涉及减少和/或去除还原高锰酸盐的化合物 (PRC's)，例如乙醛、丙酮、甲基乙基酮、丁醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、和 2-乙基丁醛等，以及它们的羟醛缩合产物。本发明还导致丙酸的减少。

上述羧基杂质，例如乙醛，可以与碘化物助催化剂反应以形成多碳烷基碘，例如乙基碘、丙基碘、丁基碘、戊基碘、己基碘等。从反应产物中去除烷基碘是合意的，因为在乙酸产物中即使少量的这些杂质也容易使制造乙酸乙烯酯（最常由乙酸制成的产物）中使用的催化剂中毒。本发明因

此还涉及去除烷基碘，特别是 C<sub>2-12</sub> 烷基碘化合物。因此，由于许多杂质是由乙醛生成的，所以主要目的是去除或减少该过程中的乙醛和烷基碘含量。

去除杂质的传统技术包括用氧化剂、臭氧、水、甲醇、活性炭、胺等处理乙酸产物，该处理可以与或不与乙酸蒸馏相结合。最典型的提纯处理包括最终产物的一系列蒸馏。例如从美国专利 5,783,731 中获知如下从有机物流中去除羧基杂质——用胺化合物（例如羟胺，其与羧基化合物反应形成肟）处理有机物流，然后进行蒸馏以从肟反应产物中分离纯化的有机产物。然而，对最终产物的额外处理增加了工艺成本，并且处理过的乙酸产物的蒸馏会导致形成另外的杂质。

尽管可以获得相对高纯度的乙酸，但通过上述低水羧基化法和提纯处理形成的乙酸产物通常由于存在小比例的残余杂质而在高锰酸盐时间方面仍略有不足。由于充足的高锰酸盐时间是重要的商业试验（酸产物必须满足该试验以适用于许多用途），因此不允许存在降低高锰酸盐时间的杂质。此外，通过蒸馏从乙酸中去除微量的这些杂质在经济或商业上是不可行的，因为一些杂质具有与乙酸产物接近的沸点。

因此，重要的是，确定经济上可行的在不污染最终产物或不增加不必要的成本的情况下除去羧基化过程中其它地方的杂质的方法。美国专利 5,756,836（经此引用并入本文）公开了一种通过将反应溶液的乙醛浓度调节至低于 1500 ppm 来制造高纯乙酸的方法。据描述，通过保持低于该范围的乙醛浓度，可以抑制杂质形成，从而仅需要蒸馏粗制乙酸产物以获得高纯乙酸。

1995 年 4 月 12 日公开的欧洲专利 EP 0487284 B1 公开了，乙酸产物中存在的羧基杂质通常集中在轻馏分塔的塔顶馏出物中。因此，用胺化合物（例如羟胺）处理轻馏分塔塔顶馏出物，胺化合物与羧基化合物反应形成肟衍生物，肟衍生物可以通过蒸馏与其余的塔顶馏出物分离，从而产生具有改进的高锰酸盐时间的乙酸产物。

欧洲专利申请 EP 0687662 A2 和美国专利 5,625,095（经此引用并入本文）描述了一种制造高纯乙酸的方法，其中，使用单级或多级蒸馏法去除

乙醛，以在反应器中保持 400ppm 或更低的乙醛浓度。建议用于处理以去除乙醛的物流包括主要含有水、乙酸和乙酸甲酯的轻相；主要含有甲基碘、乙酸甲酯和乙酸的重相；主要含有甲基碘和乙酸甲酯的塔顶物流；或通过将轻相与重相结合形成的循环流。这些参考文献没有确认这些物流中哪种具有最高的乙醛浓度。

EP 0687662 A2 和美国专利 5,625,095 也公开了操纵反应条件以控制反应器中乙醛的生成。尽管据描述，控制乙醛的生成减少了巴豆醛、2-乙基巴豆醛和烷基碘之类副产物的生成，但还指出，所提出的对反应条件的操纵提高了丙酸（一种不合意的副产物）的生成。

最近，在共同转让的美国专利 6,143,930 和 6,339,171 中已经公开，通过对轻馏分塔塔顶馏出物进行多级提纯，可以明显减少乙酸产物中不合意的杂质。这些专利公开了一种提纯方法——其中将轻馏分塔塔顶馏出物蒸馏两次，每次取出乙醛塔顶馏出物并将富含甲基碘的残留物送回反应器。用水萃取富含乙醛的馏出物以去除大部分要处置的乙醛，而在萃余液（将其再循环到反应器中）中剩下明显降低的乙醛浓度。美国专利 6,143,930 和 6,339,171 经此引用并入本文。

尽管上述方法已经成功地从羧基化体系中去除了羧基杂质并大部分控制了最终乙酸产物中的乙醛含量和高锰酸盐时间问题，但仍然可以进一步改进。因此，仍然需要替代的改进乙醛去除效率的方法。本发明提供了一种这样的替代方法。

## 发明概要

一方面，本发明提供了通过蒸馏分离乙醛和甲基碘的方法。该方法包括下述步骤：在蒸馏装置中蒸馏含有甲基碘和乙醛的混合物，以制造塔顶馏出物和残余物；测量塔顶馏出物的密度；并根据测得的密度或由其计算出的相对浓度调节与所述蒸馏装置有关的至少一种工艺变量，其中所述工艺变量选自由加热速率、塔压力、进料组成、回流组成和回流比组成的组。

在另一方面，本发明提供了分离乙醛和甲基碘的方法。该方法包括下

列步骤：在蒸馏装置中蒸馏含有甲基碘和乙醛的混合物以制造塔顶馏出物和残余物；用水萃取塔顶馏出物以提供水提物和萃余液；测量塔顶馏出物、萃取物和萃余液中至少一种的密度；并根据测得的密度或由其计算出的相对浓度调节与蒸馏装置或萃取步骤有关的至少一种工艺变量。受调节的工艺变量选自由蒸馏装置中的塔加热速率、塔压力、进料组成、回流组成和蒸馏装置中的回流比及进入萃取器的水进料速率组成的组。

在再一方面，本发明提供了制造乙酸的方法。该方法包括下列步骤：使甲醇与一氧化碳在包含水和甲基碘的反应介质中在存在催化剂的情况下反应；将反应介质分离成含有乙酸、甲基碘、乙醛和水的气相和液相；蒸馏气相以制造纯化的乙酸产物和含有甲基碘和乙醛的第一塔顶馏出物；将第一塔顶馏出物冷凝并用水萃取，以制造水提物和含有甲基碘的萃余液；测量第一塔顶馏出物、水提物和萃余液中至少一种的密度；并根据测得的密度或由其计算出的乙醛或甲基碘的相对浓度调节与第二塔顶馏出物的蒸馏或萃取有关的至少一种工艺控制参数。

#### 附图的简要说明

图1显示了如美国专利6,339,171所公开的用于从通过羧基化反应制造乙酸的羧基化过程的中间流中去除羧基杂质的现有技术方法。

图2-4显示了本发明的优选实施方案，其中密度计位于与第二蒸馏塔的塔顶馏出物具有相同组成的物流上。

图5显示了测得的塔顶物流54的密度与该物流中乙醛和甲基碘各自浓度的关系。

尽管本发明可以接受各种变动和替换形式，但具体实施方案已经作为例子显示在附图中并在文中进行了详细描述。然而，应该理解的是，本发明不限于所公开的特定形式。相反，本发明旨在涵盖落在所附权利要求界定的本发明范围内的所有变动、等效形式和替换方案。

#### 具体实施方式

下面描述本发明的示例性实施方案。为了清楚起见，本说明书中没有描述实际实施过程的所有特征。当然可以意识到，在任何这样的实际实施方案的开发中，必须作出许多专门针对该实施的决定以实现开发者的特定目标，例如顺应与系统和与行业有关的限制，而这些限制根据实施过程的不同而不同。此外，可以意识到，这种开发努力可能是复杂和耗时的，但对于得益于本公开的本领域普通技术人员而言，仍然是一项常规工作。

本发明的提纯法可用于在存在第 VIII 族金属催化剂（例如铑）和碘化物助催化剂的情况下将甲醇羧基化成乙酸的任何方法中。特别有用的方法是如美国专利 5,001,259 中所述的将甲醇低水铑催化羧基化成乙酸。通常，催化剂体系的铑组分被认为以铑与卤素组分的配位化合物的形式存在，其中卤素提供了这种配位化合物的至少一个配体。除了铑与卤素的配位，一氧化碳也被认为与铑配位。可以通过在反应区加入铑金属、铑盐（例如氧化物、乙酸盐、碘化物，等等）或其它铑配位化合物等形式的铑来提供催化剂体系中的铑组分。

催化剂体系的卤素助催化组分由卤素化合物（包括有机卤化物）组成。例如，可以使用烷基卤、芳基卤和取代的烷基卤或芳基卤。优选地，卤化物助催化剂以下述烷基卤的形式存在：其中烷基对应于被羧基化的醇进料的烷基。例如，在将甲醇羧基化成乙酸时，卤化物助催化剂含有甲基卤，更优选为甲基碘。

所用液体反应介质可以包括任何与催化剂体系相容的溶剂，并可以包括纯醇、或醇原料和/或所需羧酸和/或这两种化合物的酯的混合物。对于低水羧基化法，优选的溶剂和液体反应介质是羧酸产物。例如，在将甲醇羧基化成乙酸时，优选溶剂是乙酸。

反应介质中含有水，但是浓度远低于此前被认为可用于实现足够反应速率的浓度。此前提出，在本发明所述类型的铑催化的羧基化反应中，水的添加对反应速率产生有利作用（美国专利 3,769,329）。例如，多数商业操作是在至少大约 14 重量 % 的水浓度下进行的。因此，完全没有预计到，用低于 14 重量 % 且低达大约 0.1 重量 % 的水浓度可以实现与用如此高的水

浓度获得的反应速率基本相同或更高的反应速率。

按照本发明的对制造乙酸最有效的羧基化法，通过在反应介质中包含乙酸甲酯和除作为助催化剂存在的碘化物(例如甲基碘或其它有机碘化物)以外的附加碘离子，即使在低水浓度下也能获得所需反应速率。该附加的碘化物助催化剂是碘化物盐，优选碘化锂。已经发现，在低水浓度下，乙酸甲酯和碘化锂只有在各自以相对较高的浓度存在时才起到速率促进剂的作用，并且当这两种组分同时存在时，促进作用更高(美国专利 5,001,259)。与现有技术对于这种反应体系几乎不使用卤化物盐的情况相比，在优选羧基化反应体系的反应介质中使用的碘化锂的浓度被认为相当高。碘离子含量的绝对浓度不是对本发明的有用性的一种限制。

可以通过在适合形成羧基化产物的温度和压力条件下，使甲醇进料(其在液相中)与气相一氧化碳(使其鼓泡通过含有铑催化剂、甲基碘助催化剂、乙酸甲酯和附加可溶碘化物盐的液体乙酸溶剂反应介质)接触来进行将甲醇转化成乙酸产物的羧基化反应。通常要认识到，重要的是催化剂体系中碘离子的浓度而非与碘化物相联的阳离子，并且在给定的碘化物摩尔浓度下，阳离子的性质不象碘化物浓度的影响那么重要。可以使用任何金属碘化物盐，或任何有机阳离子或季阳离子(例如季胺)或膦或无机阳离子的任何碘化物盐，只要该盐充分溶于反应介质以提供所需的碘化物含量。当以金属盐形式加入碘化物时，优选地，其是如“*Handbook of Chemistry and Physics*”，CRC Press, Cleveland, Ohio 出版，1975-76(第 56 版)中所列的元素周期表的第 IA 族和第 IIA 族金属之一的碘化物盐。特别地，碱金属碘化物是可用的，其中碘化锂是优选的。在对本发明最有效的低水羧基化法中，除有机碘化物助催化剂以外的附加碘化物以大约 2 至大约 20 重量% 的量存在于催化剂溶液中，乙酸甲酯以大约 0.5 至大约 30 重量% 的量存在，且碘化锂以大约 5 至大约 20 重量% 的量存在。铑催化剂以大约百万分之 200 至大约百万分之 2000 (ppm) 的量存在。

典型的羧基化反应温度为大约 150 至大约 250℃，其中大约 180 至大约 220℃的温度范围是优选范围。反应器中的一氧化碳分压可以在很大范

围内变动，但是通常为大约 2 至大约 30 大气压，且优选大约 3 至大约 10 大气压。由于副产物的分压和所含液体的蒸气压，总反应器压力为大约 15 至大约 40 大气压。

对于将甲醇转化成乙酸的碘化物助催化的铑催化羧基化，所用的典型的反应和乙酸回收体系显示在图 1 中，并包括液相羧基化反应器、闪蒸器和甲基碘乙酸轻馏分塔 14，其具有继续进行进一步提纯的乙酸侧流 17。反应器和闪蒸器未显示在图 1 中。它们是羧基化工艺领域目前公知的标准设备。羧基化反应器通常是搅拌釜或泡罩塔反应器，其中反应液体或淤浆内容物自动保持在恒定液面高度。向该反应器中连续加入新鲜甲醇、一氧化碳、保持反应介质中至少有限浓度的水所需的足够的水、来自闪蒸器底部的再循环催化剂溶液、再循环的甲基碘和乙酸甲酯相、和来自甲基碘乙酸轻馏分塔或分流塔 14 的塔顶接收器倾析器的再循环含水乙酸相。使用蒸馏系统，其提供了回收粗制乙酸并使催化剂溶液、甲基碘和乙酸甲酯再循环到反应器中的装置。在优选方法中，刚好在用于搅拌内容物的搅拌器下方将一氧化碳连续加入羧基化反应器。通过该搅拌装置，气体进料在整个反应液体中充分分散。从反应器中排出吹扫气流，以防止气体副产物聚集并在给定的总反应器压力下保持指定的一氧化碳分压。控制反应器温度，并以足以保持所需总反应器压力的速率加入一氧化碳进料。

以足以保持恒定液面的速率从羧基化反应器中取出液体产物并加入闪蒸器中。在闪蒸器中，催化剂溶液以底部流（主要是含有铑和碘化物盐的乙酸，以及较少量的乙酸甲酯、甲基碘和水）形式提取，而闪蒸器的塔顶蒸气流主要含有产物乙酸以及甲基碘、乙酸甲酯和水。离开反应器并进入闪蒸器的溶解气体包括一部分一氧化碳以及气体副产物，例如甲烷、氢和二氧化碳，并作为塔顶物流的一部分离开闪蒸器。将塔顶物流作为物流 26 送往轻馏分塔或分流塔 14。

在美国专利 6,143,930 和 6,339,171 中已经公开了，轻相中比离开塔 14 的重相流中存在较高（大约为 3 倍）的 PRC's 浓度，特别是乙醛含量。因此，按照本发明，将含 PRC 的物流 28 送往塔顶接收器倾析器 16，从 16

中将轻馏分相物流 30 送往蒸馏塔 18。

本发明可以大致视为从气相乙酸流中去除 PRC's (主要是醛类和烷基碘) 的方法。将气相流蒸馏并萃取去除 PRC's。从第一气相乙酸流中去除醛类和烷基碘并降低丙酸含量的示例性方法包括下列步骤：

- a) 在第一冷凝器中冷凝第一气相乙酸流，并将其双相分离以形成第一重质液相产物和第一轻质液相产物；
- b) 在第一蒸馏塔中蒸馏第一轻质液相产物以形成第二气相乙酸产物流，其相对于所述第一气相乙酸流，富含醛类和烷基碘；
- c) 在第二冷凝器中冷凝第二气相流以形成第二液相产物；
- d) 在第二蒸馏塔中蒸馏第二液相产物，以减少和/或去除第一蒸气相乙酸流中的烷基碘、醛和丙酸杂质，以成为塔顶馏出的醛和烷基碘流；和
- e) 测量塔顶物流的密度，任选由其计算乙醛和甲基碘的相对浓度，并根据测得的密度或由其计算得的浓度控制第二蒸馏塔的操作。

图 1 显示了如美国专利 6,339,171 所公开的现有技术的一种实施方案。参照图 1，第一气相乙酸流 (28) 含有甲基碘、乙酸甲酯、乙醛和其它羧基组分。然后将该物流冷凝并分离（在容器 16 中）以分离含有较大比例催化组分的重相产物（将其再循环到反应器中，图 1 中未显示）和含有乙醛、水和乙酸的轻相 (30)。

然后可以将轻馏分塔顶馏出物的任一相蒸馏，以去除该流的 PRC's，主要是乙醛组分，但优选从轻相 (30) 中去除 PRC's，因为已经发现，在该相中，乙醛浓度略高。在本文图示和所述的实施方案中，分两阶段进行蒸馏；但是要意识到，蒸馏也可以在单个塔中进行。将轻相 (30) 送往塔 18，其用以形成相对于物流 28 富含醛类和烷基碘的第二气相 (36)。将物流 36 冷凝（容器 20）以形成第二液相产物。将含有乙醛、甲基碘、甲醇和乙酸甲酯的第二液相 (40) 送往第二蒸馏塔 (22)，在此将乙醛与其它组分分离。已经发现本发明的方法减少和/或去除了乙酸流中发现的至少 50% 的烷基碘杂质。还表明，乙醛及其衍生物减少和/或去除了至少 50%，最通常大于 60%。因此，可以使乙酸产物中的丙酸浓度保持低于大约 400

重量 ppm，优选低于大约 250 重量 ppm。

经由物流 28 从轻馏分塔或分流塔 14 的顶部去除蒸气，冷凝并送入容器 16。将蒸气冷却至足以使可冷凝的甲基碘、乙酸甲酯、乙醛和其它羧基组分和水冷凝并分成两个相的温度。一部分物流 28 含有不可冷凝的气体，例如二氧化碳、氢等，并可以如图 1 的物流 29 所示排出。同样离开塔顶接收器倾析器 16（图 1 中未显示）的是物流 28 的重相。通常，该重相再循环到反应器中，但是也可以将重相的滑流（通常少量，例如 25 体积%，优选少于大约 20 体积%）送入羧基处理过程，并将剩余部分再循环到反应器或反应体系中。这种重相滑流可以单独处理，或与轻相（物流 30）结合以进一步蒸馏和萃取羧基杂质。

将轻相（物流 30）送往蒸馏塔 18。将一部分物流 30 作为回流 34 送回轻馏分塔 14。物流 30 的其余部分作为物流 32 在塔 18 的中部附近进入该塔。塔 18 用于通过将水和乙酸与更轻的组分分离来使物流 32 的醛组分集中到塔顶物流 36 中。第一蒸馏塔 18 优选含有大约 40 个塔盘，且其中的温度范围为塔底大约 283°F (139.4°C) 至塔顶大约 191°F (88.3°C)。离开 18 底部的是含有大约 70% 水和 30% 乙酸的物流 38。处理物流 38，通常采用热交换器将其冷却，经由物流 46、48 再循环到轻馏分塔塔顶倾析器 16 中，并最终再循环到反应器或反应体系中。已经发现，将被称作物流 46 的一部分物流 38 反向循环通过倾析器 16，这提高了本发明方法的效率并可以使更多乙醛存在于轻相物流 32 中。当由此将物流 38 再循环通过倾析器 16 时，物流 36 被发现具有大约七倍的醛含量。离开塔 18 顶部的是含有 PRC's（特别是乙醛、甲基碘、乙酸甲酯和甲醇）和烷基碘的物流 36。然后将物流 36 在冷却以使存在的任何可冷凝气体冷凝之后，送往塔顶接收器 20。

离开塔顶接收器 20 的是含有乙醛、甲基碘、乙酸甲酯和甲醇的物流 40。将一部分物流 40 作为回流 42 送回塔 18。剩余的物流 40 在第二蒸馏塔 22 的底部附近进入该塔。塔 22 用于使物流 40 中的大部分乙醛与甲基碘、乙酸甲酯和甲醇分离。在一个实施方案中，塔 22 含有大约 100 个塔盘，并

在塔底大约 224°F (106.6°C) 至塔顶大约 175°F (79.4°C) 的温度下运行。在另一替代的优选实施方案中，塔 22 包含规整填料代替塔盘。优选填料是具有大约 65 平方英尺/立方英尺的界面面积的规整填料，其优选由金属合金（例如 2205）或其它类似填料构成，只要其与要在塔中提纯的组合物相容即可。在实验过程中观察到，与托盘相比，使用规整填料时可以获得更好的均匀塔装载，其是良好分离所需的。或者，可以使用陶瓷填料。塔 22 的残留物（物流 44）在塔底部离开并再循环到羧基化过程中。对于普通技术人员明显的是，在蒸馏塔 18 和 22 中进行的分离也可以使用单个蒸馏塔进行。

乙醛在存在甲基碘的情况下聚合而形成四聚乙醛和三聚乙醛。这些聚合物通常是低分子量的，低于大约 200。三聚乙醛已经发现相对可溶于反应液体，主要是可溶于乙酸。四聚乙醛在沉淀时是砂状的颗粒聚合物，在超过大约 3 重量% 的浓度下不可溶于反应液体。

如美国专利 6,339,171 所公开，已经发现，在反应过程中，并随着塔 22 的加热，形成了乙醛的较高分子量聚合物。这些较高分子量的聚合物（高于大约 1000 的分子量）被认为是在轻相加工过程中形成的，并且是粘性和触变性的。当对该系统施热时，它们容易硬化并附着到塔壁上，在此，它们的去除是麻烦的。一旦聚合，它们仅略溶于有机或水溶剂，并只能通过机械方式从该系统中去除。因此，需要抑制剂（优选在塔 22 中），以减少这些杂质的形成，也就是四聚乙醛、三聚乙醛和更高分子量的乙醛 (AcH) 聚合物。抑制剂通常包括单独或互相结合或与一种或多种其它抑制剂结合使用的 C<sub>1-10</sub> 烷醇，优选甲醇；水；乙酸等。物流 46 是塔 18 残留物的一部分并且是物流 38 的滑流，含有水和乙酸并因此可以充当抑制剂。如图 1 所示，物流 46 分流以形成物流 48 和 50。将物流 50 加入塔 22 中以抑制四聚乙醛和三聚乙醛杂质和更高分子量聚合物的形成。由于将第二塔 22 的残留物再循环到反应器中，所以加入的任何抑制剂必须与反应化学相容。已经发现，少量的水、甲醇、乙酸或它们的结合不会干扰反应化学，并且几乎消除了乙醛聚合物的形成。还优选使用物流 50 作为抑制剂，因为该材料

不会改变反应器水平衡。尽管水不是特别优选作为抑制剂，但如下所述在塔 22 中加入水可以获得其它重要的优点。

离开塔 22 顶部的是含有 PRC's 的物流 52。将物流 52 送往冷凝器，然后送往塔顶接收器 24。在冷凝之后，从接收器 24 中排出任何不可冷凝的材料；冷凝材料作为物流 54 离开接收器 24。物流 56（物流 54 的滑流）作为塔 22 的回流使用。离开塔 22 底部的是含有甲基碘、甲醇、乙酸甲酯、甲醇和水的物流 44。将该物流与下述物流 66 结合，并送入反应器。

对于萃取机制重要的是，塔 22 的塔顶物流仍然低温，通常大约 13°C。可以通过本领域技术人员已知的传统技术或该工业通常接受的任何机制获得该流，或使其保持大约 13°C。

在离开接收器 24 时，优选将物流 58 输送通过冷凝器/冷却器（现在是物流 62），然后送入第一萃取器 27 以从含水 PRC 流中去除和回收少量甲基碘。在萃取器 27 中，用水（优选来自内部物流的水，以保持反应体系内的水平衡）萃取 PRC's 和烷基碘。由于这种萃取，甲基碘从含水 PRC's 和烷基碘相中分离。在优选实施方案中，使用水与进料之比为大约 2 的混合器-沉降器。

水提取物流 64 从萃取器顶部离开该萃取器。将这种富含 PRC、特别是富含乙醛的相送去进行废物处理。同样离开萃取器的是含有甲基碘的萃余液流 66，通常将其再循环到反应体系并最终再循环到反应器中。

本申请人现在已经发现，分析来自第二塔 22 的冷凝塔顶馏出物 54 的组成并使用该分析提供蒸馏过程的反馈控制是有利的。尽管从乙酸过程中去除尽可能多的乙醛和其它 PRC's 是极其合意的，但重要的是在不牺牲成本效率的情况下这样做。本文所述的方法的主要方面在于，由于甲基碘是一种尤其昂贵的材料，并且由于安全处理问题其处置也非常昂贵，因此，尤为合意的是实施可以去除乙醛以防止生成烷基碘和 PRC's 但同时尽可能最大限度地保留甲基碘的工艺改进。要意识到，同时实现这些目标的挑战性并非是微不足道的，因为甲基碘和乙醛具有类似的沸点，这就相当难以实现最佳分离。本领域普通技术人员可以意识到，分离乙醛和甲基碘的蒸

馏过程对温度、回流比等的相对较小的波动都非常敏感。因此，需要提供关于甲基碘/乙醛分离质量的最精确的过程信息。

申请人已经发现，通过测量甲基碘和乙醛在物流 54、56、58 或 62 的冷凝馏出物中的相对浓度，可以更精确地控制上述蒸馏过程。意外地，这可以简单地通过测量馏出物密度来实现。与在室温下密度为大约 0.78 克/立方厘米的乙醛（与许多普通有机化合物类似）不同，甲基碘的密度为大约 2.3 克/立方厘米，这几乎是乙醛的三倍。这种密度差别足够大，使得可以由该密度计算甲基碘和乙醛在它们两者的混合物中的相对浓度。可以在正常工艺条件或在将样品冷却至室温后测量密度。优选在实际工艺条件下测量密度，以消除控制回路中由预冷却阶段引入的不必要的时滞。

可以在物流 54、56、58 或 62 任一种（它们具有相同组成）中使用如图 2-4 中以 70 标示的传统在线密度计测量密度。例如，申请人进行了一系列实验，以将测得的塔顶物流 54 的密度与测得的甲基碘(MeI)、乙醛(AcH) 和二甲醚(DME) 的浓度相关联。获得下列数据：

样品号	1	2	3	4	5	6
DME (重量%)	8.3	6.6	3.4	4.6	3.6	3.8
AcH (重量%)	59.2	49.8	27.9	35.3	32.5	2.2
MeI (重量%)	32.5	43.6	68.8	60.1	63.9	93.8
在线密度(克/毫升)	0.9793	1.0524	1.4082	1.3031	1.3166	1.6337
20°C 的密度(克/毫升)	0.9925	1.0832	1.4464	1.3334	1.3577	1.688

图 5 显示了甲基碘和乙醛浓度与在线密度测量的关系。对于甲基碘和乙醛浓度都观察到相当线性的趋势，表明在典型工艺条件下，这两种浓度都可以由单个密度测量结果计算而得。

这些密度测量结果，或由其计算出的相对密度，可充当控制塔 22 中的蒸馏过程以优化甲基碘与乙醛的分离的基础。这可以通过，例如，根据甲基碘与乙醛比率的变化提高或降低进入蒸馏塔的热流速率来实现。或者，

可以根据浓度比调节塔内的回流速率(例如改变物流 58 和 56 之间的分流)。作为进一步的备选方式，可以根据测得的乙醛和甲基碘的浓度，通过提高或降低物流 50 的流速来调节塔回流的浓度。这可以通过，例如，调节在物流 48 和 50 之间的滑流 46 的分流来实现。也可以根据计算出的浓度控制塔压力。

还可以调节塔进料的组成。已经发现，在某些情况下，分离并使一部分物流 66 再循环到塔 22 的塔进料 40 中是有利的。根据测得的甲基碘和乙醛相对浓度的变化改变该物流的流速，这又改变了塔进料组成。

可以根据测得的馏出物组成变化改变超过一个的与蒸馏塔有关的工艺参数，这种控制模式也在本发明的范围内。例如，合适的是，同时控制进料和回流组成、调节塔加热速率以改变进料组成、或调节回流速率以抵消回流组成的变化。许多其它类似的变动也是可行的。

除了测量一种或多种上述物流的密度以控制蒸馏塔外，使用密度测量结果监测或控制萃取器 27 的操作也是合意的。要理解的是，萃取器 27 通过促进重质甲基碘相与密度较低的含乙醛的水相之间的相分离来发挥作用。因此，水提物流 64 或富含甲基碘的残液流 66 的测得密度的明显变化就表明了萃取器内相分离的损耗，这又表明在萃出液流中去除了甲基碘。如本文和其它地方已经解释的那样，在该过程中最大程度地保留甲基碘并再利用它是合意的；此外，甲基碘在水提物中的存在会不利地影响通常对该萃取物进行的废水处理过程。类似地，测量物流 66 的密度可以监测该物流中残余乙醛的浓度，从而根据不可接受的高乙醛浓度进行校正活动（例如，增加进入萃取器 27 的水流）。在本发明的进一步改进中，可以配备单个密度计以选择性测量该过程内的多种物流中任一种的密度。

尽管已经参照优选实施方案描述了本发明，但本领域普通技术人员可以进行明显的变动和替换。特别地，尽管上文已经使用塔 14 的轻馏分相大体描述了本发明，但可以按照本发明处理羧基化过程中含有高浓度 PRC's 和烷基碘的任何物流。类似地，尽管已经参照特定构造的乙醛去除系统描述了本发明，但也包括对所公开的构造的轻微变动，例如将蒸馏塔 18 和

---

22 替换成单个塔。因此，本发明完全包括落在下列权利要求或其对等物范围内所有这样的变动和替换。

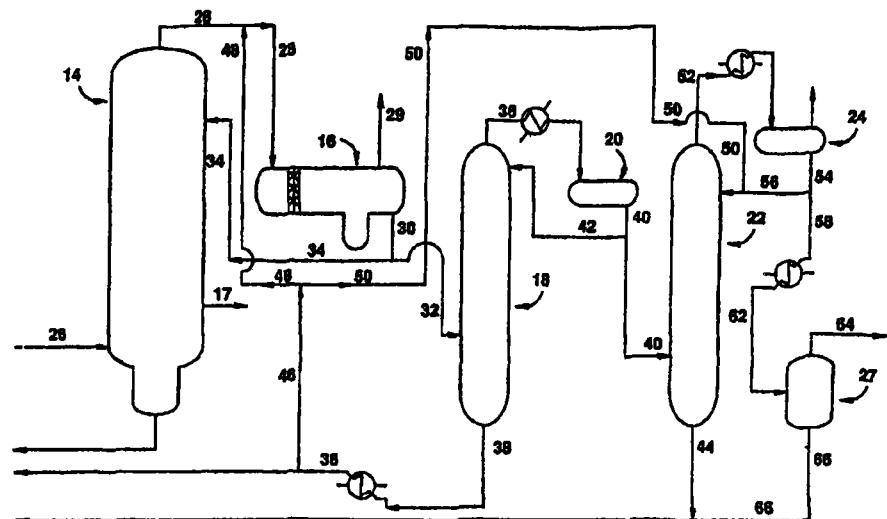


图 1 (现有技术)

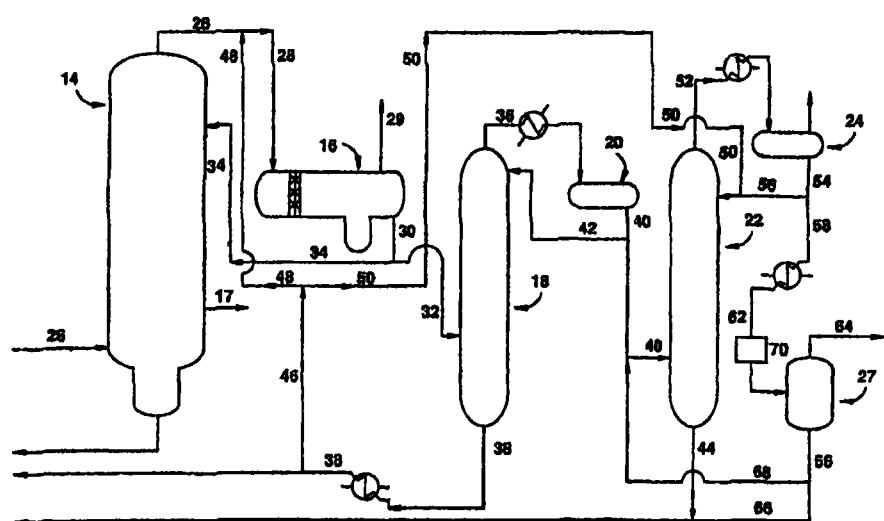


图 2

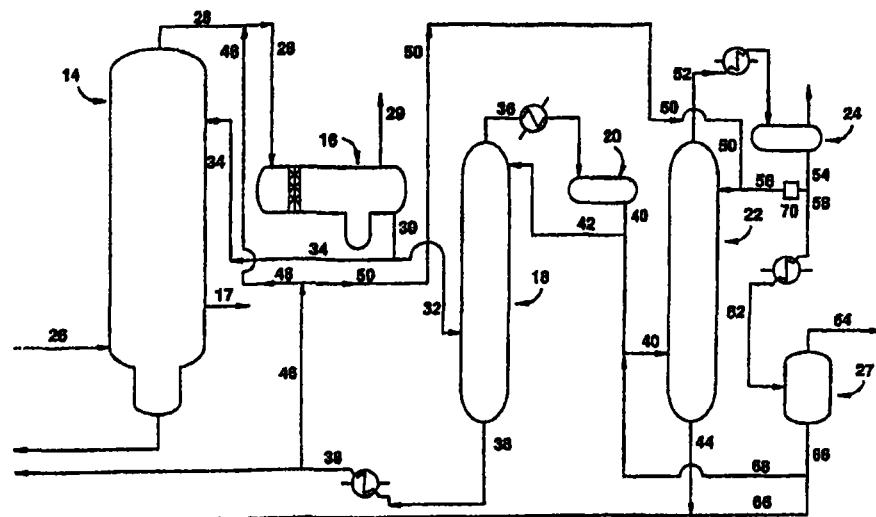


图 3

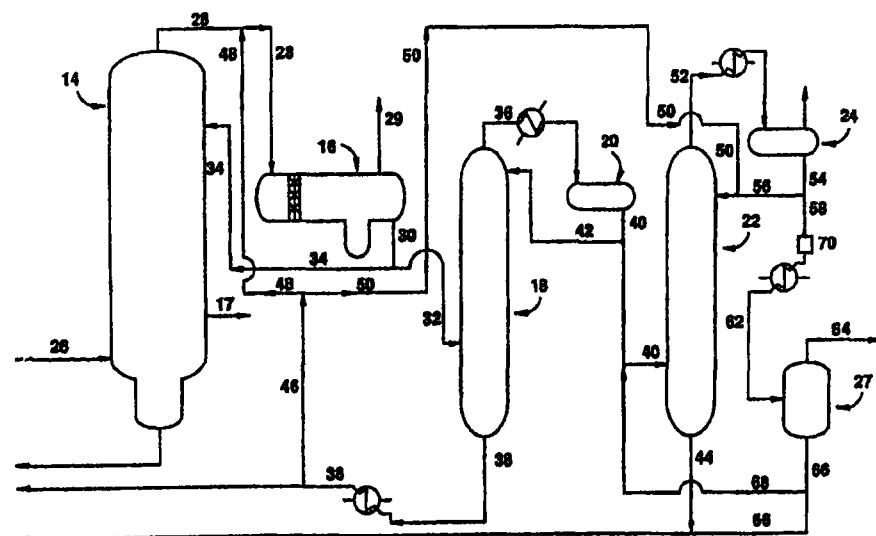


图 4

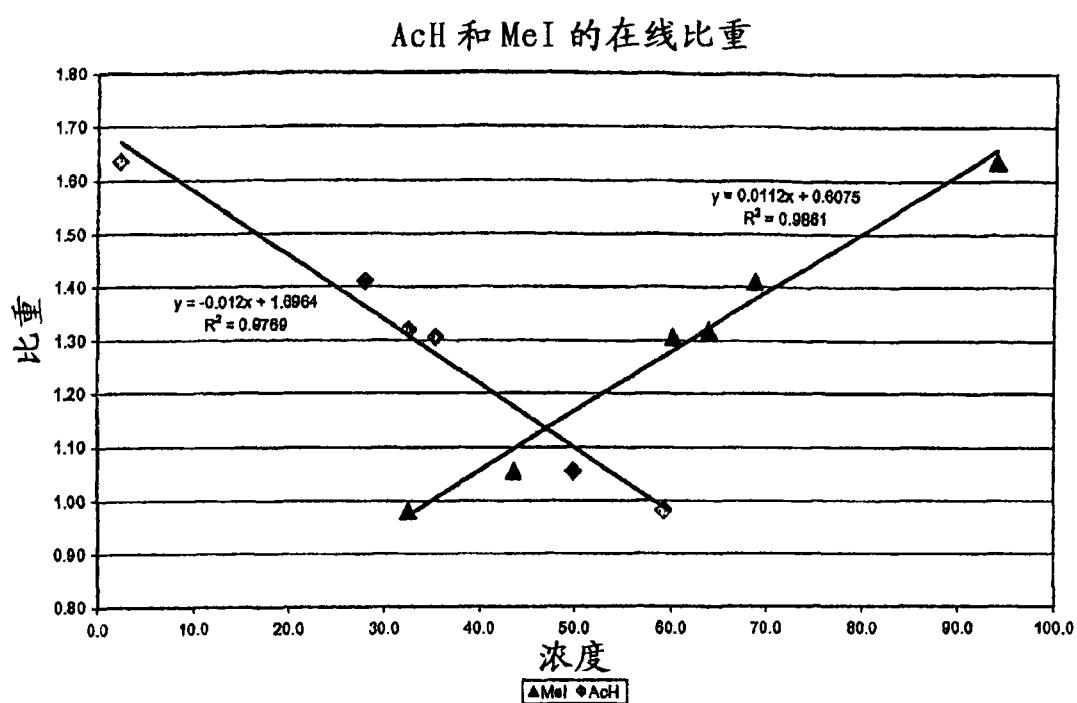


图 5