

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

C07C 51/47

C07C 53/08

C07C 53/12

[21] ZL 专利号 92113295.6

[45]授权公告日 1997 年 1 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1033802C

[22]申请日 92.11.24 [24]颁证日 96.10.19

[21]申请号 92113295.6

[30]优先权

[32]91.11.25[33]US[31]799,455

[73]专利权人 赫彻斯特人造丝公司

地址 美国新泽西

[72]发明人 M·O·斯凯茨 R·J·沃纳

G·P·托伦斯

[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 董嘉扬

审查员 王继文

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 从有机液体中除去卤化物杂质

[57]摘要

本发明提供一种从含碘液体，特别是羧酸和羧酸酐中去除碘化合物，尤其是烷基碘化合物的方法，上述羧酸和羧酸酐，由醇、醚、酯等的羰基化反应而制得。在这个方法中，羧酸或者羧酸酐与同聚合树脂配位的银盐或者汞盐接触，该聚合树脂中含有能与烷基卤化物发生季盐化反应或者与其形成离子盐的官能团。

权 利 要 求 书

1. 从液态或蒸气态含卤化物的液体中除去卤化物的方法，该方法包括：(a)使含卤化物的液体或者蒸气与聚合树脂接触，该树脂具有能与一种或者多种金属盐形成配位化合物的官能团，这些金属盐能够在含卤化物的液体或者蒸气中与卤化物反应，生成金属卤化物沉淀；(b)使液体或者蒸气与配位树脂保持足够时间的接触，以便形成金属卤化物沉淀。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中所述的聚合树脂含有的官能团选自包括磷、硫醚、亚砷、胺、肟和含硫或者含氮的杂环构成的一组基团。

3. 根据权利要求1所述的方法，其中所述的聚合树脂选自由聚—4—乙烯基吡啶、聚亚苯基硫醚以及聚苯并咪唑构成的一组物质。

4. 根据权利要求1所述的方法，其中所述的金属盐为选自包括银、汞、铜和铅在内的一组金属的盐。

5. 根据权利要求4所述的方法，其中的金属盐选自由乙酸银、硝酸银和乙酸汞所组成的一组盐。

6. 根据权利要求1所述的方法，其中所述的含卤化物的液体包括含卤化物的乙酸溶液、乙酸酐溶液，或者它们的混合物。

7. 根据权利要求1所述的方法，其中所述的卤化物是碘化合物。

8. 根据权利要求1所述的方法，其中所述的配位树脂与所述的液体或者蒸气接触，这种接触是将该液体或者蒸气通过该配位树脂床来实现的。

9. 根据权利要求1所述的方法，其中所述聚合树脂含有的官能团选自膦、硫醚、亚砷、胺、肼以及含硫或含氮的杂环所组成的一组基团，所述的官能团是与一种或者多种银盐、汞盐、铜盐或者铅盐形成配位化合物的形式。

10. 根据权利要求9所述的方法，其中所述的聚合树脂选自由聚-4-乙烯基吡啶、聚亚苯基硫醚和聚苯并咪唑构成的一组物质。

11. 根据权利要求9所述的方法，其中所述的金属盐选自由乙酸银、硝酸银和乙酸汞所组成的一组盐。

12. 根据权利要求9所述的方法，其中所述的含卤化物的液体或者蒸气包括含卤化物的乙酸溶液、乙酸酐溶液或者它们的混合物。

13. 根据权利要求9所述的方法，其中所述的卤化物是碘化合物。

14. 根据权利要求9所述的方法，其中所述的配位树脂与所述的液体接触，这种接触是将该液体或者蒸气通过该配位树脂床来实现的。

15. 根据权利要求1所述的方法，其中，所述含卤化物的液体为含碘化物的乙酸溶液、乙酸酐溶液或者它们的混合物，所述树脂具有选自下列一组基团的官能团：膦、硫醚、亚砷、胺、肼和含硫或含氮的杂环，所述的官能团与银、汞、铜或者铅的一种或者多

种金属盐形成配位化合物。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述的聚合树脂选自由聚-4-乙烯基吡啶、聚亚苯基硫醚和聚苯并咪唑所组成的一组物质。

17. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述的金属盐选自由乙酸银、硝酸银和乙酸汞组成的一组盐。

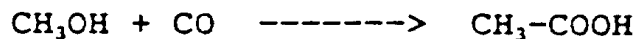
18. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述的配位树脂与所述的溶液接触，这一接触是使该溶液通过所述配位树脂床实现的。

说 明 书

从有机液体中除去卤化物杂质

本发明涉及从卤化物污染的液体中除去卤化物杂质。本发明对于从含卤化物的有机液体,例如羰基化反应产物中除去卤化物杂质特别有效。

羰基化是用于制造多种工业上重要的化学产品的方法。这些化学产品包括羧酸、羧酸酐、乙酸酐、丙酸和二羟乙酸。通过羰基化而生成的一种特别重要的羧酸就是乙酸。化学工业每年生产数以百万吨计的乙酸用于制造各种各样的其它有用的化学产品,如乙酸乙烯酯和乙酸纤维素。例如,乙酸乙烯酯是生产聚乙酸乙烯酯的原料,聚乙酸乙烯酯则是用于制造粘合剂、水基漆料和乳胶漆的热塑性材料,乙酸纤维素用于制备诸如塑料纤维、薄膜和板材等多种产品。下面的式子说明用一氧化碳使甲醇羰基化生成乙酸的反应过程:



羰基化过程一般要在液态反应介质中使用钴、镍或者铑等金属催化剂。例如,由甲醇羰基化制取乙酸的过程中,常用铑作催化剂,使反应物与铑在反应介质中接触。一般是将铑溶解在反应介质中以实现这种接触。

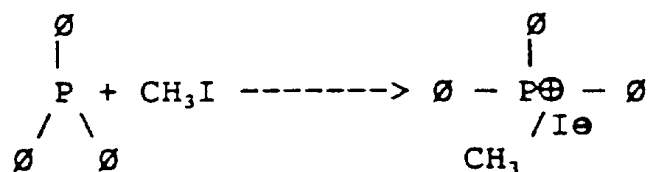
反应介质通常是含起始物料和催化剂的有机溶液。此外,含卤素的助催化剂也常用于这些反应体系。烷基卤是常用的助催化剂。烷基碘,尤其是甲基碘,常用作生产乙酸的助催化剂。对于铑催化的乙酸合成,据信其活性形态是 $[Rh(CO)_2I_2]^-$ 。另外,碘盐,如碘化钠、碘化钾,或者碘化锂,或者它们的混合物可以加到反应介质中作共助催化剂或催化剂稳定剂。结果得到富含卤化物的反应混合物。

虽然像甲基碘和碘盐这样的卤化物助催化剂和稳定剂提高了羰基化过程的效率和产率,但是,在羰基化反应产物中继续存在卤化物却是不希望的。一般来说,即使经过充分纯化,羰基化反应产物还是含有羰基化反应前加到反应介质中的起始卤化物和羰基化反应过程中新生成的卤化物所造成的污染物。例如,在采用甲基碘和碘化锂的甲醇与一氧化碳的羰基化反应中,羰基化产物含有包括甲基碘和乙基碘在内的多种碘化物。这些卤化物必须从羰基化产物中除去。所需要的羰基化产物,如乙酸,往往在采用对卤化物敏感的催化剂的后续过程用作原料。例如,生产的乙酸中有 75% 左右用于制备乙酸乙烯酯和乙酸纤维素,在后两种产品的制备过程中要使用含金和钌这类金属的敏感而昂贵的催化剂。因为卤化物,特别是碘化物,使金和钌催化剂失活或者“中毒”。所以要求原料基本上不含卤化物。乙酸中卤化物污染物的工业标准为 10ppb(即十亿分之十)或者更低。但是,贵金属催化剂的中毒效应一般是累积的和不可逆的,就如在乙酸乙烯酯生产中碘化物污染催化剂的情况,因此,希望卤化物的含量低

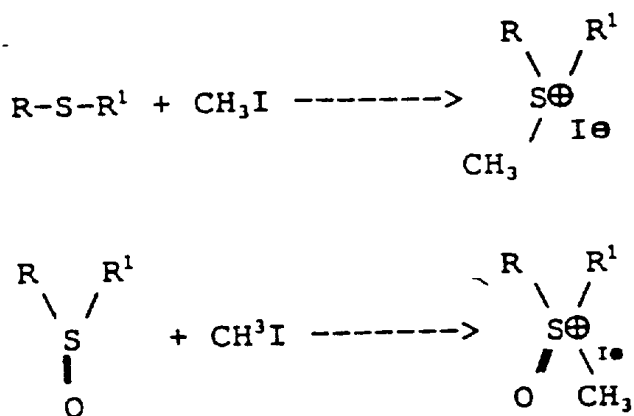
于 1ppb。

与有机液体中卤化物杂质有关的问题促使人们寻求多种除去杂质的方法。其中一个除去卤物杂质的方法是蒸馏法,用过酸,如高锰酸钾,在蒸馏之前将碘化物固定。其它方法包括使用非芳烃(例如烷烃和环烷烃)的液相萃取法。

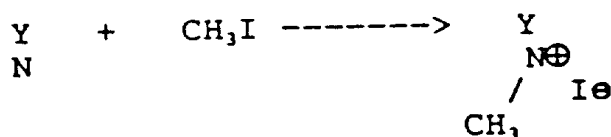
许多方法涉及利用能形成碘盐的试剂来处理羰基化反应产物。例如,已知许多有机氮、有机磷和有机硫物料与烷基碘(如甲基碘和己基碘)可以发生季盐化作用或者形成离子盐。具体的例子是三烷基磷,或者更稳定的三芳基磷,同甲基碘的反应:



类似地,二烷基硫或者二芳基硫以及二烷基亚砷或者二芳基亚砷一般与甲基碘进行如下反应:



杂环胺和叔胺与甲基碘的反应如下：



式中 Y 代表杂分子中其余的部分。

生成的盐比 CH_3I 本身更容易从溶液中分离出来。纯化了的羰基化产物用蒸馏法收集。但是,这些化合物并未达到工业上所要求的对卤化物的除去率水准。

在美国专利第 4,664,753 号中介绍了提高季盐化化合物(如烷基膦,或者芳基膦,或者杂环芳族氮化合物)除卤化物能力的方法。该专利在此并入本文作为公开内容的一部分。这项专利中所述的去除碘化物的方法涉及一均匀体系,在其中,用烷基膦,或者芳基膦,或者杂环芳族氮化合物与铜、银、锌或者镉中的至少一种金属,或者它们的金属盐(如乙酸铜(Ⅱ)或者乙酸银)相结合以处理羰基化反应产物中所含的碘化物污染物,以不挥发的形式将碘化物固定。这时还要有第二步从羰基化产物中除去碘化物。在第二步中,通过蒸馏羰基化产物,使该产物与被固定的碘化物分离开。为了使碘化物基本上完全去除,需要用超过化学计量的金属和膦或者芳族氮化合物,于是,这种均匀体系需要回收和处置有毒的金属残余物。而且,使羰基化产物与

卤化物沉淀分离所需要的蒸馏是生产过程中附加的步骤,会延长生产周期,增加生产费用。

另一种方法建议避免烷基膦和芳基膦或者芳族氮化合物与金属或者金属盐的结合。该法提出在没有烷基膦或芳基膦和杂环芳族氮化合物的情况下,用无载体银盐“清除剂”(例如乙酸银)处理羧酸或者羧酸酐。为了有效地除去卤化物,要求金属盐相对于卤化物杂质而言大大超过化学当量。亦如上述的处理/沉淀过程中一样,需要附加一个蒸馏步骤来提纯羰基化产物。而且,残留的清除剂必须加以回收。此外,这种方法除去卤化物的效果达不到最终应用(例如乙酸乙烯酯生产)的要求。

能避免与蒸馏和萃取过程相关的许多问题的一种特别有效的方法是采用强酸性阳离子交换树脂。这类树脂之一是苯乙烯和二乙烯苯的磺化的共聚物,通过与银盐或者汞盐(如乙酸银或者乙酸汞)的交换,该聚合物中至少一部分活性位置交换成银或者汞的形态,在此方法中,交换有银或汞的树脂可放到一个柱子中,被卤化物污染的液体流过该柱。据美国专利第4,615,806号报导,用这种方法可以从被碘化物污染的乙酸中除去99.99%以上的碘化物。该专利在此并入本文作为公开内容的一部分。

虽然以上这些方法都提供了不同程度的卤化物除去率和工业上的可行性,但是,人们仍期望有其它有效的、高效率的,工业上较满意的去除卤化物杂质的方法。

本发明提供有效去除卤化物的非均相一步法。此发明不是使用具有强酸性阳离子交换官能度的树脂,而是采用了聚合树脂,这种聚合树脂含有能与金属盐(例如乙酸银或者乙酸汞)形成配位化合物的官能团,还能用烷基卤季盐化或者与其生成离子盐。与金属盐配位的聚合树脂和含卤化物杂质的液体接触。含卤化物的液体包括液态或者蒸气态有机物质,例如羰基化反应产物。卤化物杂质以金属卤化物沉淀的形式被固定,并被捕集在聚合树脂的基体上。配位的聚合树脂可用于固定床方法,其中使进料连续通过树脂床以除去卤化物污染物。因此,本发明的一个特殊优点是能够在一步中使金属卤化物截留在树脂基体上。这样就省去了为从液体中分离金属卤化物和过剩的试剂所需的后续蒸馏步骤。而且,有毒残余物的回收和处置也简化了。特别重要和有价值的是利用本发明从乙酸、乙酸酐以及它们的混合物中去除碘值,这些乙酸、乙酸酐和它们的混合物是在烷基碘化物和碱金属碘化物(如碘化锂)存在下由甲醇羰基化而制得的。

本发明采用与金属盐配位的聚合树脂,该金属盐与卤化物污染的液体中的卤化物杂质反应并使之沉淀。本方法一个特殊优点是能够在一步中固定卤化物杂质并将其截留在树脂基体上,从而有效地除去该杂质。这样就避免了为将已固定的卤化物杂质从含卤化物的液体中分离出来而需要的附加蒸馏和回收步骤。

本发明实施中适用的聚合物的特征是具有能够与金属盐(如银盐或者汞盐)形成配位化合物的官能团。这些官能团的特征是,它们

有一对未共享的,能够参与同甲基碘这样的烷基卤化物发生的亲核取代反应的电子对。这种官能团的例子有磷、硫醚、亚砷、胺、肼以及含硫或者氮的杂环。据信是本发明实施中最有效的、具体的聚合物包括诸如聚-4-乙烯基吡啶(PVP)、聚亚苯基硫醚(PPS)和聚苯并咪唑(PBI)这样的聚合物。

所述的树脂是用适当的溶剂中的金属盐浸渍聚合物而制备的。此处所说的“溶剂”是指所述金属盐的溶剂。被浸渍聚合物与金属盐溶液混合。适用于本发明实施的金属盐一般是能与聚合树脂官能团配位的过渡金属的盐。此外,金属盐是否符合要求取决于在特定液体中形成的金属卤化物的不溶性。金属盐通常的(但非限定性的)例子包括在溶剂中有足够溶解度以便与树脂配位的银盐、汞盐、铜盐和铅盐。特别适用的金属盐的例子包括银盐或汞盐,例如乙酸银、硝酸银或者乙酸汞。金属盐同树脂官能团形成配位化合物,而不是离子键。将含未配位盐的溶剂从树脂中除去,树脂在使用之前宜用纯液体(以后就是从这种液体中去除卤化物成分)洗涤。然后将和金属盐配位的树脂与含卤化物杂质的液体接触。

一般是将树脂装填到柱子中,此如,将树脂浆灌进柱子中至适当高度。然后让含碘化物的液体连续通过该柱子,使之与树脂接触足够长的时间以去除碘化物。另外也可以采用批式操作使含碘化物的溶液与树脂接触。

金属盐和聚合物官能团之间的配位可以在任何适宜的情性溶剂

中实现。该溶剂可以是按照本发明中的方法要从中除去碘化物的液体,例如乙酸、水、乙酸/水混合物、乙酸酐,或者乙酸/乙酸酐混合物。该溶剂也可以包括甲醇、乙酸甲酯和金属盐的其它溶剂。聚合树脂宜先在溶剂中进行调制,即将树脂浸入溶剂中形成混合物或者浆料,并在聚合物-溶剂混合物上部空间抽真空以促使聚合物基体中的截留气体(例如空气)逸出,也使溶剂更容易流入树脂基体内部。树脂在溶剂中调制后,将金属盐或者金属盐的溶液加到调制过的聚合物混合物或者浆状物中。金属盐溶液可以是金属盐在用来制备这种树脂的溶剂或者另一种相容的溶剂中的溶液。其后,根据需要搅拌混合物或者浆状物并加热之以使金属盐与树脂的官能团配位。然后,使金属配位的树脂和溶剂的混合物冷却,过滤,并另加溶剂洗涤。

如上所述,可以用任何合适的方式使金属配位树脂与含卤化物的液体或者蒸气接触。树脂可以用在固定床体系中,含卤化物的液体流过树脂床,从而除去卤化物杂质。另外也可以让含卤化物的蒸气通过放有树脂的柱子。不要求有特别的操作参数。例如,尽管高温可以缩短在树脂床中的停留时间,但室温也可以是适宜的操作温度。温度的上限由聚合物的热稳定性所决定。因为很多羰基化反应过程希望在较高的温度下操作,所以在本发明中使用热稳定的聚合物是有利的。例如,在让乙酸流经银交换的磺化的苯乙烯/二乙烯基/苯共聚物固定床之前,一般要对乙酸残余物和馏出物加以冷却以避免树脂发生脱磺酸基作用。适用于本发明中的聚合物,如聚-4-乙烯基吡啶,

具有较高的热稳定性,允许残余物不需冷却可通过固定床。例如 *Reillex*TM425 的温度上限达 260℃左右。而且,本发明允许树脂上可以负载较多的银,从而增加树脂床的寿命,或者提高对卤化物的去除能力。同样,体系的压力在本发明的应用中也不是重要的因素。金属配位树脂与含卤化物的处理物料接触所产生的金属卤化物“沉淀”显然是截留在树脂基体中。

下面的实施例进一步说明本发明的实际使用。这些例子表明,得到的羰基化产物的卤化物杂质含量是可以接受的,不需要蒸馏步骤。

实施例 1:树脂的制备

聚—4—乙基吡啶 (*Reillex*TM425,购自印第安纳州印第安纳波利斯市的 *Reilly* 工业公司)与硝酸银配位,用水作为溶剂。该聚—4—乙基吡啶树脂在溶剂中加以调制,方法是将大约 200 立方厘米(cc)的聚合物树脂浸没在 300 立方厘米左右的水中,在树脂—水混合物的上方空间抽真空以促使截留在聚合物基体中的空气逸出,并使水更容易流入树脂的孔中。树脂在水中调制后,将硝酸银在水中的溶液加到聚合物—溶剂混合物中。用磁性搅拌器搅拌上述混合物,在搅拌的同时在加热板上加热,使硝酸银与树脂官能团配位。树脂、溶剂和硝酸银混合物保持在 80℃左右的温度下搅拌两小时。然后将树脂浆料冷却,过滤,并用水洗涤,从而得到在水中的与银配位的聚合物。

用类似的方法制备其它聚合物如下:

聚合物	金属盐	溶剂
Reillex TM 425	乙酸银	乙酸
聚亚苯基硫醚 (PPS)	乙酸银	乙酸
聚苯并咪唑 (PBI)	乙酸银/硝酸银	乙酸/水

实施例 2: 对比聚合物的制备

ReillexTM425, PPS 和 PBI 样品, 大致如实施例 1 中所描述的那样, 在乙酸中调制, 方法是把聚合物浸没在乙酸中, 在聚合物/溶剂混合物上方空间抽真空以除去截留的空气, 并促使溶剂流入聚合物基体中。不加入金属盐。

实施例 3: 树脂的分批试验

将按实施例 1 制备的每种树脂 20 立方厘米分别与 80 立方厘米的乙酸在 4 盎司的瓶中混合。把己基碘加到乙酸中使总的碘化物含量为 504ppm。加盖的瓶子放到曲柄振荡器上, 在室温下搅抖两小时。

将在乙酸溶剂中的各参比聚合物样品 20 立方厘米分别同 80 立方厘米含己基碘的乙酸混合, 其总的碘化物含量为 504ppm。这些参比样品放在曲柄振荡器上, 于室温下搅拌两小时。

还制备了 Ag^+ (乙酸银形式) 样品, 做法是将 10 克乙酸银混合

到 80 立方厘米含己基碘的乙酸中，其总的含碘化物量为 504ppm。此外，还制备了大体上如美国专利第 4,615,806 号所述的在磺化的苯乙烯 / 二乙烯苯共聚物(AmberlystTM15)上交换银的样品，方法是将用银交换的树脂浸在含己基碘的乙酸中，其总的碘化物含量为 504ppm。银盐和银交换树脂样品于室温下，在曲柄振荡器上搅拌两小时。搅拌之后，所有的样品静置，并将处理过的乙酸从容器中倾析出来。己基碘除去试验的结果见表 I。

表 I

试验材料	进料中的己基碘 (P P B)	产物中的己基碘 (P P B)	除去的己基碘 (%)
Ag ⁺ 如 AgAc	504,000	439,000	13%
Reillex™ 425	504,000	291,000	42%
PPS	504,000	516,000*	0%
PBI	504,000	360,000	29%
Reillex™ 425/ AgNO ₃ (H ₂ O 制剂)	504,000	<1	100%
Reillex™ 425/ AgAc (乙酸制剂)	504,000	<1	100%
PPS/AgAc (乙酸制剂)	504,000	<1	100%
PBI/AgAc/ AgNO ₃ (乙酸 H ₂ O 制剂)	504,000	<1	100%
银交换的树脂	504,000	<1	100%

* 由于分析偏差所造成的结果。

用电子俘获检测器对处理过的样品进行气相色谱分析。己基碘的检测极限约为 1ppb 。若处理后的样品己基碘的浓度较高（高于 50ppb ），则样品在分析之前用不含碘化物的乙酸稀释，使己基碘的含量低于 50ppb ，以确保分析的线性。然后用适当的稀释因子乘以分析结果。

为了进一步确定银处理树脂和银交换树脂去除碘化物的效率，对样品进一步作碘化物去除总量的分析。碘化物去除总量试验的结果列于表 II。

表 II

试验材料	产物中碘化物总量*	除去的碘化物总量 (%)
Reillex™ 425/ AgNO ₃ (H ₂ O 制剂)	959	>99.8%
Reillex™ 425/ AgAc (乙酸制剂)	<1	>99.9%
PPS/AgAc (乙酸制剂)	49	>99.9%
PBI/AgAc/AgNO ₃ (乙酸H ₂ O制剂)	64	>99.9%
银交换树脂	<1	>99.9%

*

* 碘化物总量如表 I。己基碘和碘化物总量均以碘化物为基准，通过分析碘化物中的原子重量确定。

上述数据表明，只是银或者非金属盐配位的 *Reillex*TM425, *PPI* 或者 *PPS* 对于去除烷基碘，相对说来不太有效。金属盐配位树脂对于从乙酸中去除烷基碘非常有效。

实施例 4: 聚苯乙烯上三苯膦的分批试验

使吸附在与 2% 的二乙烯苯交联的聚苯乙烯上的三苯膦试剂，按照实施例 1 中所描述的步骤，与水/乙酸混合物中的硝酸银/乙酸银配位结合。所用三苯膦/聚苯乙烯聚合物从威斯康星州的密尔沃基市的 *Aldrich* 化学公司购得。按实施例 3 中所述的步骤，用吸附在聚苯乙烯上的三苯膦进行了分批试验，得到的液相由于悬浮的未截留住的 AgI 而呈混浊。因此，为实现有效的一步去除碘化物，季盐化反应试剂必须与聚合物主链化学键合。

实施例 5: 固定床连续操作试验

把 350 克水加到 245 克 *Reillex*TM425 聚乙烯基吡啶树脂中以制备银盐配位树脂，在上述混合物上部抽空以使树脂脱气。在真空下浸泡该混合物 20 分钟之后，加入下列组分：

(a) 50 克冰醋酸

(b) 5.0 克乙酸银

(c) 100.3 克硝酸银

(d) 46.7 克浓硝酸

得到的浆状物在约 80℃ 热板上, 搅拌两小时。

冷却后, 从液体中滤出树脂, 用 20℃ 的冷水洗涤, 然后再用乙酸洗涤。洗过的树脂在乙酸中制浆, 将此浆状混合物抽真空 20 分钟。将部分树脂浆加到内径为 0.75 英寸的玻璃柱中得到 100 立方厘米的树脂固定床。排出多余的乙酸直到柱中的树脂床被乙酸没过 1.0 英寸。500 立方厘米室温的含己基碘的乙酸(碘化物总量为 504ppm) 从上往下加到该柱中流过, 流速为 10 立方厘米/分(6 床容/小时)。当通过树脂柱处理 5 倍床容之后, 取流出液样品, 分析碘化物含量。另外再将 100 立方厘米室温的己基碘进料通入柱中处理, 流速为 1 立方厘米/分(停留时间 100 分钟; 0.6 床容/小时), 得到流出液样品。分析上述两个品的碘化物总量, 结果见以下的表 III。

如前所述, 本发明中适用的许多聚合物在高温时都是稳定的。因此, 利用高温稳定性这一优点, 可使物料在高温下通过树脂床来减少所需要的停留时间。

表 III

停留时间 (分)	产物中碘化物总量 (p p m)	总的碘化物去率 (%)
10	124	~75
100	8	>98