

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 53/08

C07C 51/23



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99127743.0

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1205164C

[22] 申请日 1999.11.19 [21] 申请号 99127743.0

[30] 优先权

[32] 1998.11.19 [33] GB [31] 9825424.6

[71] 专利权人 英国石油化学有限公司

地址 英国英格兰

[72] 发明人 M·J·穆斯克特 D·J·瓦特森

审查员 罗 玲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨九昌

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 生产乙酸的方法

[57] 摘要

一种连续生产乙酸的方法，即通过将甲醇和/或其反应衍生物和一氧化碳送入羰基化反应器中，其中保持为液体反应组合物，该组合物包括乙酸甲酯、水、第 VIII 族贵金属羰基化催化剂、烃基卤化物共催化剂，任选至少一种助催化剂，以及乙酸，其中液体反应组合物中乙酸甲酯的浓度保持为一预定值，即通过监测甲醇和/或其反应衍生物与转化为乙酸的一氧化碳的比例并相应地调节甲醇和/或其反应衍生物的加料速率，从而使得乙酸甲酯的浓度保持在一预定值。这样在反应活性降低期间，有助于减少反应区中乙酸甲酯的聚集。

ISSN 1008-4274

1. 一种连续生产乙酸的方法, 即通过将甲醇和/或其反应衍生物和一氧化碳送入羰基化反应器中, 其中保持了一种液体反应组合物, 该组合物包括乙酸甲酯、
5 水、第 VIII 族贵金属羰基化催化剂、烃基卤化物共催化剂, 任选至少一种助催化剂, 以及乙酸, 其中液体反应组合物中乙酸甲酯的浓度保持为一预定值, 即通过监测甲醇和/或其反应衍生物与转化为一氧化碳的一氧化碳的比例并相应地调节甲醇和/或其反应衍生物的加料速率, 从而使得乙酸甲酯的浓度保持在一预定值。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中甲醇的进料流量按照甲醇比值控制器计算出的
10 的 R 值进行控制, 其中

$$R=M/(C-O) \quad (I)$$

其中 M=甲醇和/或其反应衍生物的摩尔进料流量,
C=一氧化碳的摩尔进料流量, 和
O=混合尾气中一氧化碳的摩尔流量。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中甲醇流量控制器按照以下的方式起作用使得
15 当 R 等于或大于预定值 X 时, 通过计算机计算决定需要多大的 M 以恢复 R 值为正常值, 该值通过比值控制器设定为甲醇流量控制器上的固定点的高极限值, 其中通过降低甲醇的进料流量依次响应直至 R 值等于正常值。

4. 根据权利要求 3 的方法, 其中当 R 小于预定值 X 时, 甲醇比值控制器在
20 甲醇流量控制器的值上设定一非限制性的固定点极限值。

5. 根据权利要求 3 或 4 的方法, 其中 X 为 1.05—1.35。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其中 X 为 1.10—1.25。

7. 根据权利要求 6 的方法其中 X 为 1.10-1.20。

8. 根据权利要求 3—6 的任一种方法, 其中在最初运行期间, 当要求将甲醇
25 快速送入反应器时, 控制器应当不起作用并自动将最大的固定点高极限值设定到甲醇流量控制器中, 这样不会抑制甲醇的进料速率。

9. 根据前面权利要求的任一种方法, 其中第 VIII 族贵金属羰基化催化剂是铑或铱。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中第 VIII 族贵金属催化剂是铱, 任选的助催
30 化剂选自钨、钼、铈、镉、汞、锌、镓、铟、钨及其混合物。

11. 根据前面任一种权利要求的方法, 其中液体反应组合物中乙酸甲酯的含量为 1—70 重量%。

生产乙酸的方法

5 本发明概括地讲涉及一种生产乙酸的方法，具体讲涉及一种在第 VIII 族贵金属催化剂和羟基卤化物共催化剂存在下，通过羰基化甲醇和/或其反应衍生物生产乙酸的方法。

 在第 VIII 族贵金属催化剂和羟基卤化物共催化剂存在下，以及任选在一种或多种助催化剂存在下通过羰基化甲醇和/或其反应衍生物生产乙酸的方法是熟知的。
10 因此，可以从例如 GB-A-1233121、EP-A-0384652 和 EP-A-0391680 中得知使用铑作为第 VIII 族贵金属催化剂的方法是已知的。从例如 GB-A-1234121、US-A-3772380、DE-A-1767150、EP-A-0616997、EP-A-0618184、EP-A-0618183 和 EP-A-0657386 中得知使用铑作为第 VIII 族贵金属催化剂的方法是已知的。全世界已使用铑或铱作为第 VIII 贵金属的方法进行商业规模生产。
15

 Howard 等人在 *Catalysis Today*, 18(1993)325-354 中描述了使用铑和铱催化羰基化甲醇生产乙酸。所述的连续铑催化、均相甲醇羰基化的方法由三个基本区组成：反应、纯化和尾气处理。反应区包括在高温和高压下操作的反应器和闪蒸室。将甲醇和气态的一氧化碳送入反应器，其中保持为液体反应组合物，该组合物包括
20 乙酸甲酯、水、铑或铱催化剂、碘代甲烷共催化剂，任选至少一种助催化剂，以及包括乙酸组分的残余物。从反应器中取出液体反应组合物并通过闪蒸阀送入闪蒸罐中，其中大部分液体反应组合物的较轻组分（碘代甲烷、乙酸甲酯和水）与产物乙酸一起被蒸发。然后将蒸汽组分送入纯化区，同时将液体组分（包括乙酸中的铑催化剂）循环到反应器中（参见 Howard 等人的图 2）。所述的纯化区包括
25 第一蒸馏塔（轻馏分塔）、第二蒸馏塔（干燥塔）和第三蒸馏塔（重馏分塔）（参见 Howard 等人的图 3）。在轻馏分塔中，碘代甲烷和乙酸甲酯连同一些水和乙酸在塔顶被移去。冷凝蒸汽并使之在分离器中分成两相，两相均返回到反应器中。湿乙酸被作为侧提取从轻馏分塔中移去并送入干燥塔中，其中在塔顶除去水并从蒸馏区的底部移去基本上干燥的乙酸流。从 Howard 等人的图 3 中可以看出干燥
30 塔塔顶的水流被循环到反应器中。重液体副产物与作为侧流的产物乙酸一起从重

馏分塔的底部除去。

不是所有送入反应器的一氧化碳均被羰基化，过量的一氧化碳放空，从反应器放空称为高压放空，从纯化区放空称为低压放空。为了除去例如返回至反应器的乙酸甲酯和碘代甲烷，将这些放空气体进行洗涤之后混合，并测量混合放空气体中一氧化碳的含量。然后计算出离开反应装置的一氧化碳的质量流。将总的一氧化碳供给量减去该值即可以得知多少一氧化碳用于羰基化反应中。

现已发现，在工厂中令人不安的是，反应器中的反应活性要么下降得很快，要么需要较长时间，这样导致摩尔进料比的不平衡，从而产生操作问题，这是由于产生的乙酸甲酯量的不断增加。这就出现了，由于反应活性的降低，甲醇进料保持在同样的速率，但是其随后与乙酸接触产生的乙酸甲酯由于活性的降低而不能通过一氧化碳足够快地消耗掉。因此乙酸甲酯堆积在反应器中，随后也堆积在分离器中，从而引起操作问题，为了恢复控制反应器需要大大降低加料速度。这样的生产损失非常昂贵，称为损失生产。能导致操作问题的另一个状况是由于供给问题一氧化碳的进料减少或损失。在此情况下，由于甲醇以同样速率连续供给，相应而产生乙酸甲酯的堆积。

本发明需要解决的问题是控制反应器中液体反应组合物中乙酸甲酯的浓度，从而避免如上所述在反应器中产生堆积的操作问题。现已发现该问题可以通过如下方法解决：监测甲醇和/或其反应衍生物与转化为乙酸的一氧化碳的比例并相应地控制甲醇和/或其反应衍生物的加料速率。

相应地，本发明提供了一种连续生产乙酸的方法，即通过将甲醇和/或其反应衍生物和一氧化碳送入羰基化反应器中，其中保持一种液体反应组合物，该组合物包括乙酸甲酯、水、第 VIII 族贵金属羰基化催化剂、烃基卤化物共催化剂，任选至少一种助催化剂，以及乙酸，其中液体反应组合物中乙酸甲酯的浓度保持为一预定值，即通过监测甲醇和/或其反应衍生物与转化为乙酸的一氧化碳的比例并相应地调节甲醇和/或其反应衍生物的加料速率，从而使得乙酸甲酯的浓度保持在一预定值。

甲醇和/或其反应衍生物与转化为乙酸的一氧化碳的比例，下文称为比值控制器操作值 (R)，由下面等式加以定义：

$$R=M/(C-O) \quad (I)$$

其中 M=甲醇和/或其反应衍生物的进料流量 (摩尔)，

C=一氧化碳进料流量（摩尔），和

O=混合尾气中一氧化碳流量（摩尔）。

在正常稳定状态的运行条件下，R 值应基本上相等于正常值。在当反应器的反应活性有损失的情况下，例如温度略有降低或水含量改变时，R 值将增加超过正常
5 值。增加的程度将通过调节所采用的甲醇加料速率以决定响应作用的大小。

为了方便，下面的说明部分将限定甲醇作为原料，尽管这同样也适用于甲醇衍生物。

甲醇的进料流量按照 R 值进行控制，该值通过甲醇比值控制器来计算，更适合通过甲醇流量控制器计算，该控制器按照以下方式起作用使得（i）当 R 小于预定
10 定值（X）时，甲醇比值控制器仅仅监测并在甲醇流量控制器上设定一非限制性的固定点极限值，（ii）当 R 等于或大于预定值（X）时，通过计算机计算决定需要多大的 M 以恢复 R 值为正常值，该值通过比值控制器设定甲醇流量控制器上的固定点的高极限值，通过降低甲醇的进料流量依次响应直至 R 值等于正常值，以及（iii）当 R 等于正常值时，比值控制器恢复监测直至下次 R 超过预定值，于是
15 重复上述的循环。

比值控制器操作值（R）的预定值（X）可以是任意希望的值，合适的值为 1.05-1.35，优选为 1.10-1.25，更优选为 1.10-1.20，例如 1.15。

可以指出的是，甲醇比值控制器决不会起到增加甲醇进料流量的作用；仅仅在反应器的反应力损失的情况下会降低流量。在工厂最初运行期间，当要求将甲醇
20 快速送入反应器时，控制器应当不起作用。当控制器不起作用时，希望自动将最大固定点最高极限值设定到甲醇流量控制器中，因而不会抑制甲醇的进料速率。

尽管将式（I）定义为摩尔单位，但并不是绝对需要这样。如果需要，可以将为不同的参数表示为除摩尔以外的项值例如体积或质量。对于本领域技术人员来说，显然 X 的阈值取决于比值 R 定义的基础。

25 测量一氧化碳进料流量、尾气中一氧化碳流量和甲醇的进料流量并用于决定比值 R。优选测量一氧化碳的进料流量并使用作为 10 分钟移动平均数。

将甲醇和/或其反应衍生物送入羰基化反应器中。合适的甲醇反应衍生物包括乙酸甲酯、二甲醚和甲基卤化物，其中优选碘代甲烷。

也将一氧化碳送入羰基化反应器中。一氧化碳反应物可以是基本纯的或可以
30 含有惰性杂质如二氧化碳、甲烷、氮气、惰性气体、水和 C₁—C₄ 链烷烃。氢气可

以存在或不存在, 优选不存在。一氧化碳的分压适合为 1—70barg, 优选为 1—35barg, 更优选为 1—15barg。

在羰基化反应器中保持为液体反应组合物, 该组合物包括乙酸甲酯、水、第 VIII 族贵金属羰基化催化剂、羰基卤化物共催化剂, 任选至少一种助催化剂, 以及乙酸。

乙酸甲酯, 除了被任选送入羰基化反应器中的外, 是通过酯化反应形成。其在液体反应组合物中的含量合适为 1—70 重量%, 优选为 1—35 重量%, 更优选为 1—20 重量%。

水可以在羰基化反应中就地形成, 例如通过醇反应物和乙酸产物之间的酯化反应。水可以与其他液体反应物如酯, 例如乙酸甲酯一起或分开导入到羰基化反应器中。水可以从由反应器中提取出的反应组合物中分离出来并按照控制好的量循环以保持羰基化反应组合物中所需的浓度。液体羰基化反应组合物中水的浓度至少是 0.1 重量%。通常, 根据液体反应组合物中其他组分, 液体羰基化反应组合物中水的浓度至少为 0.1 重量%。通常, 根据液体反应组合物中其他组分, 液体羰基化反应组合物中水的浓度至少为 0.1 重量%, 至多 30 重量%, 优选至多 15 重量%, 最优选水的浓度为约 2—8 重量%。

至于羰基化催化剂, 优选为第 VIII 族贵金属铑和铱。本发明的方法尤其适合于使用铱催化剂, 因为由此通常可以达到较快的羰基化速率, 伴随着反应活性的降低, 相应地增加了乙酸甲酯的积累。

当催化剂是铑羰基化催化剂时, 反应组合物中可以含有任何溶于液体反应组合物的含铑化合物。可以将其以任何合适的形式加入到液体羰基化反应组合物中用于羰基化反应, 合适的形式如溶解于液体反应组合物或可转化为溶解的形式。可以加入到液体反应组合物的含铑化合物的合适例子包括 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{Cod})\text{Cl}]_2$ 、氯化铑 (III)、氯化铑 (III) 三水合物、溴化铑 (III)、碘化铑 (III)、乙酸铑 (III)、二羰基乙酰丙酮铑、 $\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ 和 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 。

当催化剂组分是铱羰基化催化剂时, 铱化合物也可以以任何合适的形式加入到液体羰基化反应组合物中用于羰基化反应, 合适的形式如溶解于液体反应组合物或可转化为溶解的形式。

优选的是, 铱可以用作无氯化合物如乙酸盐, 该盐可溶于一种或多种液体反应组分, 如水和/或乙酸中, 因此可以加到反应中形成溶液。可以加入到液体反应

组合物中的这样含铱化合物的例子包括 IrCl_3 、 IrI_3 、 IrBr_3 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}]^+\text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^+\text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^+\text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]^+\text{H}^+$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$ 、金属铱、 Ir_2O_3 、 IrO_2 、 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、乙酸铱、 $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ 和六氯铱酸 $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ ，优选的无氯配合物，如5 乙酸盐、草酸盐和乙酰乙酸盐。

优选的是，液体反应组合物中催化剂的浓度为 50—5000ppm（金属重量），优选为 100—2500ppm（金属重量）。

当催化剂组分中包括铱时，该组分可以任意含有金属的助催化剂。合适的金属助催化剂可以是一种或多种选自钼、铈、钨、钨、汞、锌、镓、铟和钨。优选10 的助催化剂选自钨和铱，最优选的是钨。助催化剂可以以任何合适的形式加入到液体反应组合物中，合适的形式如溶解于液体反应组合物或可转化为溶解的形式。优选的是，助催化剂可以用作无氯化合物，如乙酸盐，该盐可溶于一种或多种液体反应组合物的组分，如水和/或乙酸中，因此可以加到反应中形成溶液。

15 可以作为助催化剂使用的含钨化合物的合适例子包括氯化钨（III）、氯化钨（III）三水合物、氯化钨（IV）、溴化钨（III）、碘化钨（III）、金属钨、氧化钨、甲酸钨（III）、 $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^+\text{H}^+$ 、四（乙酰）氯化钨（II，III）、乙酸钨（III）、丙酸钨（III）、丁酸钨（III）、五羰基合钨、十二羰基合三钨和混合的卤代羰基合钨如二氯三羰基合钨（II）二聚物、二溴三羰基合钨（II）二聚物，以及其他有20 机钨配合物，如四氯二（4-异丙基苯基）二钨（II）、四氯二（苯）二钨（II）、二氯（环辛-1，5-二烯）钨（II）聚合物和三（乙酰丙酮）钨（III）。

可以作为共助催化剂源使用的含铱化合物的合适例子包括氯化铱（III）水合物和无水氯化铱（III）、金属铱、四氧化铱、十二羰基合三铱、五氯- μ -一硝基二铱和混合的卤代羰基合铱如三羰基二氯化铱（II）二聚物和其他有机铱配合25 物。

可以作为共助催化剂源使用的含铈化合物的合适例子包括 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ 、 $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}]_2$ 。

可以作为共助催化剂源使用的含钨化合物的合适例子包括 $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ 、 CdI_2 、 CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和乙酰丙酮钨。

30 可以作为共助催化剂源使用的含汞化合物的合适例子包括 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 、 HgI_2 、

HgBr_2 、 HgCl_2 、 Hg_2I_2 和 Hg_2Cl_2 。

可以作为共助催化剂源使用的含锌化合物的合适例子包括 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnI_2 、 ZnBr_2 、 ZnCl_2 和乙酰丙酮锌。

可以作为共助催化剂源使用的含镓化合物的合适例子包括乙酰丙酮镓、乙酸
5 镓、 GaCl_3 、 GaBr_3 、 GaI_3 、 Ga_2Cl_4 和 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 。

可以作为共助催化剂源使用的含铟化合物的合适例子包括乙酰丙酮铟、乙酸
铟、 InCl_3 、 InBr_3 、 InI_3 、 InI 和 $\text{In}(\text{OH})_3$ 。

可以作为共助催化剂源使用的含钨化合物的合适例子包括 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 WCl_4 、 WCl_6 、 WBr_5 、 WI_2 或 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_3$ 和任意钨的氯一、溴一或碘一羰基化合物。

10 优选的是，含助催化剂的化合物没有杂质，该杂质提供或就地产生可以抑制反应的离子碘化物，例如碱金属或碱土金属或其他金属盐。

优选的是，助催化剂的有效含量至多为其在液体反应组合物和/或任何从乙酸回收阶段循环至羰基化反应区的液体反应流中的溶解极限。液体反应组合物中助催化剂的合适含量为，每份助催化剂（当存在时）：铱的摩尔比为 0.1:1—100:1，
15 优选为 1:1—10:1。现已发现助催化剂如钨的有益效果在一定的水浓度下达到最大，即在任意限定的乙酸甲酯和碘代甲烷浓度下能提供最高的羰基化速率。合适的助催化剂的浓度为 400—7000ppm。

使用铱作为羰基化催化剂时，优选使用碘化物助催化剂。可以使用无机和有机碘化物。合适的无机碘化物包括碱金属和碱土金属碘化物。优选的金属碘化物
20 是碘化铱。碘化物可以直接加入或以盐的形式加入，例如羧酸盐如乙酸盐，在羰基化条件下该盐可转化为碘化物。此外，也可以使用有机碘化物，其适合的选自季铵、吡啶鎓和甲基吡啶鎓碘化物。

使用烷基卤化物作为液体反应组合物中的共催化剂。烷基卤化物可以是碘化物或溴化物，优选碘化物。优选的共催化剂是烷基碘化物，更优选是碘代甲烷。
25 液体反应组合物中共催化剂的合适浓度为 1—30 重量%，更优选为 1—20 重量%。

羰基化反应的总压力合适为 10—100barg。进行羰基化反应的合适温度为 100—300°C，优选为 150—220°C。

本发明方法的优点在于工厂遇到很小的麻烦，如细微的温度偏差不会导致较大的组合问题。

30 现在本发明将通过实施例并参照附图进行阐述，附图简要地表示出至液相羰

基化反应器的甲醇和一氧化碳进料流量监测器和控制器。为了方便，下文将限定甲醇为原料，尽管这同样也很好适用于甲醇衍生物。

参照附图，羰基化反应区器 1 装有甲醇反应物的进料口 2 和一氧化碳反应物进料口 3。一氧化碳进料口装有通过信号线 6 与流量显示控制器 7 连接的流速监测器 5。甲醇进料口 2 通过流量控制阀 8 供应甲醇，并装有通过信号线 10 与流量显示控制器 11 连接的流速监测器 9。

流速监测器 12 用来测量通过吸收器（未标出）除去有机组分后来自羰基化反应区的尾气的流量。尾气流速监测器通过信号线 13 与流速计算器 14 相连。该计算器也通过信号线 15 来接受来自一氧化碳进料速度控制器 17 的信号，通过信号线 16 接受来自甲醇进料速度监测器 9 的信号。

逻辑控制器 17 装有来自计算器 14 的信号线 18、19 和 20。

在应用时，使用监测器 9 来测量甲醇的流速，通过信号线 16 传递至计算器 14 计算出摩尔流速。一氧化碳进料和尾气的流量分别通过监测器 5 和 12 来测量，流速分别通过信号线 15 和 13 传递至计算器 14，计算出一氧化碳的摩尔消耗量。然后计算器 14 计算出甲醇进料流量除以消耗的一氧化碳的比值 R 并将结果沿着信号线 20 送至逻辑控制器 17。计算器 14 也能计算出获得 1 和 1.15 的比值 R 所需的甲醇进料流量，并将这些信号分别通过信号线 19 和 18 送至逻辑控制器 17。

如果比值 R 大于预定值 X 时，例如 1.15，逻辑控制器 17 将信号沿着信号线 21 送至甲醇流量显示控制器 11，以将高极限的固定点设定为使比值 R 降低为 1 所需的值，该值是通过线 19 接受来自计算器 14 的。这些信号保持直至 R 计算值降至 1 或更小，当逻辑控制器将送至甲醇流量显示控制器，以将高极限的固定点设定为获得 R 为 1.15 比值所需的值，该值是通过信号线 20 接受来自计算器 14 的。按照这种方法，当系统反应活性降低时将甲醇至羰基化反应器的流量加以限定。

逻辑控制器还带有用于手动控制系统（如需要）的装置 22。

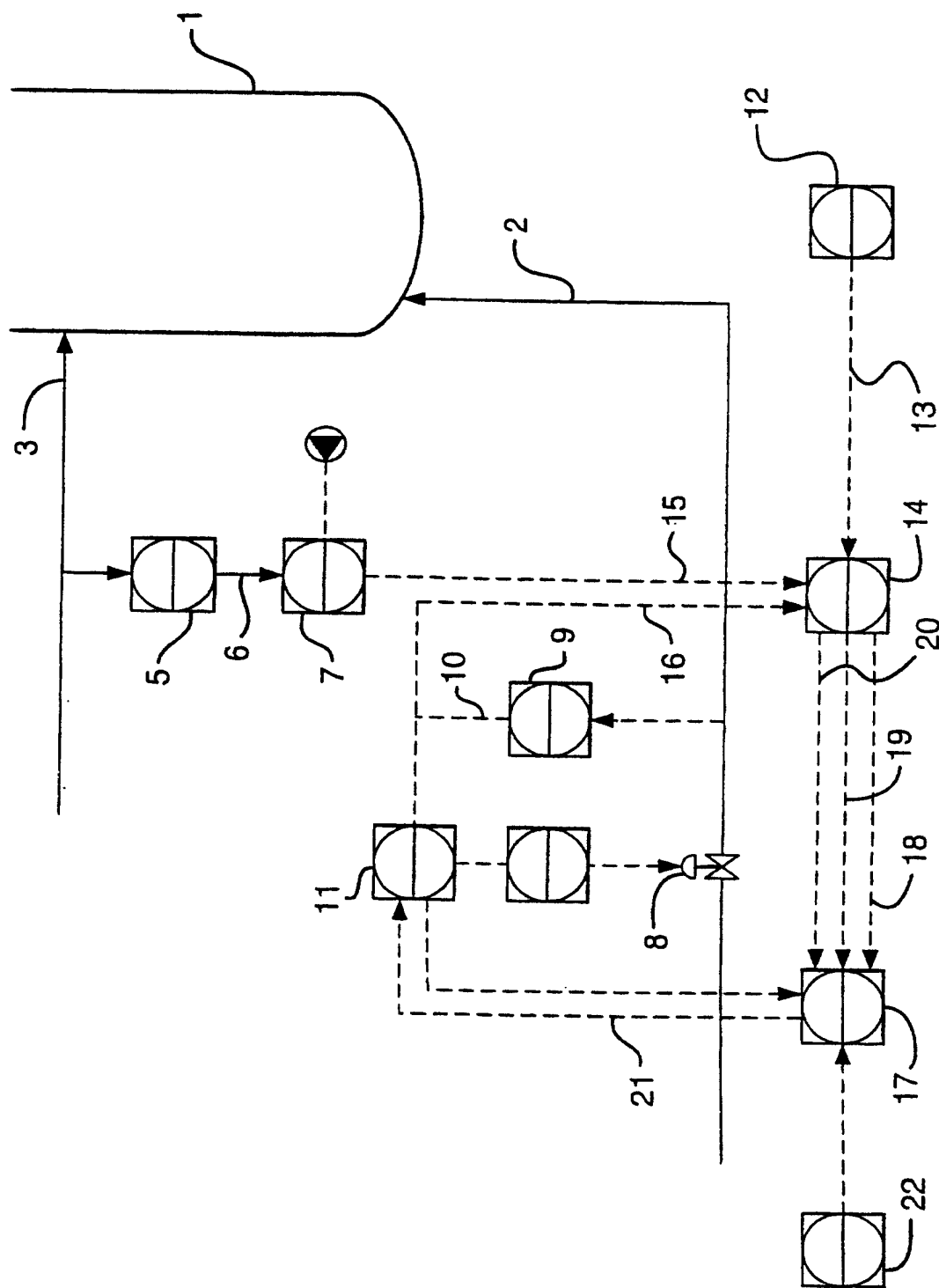


图 1 甲醇和一氧化碳进料流量监测和控制器示意图