

[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 200910089323.1

[51] Int. Cl.

C07C 53/08 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 51/42 (2006.01)

C07C 51/44 (2006.01)

[43] 公开日 2010年3月10日

[11] 公开号 CN 101665424A

[22] 申请日 2009.7.16

[21] 申请号 200910089323.1

[71] 申请人 北京泽华化学工程有限公司

地址 100085 北京市海淀区上地四街九号彩虹大厦三层西段315室

[72] 发明人 唐红萍 颜庭政 谢润兴

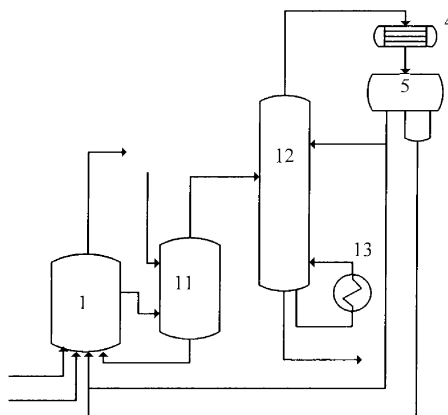
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

[54] 发明名称

一种甲醇低压羰基化合成醋酸的方法及其装置

[57] 摘要

本发明涉及一种甲醇低压羰基化合成醋酸的方法及其装置，属于化工技术领域。首先使甲醇和一氧化碳在装有反应液的反应器中反应，生成醋酸，反应液再进入催化剂回收塔通过闪蒸和洗涤回收催化剂，闪蒸气相进入精馏塔，通过精馏得到成品醋酸，精馏塔顶馏分经过冷凝后分相成轻相和重相，部分轻相回流到精馏塔上部，剩余轻相和重相回到反应器中，继续参加反应。本方法将已有的由脱轻塔和脱水塔执行的功能合并在一个精馏塔中完成，简化了醋酸制备的流程路线，减少了装置的设备投资，同时也减少操作控制的难度，可有效降低装置的能耗，降低生产成本。



1、一种甲醇低压羰基化合成醋酸的方法，其特征在于该方法包括以下步骤：

(1-1) 甲醇和一氧化碳连续加入装载有反应液的反应器中，甲醇与一氧化碳进行羰基化反应，生成醋酸，加入质量百分比为：甲醇：一氧化碳=1:0.9-0.95，反应温度为170-200℃，反应压力为2-3MPa，

其中反应液中各成分的质量百分比为：

第 VIII 族金属基催化剂	0.005-0.2%
碘甲烷	2-30%
醋酸	30-75%
水	0.01-20%
醋酸甲酯	0.01-20%；

(1-2) 使上述反应器中的反应尾气从反应器的顶部排出，使上述反应液从反应器的中部进入催化剂回收塔下部的闪蒸段，反应液通过闪蒸形成气液两相，其中液相为催化剂、醋酸、水和其它重组分的液体，气相中含有碘甲烷、醋酸、水和醋酸甲酯；使洗涤液从催化剂回收塔的上部进入催化剂回收塔上部的洗涤段，洗涤液与闪蒸得到的气相接触，洗涤气相中含有催化剂的液滴，然后进入闪蒸段得到的液相中，与闪蒸段得到的液相组成反应残液，反应残液从催化剂回收塔的底部回到上述反应器中，继续反应，催化剂回收塔顶部得到气相；催化剂回收塔的操作压力为0.1-1.5MPa，操作温度为30-150℃；

(1-3) 使上述催化剂回收塔顶部得到的气相进入精馏塔中部，通过精馏的方法分离提纯，在精馏塔的底部得到成品醋酸，其中醋酸含量为70-100%，水含量为0-15%，精馏塔的顶部得到塔顶馏份，塔顶馏分包含碘甲烷、醋酸、水、醋酸甲酯和其它轻组分；精馏塔的操作压力为0.1-1.5MPa，操作温度为30-150℃；

(1-4) 使上述精馏塔的塔顶馏分进入冷凝器，使塔顶馏分冷凝成冷凝液；

(1-5) 使上述冷凝得到的冷凝液进入倾析器中，冷凝液分离成含水的轻相和含碘甲烷的重相，倾析温度为0-60℃，使其中的轻相的1/4-4/5回流至上述精馏塔的上端，其余的轻相回到上述反应器中，继续参加反应，使其中的重相回到上述反应器中，继续参加反应；

(1-6) 使上述精馏塔底得到的成品醋酸中的1/20-2/5从精馏塔的底部进入精馏塔再沸器的下部，经过加热后，得到气液混合物，该气液混合物从精馏塔再沸器的上部返回精馏塔的下部，得到蒸汽和液体，其中的蒸汽为精馏塔提供上升蒸汽，液体进入精馏塔塔底的成品醋酸中。

2、如权利要求1所述的方法，其特征在于还包括：

使上述步骤(1-2)中从反应器中部引出的反应液中的1/20-4/5进入反应液换热器，经过换热后，从反应液换热器的另一端返回反应器。

3、如权利要求1所述的方法，其特征在于还包括：

使上述步骤（1-2）中催化剂回收塔底部的反应残液中的 1/20—1 进入反应残液换热器，经过换热后，从反应残液换热器的另一端返回反应器。

4、一种如权利要求1所述的甲醇低压羰基化合成醋酸的装置，其特征在于该装置包括：

反应器，用于使一氧化碳与甲醇在反应液中反应，生成醋酸；

催化剂回收塔，用于来自反应器的反应液经过闪蒸和洗涤，得到含有催化剂及其它组分的反应残液，顶部得到气相含碘甲烷、水、醋酸甲酯和醋酸，催化剂回收塔的中部和底部通过管道与所述的反应器相连；

精馏塔，用于将来自催化剂回收塔的气相通过精馏，得到成品醋酸，精馏塔的中部通过管道与所述的催化剂回收塔顶部相连；

冷凝器，用于将精馏塔的塔顶馏分冷凝得到冷凝液，冷凝器的入口端通过管道与精馏塔的顶部相连；

倾析器，用于将冷凝液分离成轻相和重相，倾析器的入口端通过管道与冷凝器的出口端相连，倾析器的轻相出口通过管道与精馏塔的上部相连，同时还通过管道与所述的反应器相连，倾析器的重相出口通过管道与反应器相连。

精馏塔再沸器，用于为所述的精馏塔提供上升蒸汽，精馏塔再沸器的入口端通过管道与精馏塔的底部相连，精馏塔再沸器的出口端通过管道与精馏塔的下部相连。

5、如权利要求4所述的装置，其特征在于还包括：

反应液换热器，用于调节所述反应器的反应液温度，反应液换热器的入口端和出口端通过管道与反应器相连。

6、如权利要求4所述的装置，其特征在于还包括：

反应残液换热器，用于调节所述催化剂回收塔底部得到的反应残液的温度，反应残液换热器的入口端通过管道与催化剂回收塔底部相连，反应残液换热器的出口端通过管道与反应器相连。

一种甲醇低压羰基化合成醋酸的方法及其装置

技术领域

本发明涉及一种甲醇低压羰基化合成醋酸的方法及其装置，属于化工技术领域。

背景技术

在醋酸的合成方法中，最具商业价值的是甲醇低压羰基合成醋酸，该方法最先出现在美国专利 No. 3, 769, 329。在包含催化剂（主要为第 VIII 族金属催化剂，如铑和铱等）和卤素助催化剂（如碘甲烷）的含水反应液体介质中，一氧化碳对烷基醇或者其衍生物进行羰基化反应，得到羧酸或者其衍生物，尤其与甲醇进行羰基化反应，得到醋酸。

典型的铑基催化剂的低压羰基合成醋酸方法包括美国专利 No. 3, 769, 329 公开的“高水”羰基化法，反应液中通常使用 14—15% (wt) 的水浓度，以确保催化剂的稳定性和活性。美国专利 No. 5, 001, 259 的“低水”羰基化法向反应液中添加碘盐（如碱金属碘盐碘化锂）用作催化剂稳定剂，可将反应液体中的水浓度控制到低至 2%，从而减少从粗制醋酸中脱除水分的成本。美国专利 No. 5, 672, 743 则采用铱基催化剂。

已有的典型的醋酸的生产过程如图 1 所示，甲醇和一氧化碳从底部连续加入含反应液的反应器 1 中，在所需的一氧化碳分压下，甲醇进行羰基化反应，生成醋酸。从反应器顶部出来的包含未反应的一氧化碳及其它组分的反应尾气排放或者加以回收。

从反应器中部抽出包含醋酸产品的反应液并加入蒸发器 2 中，闪蒸后得到的蒸汽包含助催化剂碘甲烷及其它较轻组分和产物醋酸。从蒸发器底部出来的含有催化剂和其它较重组分的反应残液再循环到反应器中参与反应。

出自蒸发器顶部的蒸汽被送入脱轻塔 3，脱轻塔的塔顶馏分经冷凝器 4 冷凝后在倾析器 5 中分离成含水的轻相和主要为碘甲烷的重相。轻相的部分回流到脱轻塔的上端，剩余部分回到反应器，继续参与反应。重相直接循环回到反应器或者经过进一步处理后循环回到反应器参与反应。脱轻塔底部得到的液相中含有少量催化剂和其它重组分，与蒸发器底部出来的反应残液一起回到反应器。

从脱轻塔的中部采出含水的粗制醋酸进入脱水塔 7，在脱水塔底部得到成品醋酸，作为产品送出装置或者送到后续工序进行进一步提纯，除去微量杂质。脱水塔顶部馏分经脱水塔冷凝器 8 冷凝后进入回流罐 9 得到的冷凝液，主要为含水的稀醋酸溶液，部分稀醋酸溶液回流到脱水塔的上端，剩余部分回到反应器，继续参加反应。

在典型的羰基合成醋酸方法中，闪蒸器通过闪蒸的方法，回收绝大部分含催化剂的反应残液，闪蒸汽相中夹带的少量催化剂在脱轻塔下部回收后，从脱轻塔底部排出，与蒸发器底部得到的反应残液一起循环回到反应器。

在典型的羰基合成醋酸方法中，水的回收通过两个设备完成，部分水通过脱轻塔顶部馏分冷凝后分成的轻相回到反应器，剩余部分的水则通过脱水塔顶部馏分冷凝后得到的稀醋酸溶液回到反应器。

为了维持倾析器中冷凝液的分相，要求控制一定含量的水含量，同时为了维持脱轻塔和脱水塔的正常操作，需要调整脱轻塔和脱水塔的水含量分配，这无疑增加了整个装置的操作难度。水在脱轻塔和脱水塔中被重复加热和冷凝，也增加了装置的能耗，增加了醋酸的生产成本。

发明内容

本发明的目的是提出一种甲醇低压羰基化合成醋酸的方法及其装置，简化醋酸制备的流程路线，并将有关设备合二为一，以减少装置的设备投资，同时减少操作控制的难度，降低能耗。

本发明提出的甲醇低压羰基化合成醋酸的方法，包括以下步骤：

(1-1) 甲醇和一氧化碳连续加入装载有反应液的反应器中，甲醇与一氧化碳进行羰基化反应，生成醋酸，加入质量百分比为：甲醇：一氧化碳=1:0.9-0.95，反应温度为170-200℃，反应压力为2-3MPa。

其中反应液中各成分的质量百分比为：

第 VIII 族金属基催化剂	0.005-0.2%
碘甲烷	2-30%
醋酸	30-75%
水	0.01-20%
醋酸甲酯	0.01-20%

(1-2) 使上述反应器中的反应尾气从顶部排出，使上述反应液从反应器的中部进入催化剂回收塔下部的闪蒸段，使反应液通过闪蒸形成气液两相，其中液相为催化剂、醋酸、水和其它重组分的液体，气相中含有碘甲烷、醋酸、水和醋酸甲酯；使洗涤液从催化剂回收塔的上部进入催化剂回收塔上部的洗涤段，洗涤液与闪蒸得到的气相接触，洗涤气相中含有催化剂的液滴，然后进入闪蒸段得到的液相中，与闪蒸段得到的液相组成反应残液，然后从催化剂回收塔的底部回到上述反应器中，继续反应；催化剂回收塔的操作压力为0.1-1.5MPa，操作温度为30-150℃。

(1-3) 使上述催化剂回收塔顶部得到的气相进入精馏塔中部，通过精馏的方法分离提纯，在精馏塔的底部得到成品醋酸，其中醋酸含量为70-100%，水含量为0-15%，精馏塔的顶部得到塔顶馏份，塔顶馏分包含碘甲烷、醋酸、水、醋酸甲酯和其它轻组分；精馏塔的操作压力为0.1-1.5MPa，操作温度为30-150℃。

(1-4) 使上述精馏塔的塔顶馏分进入冷凝器，使塔顶馏分冷凝成冷凝液；

(1-5) 使上述冷凝得到的冷凝液进入倾析器中，使冷凝液分离成含水的轻相和含碘

甲烷的重相，倾析温度为 0—60℃，使其中的轻相的 1/4—4/5 回流至上述精馏塔的上端，其余的轻相回到上述反应器中，继续参加反应，使其中的重相回到上述反应器中，继续参加反应。

(1—6) 使上述精馏塔底得到的成品醋酸中的 1/20—2/5 从精馏塔的底部进入精馏塔再沸器的下部，经过加热后，得到气液混合物，该气液混合物从精馏塔再沸器的上部返回精馏塔的下部，得到蒸汽和液体，其中的蒸汽为精馏塔提供上升蒸汽，液体进入精馏塔底的成品醋酸中。

上述方法还可以包括：使上述步骤 (1—2) 中从反应器中部引出的反应液中的 1/20—4/5 进入反应液换热器，经过换热后，从反应液换热器的另一端返回反应器。

上述方法还可以包括：使上述步骤 (1—2) 得到的反应残液中的 1/20—1 进入反应残液换热器，经过换热后，从反应残液换热器的另一端返回反应器。

本发明提出的如上所述的甲醇低压羰基化合成醋酸的装置，包括：

反应器，用于使一氧化碳与甲醇在反应液中反应，生成醋酸；

催化剂回收塔，用于使来自反应器的反应液经过闪蒸和洗涤，得到含有催化剂及其它组分的反应残液，顶部得到气相含碘甲烷、水、醋酸甲酯和醋酸，催化剂回收塔的中部和底部通过管道与所述的反应器相连；

精馏塔，用于将来自催化剂回收塔的气相通过精馏，得到成品醋酸，精馏塔的中部通过管道与所述的催化剂回收塔顶部相连；

冷凝器，用于将精馏塔的塔顶馏分冷凝得到冷凝液，冷凝器的入口端通过管道与精馏塔的顶部相连；

倾析器，用于将冷凝液分离成轻相和重相，倾析器的入口端通过管道与冷凝器的出口端相连，倾析器的轻相出口通过管道与精馏塔的上部相连，同时还通过管道与所述的反应器相连，倾析器的重相出口通过管道与反应器相连。

精馏塔再沸器，用于为所述的精馏塔提供上升蒸汽，精馏塔再沸器的入口端通过管道与精馏塔的底部相连，精馏塔再沸器的出口端通过管道与精馏塔的下部相连。

本发明的装置中，还包括反应液换热器，用于调节所述反应器的反应液温度，反应液换热器的入口端和出口端通过管道与反应器相连。

本发明的装置中，还包括反应残液换热器，用于调节所述催化剂回收塔底部得到的反应残液的温度，反应残液换热器的入口端通过管道与催化剂回收塔底部相连，反应液残液换热器的出口端通过管道与反应器相连。

本发明提出的甲醇低压羰基化合成醋酸的方法及其装置，其优点是：

本发明的方法及装置中，催化剂回收塔包含了闪蒸和洗涤的功能，通过洗涤作用，将闪蒸气相中夹带的少量催化剂液滴洗涤下来，在一个塔中完全实现催化剂的回收，减少了催化剂的返回路线。

在已有典型的低压羰基化制备醋酸方法和装置中，部分水通过脱轻塔的轻相回收，剩

余的水通过脱水塔回收,而在本发明的方法和装置中,水的回收和卤素助催化剂回收一样,合并精馏塔中进行,简化了醋酸制备的流程路线,减少了装置的设备投资,同时也减少操作控制的难度,可有效降低装置的能耗,从而降低生产成本。

附图说明

图1是已有典型的低压羰基化制备醋酸的流程图示意图。

图2是本发明提出的甲醇低压羰基化合成醋酸的流程图示意图。

图3是本发明提出的甲醇低压羰基化合成醋酸的另一种流程1示意图。

图4是本发明提出的甲醇低压羰基化合成醋酸的另一种流程2示意图。

图1—图4中,1是反应器,2是蒸发器,3是脱轻塔,4是冷凝器,5是倾析器,6是脱轻塔再沸器,7是脱水塔,8是脱水塔冷凝器,9是回流罐,10是脱水塔再沸器,11是催化剂回收塔,12是精馏塔,13是精馏塔再沸器,14是反应液换热器,15是反应残液换热器。

具体实施方式

本发明提出的甲醇低压羰基化合成醋酸的方法,适用于任何采用第VIII族金属催化剂、碘甲烷助催化剂的催化剂体系,通过一氧化碳对烷基醇或者其反应衍生物羰基化制取羧酸的方法,具体包括以下步骤:

(1-1) 甲醇和一氧化碳连续加入装载有反应液的反应器中,甲醇与一氧化碳进行羰基化反应,生成醋酸,加入质量百分比为:甲醇:一氧化碳=1:0.9-0.95,反应温度为170-200℃,反应压力为2-3MPa。

其中反应液中各成分的质量百分比为:

第VIII族金属基催化剂	0.005-0.2%
碘甲烷	2-30%
醋酸	30-75%
水	0.01-20%
醋酸甲酯	0.01-20%

(1-2) 使上述反应器中的反应尾气从顶部排出,使上述反应液从反应器的中部进入催化剂回收塔下部的闪蒸段,使反应液通过闪蒸形成气液两相,其中液相为催化剂、醋酸、水和其它重组分的液体,气相中含有碘甲烷、醋酸、水和醋酸甲酯;使洗涤液从催化剂回收塔的上部进入催化剂回收塔上部的洗涤段,洗涤液与闪蒸得到的气相接触,洗涤气相中含有催化剂的液滴,然后进入闪蒸段得到的液相中,与闪蒸段得到的液相组成反应残液,然后从催化剂回收塔的底部回到上述反应器中,继续反应;催化剂回收塔的操作压力为0.1-1.5MPa,操作温度为30-150℃。

(1-3) 使上述催化剂回收塔顶部得到的气相进入精馏塔中部,通过精馏的方法分离

提纯，在精馏塔的底部得到成品醋酸，其中醋酸含量为 70—100%，水含量为 0—15%，精馏塔的顶部得到塔顶馏份，塔顶馏分包含碘甲烷、醋酸、水、醋酸甲酯和其它轻组分；精馏塔的操作压力为 0.1—1.5MPa，操作温度为 30—150℃。

(1—4) 使上述精馏塔的塔顶馏分进入冷凝器，使塔顶馏分冷凝成冷凝液；

(1—5) 使上述冷凝得到的冷凝液进入倾析器中，使冷凝液分离成含水的轻相和含碘甲烷的重相，倾析温度为 0—60℃，使其中的轻相的 1/4—4/5 回流至上述精馏塔的上部，其余的轻相回到上述反应器中，继续参加反应，使其中的重相回到上述反应器中，继续参加反应。

(1—6) 使上述精馏塔底得到的成品醋酸中的 1/20—2/5 从精馏塔的底部进入精馏塔再沸器的下部，经过加热后，得到气液混合物，该气液混合物从精馏塔再沸器的上部返回精馏塔的下部，得到蒸汽和液体，其中的蒸汽为精馏塔提供上升蒸汽，液体进入精馏塔底部的成品醋酸中。

上述方法还可以包括：使上述步骤 (1—2) 中从反应器中部引出的反应液中的 1/20—4/5 进入反应液换热器，经过换热后，从反应液换热器的另一端返回反应器。

上述方法还可以包括：使上述步骤 (1—2) 催化剂回收塔底部的反应残液中的 1/20—1 进入反应残液换热器，经过换热后，从反应残液换热器的另一端返回反应器。

本发明提出的如上所述的甲醇低压羰基化合成醋酸的装置，其结构如图 2 所示，包括：反应器 1，用于使一氧化碳与甲醇在反应液中反应，生成醋酸；

催化剂回收塔 11，用于来自反应器的反应液经过闪蒸和洗涤，得到含有催化剂及其它组分的反应残液，顶部得到气相含碘甲烷、水、醋酸甲酯和醋酸，催化剂回收塔的中部和底部通过管道与所述的反应器相连；

精馏塔 12，用于将来自催化剂回收塔的气相通过精馏，得到成品醋酸，精馏塔的中部通过管道与所述的催化剂回收塔顶部相连；

冷凝器 4，用于将精馏塔的塔顶馏分冷凝得到冷凝液，冷凝器的入口端通过管道与精馏塔的顶部相连；

倾析器 5，用于将冷凝液分离成轻相和重相，倾析器的入口端通过管道与冷凝器的出口端相连，倾析器的轻相出口通过管道与精馏塔的上部相连，同时还通过管道与所述的反应器相连，倾析器的重相出口通过管道与反应器相连。

精馏塔再沸器 13，用于为所述的精馏塔提供上升蒸汽，精馏塔再沸器的入口端通过管道与精馏塔的底部相连，精馏塔再沸器的出口端通过管道与精馏塔的下部相连。

本发明的装置中，还包括反应液换热器 14，如图 3 所示，用于调节所述反应器的反应液温度，反应液换热器的入口端和出口端通过管道与反应器相连。

本发明的装置中，还包括反应残液换热器 15，如图 4 所示，用于调节所述催化剂回收塔底部得到的反应残液的温度，反应残液换热器的入口端通过管道与催化剂回收塔底部相连，反应残液换热器的出口端通过管道与反应器相连。

以下介绍本发明的实施例：

实施例 1：

本实施例所用的装置如图 2 所示。采用铑基催化剂，反应液中各组分的质量百分比为：碘甲烷 12%，水 12%，醋酸 75%，碘化氢 0.03%，醋酸甲酯 0.6%，催化剂含量 0.03%（以 Rh 计）。反应器压力 2.86MPa，反应温度 185℃。

将反应液引入催化剂回收塔的闪蒸段，闪蒸得到气液两相。在催化剂回收塔上部加入洗涤液，洗涤液来源于精馏塔中部的液体。洗涤液与闪蒸得到的气相接触，洗涤其中夹带的少量催化剂后，与闪蒸得到的液相一起组成反应残液，从催化剂回收塔底部循环回到反应器。

催化剂回收塔顶部得到的气相进入精馏塔，采用精馏的方法，进行分离提纯。精馏塔压力控制在 0.19MPa。从精馏塔底部得到含量为 99.92% 成品醋酸。

倾析器温度控制在 45℃。倾析器得到的重相含碘甲烷 97%，重相回到反应器。

各物流的流量和组成具体见表 1。

名称	反应液	洗涤液	反应残液	回流液	轻相	重相	醋酸成品
质量百分数，%							
碘化氢	0.03	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
碘甲烷	12.02	6.48	8.44	1.62	1.62	97.39	0.00
醋酸甲酯	0.60	0.26	0.36	3.32	3.32	2.28	0.00
水	12.02	11.26	10.86	57.20	57.20	0.02	0.08
醋酸	75.33	82.00	80.30	37.86	37.86	0.32	99.92
质量流量, kg/hr	1124	24	899	91	65	60	100
温度, °C	185	128	130	45	45	45	151

实施例 2：

本实施例所用的装置如图 2 所示。在催化剂回收塔上部加入洗涤液，洗涤液来源于精馏塔顶部馏分冷凝液的部分轻相。其余同实施例 1。

各物流的流量和组成具体见表 2。

名称	反应液	洗涤液	反应残液	回流液	轻相	重相	醋酸成品
质量百分数，%							
碘化氢	0.03	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
碘甲烷	12.02	1.53	8.51	1.53	1.53	97.05	0.00
醋酸甲酯	0.60	3.64	0.36	3.64	3.64	2.62	0.00
水	12.02	58.91	11.11	58.91	58.91	0.02	0.08
醋酸	75.33	35.93	79.98	35.93	35.93	0.31	99.92
质量流量, kg/hr	1439	30	1200	106	67	72	100
温度, °C	185	45	129	45	45	45	151

实施例 3：

本实施例所用的装置如图 3 所示。从反应器中部引出的反应液，其中的 20% 进入反应

液换热器，将温度降至 180℃，再回到反应器。其余同实施例 1。

实施例 4:

本实施例所用的装置如图 4 所示。从催化剂回收塔底部得到的反应残液，全部进入反应残液换热器，将温度降至 120℃，再回到反应器。其余同实施例 1。

以上实施例描述了本发明的基本原理和主要特征。本行业的技术人员应该了解，本发明不受上述实施例的限制，在不脱离本发明范围前提下本发明还会有各种变化和改进，这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

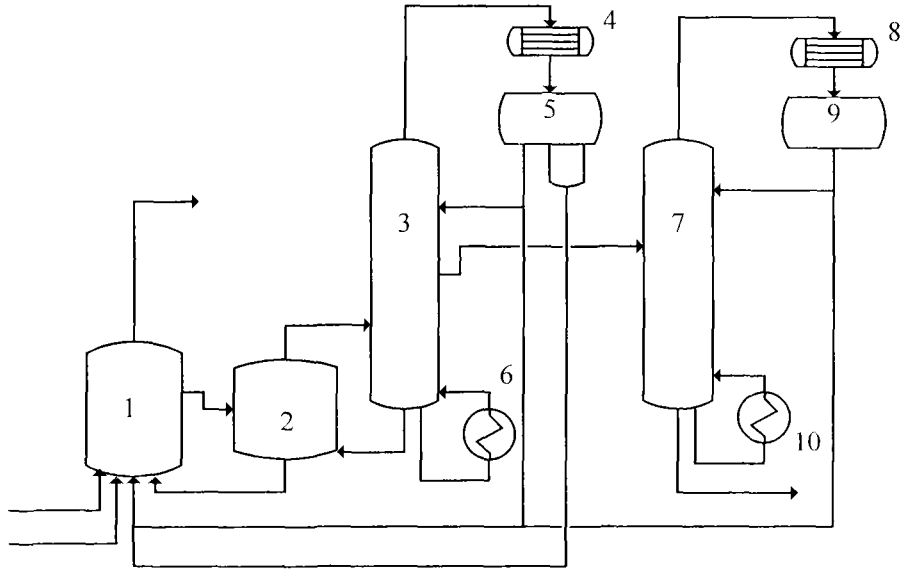


图 1

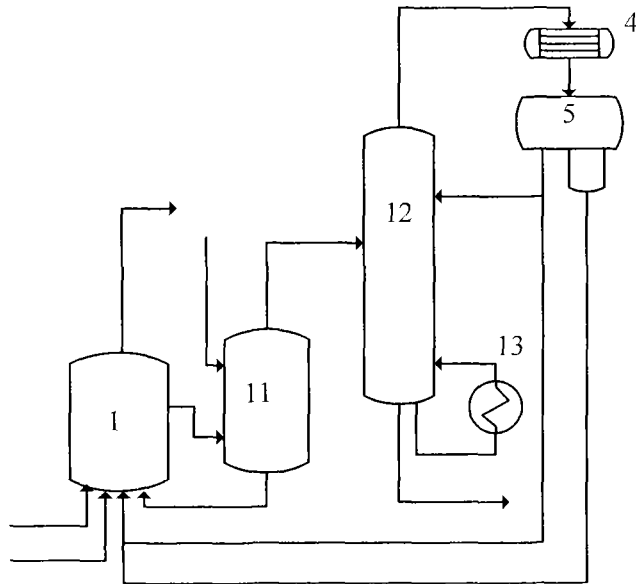


图 2

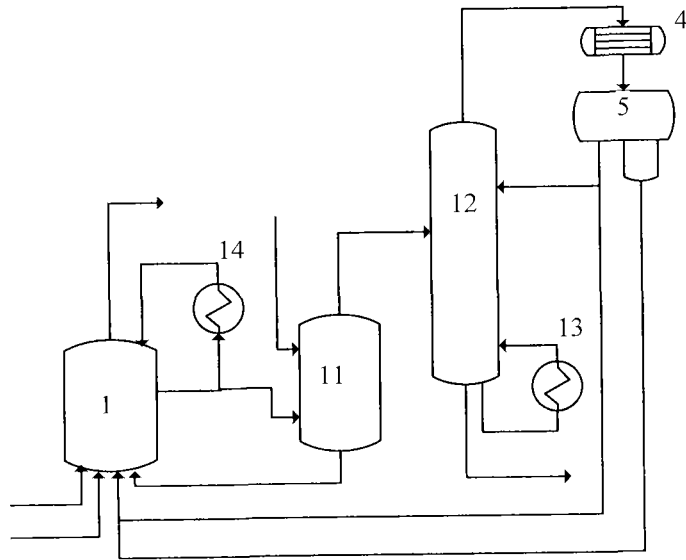


图 3

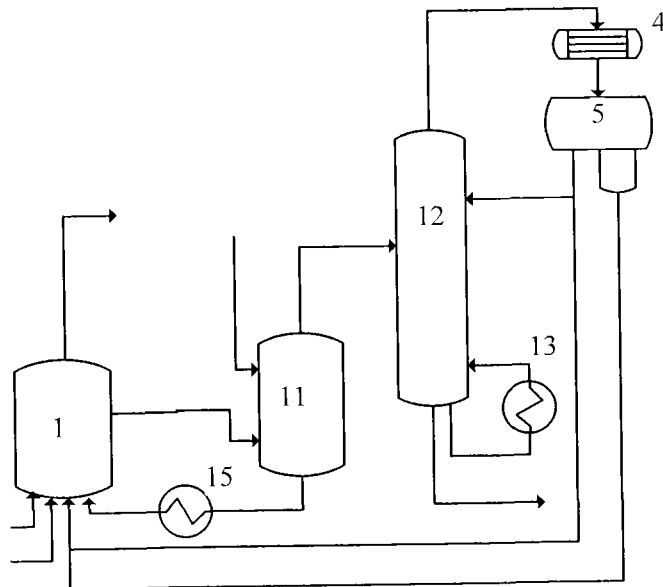


图 4