



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **328632**

(13) **B1**

NORGE

(51) **Int Cl.**

C07C 51/12 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

C07C 51/47 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20033486	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2002.02.06 PCT/US02/03445
(22)	Inng.dag	2003.08.06	(85)	Videreføringsdag	2003.08.06
(24)	Løpedag	2002.02.06	(30)	Prioritet	2001.02.07, US, 778663
(41)	Alm.tilgj	2003.10.06			
(45)	Meddelt	2010.04.12			
(73)	Innehaver	Celanese International Corp, 1601 West LBJ Freeway, US-TX75234-6034 DALLAS, USA			
(72)	Oppfinner	George Paull Torrence, 4206 Masters Drive, US-TX77573 LEAGUE CITY, USA Mark O Scates, 1304 Blueberry Lane, Friendswood, TX 77546, US-, USA George A Blay, 4733 Donegal, Corpus Christi, TX 78413, US-, USA Jerry A Broussard, 1486 Waterford Court, US-GA30068 MARIETTA, USA			
(74)	Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Postboks 1570 Vik, 0118 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for kontinuerlig fremstilling av eddiksyre			
(56)	Anførte publikasjoner	US 5 416 237, US 5 001 259, US 5 801 279			
(57)	Sammendrag				

Energibesparende fremgangsmåte for fremstilling av eddiksyre ved karbonylering av metanol. Ved fremgangsmåten anvendes et rhodiumkatalysert system og mindre enn 14 % vann, og det anvendes opp til to destillasjonskolonner. Prosessen reguleres fortrinnsvis slik at produktstrømmen får en lav priopionsyreforurensning og konsentrasjonen av aldehyd- forurensninger minimeres ved at aldehyd fjernes eller dannelsen minimeres. Jodidnivået reguleres ved å bringe produktet i kontakt med ionerbytter-harpikser ved forhøyet temperatur. For å rense produktet anvendes ved foretrukne utførelsesformer minst én sølv-eller kvikksølvbyttet makroretikulær ionebytterharpiks med sterk syre. Behandlingen ved høy temperatur innebærer den ekstra fordel at produktets fargeverdi (Pt-Co-enheter) kan reguleres.

TEKNISK OMRÅDE

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av eddiksyre, og nærmere bestemt en energibesparende fremgangsmåte for fremstilling av eddiksyre ved karbonylering av metanol med karbonmonoksid, og hvor det benyttes høyst to destillasjonskolonner i en første renseserie.

BAKGRUNN

Blant dagens benyttede fremgangsmåter for fremstilling av eddiksyre, er én av de kommersielt mest vanlige rhodiumkatalysert karbonylering av metanol med karbonmonoksid, som angitt i US 3 769 329. Karbonyleringskatalysatoren omfatter rhodium, enten oppløst eller på annen måte dispergert i et flytende reaksjonsmedium sammen med en halogenholdig katalysatoraktivator eksemplifisert med metyljodid. Generelt utføres reaksjonen med katalysatoren oppløst i et flytende reaksjonsmedium som karbonmonoksid bobles kontinuerlig gjennom. I US 3 769 329 beskrives at vann kan tilsettes til reaksjonsblandingen for å oppnå en gunstig virkning på reaksjonshastigheten. Det anvendes typisk vannkonsentrasjoner på over ca. 14 vekt%. Dette er den såkalte "vannrike" karbonyleringsprosess.

Et alternativ til den "vannrike" karbonyleringsprosess, er den "vannfattige" karbonyleringsprosess beskrevet i US 5 001 259, US 5 026 908 og US 5 144 068. Ved den "vannfattige" karbonyleringsprosess kan det anvendes vannkonsentrasjoner på under 14 vekt%, og til og med under 10 vekt%. Ved å benytte en lav vannkonsentrasjon forenkles den etterfølgende behandling av den ønskede karboksylsyre for å oppnå anhydridformen.

I en karbonyleringsprosess for fremstilling av eddiksyre er det ønskelig å minimere antall destillasjonsoperasjoner for å minimere energiforbruket ved prosessen. I denne henseende er det i US 5 416 237 beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av eddiksyre ved karbonylering av metanol i nærvær av en rhodiumkatalysator, metyljodid og med et jodidsalt som stabilisator. Forbedringen ifølge US 5 416 237 er basert på å opprettholde en bestemt konsentrasjon av vann på opptil ca. 10 vekt% og en metylacetat-konsentrasjon på minst 2 vekt% i den flytende reaksjonsblanding, og utvinne eddiksyreproduktet ved å føre den flytende reaksjonsblanding gjennom en avdrivningssone hvor det dannes en dampfraksjon som så føres til én enkelt destillasjonskolonne hvor eddiksyreproduktet fjernes. Ulempen med å eliminere destillasjonstrinnene er at dette går utover produktets renhet. Spesielt vil det i destillasjonskolonnene kunne fjernes høyt kokende jodider samt aldehydforurensninger. Begge disse forurensninger påvirker den kommersielle etterspørsel etter sluttproduktet.

Forskjellige tiltak for å fjerne jodider er vel kjent i faget. Det ble oppdaget av Hilton at makroretikulerte ionebytterharpikser med kationer av sterk syre hvor minst 1 %

av de aktive seter var konvertert til sølv- eller kvikksølvformen, viste en bemerkelsesverdige effektiv fjerning av jodidforurensninger i eddiksyre eller andre organiske medier. Mengden sølv eller kvikksølv assosiert med harpiksen kan være fra så lite som ca. 1 % av de aktive seter til så mye som 100 %. Fortrinnsvis ble ca. 25 % til ca. 75 % av de aktive
5 seter konvertert til sølv- eller kvikksølvformen, og mest foretrukket ca. 50 %. Denne fremgangsmåte er beskrevet i US 4 615 806 med hensyn til å fjerne forskjellige jodider fra eddiksyre. Spesielt er det i eksemplene vist fjerning av metyljodid, HI, I₂ og heksyljodid.

Forskjellige utførelsesformer av den grunnleggende oppfinnelse beskrevet i
10 US 4 615 806 har senere blitt nevnt i litteraturen. I US 5 139 981 vises en fremgangsmåte for å fjerne jodider fra flytende karboksylsyrer som er kontaminert med et halogenid, ved å bringe den flytende halogenidkontaminerte syre i kontakt med en sølv(I)-byttet makroretikulær harpiks. Halogenidet reagerer med det harpiksbundne sølv og fjernes fra karboksylsyrestrømmen. Oppfinnelsen ifølge US 5 139 981 angår nærmere bestemt en
15 forbedret fremgangsmåte for fremstilling av sølvbyttede makroretikulære harpikser som er egnet for å bli anvendt til å fjerne jodid fra eddiksyre.

I US 5 227 524 beskrives en fremgangsmåte for å fjerne jodider ved å anvende en bestemt sølvbyttet makroretikulær, sterkt sur ionebytterharpiks. Harpiksen har fra ca. 4 % til ca. 12 % tverrbinding, et overflateareal i protonbyttet form på mindre enn 10 m²/g etter
20 tørking fra vannvåt tilstand, og et overflateareal på over 10 m²/g etter tørking fra våt tilstand hvor vannet er blitt erstattet med metanol. Harpiksen har minst 1 % av de aktive steder konvertert til sølvformen, og fortrinnsvis er fra ca. 30 % til ca. 70 % av de aktive steder konvertert til sølvformen.

I US 5 801 279 beskrives en fremgangsmåte for drift av et sjikt med sølvbyttet
25 makroretikulær, sterkt sur ionebytterharpiks for å fjerne jodider fra en eddiksyrestrøm av Monsanto-type. Fremgangsmåten innebærer drift av sjiktet med sølvbyttet harpiks samtidig som temperaturen heves i trinn, og eddiksyren og/eller eddiksyreanhydridet som inneholder jodidforbindelsene bringes i kontakt med harpiksen. I patentskriftet er det eksemplifisert fjerning av heksyljodid fra eddiksyre ved temperaturer fra ca. 25 °C til ca.
30 45 °C.

Også andre ionebytterharpikser er blitt anvendt til å fjerne jodidforurensninger fra eddiksyre og/eller eddiksyreanhydrid. I US 5 220 058 beskrives anvendelse av ionebytterharpikser som har metallbyttede tiolfunksjonelle grupper for å fjerne jodidforurensninger fra eddiksyre og/eller eddiksyreanhydrid. Typisk har tiolfunksjonaliteten i ionebytterharpiksen blitt byttet med sølv, palladium eller kvikksølv.
35

Videre er det i EP 0 685 445 A1 beskrevet en fremgangsmåte for å fjerne jodidforbindelser fra eddiksyre. Fremgangsmåten innebærer å bringe en jodidholdig eddiksyrestrøm i kontakt med et polyvinylpyridin ved forhøyede temperaturer for å fjerne

jodidene. Typisk blir eddiksyre ført til harpikssjiktet ved en temperatur på ca. 100 °C ifølge EP 685 445.

Med stadig økende kostnadstrykk og høyere energipriser har det vært en stadig økende motivasjon for å forenkle kjemiske driftsoperasjoner, og spesielt for å redusere antall produksjonstrinn. I denne sammenheng må det legges merke til at i US 5 416 237 beskrives en destillasjonsprosess med én enkelt sone for fremstilling av eddiksyre. Slike prosessmodifikasjoner, selv om de er ønskelige med hensyn til energikostnader, vil ha en tendens til å stille stadig økende krav til rensingen. Med færre resirkulasjoner er det spesielt en tendens til å innføre (eller unnlate å fjerne) en høyere konsentrasjon av jodider i produktstrømmen, og spesielt mer jodider med høyere molekylvekt. For eksempel kan både oktyljodid, decyljodid og dodecyljodid være til stede i produktstrømmen, samt heksadecyljodid. Alle disse er vanskelige å fjerne med konvensjonelle teknikker.

I eddiksyre er det likeledes kjent andre forurensninger dannet ved rhodium-katalysert karbonylering av metanol, nemlig aldehyder og propionsyre. I en artikkel av Watson, "The Cativa Process for the Production of Acetic Acid", Chem. Ind. (Dekker) (1998) 75 Catalysis of Organic Reactions, pp. 369-380, hevdes at acetaldehyd vil reduseres med hydrogen i det rhodium-katalyserte system og gi etanol med påfølgende utbytter av propionsyre. Det er postulert at forbedrede rhodium-katalyserte systemer har økede konsentrasjoner av rhodium-acyl-forbindelser som vil danne frie acetaldehyder med høyere hastighet.

Det nøyaktige kjemiske reaksjonsforløp i metanolkarbonyleringsprosessen som leder til dannelse av krotonaldehyd, 2-etyl-krotonaldehyd og andre permanganat-redukerende forbindelser, er ikke fullstendig forstått. Én prominent teori vedrørende dannelsen av forurensningene krotonaldehyd og 2-etyl-krotonaldehyd i metanolkarbonyleringsprosessen, er at de er et resultat av aldol- og kryss-aldol-kondensasjonsreaksjoner som involverer acetaldehyd. Vesentlige anstrengelser har vært rettet inn på å fjerne acetaldehyd.

Konvensjonelle teknikker som er blitt anvendt for å fjerne acetaldehyd og andre karbonylforurensninger har innbefattet behandling av eddiksyre med oksidasjonsmidler, ozon, vann, metanol, aminer og lignende. I tillegg kan hver av disse teknikker eventuelt være kombinert med destillasjon av eddiksyren. Den mest typiske rensebehandling innebærer en serie med destillasjoner av produktet eddiksyre. Likeledes er det kjent at karbonylforurensninger kan bli fjernet fra organiske strømmen ved å behandle disse med en aminforbindelse, så som hydroksylamin, som reagerer med karbonylforbindelsene og danner oksimer, fulgt av destillasjon for å skille det rensede organiske produkt fra oksimer-reaksjonsproduktene. Denne metode for behandling av eddiksyreproduktet øker imidlertid kostnadene ved prosessen.

I US 5 625 095 og i PCT/US97/18711, publikasjon WO 98/17619, beskrives forskjellige fremgangsmåter for å fjerne acetaldehyder og andre forurensninger fra en

rhodiumkatalysert prosess for produksjon av eddiksyre. Generelt innebærer disse fremgangsmåter å fjerne uønskede forurensninger fra resirkulerte strømmer for å redusere konsentrasjonene av acetaldehyd i systemet.

5

SAMMENFATNING AV OPPFINNELSEN

I henhold til den foreliggende oppfinnelse oppnås en energibesparende karbonyleringsprosess hvor det benyttes høyst to destillasjonskolonner i den primære renseserie. Med fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen vil mengden aldehyder i produktstrømmen bli regulert ved fortrinnsvis å fjerne aldehyder fra systemet, eller ved å utføre prosessen på en slik måte at det genereres små konsentrasjoner med aldehydforurensninger og derivater derav, så som organiske jodider. Videre fjernes høyt kokende jodider ved hjelp av en ionebytterharpiks ved høy temperatur slik at produktet får en høy grad av renhet.

Mer bestemt tilveiebringes med den foreliggende oppfinnelse en

- 15 1) fremgangsmåte for kontinuerlig fremstilling av eddiksyre, hvor fremgangsmåten er kjennetegnet ved at
 - (a) metanol omsettes med et karbonmonoksid-råstoff i en karbonyleringsreaktor som inneholder et katalytisk reaksjonsmedium, hvor reaksjonsmediet under reaksjonsforløpet inneholder minst en bestemt konsentrasjon på fra 0,1 vekt% og opp til mindre enn 14
 - 20 vekt% med vann,
 - (b) en strøm med reaksjonsmedium tas ut fra reaktoren og en del av det uttatte medium fordampes i et avdrivningsstrinn,
 - (c) den avdrevne dampen destilleres slik at det dannes en væskestrøm med eddiksyreprodukt ved å benytte en første renseserie med opp til to destillasjonskolonner, samtidig
 - 25 som én eller flere strømmer resirkuleres til reaktoren,
 - (d) jodider fjernes fra væskestrømmen med eddiksyreprodukt og samtidig reguleres eddiksyrestrømmens fargeverdi slik at produktet får et jodidinnhold på mindre enn 10 ppb jodid og en fargeverdi på mindre enn 10, hvor trinnet med å fjerne jodider og kontrollere produktstrømmens fargeverdi omfatter å bringe væskestrømmen med eddiksyreproduktet
 - 30 i kontakt med et sølvbyttet eller kvikksølvbyttet ionebyttersubstrat ved en temperatur på minst 50 °C, hvor minst 1 % av de aktive seter på harpiksen er blitt omdannet til sølvformen eller kvikksølvformen.
- 2) I en utførelsesform omfatter trinn (a) også å omsette metanol med et karbonmonoksid-råstoff i karbonyleringsreaktoren i nærvær av:
 - 35 (i) et salt som er løselig i reaksjonsmediet ved reaksjonstemperaturen i en mengde som er tilstrekkelig til å opprettholde en konsentrasjon av ionisk jodid i området fra 2 vekt% til 20 vekt% og som er effektiv som en katalysatorstabilisator og -koakselerator,
 - (ii) fra 1 vekt% til 20 vekt% metyljodid,
 - (iii) fra 0,5 vekt% til 30 vekt% metylacetat,

(iv) en rhodiumkatalysator, og

(v) eddiksyre;

hvor trinnet med å fjerne jodider fra væskestrømmen med eddiksyreprodukt i trinn (d) er valgt blant:

- 5 (i) væskestrømmen med eddiksyreprodukt bringes i kontakt med en anionisk ionebytterharpiks ved en temperatur på minst 100 °C, hvorefter væskestrømmen med eddiksyreprodukt bringes i kontakt med et sølvbyttet eller kvikksølvbyttet ionebyttersubstrat hvor minst 1% av de aktive seter i harpiksen er blitt konvertert til sølvformen eller kvikksølvformen, og
- 10 (ii) væskestrømmen med eddiksyreprodukt bringes i kontakt med et sølvbyttet eller kvikksølvbyttet ionebyttersubstrat ved en temperatur på minst 50 °C, hvor minst 1% av de aktive seter i harpiksen er blitt konvertert til sølvformen eller kvikksølvformen, og videre omfatter fremgangsmåten å regulere nivået med aldehydforurensninger i produktstrømmen ved å fjerne aldehyder fra den resirkulerte strømmen, eller ved å
- 15 opprettholde i reaktoren en metyljodidkonsentrasjon på 5 vekt% eller lavere.

- 3) I en annen utførelsesform av trinn (a) reguleres nivået av jodidforurensninger i produktstrømmen ved å opprettholde et hydrogenpartialtrykk på minst 41,4 kPa abs. i reaktoren ved et totaltrykk fra 15 til 40 atmosfærer i reaktoren, og hvor produktstrømmen omfatter organiske jodider med en alifatisk kjedelengde på C₁₀
- 20 eller høyere.

Særlig foretrukne jodidsalter er alkalimetalljodidsalter, så som litiumjodid. Saltene kan bli dannet in situ, for eksempel ved å tilsette i reaktoren litiumacetat eller saltdannende fosfiner innbefattende femverdige fosfinoksider. Så lenge det ioniske jodid er målbart med sølvtitrering, minimeres utfellingen av rhodium og størstedelen, eller

25 minst 50 %, av rhodium beholdes i oksidasjonstrinnet Rh(I) ved vannkonsentrasjoner på mindre enn 14 %, det er et "salt" som definert her. Salter kan anvendes alene eller i kombinasjon for å opprettholde det nødvendige nivå med ionisk jodid.

- Jodider fjernes fra den gjenværende væskestrøm med eddiksyreprodukt slik at produktet får et jodidinnhold på mindre enn ca. 10 ppb jodid. Jodidene fjernes med én av
- 30 to prosesser:

- (a) en første prosess innebærer å bringe den gjenværende væskestrøm med eddiksyreprodukt i kontakt med en anionisk ionebytterharpiks ved en temperatur på minst ca. 100 °C, fulgt av å bringe den gjenværende væskestrøm med eddiksyreprodukt i kontakt med et sølv- eller kvikksølvbyttet ionebyttersubstrat hvor minst 1 % av de aktive seter (dvs. sulfonsyregrupper) på harpiksen er blitt omdannet til sølvformen eller kvikksølvformen,
- 35

- (b) en andre prosess innebærer å bringe den gjenværende væskestrøm med eddiksyreprodukt i kontakt med et sølv- eller kvikksølvbyttet ionebytter-substrat ved en temperatur på minst ca. 50 °C, hvor minst 1 % av de aktive seter på harpiksen er blitt omdannet til sølvformen eller kvikksølvformen.

5

Når det benyttes en anionisk harpiks, vil særlig foretrukne harpikser innbefatte polyvinylpyridinharpikser og polyvinylpyrrolidonharpikser. De anioniske harpikser benyttes typisk ved en temperatur på minst ca. 150 °C.

Når det anvendes et sølv- eller kvikksølvbyttet substrat, så er det typisk en
10 makroretikulær, sterkt sur kationisk harpiks. Temperaturene kan være fra ca. 60 °C til ca. 100 °C. En minimumstemperatur på 60 °C benyttes noen ganger, selv om en minimums-temperatur på ca. 70 °C like godt kan være foretrukket ved noen utførelsesformer.

Når det benyttes en sølvbyttet eller kvikksølvbyttet, sterkt sur kationisk harpiks, vil i allmennhet typisk fra ca. 25 til ca. 75 % av de aktive seter være omdannet til sølv-
15 formen eller kvikksølvformen. Mest typisk vil ca. 50 % av de aktive seter være omdannet på denne måte.

Aldehydene i systemet kan eventuelt reguleres ved å fjerne aldehyder fra resirkulasjonsstrømmen til reaktoren ved hjelp av for eksempel destillasjon av en kondensert resirkulasjonsstrøm.

Alternativt kan nivået med aldehydforurensninger i systemet bli regulert ved å
20 minimere partialtrykket av hydrogen eller konsentrasjonene av metyljodid i reaktoren. Spesielt kan det benyttes et totaltrykk i reaktoren på 15 til 40 atmosfærer absolutt, et partialtrykk for hydrogen fra ca. 0,69 kPa til ca. 27,6 kPa absolutt trykk. Et partialtrykk for hydrogen fra ca. 6,90 kPa til ca. 27,6 kPa absolutt trykk kan være foretrukket. En
25 relativt lav konsentrasjon av metyljodid i reaktoren kan være ca. 5 vekt% eller mindre. En konsentrasjon av metyljodid på fra ca. 1 vekt% til ca. 5 vekt% kan også bli benyttet.

Eddiksyren fremstilt ved fremgangsmåten beskrevet her, har et innhold av propionsyre på mindre enn ca. 500 ppm. Typisk har syreproduktet et innhold av propion-
syre på mindre enn ca. 250 ppm, med mindre enn ca. 150 ppm som foretrukket.

Særlig foretrukne fremgangsmåter er slike hvor det anvendes et sølvbyttet kat-
30 ionisk substrat for å fjerne jodider, og forholdsvis lavt partialtrykk for hydrogen i reaktor-
en for å regulere aldehydforurensninger. Produktstrømmen kan i mange tilfeller innbefatte organiske jodider med en alifatisk kjedelengde på C10 eller mer som må bli fjernet. Noen
ganger har mer enn 25 % av de tilstedeværende jodider, eller til og med 50 %, en organisk
35 kjedelengde på mer enn 10 karbonatomer.

Decyljodider og dodecyljodider er særlig fremherskende i fravær av tunge kom-
ponenter og annen sluttbehandlingsapparat, og de er vanskelige å fjerne fra produkt-
strømmen, slik det vil forstås av dataene presentert nedenfor. De sølvbyttede kationiske
substrater vil typisk fjerne over 90 % av slike jodider. Ofte inneholder produktstrømmen

fra 10 til ca. 1000 ppb totalt jodid før behandling, og dette gjør at produktet er ubrukelig for jodidfølsomme anvendelser.

Før behandlingen for å fjerne jodid, er det temmelig typisk med fra ca. 20 ppb til ca. 750 ppb jodid, mens behandlingen for å fjerne jodid fortrinnsvis vil fjerne minst ca. 99 % av den totale mengde tilstedeværende jodid.

I en typisk utførelsesform vil behandlingen for å fjerne jodid innebære at produktet bringes i kontakt med en sølvbyttet sulfonsyre-funksjonalisert, makroretikulær ionebytterharpiks, hvor produktet har et innhold av organisk jodid på over 100 ppb før behandling, og et innhold av organisk jodid på mindre enn 10 ppb etter kontakten med harpiksen.

Det henvises til følgende beslektede patentsøknader som tilhører søker i den foreliggende søknad: US 09/386 708 innlevert 31. august 1999, med tittel "Rhodium/Inorganic Iodide Catalyst System for Methanol Carbonylation Process with Improved Impurity Profile"; US 09/386 561, innlevert 31. august 1999 med tittel "Rhodium/Inorganic Iodide Catalyst System for Methanol Carbonylation Process with Improved Impurity Profile"; og US 09/534 868, innlevert 21. mars 2000 med tittel "Method of Removing Organic Iodides from Organic Media".

De foregående trekk og ytterligere trekk ved foreliggende oppfinnelse vil forstås bedre på grunnlag av diskusjonen som følger.

Så sant annet ikke fremgår av sammenhengen eller er uttrykkelig angitt, vil "%", "prosent" eller lignende anvendt her, angi vektprosent. Likeledes vil terminologien "ppm", "deler pr. million" og lignende angi vektdeler pr. million vektdeler, og "ppb" vil angi vektdeler pr. milliard vektdeler, så sant de ikke er definert annerledes. Terminologien "aktive seter" på en ionebytterharpiks referer til ionebyttersetene som er tilgjengelige på en slik harpiks. I for eksempel en kationisk ionebytterharpiks med en kationbytterkapasitet på 2 mekv/g, vil 2 mekv/g utgjøre 100 % av de aktive seter, 1 mekv/g vil utgjøre 50 % av de aktive seter, osv.

BESKRIVELSE AV TEGNINGER

Oppfinnelsen blir detaljert beskrevet nedenfor i forbindelse med figurer:

Figur 1 viser et skjematisk diagram av en første apparatur som er anvendelig for praktiseringen av den foreliggende oppfinnelse,

Figur 2 viser et skjematisk diagram av en andre apparatur som er anvendelig for praktiseringen av den foreliggende oppfinnelse,

Figur 3 viser en kurve for jodidkonsentrasjonen i behandlet eddiksyre versus tid, for kommersielle materialprøver fra residuet i en tørkekolonne hvor behandlingen blir utført ved atmosfærebetingelser,

Figur 4 viser en kurve for jodid i eddiksyreeluent versus tid, for dodecyljodid og heksyljodid etter behandling ved forskjellige temperaturer,

Figur 5 viser en kurve for jodid versus tid i eddiksyreeluent etter behandling for heksyljodid og neopentyljodid,

Figur 6 viser en kurve for forskjellige elueringsisotemer ved 25 °C til 100 °C ved fjerning av alkyljodid fra eddiksyre, og

Figur 7 viser en kurve for jodidkonsentrasjon i eddiksyreeluent versus tid for kommersielle materialprøver behandlet ved 25 °C og ved 50 °C i henhold til den foreliggende oppfinnelse.

NÆRMERE BESKRIVELSE

Det vil være klart at den rhodiumkatalyserte prosess for fremstilling av eddiksyre er vel kjent. Således vil oppfinnelsen bli beskrevet med hensyn til forskjellene i forhold til kjente prosesser slik de er beskrevet i US 5 001 259, US 5 026 908 og US 5 144 068. Det er to kriterier som det er ønskelig å tilfredsstille for å opprettholde optimal virkning av reaksjonssystemet for rhodiumkatalysert karbonylering av metanol til eddiksyre. Dette er først og fremst å opprettholde et stabilt katalysatorsystem slik at rhodiumkatalysatoren ikke felles ut under utvinningen av produktet. For det første er det ønskelig å opprettholde høy produktivitet i selve karbonyleringsreaktoren, målt som mengde eddiksyre dannet pr. tidsenhet og pr. volumenhet eller vektenhet av det flytende reaksjonsmedium inneholdt i reaktoren. Dette blir gjerne betegnet "reaktorproduktivitet" eller "reaktor-rom-tid-utbytte", også kalt "STY". For det andre er det ved den foreliggende prosessforbedring tatt i betraktning å opprettholde optimal produktivitet målt som utvunnet iseddik til slutt i det kombinerte system, innbefattende både karbonyleringsreaktoren og renseserien. Det vil forstås av fagfolk på området at vann er en uønsket komponent i rå-eddiksyre, og at jo mer vann det er i produktstrømmen, jo større vil driftskostnadene bli og også den nødvendige kapitalinvestering i rensesystemet for utvinning av produktet. Således må det også tas i betraktning en systemproduktivitet i tillegg til reaksjonsproduktiviteten, hvor systemproduktiviteten avhenger av i hvilken grad vann holdes borte fra residuet fra råproduktstrømmen. Jo tørrere denne strøm er, jo høyere vil den totale systemproduktivitet være så lenge reaksjonsproduktiviteten opprettholdes med en hensiktsmessig forureningsprofil.

For målene med denne oppfinnelse innbefatter den benyttede katalysator en rhodiumkomponent og en halogenaktivator, hvor halogenet typisk er jod. Katalysatorsystemet er fortrinnsvis generelt homogent, slik det er vel kjent. Rhodiumkomponenten i et katalysatorsystem anvendt ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse, antas å være til stede i form av en koordinasjonsforbindelse med rhodium, og med en halogenkomponent som utgjør minst én av ligandene i en slik koordinasjonsforbindelse. I tillegg til koordinasjonen av rhodium og halogen, antas at karbonmonoksid og ligander danner koordinasjonsforbindelser eller komplekser med rhodium. Rhodiumkomponenten i katalysatorsystemet kan tilføres ved å innføre i reaksjonssonen rhodium i form av

rhodiummetall, rhodiumsalter og rhodiumoksider, organiske rhodiumforbindelser, rhodium-koordinasjonsforbindelser og lignende. Den halogenholdige aktivator-komponent i systemet består av en halogenforbindelse som omfatter et organisk halogenid. Således kan det anvendes alkyl-, aryl- og substituerte alkyl- eller arylhalogenider. Fortrinnsvis er halogenidaktivatorene til stede i form av et alkylhalogenid hvor alkylradikalet tilsvarer alkylradikalet på den frie alkohol som skal karbonyleres. For eksempel ved karbonylering av metanol til eddiksyre, vil halogenidaktivatoren omfatte metylhalogenid og mest foretrukket metyljodid. Det benyttede reaksjonsmedium kan innbefatte ethvert løsningsmiddel som er forenlig med katalysatorsystemet og det kan innbefatte rene alkoholer, eller blandinger av alkoholråstoffet og/eller den ønskede karboksylsyre og/eller estere av de to forbindelser. Det foretrukne løsningsmiddel og reaksjonsmedium som anvendes ved fremgangsmåten ifølge denne oppfinnelse, omfatter eddiksyre.

Reaksjonsmediet må også inneholde vann, men i forholdsvis lave konsentrasjoner, dvs. konsentrasjoner under ca. 14 %. Det er blitt vist (US 5 001 259, US 5 026 908 og US 5 144 068) at det kan oppnås en reaksjonshastighet som hovedsakelig er lik eller høyere enn reaksjonshastigheten oppnådd med vannkonsentrasjoner over ca. 14 vekt%, med vannkonsentrasjoner under 14 vekt% og så lave som 0,1 vekt%. I henhold til den foreliggende oppfinnelse oppnås de ønskede reaksjonshastigheter ved lave vannkonsentrasjoner når det i reaksjonsmediet opprettholdes en ester som korresponderer med alkoholen som blir karbonylert og syreproduktet av karbonyleringsreaktanten, og mest foretrukket et ekstra jodidion som fremfor alt er jodidet som er til stede som katalysator-aktivator, så som metyljodid eller et annet organisk jodid. Ved karbonyleringen av metanol til eddiksyre er således esteren metylacetat og den ekstra jodid-koaktivator er et jodidsalt med litiumjodid som mest foretrukket.

Det er funnet at med lave vannkonsentrasjoner vil metylacetat og jodidion virke som hastighetsaktivatorer når det er til stede forholdsvis høye konsentrasjoner av hver av disse komponenter og akselereringen er høyere når begge disse komponenter er til stede samtidig, som beskrevet i US 5 001 259, US 5 026 908 og US 5 144 068.

I tillegg er det vist at i reaksjonsmedier hvor konsentrasjonen av metylacetat er større enn ca. 2 vekt%, så er jodidionet nødvendig ikke bare for å øke reaksjonshastigheten, men også for å stabilisere rhodiumkatalysatoren fordi høye konsentrasjoner av metylacetat har en ødeleggende virkning på katalysatorens stabilitet, selv ved høye vannkonsentrasjoner.

I tabell 1 er det gitt hensiktsmessige områder for noen av de forskjellige reaktor-komponenter anvendt ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse.

Tabell 1

Brede områder og foretrukne områder for komponenter

	STABILISERING		HASTIGHETSØKNING	
	Bredt, vekt%	Foretrukket, vekt%	Bredt, vekt%	Foretrukket, vekt%
Vann	0,1-14	1-10	0,1-14	1-10
Uorganisk jodid	2-20	5-15	2-20	10-20
Metylacetat	0,5-30	0,5-5	1-20	5-16
Eddiksyre	resten	resten	resten	resten
Rhodium (ppm)	500-5000	750-1500	500-5000	750-1500

Mengdene vann, jodidion, metylacetat og metyljodid er angitt både som et bredt område og et foretrukket område, eller optimale områder for å oppnå både katalysatorstabilisering og øket reaksjonshastighet. Det foretrukne område er det område som foretrekkes med hensyn til optimal oppførsel av hele systemet, innbefattende det primære produktutvinningssystem, slik som forklart over. Det vil ses at de anbefalte konsentrasjoner svært generelt er de samme både for stabilisering og hastighetsøkning.

Egnede, stabile ionebytterharpikser anvendt i forbindelse med den foreliggende oppfinnelse for fremstilling av sølvbyttede eller kvikksølvbyttede harpikser for fjerning av jodid, er typisk av typen "RSO₃H" klassifisert som "sterkt syre", dvs. sulfonsyre-kationbytterharpikser av makroretikulær (makroporøs) type. Særlig egnede ionebytter-substrater innbefatter "Amberlyst 15" (Rhom and Haas) som er egnet for anvendelse ved forhøyede temperaturer. Andre stabile ionebyttersubstrater, så som zeolitter, kan brukes forutsatt at materialet er stabilt i det organiske medium ved de aktuelle betingelser, dvs. at det ikke nedbrytes kjemisk eller frigjør uakseptable mengder med sølv eller kvikksølv i det organiske medium. Kationiske ionebyttersubstrater av type zeolitt er beskrevet blant annet i US 5 962 735.

Ved temperaturer over ca. 50 °C vil det sølvbyttede eller kvikksølvbyttede kationiske substrat ha en tendens til å frigjøre små mengder sølv av størrelsesordenen 500 ppb eller mindre, og således er det sølvbyttede eller kvikksølvbyttede substrat kjemisk stabilt under de aktuelle betingelser. Mer foretrukket er frigjøringen av sølv til det organiske medium mindre enn ca. 100 ppb, og enda mer foretrukket frigjøres til det organiske medium mindre enn ca. 20 ppb. Frigjøringen av sølv kan være svakt høyere ved oppstart eller dersom prosessen pågår i nærvær av lys, siden sølvjodid antas å være foto-reaktivt og kan danne løselige komplekser ved kontakt med lys. Uansett, og om ønskelig, kan det anbringes et sjikt med kationisk materiale i ubyttet form nedstrøms for det sølvbyttede eller kvikksølvbyttede materiale for derved å fange sølv og kvikksølv som kan være frigjort fra den kationiske ionebytterharpiks.

Fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse kan utføres med enhver egnet konfigurasjon. En særlig foretrukket konfigurasjon er å anvende et sjikt med partikkelformig materiale (her betegnet "beskyttelsessjikt"), ikke desto mindre fordi konfigurasjonen er særlig hensiktsmessig. En typisk strømningshastighet, slik den anvendes når eddiksyre skal renses, er fra ca. 0,5 til ca. 20 sjiktvolume pr. time (BV/h). Et sjiktvolume er ganske enkelt volumet av harpiksen i sjiktet. Enkelt sagt, med 100 ml harpiks, vil sjiktvolumet sies å være 100 ml. Typiske strømningshastigheter er vanligvis fra ca. 6 til ca. 10 BV/h, med ca. 8 BV/h som foretrukket ved mange utførelsesformer.

Tilsvarende strømningshastigheter benyttes når det anvendes et anionisk beskyttelsessjikt av pyridin- eller pyrrolidonharpiks. Terminologien "pyridinharpiks", "pyridinringholdig polymer", "pyridinpolymer" og lignende, slik den anvendes her, er ment å betegne en polymer som inneholder substituerte eller usubstituerte pyridinringer eller substituerte eller usubstituerte pyridinholdige polykondenserte ringer, så som kinolinringer. Substituentene innbefatter slike som er inerte overfor prosessbetingelsene ved metanolkarbyleringen, så som alkylgrupper og alkoksygrupper. Typiske eksempler på uløselige pyridinringholdige polymerer innbefatter slike som er oppnådd ved å omsette vinylpyridin med en divinylmonomer eller ved å omsette vinylpyridin med en divinylmonomerholdig vinylmonomer, så som kopolymerer av 4-vinylpyridin og divinylbenzen, kopolymerer av 2-vinylpyridin og divinylbenzen, kopolymerer av styren, vinylbenzen og divinylbenzen, kopolymerer av vinylmetylpyridin og divinylbenzen, og kopolymerer av vinylpyridin, metylakrylat og etyldiakrylat. Særlig foretrukne polymerer er beskrevet i US 5 334 755. Det er mest foretrukket polymerer med relativt høy tverrbindingsgrad.

Terminologien "pyrrolidonharpiks", "pyrrolidonringholdig polymer", "pyrrolidonpolymer" og lignende slik det anvendes her, er ment å betegne en polymer som inneholder substituerte eller usubstituerte pyrrolidonringer. Substituentene kan innbefatte slike som er inerte overfor metanolkarbyleringsmediet, så som alkylgrupper eller alkoksygrupper. Typiske eksempler på uløselige pyrrolidonringholdige polymerer innbefatter slike som er oppnådd ved å omsette vinylpyrrolidon med en divinylmonomerholdig vinylmonomer, så som en kopolymer av vinylpyrrolidon og divinylbenzen. Pyrrolidonpolymerer er diskutert i US 5 466 874, US 5 286 826, US 4 786 699 og US 4 139 688. Et foretrukket pyrrolidonpolymersubstrat er tilgjengelig under varemerket "Reillex" fra Reilly Tar and Chemical Corporation, Indianapolis, IND.

Det er ønskelig at den ovennevnte polymer som inneholder en nitrogen-heterosyklisk ring er tverrbundet til minst 10 %, fortrinnsvis til minst 15 % eller 20 %, og opp til 75 %. En tverrbindingsgrad på under 10 % er ufordelaktig fordi polymerens mekaniske styrke kan bli redusert under bruk. Når tverrbindingsgraden øker, kan tilgjengelig polymeroverflate bli unødvendig begrenset. En maksimal tverrbindingsgrad på 50 eller 60 % er derfor foretrukket. Begrepet "tverrbindingsgrad" slik det anvendes her, er ment å angi innholdet, i vektprosent, av for eksempel divinylmonomeren.

En uløselig pyridin- eller pyrrolidonpolymer kan være i form av fri base eller N-
 oksid, eller være i kvaternisert form som nevnt over. Den uløselige pyridin- eller pyrro-
 lidonringholdige polymer er fortrinnsvis i form av perler eller granulater, mer foretrukket
 i kuleform, med en partikkeldiameter på 0,01-2 mm, fortrinnsvis 0,1-1 mm, mer fore-
 trukket 0,25-0,7 mm. For formålet med den foreliggende oppfinnelse kan det hensikts-
 messig anvendes kommersielt tilgjengelige pyridinholdige polymerer som "Reillex-425"
 (produkt fra Reilly Tar and Chemical Corporation) og KEX-316, KeX-501 og KEX-212
 (produkt fra Koei Chemical Co., Ltd.). Som nevnt over, er pyrrolidoner også tilgjengelige
 fra Reilly Tar, og det foretrekkes en tverrbindingsgrad på minst ca. 20 %.

Den foreliggende oppfinnelse skal beskrives nærmere med henvisning til figurer
 1 og 2, hvor like tall angir tilsvarende deler. På figur 1 vises en første apparatur 10 som er
 anvendelig for praktisering av fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse.
 Apparat 10 innbefatter en reaktor 12, avdriver, en splittekolonne 16, samt eventuelt et
 harpikssjikt med høy temperatur 20, varmevekslerinnretninger 22 og et harpikssjikt 24.
 Det er videre tilveiebrakt en kondensator 30 for å samle opp lette komponenter fra
 splittekolonnen. På figur 1 vil kolonne 16 fungere som en destillasjonskolonne både for
 lette komponenter og dehydrering.

Eddiksyre fremstilles ved en reaksjon i væskefase, typisk ved ca. 150 °C-200 °C i
 en reaktor med et trykk fra ca. 30 til ca. 60 bar. Karbonmonoksid og metanol føres
 kontinuerlig inn i reaktoren med blanding ved bunnen, hvor overføringen av karbon-
 monoksid inn i væskefasen maksimeres med adekvat miksing, angitt med 32, med et høyt
 partialtrykk av karbonmonoksid. Ikke-kondenserbare biprodukter luftes av fra reaktoren
 for å opprettholde et optimalt partialtrykk av karbonmonoksid i reaktoren, som angitt med
 34. Avgassen fra reaktoren behandles for å gjenvinne kondenserbare komponenter, for
 eksempel metyljodid, før avbrenning.

Katalysatorløsningen som inneholder eddiksyreproduktet samt de forskjellige
 komponenter i reaksjonsblandingen, så som rhodiumkomplekser og jodidsalter, trekkes av
 og føres gjennom ledning 36 til avdriver 14. I avdriveren 14 blir eddiksyreproduktet og
 størstedelen av de lette komponenter (metyljodid, metylacetat, vann) skilt fra katalysator-
 løsningen fra reaktoren og ført videre sammen med oppløste gasser til renseseksjonen ved
 hjelp av en avdriver med ett enkelt adiabatisk trinn. Denne grovseparering fungerer også
 til å fjerne den eksoterme reaksjonsvarme. Katalysatorløsningen resirkuleres til reaktoren
 12 gjennom en ledning 38 for katalysatorresirkulering. Dampproduktet fra avdriveren 14
 føres via ledning 40 til en splittekolonne 16 (lette komponenter). Metyljodid, metylacetat
 og en del av vannet kondenseres i toppen ved 30 slik at det dannes to faser (organisk og
 vandig). Hver fase, eller begge, kan bli behandlet for å fjerne aldehyder og aldehyd-
 forurensninger før fasene returneres til reaktoren via ledninger 42, 44, 46 angitt på figur 1.
 Som nevnt tidligere er foretrukne fremgangsmåter for behandling av disse faser beskrevet
 i US 5 625 075 og i WO 98/17619. En del av toppstrømmen, for eksempel den vandige

fase, kan bli resirkulert til kolonne 16 som reflux via ledning 48, mens residuet i kolonne 16 resirkuleres til reaktor 12 via ledning 50, 46.

Eddiksyreproduktet tas ut via en sidestrøm 52 og føres til et harpikssjikt 20 ved forhøyet temperatur og trykk. Sidestrømmen er lokalisert nær bunnen av kolonnen og kan bli tatt ut som en dampstrøm eller væskestrøm. Dersom den er en dampstrøm, blir den kondensert før den føres til sjikt 20. Typisk blir sjikt 20 holdt ved en temperatur over ca. 170 °C og består av en anionisk, heterosyklisk ring-holdig polymer ionebytterharpiks. Mest foretrukket er harpikssjiktet 20 et sjikt med partikkelformig pyridinharpiks eller pyrrolidinharpiks beskrevet over, hensiktsmessig tverrbundet slik at det vil motstå behandlingen ved forhøyet temperatur og trykk.

Produktet forlater harpikssjiktet med høy temperatur 20 via ledning 54 og føres til varmeveksleren 22 hvor produktet avkjøles til en temperatur på ca. 100 °C eller lavere.

Et sølv-byttet kationisk makroporøst harpikssjikt 24 anvendes for ytterligere fjerning av jodider.

Eddiksyreproduktet forlater systemet gjennom ledning 56.

På figur 2 vises en alternativ apparatur for praktisering av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. På figur 2 er delene nummerert som på figur 1 og driften foregår hovedsakelig på samme måte, med unntak av at det er anbrakt en ekstra, separat dehydreringskolonne 18 som tar imot produktstrømmen med eddiksyre fra kolonne 16 via ledning 52, samt at det er et annet system for fjerning av jodid, som beskrevet nedenfor. Toppstrømmen fra kolonne 18 blir kondensert ved 58 og blir to faser, vandig og organisk, som begge resirkuleres til reaktor 12. Vannstrømmen blir også ført tilbake til kolonne 18 via ledning 62. Tørr, rå eddiksyre som forlater kolonne 18 som en bunnstrøm 64 føres til varmeveksler 22 hvor produktet avkjøles slik at den gjennomsnittlige temperatur i harpikssjiktet 24 holdes fortrinnsvis mellom ca. 50 °C og 70 °C. Dersom det er ønskelig at sjiktet 24 skal ha høyere temperatur, kan det være hensiktsmessig å lokalisere varmeveksleren 22 oppstrøms sjiktet 24. Etter avkjøling blir strømmen behandlet i harpikssjiktet 24 og igjen avkjølt i varmeveksleren 26 før strømmen føres til harpikssjiktet 28. Harpikssjikt 28 er også et sjikt med sølvbyttet eller kvikksølvbyttet kationisk ionebyttermedium og vil under drift typisk gi en midlere produkttemperatur fra ca. 35 °C til ca. 20 °C.

Slik det anvendes her, vil terminologien "primær renseserie" og lignende terminologi betegne rensutstyret som anvendes for den primære produktstrøm fra avdriveren, men ikke utstyret for gjenvinning av avluftede komponenter, skrubbere, alkanfjernere osv. Med hensyn til figur 1 vil således den primære renseserie bestå av kolonne 16 for lette komponenter og dehydrering, høytemperatur-harpikssjiktet 20, harpikssjiktet 24 og tilhørende rørledninger. Legg merke til at avdriveren generelt ikke anses å være en del av den primære renseserie, og heller ikke skrubbere og lignende. Med

hensyn til figur 2, innbefatter således den primære renseserie kolonne 16 for lette komponenter, dehydreringskolonne 18 og harpikssjiktene 24 og 28.

Særlig foretrukne fremgangsmåter for drift av harpikssjiktene, spesielt sjikt 24, er beskrevet nedenfor. Videre kan det ses at aldehydforurensninger reguleres ved å optimalisere betingelsene i reaktor 12, som beskrevet nedenfor.

Eksempler

I de følgende eksempler 1-5 og sammenligningseksempler A-F ble det anvendt fremgangsmåtene beskrevet nedenfor. Så sant annet ikke er angitt, ble fjerning av jodid utført ved å anvende sølvbyttet "Amberlyst 15"-harpiks. Harpiksen (100 ml våt) ble fylt i en glasskolonne med 22 mm utvendig diameter, og eddiksyre som inneholdt jodider ble eluert med en strømningshastighet på 13,3 ml/min. Jodidkonsentrasjonene i eluatet ble målt hver andre (2) time. Totalmengden jodider i eluatet ble målt med en hensiktsmessig teknikk. Én hensiktsmessig teknikk er neutronaktiveringsanalyse (NAA) som er vel kjent i faget. Jodidnivåene for bestemte forbindelser ble også målt. En foretrukket fremgangsmåte med hensyn til det sistnevnte, er gasskromatografi hvor det anvendes en elektronoppfangingsdetektor.

Sammenligningseksempler A og B

Prøver av residuet fra tørkekolonnen i et konvensjonelt eddiksyreanlegg av Monsanto type, som inneholdt henholdsvis 540 ppb totalt jodid og 238 ppb totalt jodid, ble behandlet ved romtemperatur ved å bruke et sølvbyttet sjikt av "Amberlyst 15"-harpiks. Den totale mengde jodider i eluatet ble målt som funksjon av tid, som vist på figur 3. Som det kan ses av figur 3, var totalmengden jodider som ble fjernet, typisk mindre enn ca. 90 % av mengden ved starten av testen, og i løpet av en 10 timers periode var det en jevn nedgang i effektiviteten av fjerningen til et mye lavere nivå.

De forskjellige jodidkomponenter i tilførselen ble identifisert til å være: metyljodid, etyljodid, 2-jod-2-metylpropan, propanjodid, 2-betyljodid, jod, pentyljodid, heksyljodid, oktyljodid, decyljodid, dodecyljodid, heksadecyljodid.

De dominerende organiske jodidkomponenter med høy molekylvekt ble identifisert til å være decyljodid og dodecyljodid.

Sammenligningseksempler C og D og Eksempel 1

Ved å følge fremgangsmåten skissert over, ble temperaturavhengigheten av beskyttelsessjiktets virkning målt med forholdsvis høye konsentrasjoner (ppm) av organiske jodider i eddiksyre. Resultater for dodecyljodid (eksempel C) og heksyljodid (eksempel D) ved 25 °C og for dodecyljodid ved 100 °C, er vist på figur 4. Resultatene viser at beskyttelsessjiktet får en kraftig forbedret virkning ved 100 °C sammenlignet med

25 °C, spesielt for dodecyljodid. Forbedringer i virkning innbefatter både sjiktets effektivitet ved fjerning og faktisk brukstid.

Sammenligningseksempler E og F

5 Ved å følge fremgangsmåten skissert over, ble kjedeforgreningens innvirkning på beskyttelsessjiktets funksjon undersøkt ved å sammenligne fjerning av heksyljodid med fjerning av neopentyljodid (eksempel F). Resultatene er vist på figur 5.

Eksempler 2-4

10 Ved å følge fremgangsmåten skissert over, ble funksjonen hos et beskyttelsessjikt med sølvbyttet "Amberlyst 15" evaluert med hensyn til fjerning av dodecyljodid ved 25 °C, 50 °C, 75 °C og 100 °C, og fjerning av heksyljodid ved 25 °C. Resultatene er vist på figur 6, hvor også eksempler C og D er angitt for sammenligningens skyld. Her igjen kan det ses at sjiktets fjerningseffektiviteter ved aktuelle kapasiteter blir kraftig økt ved
15 temperaturer over ca. 50 °C.

Eksempel 5

Ved å følge fremgangsmåtene skissert over, ble prøver av eddiksyre (reststrøm fra tørkekolonne) fra et eddiksyreanlegg av Monsanto-type, som inneholdt henholdsvis 540
20 ppb total jodid (eksempel A), 238 ppb totalt jodid (eksempel B) og 259 ppb totalt jodid (eksempel 5). Syren ble som før behandlet med et sølvbyttet "Amberlyst 15"-beskyttelsessjikt ved 25 °C og 50 °C. Som det kan ses av figur 7, så var fjerningseffektiviteten ved 50 °C mye bedre enn fjerningseffektiviteten ved 25 °C. Faktisk fjernet beskyttelsessjiktet mer enn 99 % (tilnærmet kvantitativ fjerning) av totalmengden jodider ved 50 °C. Som en
25 del av den foreliggende oppfinnelse er det ønskelig å regulere mengden acetaldehyd og karbonylforurensninger som er innbefattet i produktstrømmen. Noen teknikker innebærer å behandle eddiksyren med oksidasjonsmidler, ozon, vann, metanol, aminer og lignende. Disse teknikker kan for eksempel innbefatte å fjerne karbonylforurensninger fra organiske strømmer ved å behandle den organiske strøm med en aminforbindelse, så som hydroksyl-
30 amin, som reagerer med karbonylforbindelsene og danner oksimer, fulgt av destillasjon for å skille det rensede organiske produkt fra oksim-reaksjonsproduktene. Som nevnt over, vil denne metode øke kostnadene ved prosessen.

I US 5 625 095 og WO 98/17619 er det beskrevet forskjellige metoder for å fjerne aldehyder og andre forurensninger fra en rhodiumkatalysert produksjonsprosess for
35 eddiksyre. Generelt innebærer disse metoder å ekstrahere uønskede forurensninger fra resirkulerte prosessstrømmer for å redusere konsentrasjonene av acetaldehyd i systemet. Disse teknikker kan anvendes til å regulere konsentrasjonen av acetaldehyd i systemet ifølge den foreliggende oppfinnelse.

En annen metode for å regulere konsentrasjonen av acetaldehyd i produktstrømmen er å minimere dannelsen av biprodukter. Det er funnet at det er gunstig å opprettholde et partialtrykk av hydrogen på eller under nivåene som tidligere er kjent i faget. Dannelsen av syrealdehyd og dets derivater, spesielt krotonaldehyd og 2-etylkrotonaldehyd, kan bli redusert dramatisk. De følgende eksempler illustrerer dette trekk som kan benyttes i forbindelse med foreliggende oppfinnelse.

Et reaksjonssystem som benyttes, hvor den foreliggende forbedring er demonstrert, omfatter (a) en reaktor for karbonylering i homogen væskefase, (b) en såkalt "avdriver" og (c) en "metyljodid-eddiksyre-splittekolonne". Karbonyleringsreaktoren er typisk en omrørt autoklav hvor innholdet med reagerende væske holdes automatisk på et konstant nivå. Det blir kontinuerlig ført inn i reaktoren frisk metanol, tilstrekkelig vann til å opprettholde minst en liten bestemt konsentrasjon av vann i reaksjonsmediet, resirkulert katalysatorløsning fra bunnen av avdriveren, og resirkulert metyljodid og metylacetat fra toppstrømmen fra splittekolonnen for metyljodid-eddiksyre. Alternative destillasjonssystemer kan bli benyttet så lenge de har innretninger for å utvinne rå eddiksyre og resirkulere til reaktoren katalysatorløsning, metyljodid og metylacetat. Ved fremgangsmåten blir en blandet tilførsel av karbonmonoksid/hydrogen kontinuerlig ført inn i karbonyleringsreaktoren like under rørerens som anvendes til å omrøre innholdet. Den tilførte gassblanding blir selvsagt grundig dispergert i reaksjonsvæsken med denne innretning. En gassformig spylestrøm luftes av fra reaktoren for å hindre at det bygges opp gassformige biprodukter og for å opprettholde et innstilt partialtrykk for karbonmonoksid ved et gitt totaltrykk i reaktoren. Ved å regulere avluften av gasser er det også mulig å regulere hydrogenets partialtrykk i reaktoren. Temperaturen i reaktoren reguleres automatisk og tilførselen med karbonmonoksid/hydrogen føres inn med tilstrekkelig hastighet til å opprettholde det ønskede totaltrykk i reaktoren.

Væskeprodukt trekkes av fra karbonyleringsreaktoren med tilstrekkelig hastighet til å opprettholde et konstant nivå i denne, og føres inn i avdriveren i et punkt mellom toppen og bunnen av denne. I avdriveren blir katalysatorløsningen tatt ut som en bunnstrøm (overveiende eddiksyre som inneholder rhodiumsaltet og jodidsaltet sammen med mindre mengder metylacetat, metyljodid og vann), mens toppstrømmen fra avdriveren stort sett omfatter eddiksyreproduktet sammen med metyljodid, metylacetat og vann. En del av karbonmonoksidet og hydrogen, sammen med gassformige biprodukter som metan, hydrogen og karbondioksid forlater avdriveren i toppen.

Eddiksyreproduktet tatt ut i bunnen av splittekolonnen for metyljodid-eddiksyre (produktet kan også tas ut som en sidestrøm nær bunnen) føres så til endelig rensing etter ønske, ved å benytte metoder som er vel kjent i faget og som ligger utenfor rammen for den foreliggende oppfinnelse. Toppstrømmen fra splittekolonnen for metyljodid-eddiksyre omfatter hovedsakelig metyljodid og metylacetat, og dette resirkuleres til karbonyleringsreaktoren.

Den viktigste metode for å regulere reaksjonen omfatter å analysere kontinuerlig væskeinnholdet i reaktoren, samt innholdet av karbonmonoksid og hydrogen i gassen avluftet fra reaktoren, og på basis av disse analyser regulere strømmen av karbonmonoksid, hydrogen, vann, metanol og metyljodid for å opprettholde den spesifiserte sammensetning av reaksjonsmediet. Det skal videre nevnes at tilsetningen av metanol til karbonyleringsreaktoren ikke er basert på en analyse av innholdet av metanol, men snarere på en analyse av innholdet av metylacetat. Det meste av metanolen omdannes nesten umiddelbart til metylacetat når den kommer inn i karbonyleringsreaktoren.

I en kontinuerlig prosess som beskrevet over, opprettholdes katalysatorsystemet ved at reaktantene blir kontinuerlig tilført til reaksjonssonen som inneholder katalysatorsystemet, ved ønsket temperatur og trykk. Produktene blir kontinuerlig trukket av, som beskrevet over, ved å ta ut en del av oppløsningen som inneholder katalysatorsystemet, uomsatt tilførsel, likevektskomponenter og det ønskede produkt. Det ønskede produkt blir så separert fra oppløsningen slik at det blir mulig å resirkulere den katalysatorholdige oppløsning som innbefatter uomsatt tilførsel og også likevektskomponenter.

De følgende eksempler er tatt med for å vise fremgangsmåter for å regulere nivået av aldehydforurensninger i henhold til den foreliggende oppfinnelse. Det vil forstås av fagfolk på området at teknikkene beskrevet i eksemplene som følger, presenterer teknikker som oppfinnerne har funnet fungerer godt ved praktiseringen av oppfinnelsen, og de kan således anses å utgjøre foretrukne utførelsesformer for praktiseringen.

Eksempler 6-9

Et kontinuerlig pilotanlegg utstyrt generelt som beskrevet over, med en 4-liters reaktor som ved drift hadde et 1,5 liters reaksjonsvolum, ble benyttet for å undersøke virkningen av hydrogenets partialtrykk på dannelsen av biprodukter under karbonylering av metanol. Driftsbetingelser og resultater fremgår av tabell 2 nedenfor. "Forurensninger i destillasjonsrest" angir forurensninger i det rå eddiksyreprodukt, og "H₂pp" angir partialtrykket for hydrogen i reaksjonskaret i kPa absolutt.

Tabell 2
Data for partialtrykk av hydrogen

Eksempler	6	7	8	9
Reaktor H ₂ pp (kPa, abs.)	13,8	22,8	64,8	100,7
Metanoltilførsel (g/min)	14,9	15,0	15,0	15,0
Sammensetning i reaktor				
Metyljodid, vekt%	10,6	11,0	10,8	10,9
Metylacetat, vekt%	2,6	2,5	2,5	2,5
Vann, vekt%	4,0	4,0	4,1	4,3
Rh, ppm	631	652	657	651
LiI, vekt%	6,6	8,2	8,4	8,7
R _x , °C	195,2	194,0	191,8	192,3
Forurensninger i destillasjonsrest				
Propionsyre, ppm	140	197	363	500
Krotonaldehyd, ppm	1	4	6	8
2-etyl-krotonaldehyd	1	3	6	8
Butylacetat, ppm	3	6	13	16

5 Som det kan ses, så ble forurensningsprofilen forbedret når hydrogenets partialtrykk i reaktoren var lavere.

Selv om eksemplene foran viser reduksjon i krotonaldehyd og lignende, så vil fagfolk på området vite at andre forurensninger og biprodukter i rhodiumkatalyserte karbonyleringssystemer innbefatter butan, butanol, butylacetat, butyljodid, etanol, etylacetat, etyljodid, heksyljodid og høyt kokende forurensninger. Det viser seg at den foreliggende oppfinnelse også minimerer dannelsen av disse forurensninger.

En annen metode for å regulere syrealdehydet innebærer å utføre fremgangsmåten med forholdsvis lave konsentrasjoner av metyljodid.

Et typisk homogent reduksjonssystem som benyttes i de følgende eksempler, er generelt som beskrevet over og omfatter (a) en reaktor for karbonylering i væskefase, (b) en avdriver og (c) en splittekolonne for metyljodid-eddiksyre. Karbonyleringsreaktoren er typisk en omrørt autoklav hvor innholdet av reaksjonsvæske holdes automatisk på et konstant nivå. I reaktoren blir det kontinuerlig ført inn i frisk metanol, tilstrekkelig med vann til å opprettholde i det minste en liten bestemt (>50 ppm og fortrinnsvis minst ca. 0,1 vekt%) konsentrasjon av vann i reaksjonsmediet, resirkulert katalysatorløsning fra bunnen av avdriveren, og resirkulert metyljodid, metylacetat og vann fra toppstrømmen fra

splittekolonnen for metyljodid-eddiksyre. Et destillasjonssystem kan benyttes for ytterligere behandling av den kondenserte toppstrøm fra avdriveren. Reststrømmen fra avdriveren resirkuleres til reaktoren. Karbonmonoksid blir kontinuerlig ført inn og grundig dispergert i karbonyleringsreaktoren. En gassformig spylestrøm luftes av fra toppen av reaktoren for å hindre at det bygges opp gassformige biprodukter og for å opprettholde et innstilt partialtrykk for karbonmonoksid ved et gitt totaltrykk i reaktoren. Temperatur og trykk i reaktoren reguleres med metoder som er kjent i faget.

Flytende råprodukt trekkes av fra karbonyleringsreaktoren med tilstrekkelig hastighet til å opprettholde et konstant nivå i denne, og føres inn i avdriveren i et punkt mellom toppen og bunnen av denne. I avdriveren blir katalysatorløsningen tatt ut som en bunnstrøm, hovedsakelig eddiksyre som inneholder rhodiumkatalysatoren og jodidsaltet sammen med mindre mengder metylacetat, metyljodid og vann, mens den kondenserte toppstrøm fra avdriveren stort sett omfatter råproduktet, eddiksyre, sammen med metyljodid, metylacetat og vann. En del av karbonmonoksidet sammen med gassformige biprodukter, så som metan, hydrogen og karbonmonoksid, forlater avdriveren i toppen.

Tørt eddiksyreprodukt (<1500 ppm vann) trekkes ut i bunnen av splittekolonnen for metyljodid-eddiksyre (produktet kan også tas ut som en sidestrøm nær bunnen) for endelig rensing etter ønske ved metoder som er åpenbare for fagfolk på området og som vil ligge utenfor rammen for den foreliggende oppfinnelse. Toppstrømmen fra splittekolonnen for metyljodid-eddiksyre, som hovedsakelig omfatter metyljodid, metylacetat og vann, resirkuleres til karbonyleringsreaktoren.

De følgende spesifikke eksempler er gitt i den hensikt å belyse oppfinnelsen bedre.

Eksempler 10-12

Kontinuerlig karbonylering av metanol ble utført i et reaksjonssystem som beskrevet over, som innbefatter en omrørt reaktor, en avdriver og en splittekolonne for metyljodid-eddiksyre. Bortsett fra varierende konsentrasjoner av metyljodid, ble reaksjonsbetingelsene gjentatt i hvert av de følgende eksempler for derved å demonstrere virkningen av redusert metyljodid på acetaldehyd.

Ved hver kjøring ble det oppnådd stabile tilstander før forurensningsdata ble samlet inn. Driften av reaktoren foregikk kontinuerlig slik at det ble oppnådd en konstant ønsket reaksjonsblanding og ønskede reaksjonsbetingelser, som angitt i tabell 3. Deretter ble det i minst 12 påfølgende timer samlet inn i data og satt opp kurver for å vise at karbonyleringsreaksjonen foregikk stabilt.

Resultatene fra eksempler 10-12 er gitt i tabell 3. Med hensyn til tabell 3, så er verdiene massebalansedata samlet inn over minst en 12 timers periode ved stabile tilstander. Resultatene i både eksempler 10 og 12 representerer massebalansen ved én

enkelt kjøring. Resultatene i eksempel 11 er et gjennomsnitt av massebalansen i to driftsperioder.

Tabell 3
Resultater ved kontinuerlig drift

5

REAKSJONSBETINGELSER	10	11	12
LiI (vekt%)	10	10	10
Rh (ppm)	630	610	620
Vann (vekt%)	4,0	4,1	3,9
Metylacetat (vekt%)	3,0	2,7	3,0
Metyljodid (vekt%)	2,0	3,5	6,7
Hydrogenpartialtrykk (kPa)	82,7	75,8	75,8
Eddiksyre STY (mol/L-hr)	7	11	16
REAKTORKONSENTRASJON			
Acetaldehyd (ppm)	540	610	660

Som det kan ses, så ble konsentrasjonen av acetaldehyd i reaktoren redusert ved en reduksjon av MEI.

Med et ytterligere aspekt av oppfinnelsen tilveiebringes en fremgangsmåte for å redusere eddiksyrens fargeverdienheter (Pt-Co), heretter kalt APHA-fargeverdi. Typisk innebærer denne fremgangsmåte å behandle eddiksyre for å oppnå et permanent lavt nivå på under ca. 5 APHA-fargeenheter. For å illustrere dette ble det undersøkt 10 prøver av eddiksyre som inneholdt forskjellige konsentrasjoner med jodid og fargeforurensninger. Bare én prøve, som kom fra et materiale med en APHA-fargeverdi på 65, viste en større verdi enn 5 APHA-fargeenheter etter behandling. Dette aspekt ved den foreliggende oppfinnelse vil forstås bedre ved hjelp av eksempler.

Eksempler 13-22

Det ble fremstilt et harpikssjikt ved å anvende Rohm & Haas "Amberlyst 15" makroporøs harpiks hvor 10 % av setene var omdannet til sølvformen (Ag⁺). Eddiksyre ble oppnådd fra residuet i tørkekolonnen i et anlegg av Monsanto-type (for eksempel ledning 64 på figur 2) og fra en residu-strøm fra en kolonne for tunge komponenter i et eddiksyreanlegg av Monsanto-type. Det vil forstås av fagfolk på området at de tunge komponenter har en høyere konsentrasjon av jodid og fargeforurensninger av generelt samme type som er til stede i tørkekolonnerresiduet, dvs. innbefattende decyljodid og dodecyljodid. Tørkekolonnerresiduet og dette tilsatt 0,1 % tungkomponentresidu ble behandlet ved at det ved 50 °C ble brakt i kontakt med harpiksen fremstilt over. Ytterligere detaljer er gitt i tabell 4 nedenfor. Slik de anvendes her, vil "fargeverdi", "Pt-Co-fargeenheter", "fargeenheter" og lignende terminologi, referere til APHA, noen ganger

kalt slørings-Pt-Co-fargeenheter bestemt i henhold til ASTM-testmetoden med betegnelsen D1209-62 "Standard Method of Test for Color of Clear Liquids Using Platinum-Cobalt Standards", fortrinnsvis ved å benytte et egnet spektrometer.

5

Tabell 4
Fargereduksjon for eddiksyre

	Totalt jod (ppb)	Fargeverdi (Pt-Co-enheter)
Residu-materiale fra første tørkekolonne	197	5,6
Tørkekolonne-residu + 0,1 % tunge komponenter (for akselerert utarming)	728	65
Utløpsprodukt fra harpikssjikt etter kontinuerlig tilførsel av tørkekolonneresidu + 10 % tunge komponenter i:		
Tilførsel	728,0	65,0
4 timer	12,3	4,6
9 timer	13,4	4,5
14 timer	3,6	5,6
20 timer	4,6	4,8
20,3 timer	8,1	4,5
gj.snitt	8,4	4,8
Utløpsprodukt fra harpikssjikt eller kontinuerlig tilførsel av tørkekolonneresidu uten tunge komponenter:		
Fortsettelse med ny tilførsel	197,0	5,6
30 timer	5,3	4,4
36 timer	2,0	4,4
41 timer	8,3	4,2
gj.snitt	5,2	4,3

Harpikssjikt = Rohm & Haas "Amberlyst® 15" med 10 % seter i Ag⁺-form.

Kontinuerlige driftsbetingelser: Tilførselshastighet = 4 - 5 sjiktvolume/time

10

Sjikttemperatur = 75 °C

Tilsetning av 0,1 % tunge komponenter til det tilførte residumateriale fra tørkekolonnen ble anvendt for å akselerere utarming av harpiksen ved å øke konsentrasjonen av de samme jodid- og fargeforbindelser som allerede var til stede i tilførselsstrømmen.

15

Som det kan ses, så vil behandlingen med harpiksen, spesielt ved forhøyede temperaturer, være effektive for å opprettholde fargeverdien på et nivå som er mindre enn

10 og vanligvis mindre enn 5 Pt-Co-fargeenheter. Behandlingen er særlig anvendelig i forbindelse med en fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen.

Fremgangsmåten med å behandle eddiksyrestrømmen anvendes typisk for en strøm med en fargeverdi på over ca. 5, og fremgangsmåten innbefatter å bringe den
5 flytende produktstrøm med eddiksyre i kontakt med et sølvbyttet eller kvikksølvbyttet
ionebyttersubstrat ved en temperatur på minst ca. 50 °C, hvor minst 1 % av de aktive seter
på harpiksen er blitt omdannet til sølvformen eller kvikksølvformen, slik at den
behandlede eddiksyre får en fargeverdi på mindre enn ca. 5 etter behandlingen. Noen
ganger har eddiksyren en fargeverdi på over ca. 10 før strømmen bringes i kontakt med
10 det sølvbyttede eller kvikksølvbyttede ionebyttersubstrat. Typisk inneholder strømmen
med eddiksyre decyljodider og dodecyljodider før behandlingen med det sølvbyttede eller
kvikksølvbyttede ionebyttersubstrat.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for kontinuerlig fremstilling av eddiksyre,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d a t:
 - (a) metanol omsettes med et karbonmonoksid-råstoff i en karbonyleringsreaktor som inneholder et katalytisk reaksjonsmedium, hvor reaksjonsmediet under reaksjonsforløpet inneholder minst en bestemt konsentrasjon på fra 0,1 vekt% og opp til mindre enn 14 vekt% med vann,
 - 10 (b) en strøm med reaksjonsmedium tas ut fra reaktoren og en del av det uttatte medium fordampes i et avdrivningsstrinn,
 - (c) den avdrevne dampen destilleres slik at det dannes en væskestrøm med eddiksyreprodukt ved å benytte en første renseserie med opp til to destillasjonskolonner, samtidig som én eller flere strømmer resirkuleres til reaktoren,
 - 15 (d) jodider fjernes fra væskestrømmen med eddiksyreprodukt og samtidig reguleres eddiksyrestrømmens fargeverdi slik at produktet får et jodidinnhold på mindre enn 10 ppb jodid og en fargeverdi på mindre enn 10, hvor trinnet med å fjerne jodider og kontrollere produktstrømmens fargeverdi omfatter å bringe væskestrømmen med eddiksyreproduktet i kontakt med et sølvbyttet eller kvikksølvbyttet ionebyttersubstrat ved en
20 temperatur på minst 50 °C, hvor minst 1 % av de aktive seter på harpiksen er blitt omdannet til sølvformen eller kvikksølvformen.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor eddiksyren har en fargeverdi på over 10 før eddiksyrestrømmen bringes i kontakt med det sølvbyttede eller kvikksølvbyttede
25 ionebyttersubstrat, og en fargeverdi på mindre enn 10 etter slik behandling.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor eddiksyren har en fargeverdi på over 5 før den bringes i kontakt med det sølvbyttede eller kvikksølvbyttede ionebyttersubstrat, og en fargeverdi på mindre enn 5 etter slik behandling.
30
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor eddiksyrestrømmen inneholder decyljodider og dodecyljodider før strømmen bringes i kontakt med det sølvbyttede eller kvikksølvbyttede ionebyttersubstrat.
- 35 5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor trinn (a) også omfatter å omsette metanol med et karbonmonoksid-råstoff i karbonyleringsreaktoren i nærvær av:
 - (i) et salt som er løselig i reaksjonsmediet ved reaksjonstemperaturen i en mengde som er tilstrekkelig til å opprettholde en konsentrasjon av ionisk jodid i området fra 2 vekt% til 20 vekt% og som er effektiv som en katalysatorstabilisator og –koaktivator,

- (ii) fra 1 vekt% til 20 vekt% metyljodid,
- (iii) fra 0,5 vekt% til 30 vekt% metylacetat,
- (iv) en rhodiumkatalysator, og
- (v) eddiksyre;

- 5 hvor trinnet med å fjerne jodider fra væskestrømmen med eddiksyreprodukt i trinn (d) er valgt blant:
- (i) væskestrømmen med eddiksyreprodukt bringes i kontakt med en anionisk ionebytterharpiks ved en temperatur på minst 100 °C, hvorefter væskestrømmen med eddiksyreprodukt bringes i kontakt med et sølvbyttet eller kvikksølvbyttet
 - 10 ionebyttersubstrat hvor minst 1% av de aktive seter i harpiksen er blitt konvertert til sølvformen eller kvikksølvformen, og
 - (ii) væskestrømmen med eddiksyreprodukt bringes i kontakt med et sølvbyttet eller kvikksølvbyttet ionebyttersubstrat ved en temperatur på minst 50 °C, hvor minst 1% av de aktive seter i harpiksen er blitt konvertert til sølvformen eller kvikksølvformen,
 - 15 og videre omfatter fremgangsmåten å regulere nivået med aldehydforurensninger i produktstrømmen ved å fjerne aldehyder fra den resirkulerte strømmen.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, hvor aldehydene fjernes fra resirkulasjonsstrømmen ved destillasjon.

20

7. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor trinn (a) også omfatter å omsette metanol med et karbonmonoksid-råstoff i karbonyleringsreaktoren i nærvær av:

- (i) et salt som er løselig i reaksjonsmediet ved reaksjonstemperaturen i en mengde som er tilstrekkelig til å opprettholde en konsentrasjon av ionisk jodid i området fra 2 vekt% til
- 25 20 vekt% og som er effektiv som en katalysatorstabilisator og –koaktivator,
- (ii) fra 1 vekt% til 20 vekt% metyljodid,
- (iii) fra 0,5 vekt% til 30 vekt% metylacetat,
- (iv) en rhodiumkatalysator, og
- (v) eddiksyre;
- 30 hvor trinnet med å fjerne jodider fra væskestrømmen med eddiksyreprodukt i trinn (d) er valgt blant:
- (i) væskestrømmen med eddiksyreprodukt bringes i kontakt med en anionisk ionebytterharpiks ved en temperatur på minst 100 °C, hvorefter væskestrømmen med eddiksyreprodukt bringes i kontakt med et sølvbyttet eller kvikksølvbyttet
- 35 ionebyttersubstrat hvor minst 1% av de aktive seter i harpiksen er blitt konvertert til sølvformen eller kvikksølvformen, og
- (ii) væskestrømmen med eddiksyreprodukt bringes i kontakt med et sølvbyttet eller kvikksølvbyttet ionebyttersubstrat ved en temperatur på minst 50 °C, hvor minst 1% av de aktive seter i harpiksen er blitt konvertert til sølvformen eller kvikksølvformen,

og videre omfatter fremgangsmåten å regulere nivået av aldehydforurensninger i produktstrømmen ved å opprettholde i reaktoren en metyljodidkonsentrasjon på 5 vekt% eller lavere.

5 8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, hvor konsentrasjonen av metyljodid i reaktoren holdes på et nivå fra 1 vekt% til 5 vekt%.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor trinn (a) også omfatter å omsette metanol med et karbonmonoksid-råstoff i karbonyleringsreaktoren i nærvær av:

10 (i) et salt som er løselig i reaksjonsmediet ved reaksjonstemperaturen i en mengde som er tilstrekkelig til å opprettholde en konsentrasjon av ionisk jodid i området fra 2 vekt% til 20 vekt% og som er effektiv som en katalysatorstabilisator og –koaktivator,

(ii) fra 1 vekt% til 20 vekt% metyljodid,

(iii) fra 0,5 vekt% til 30 vekt% metylacetat,

15 (iv) en rhodiumkatalysator, og

(v) eddiksyre;

hvor nivået av jodidforurensninger i produktstrømmen reguleres ved å opprettholde et hydrogenpartialtrykk på minst 41,4 kPa abs. i reaktoren ved et totaltrykk fra 15 til 40 atmosfærer i reaktoren, og

20 hvor produktstrømmen omfatter organiske jodider med en alifatisk kjedelengde på C₁₀ eller høyere.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 9, hvor produktstrømmen omfatter organiske jodider, og minst 25 % av disse har en alifatisk kjedelengde på C₁₀ eller høyere.

25

11. Fremgangsmåte ifølge krav 9, hvor produktstrømmen omfatter organiske jodider og minst 50% av disse har en alifatisk kjedelengde på C₁₀ eller høyere.

12. Fremgangsmåte ifølge krav 9, hvor de organiske jodider omfatter decyljodid (C₁₀), dodecyljodid (C₁₂), eller en kombinasjon av disse.

30

13. Fremgangsmåte ifølge krav 12, hvor det i trinnet med å fjerne jodider, fjernes minst 90 % av decyljodidene (C₁₀) og dodecyljodidene (C₁₂) som er til stede i produktstrømmen.

35

14. Fremgangsmåte ifølge krav 5, hvor trinnet med å fjerne jodider fra væskestrømmen med eddiksyreprodukt omfatter å bringe væskestrømmen med eddiksyreprodukt i kontakt med en polyvinylpyridinharpiks.

15. Fremgangsmåte ifølge krav 14, hvor trinnet med å bringe væskestrømmen eddiksyreprodukt i kontakt med polyvinylpyridinharpiksen, utføres ved en temperatur på minst 150 °C.

5 16. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor trinnet med å fjerne jodider fra væskestrømmen med eddiksyreprodukt omfatter å bringe væskestrømmen med eddiksyreprodukt i kontakt med en polyvinylpyrrolidonharpiks.

17. Fremgangsmåte ifølge krav 16, hvor trinnet med å bringe væskestrømmen med eddiksyreprodukt i kontakt med polyvinylpyrrolidonharpiksen utføres ved en temperatur på minst 150 °C.

18. Fremgangsmåte ifølge krav 5, hvor trinnet med å fjerne jodider fra væskestrømmen med eddiksyreprodukt omfatter å bringe produktstrømmen i kontakt med en makroretikulær, sølvbyttet eller kvikksølvbyttet ionebytterharpiks hvor minst 1 % av de aktive seter er blitt omdannet til sølvformen eller kvikksølvformen ved en temperatur på minst 50 °C.

19. Fremgangsmåte ifølge krav 18, hvor væskestrømmen med eddiksyreprodukt bringes i kontakt med den sølvbyttede eller kvikksølvbyttede makroretikulære ionebytterharpiks ved en temperatur på minst 60 °C.

20. Fremgangsmåte ifølge krav 19, hvor væskestrømmen med eddiksyreprodukt bringes i kontakt med den sølvbyttede eller kvikksølvbyttede makroretikulære ionebytterharpiks ved en temperatur på minst 70 °C.

21. Fremgangsmåte ifølge krav 18, hvor fra 25 % til 75 % av de aktive seter på den makroretikulære harpiks er blitt omdannet til sølvformen.

30 22. Fremgangsmåte ifølge krav 18, hvor minst 50 % av de aktive seter på den makroretikulære harpiks er blitt omdannet til sølvformen.

23. Fremgangsmåte ifølge krav 9, hvor produktstrømmen inneholder fra 10 til 1000 ppb totalmengde jodider før behandlingen med det sølvbyttede eller kvikksølvbyttede kationiske ionebyttersubstrat.

24. Fremgangsmåte ifølge krav 23, hvor produktstrømmen inneholder fra 20 til 750 ppb totalmengde jodider før behandlingen med det sølvbyttede eller kvikksølvbyttede kationiske ionebyttersubstrat.

25. Fremgangsmåte ifølge krav 24, hvor behandlingen ved å bringe det organiske medium i kontakt med det sølvbyttede eller kvikksølvbyttede kationiske ionebytter-substrat ved en temperatur på over 50 °C effektivt fjerner minst 99 % av den totale mengde jodid som er til stede i produktstrømmen.

5

26. Fremgangsmåte ifølge krav 9, hvor ionebyttersubstratet er en sulfonsyre-funksjonalisert harpiks.

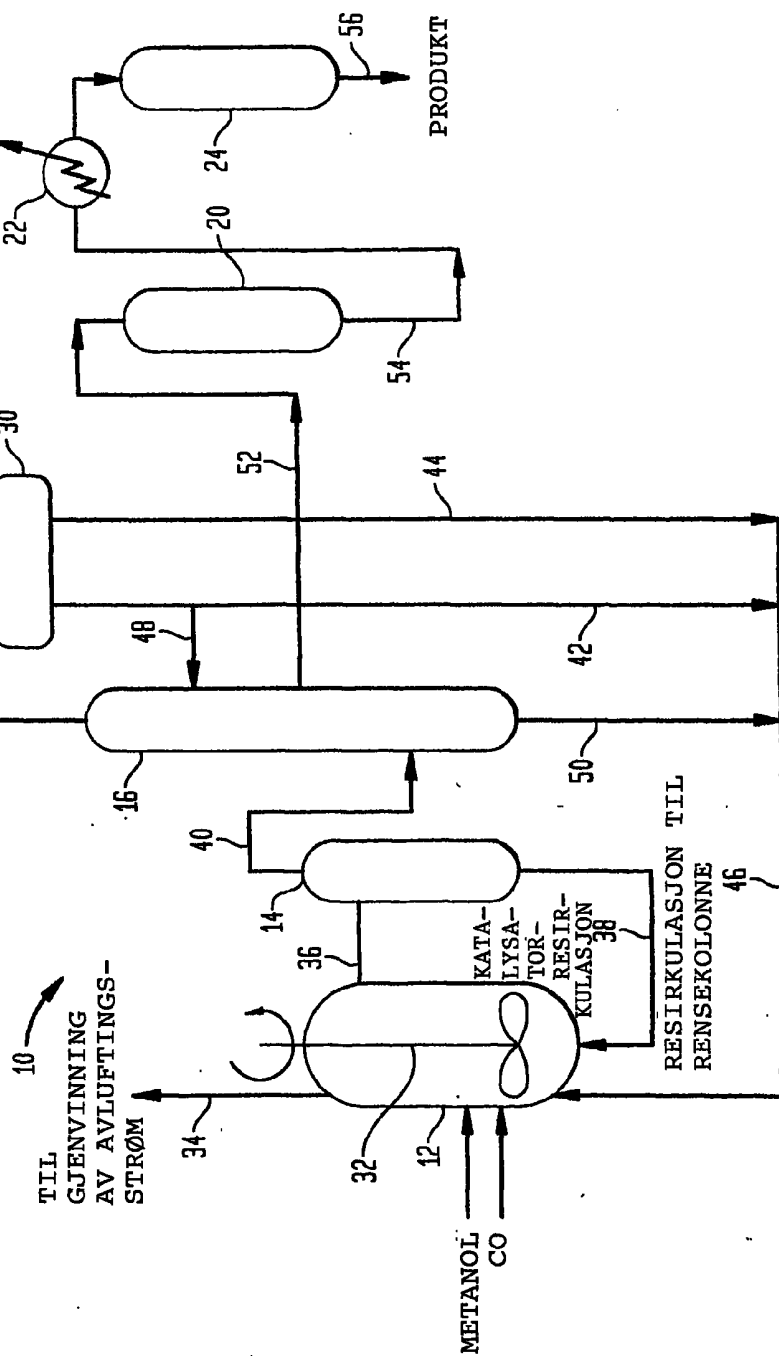
27. Fremgangsmåte ifølge krav 9, hvor produktstrømmen før den bringes i kontakt
10 med ionebyttersubstratet har et jodidinnhold på mer enn 100 ppb organisk jodid.

28. Fremgangsmåte ifølge krav 27, hvor produktstrømmen etter kontakt med ionebyttersubstratet har et innhold av organisk jodid på mindre enn 10 ppb.

15

FIG. 1
 KOLONNE FOR LETTE
 FRAKSJONER OG
 DEHYDRATI-
 SERING AV AVLUF-
 TINGSSTRØM

REAKTOR AV-
 DRIVER



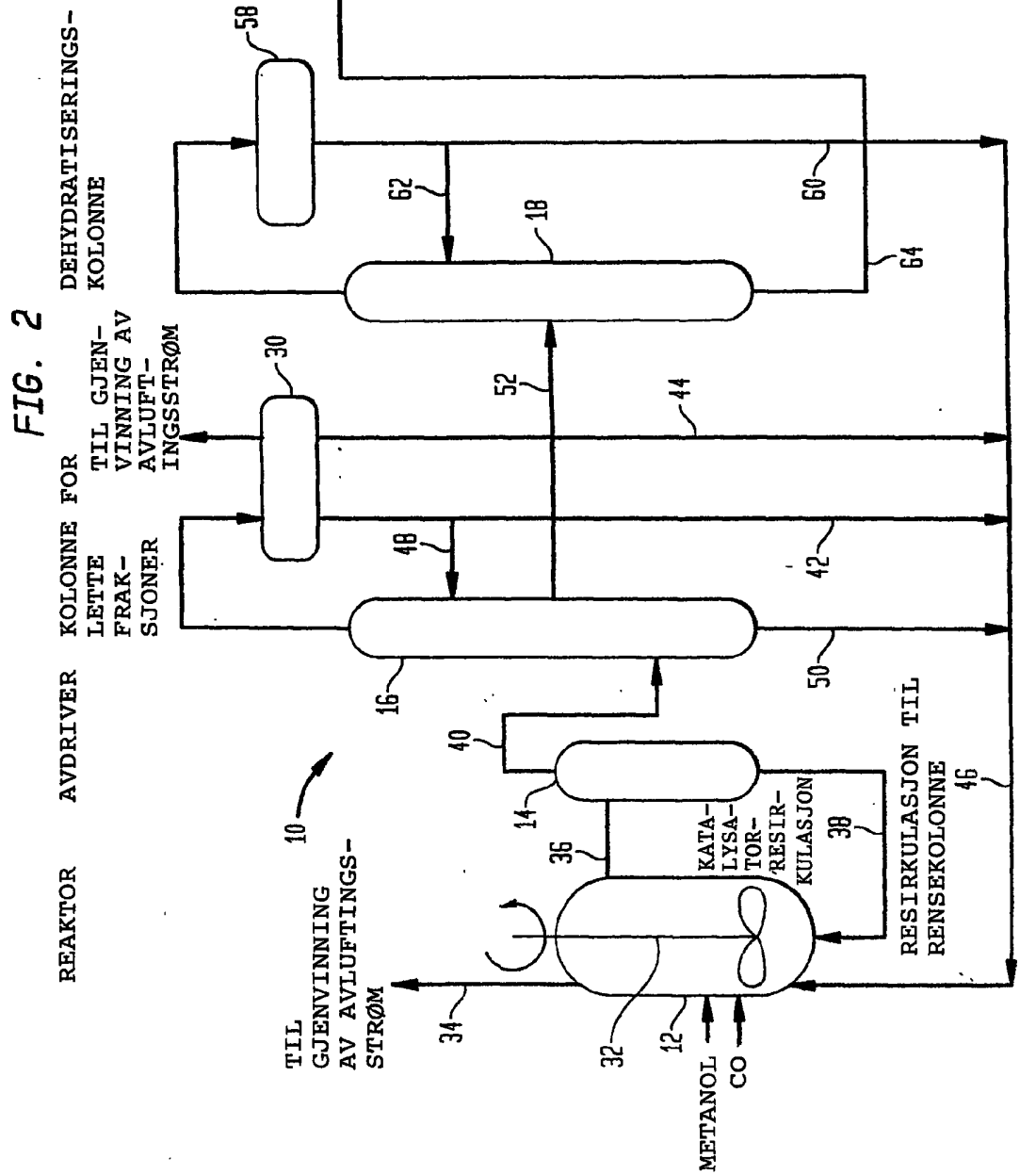


FIG. 3

EKS. A TILFØRSEL = 540 ppb

EKS. B TILFØRSEL = 238 ppb

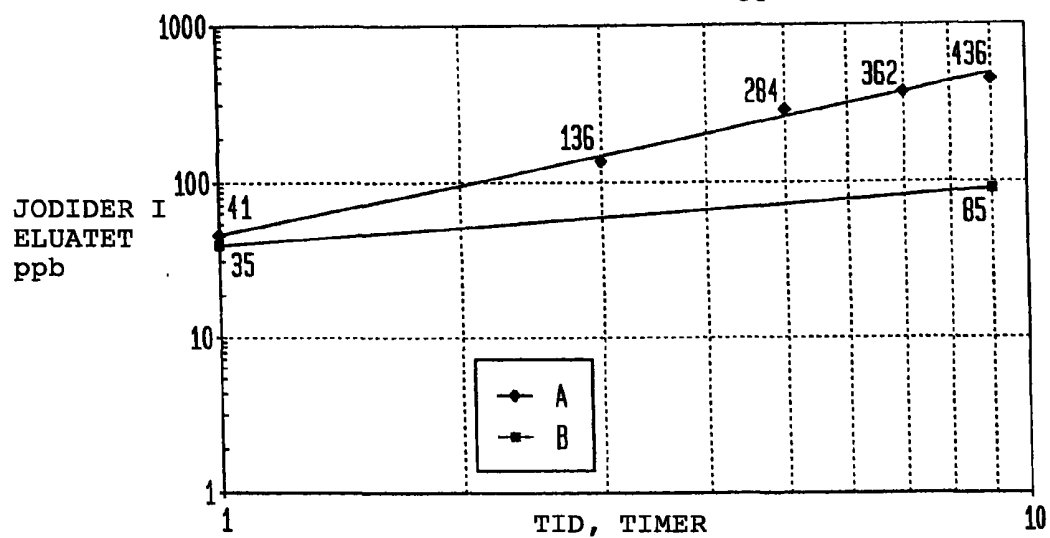


FIG. 4

DODECYLJODIDFJERNING VS. TEMPERATUR

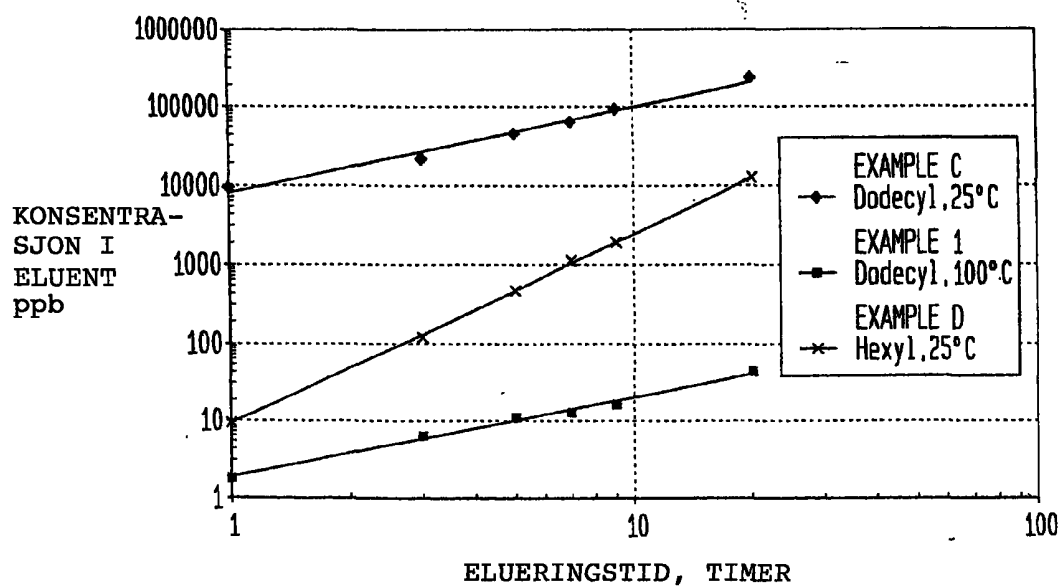


FIG. 5

FJERNING AV NEOPENTYLJODID VED 25°C
SAMMENLIGNING MED HEKSYLJODID

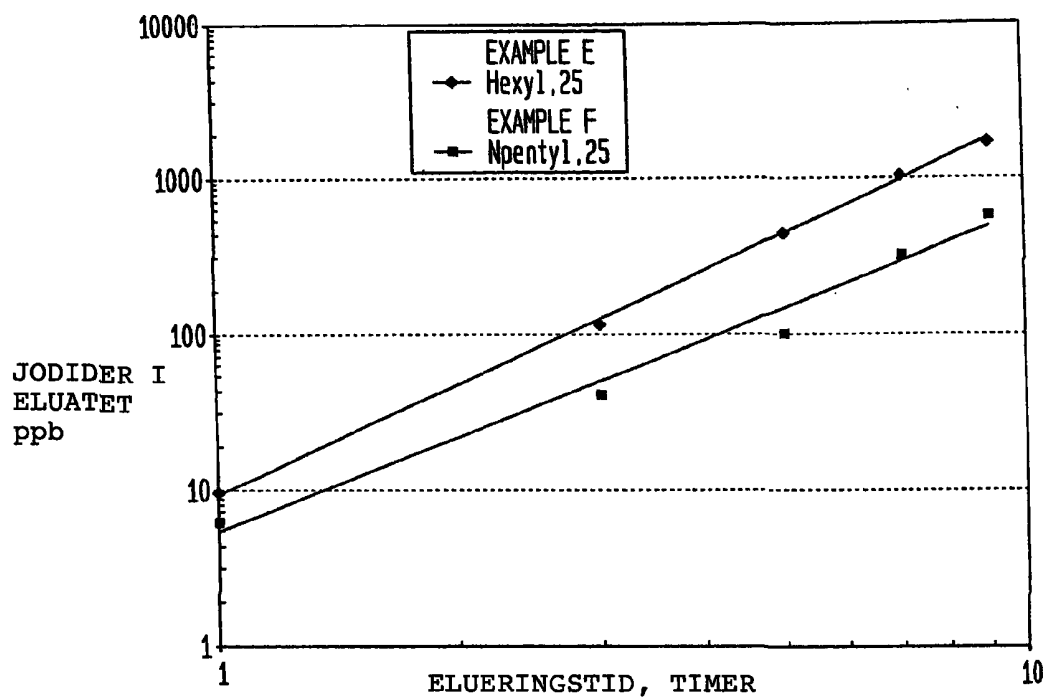


FIG. 6

ELUERINGSISOTERMER FOR DODECYLJODID

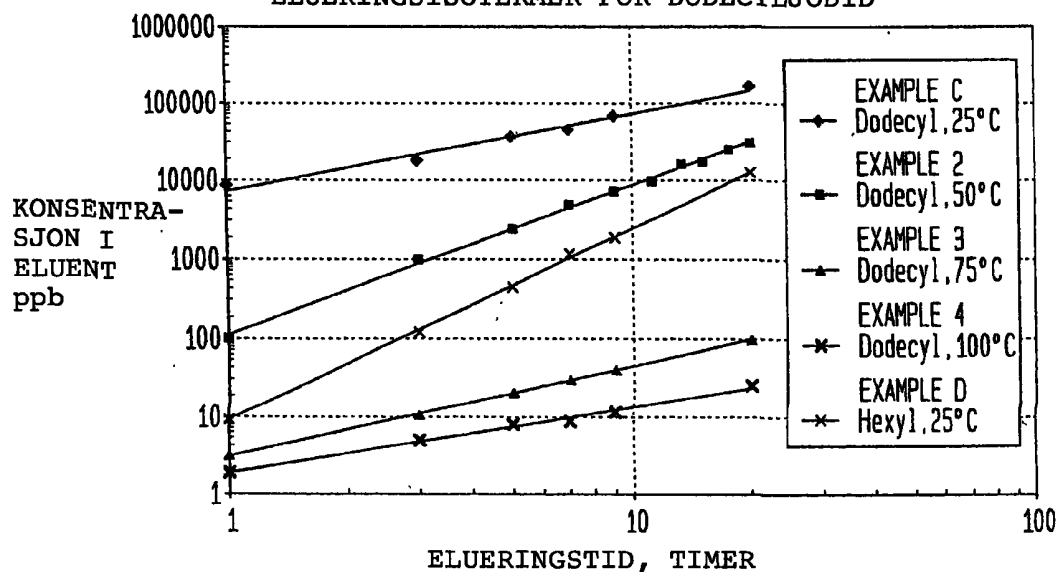


FIG. 7

EKS. A TILFØRSEL = 540 ppb (25°C)

EKS. B TILFØRSEL = 238 ppb (25°C)

EKS. 5 TILFØRSEL = 259 ppb (50°C)

