



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 217 411** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>7</sup> **C 07 C 53/08, 51/12**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2002108001/04, 07.08.2000  
(24) Дата начала действия патента: 07.08.2000  
(30) Приоритет: 31.08.1999 US 09/386,561  
(46) Дата публикации: 27.11.2003  
(56) Ссылки: US 5281751 A, 25.01.1994. US 5026908 A, 25.01.1991. US 5817869 A, 06.10.1998. EP 0161874 A1, 21.11.1985. RU 2072981 C1, 10.02.1997.  
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 01.04.2002  
(86) Заявка РСТ: US 00/21561 (07.08.2000)  
(87) Публикация РСТ: WO 01/16069 (08.03.2001)  
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Н.Г.Лебедевой

(71) Заявитель: СЕЛАНИЗ ИНТЕРНЭШНЛ КОРПОРЕЙШН (US)  
(72) Изобретатель: АГРАВАЛ Прамод (US), ЧЕУНГ Хунг-Чеун (US), ФИШЕР Даррелл А. (US), САНТИЛЛАН Валери (US), СКЕЙТС Марк О. (US), СИБРЕЛ Элейн К. (US), ТОРРЕНС Г. Паулл (US)  
(73) Патентообладатель: СЕЛАНИЗ ИНТЕРНЭШНЛ КОРПОРЕЙШН (US)  
(74) Патентный поверенный: Лебедева Наталья Георгиевна

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ КАРБОНИЛИРОВАНИЕМ МЕТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ РОДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:  
Изобретение относится к получению уксусной кислоты. Способ осуществляют путем взаимодействия метанола с монооксидом углерода в жидкой среде, содержащей каталитически эффективное количество родиевого катализатора; от 0,1 до менее чем 14 мас.% воды; уксусную кислоту; соль, эффективную в качестве стабилизатора катализатора и сопромотора и растворимую в реакционной среде при реакционной температуре в количестве, обеспечивающем поддержание концентрации иодид-иона в интервале 2 - 20 мас.%; метилиодид; 0,5 - 30 мас.% метилацетата, и последующего выделения уксусной кислоты из получаемого

продукта реакции. Загрязнение полученной уксусной кислоты карбонильными примесями уменьшают за счет поддержания в реакционной среде в ходе реакции концентрации метилиодида менее чем 4,5 мас.%. Соль представляет собой иодидные или ацетатные соли четвертичного аммония или фосфония или иодидные или ацетатные соли элемента из группы, включающей металлы группы IA и IIA Периодической таблицы. Также предложены варианты способа получения уксусной кислоты. Технический результат - снижение количества примесей в уксусной кислоте. 3 с.з. и 12 з.п.ф-лы, 1 табл.



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 217 411** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 07 C 53/08, 51/12**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2002108001/04, 07.08.2000  
(24) Effective date for property rights: 07.08.2000  
(30) Priority: 31.08.1999 US 09/386,561  
(46) Date of publication: 27.11.2003  
(85) Commencement of national phase: 01.04.2002  
(86) PCT application:  
US 00/21561 (07.08.2000)  
(87) PCT publication:  
WO 01/16069 (08.03.2001)  
(98) Mail address:  
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i  
Partnery", pat.pov. N.G.Lebedevoj

(71) Applicant:  
SELANIZ INTERNEhShNL KORPOREJShN (US)  
(72) Inventor: AGRAVAL Pramod (US),  
ChEUNG Khung-Cheun (US), FISHER Darrell A.  
(US), SANTILLAN Valeri (US), SKEJTS Mark O.  
(US), SIBREL Ehlejn K. (US), TORRENS G. Paull  
(US)  
(73) Proprietor:  
SELANIZ INTERNEhShNL KORPOREJShN (US)  
(74) Representative:  
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **METHOD FOR PREPARING ACETIC ACID BY CARBONYLATION OF METHANOL IN THE PRESENCE OF RHODIUM CATALYST (VARIANTS)**

(57) Abstract:  
FIELD: chemical technology. SUBSTANCE:  
invention relates to preparing acetic acid.  
Method involves interaction of methanol with  
carbon monoxide in liquid medium containing  
catalytically effective amount of rhodium  
catalyst; from 0.1 to less 14 wt.-% of  
water; acetic acid; methyl iodide salt as  
effective stabilizing agent of catalyst and  
promoter that is soluble in reaction medium  
at reaction temperature taken in the amount  
providing maintenance of iodide ions  
concentration in the range 2- 20 wt.-%;  
0.5-30 wt.-% of methyl acetate and the  
following isolation of acetic acid from

preparing reaction product. Pollution of  
prepared acetic acid with carbonyl  
impurities is diminished by maintenance of  
methyl iodide concentration in the reaction  
course at level less 4.5 wt.-%. Salt  
represents iodide or acetate salts of  
quaternary ammonium or phosphonium or iodide  
or acetate salts of element from group  
including metals of IA and IIA Periodic  
system of elements. Also, invention proposes  
variants of method for preparing acetic  
acid. EFFECT: improved preparing method,  
reduced amount of impurities in acetic acid.  
15 cl, 1 tbl

RU 2 217 411 C1

RU ? 2 1 7 4 1 1 C 1

Область техники

Настоящее изобретение направлено на усовершенствование способа карбонилирования метанола с целью получения уксусной кислоты. Более конкретно, улучшенный способ настоящего изобретения снижает образование карбонильных примесей при реакции карбонилирования за счет проведения реакции с низкими количествами метилиодида.

Уровень техники

Существует ряд используемых в настоящее время способов получения уксусной кислоты. Один из наиболее промышленно полезных способов, известный в настоящее время как способ Монсанто, заключается в карбонилировании метанола монооксидом углерода. Этот способ карбонилирования метанола, примеры которого приведены в патенте США 3769329 (далее патент '329), выданном на имя Paulik и переданном Monsanto Company, представляет собой способ, используемый при производстве основного количества промышленно получаемой во всем мире уксусной кислоты.

В этом способе используют катализатор, состоящий из родия, либо растворенного, либо другим образом диспергированного в жидкой реакционной среде, и галогенсодержащего промотора катализатора, примером которого предпочтительно является метилиодид. Родий может быть введен в реакционную систему в любой из многих форм, и нет необходимости, если это и возможно, определять точную природу родиевого остатка в активном каталитическом комплексе. Аналогично природа галогенидного промотора не имеет решающего значения. В патенте '329 раскрыто большое число подходящих галогенидных промоторов, большинство из которых представляет собой органические иодиды. Наиболее обычно и полезно проводить реакцию с катализатором, растворенным в жидкой реакционной среде, через которую непрерывно барботируют газообразный монооксид углерода.

В патенте '329 указывается, что жидкая реакционная среда может представлять собой любой растворитель, совместимый с каталитической системой, и что она может состоять, например, из чистого спирта, который вступает в реакцию, или его смесей с целевой карбоновой кислотой, являющейся конечным продуктом, и/или эфирами этих двух соединений. Предпочтительным растворителем и жидкой реакционной средой для рассматриваемого процесса является сама целевая карбоновая кислота, то есть уксусная кислота, когда карбонилированию подвергается метанол с получением уксусной кислоты. Реакционная среда предпочтительно включает родий, метанол, метилиодид, метилацетат, уксусную кислоту и воду.

Важным является то, что в патенте '329 показано, что в реакционной смеси должно присутствовать значительное количество воды, чтобы достигались удовлетворительно высокие скорости реакции. Кроме того, в патенте указывается, что снижение содержания воды в реакционной среде приводит к получению сложноэфирного

продукта вместо карбоновой кислоты. Действительно, в европейской патентной публикации 055618, также принадлежащей Monsanto Company, указывается, что в обычных установках по производству уксусной кислоты по такой технологии в реакционной среде обычно присутствует приблизительно 14-15 массовых процентов (мас. %) воды. Аналогично Hjortkjaer and Jensen [Ind. Eng. Chem., Prod Res, Dev., 16, 281-285 (1977)] показали, что увеличение количества воды от 0 до 14 мас.% увеличивает скорость реакции карбонилирования метанола.

В Европейской патентной публикации EP 055618 показано, что родий имеет тенденцию выпадать в осадок из реакционной среды. Эта тенденция наиболее ярко выражена при проведении операций перегонки с целью отделения получаемой уксусной кислоты от реакционной среды, когда содержание монооксида углерода в каталитической системе уменьшается. Тенденция родия выпадать в осадок из реакционной среды растет по мере понижения содержания воды в реакционной среде. Таким образом, исходя из указаний патента '329 и европейской патентной заявки EP 055619 в реакционной среде требуется значительное количество воды для того, чтобы решить проблему выпадения родия в осадок, то есть для поддержания стабильности катализатора.

Предпочтительно промышленно получаемая уксусная кислота является безводной или почти безводной ("ледяной"). Выделение уксусной кислоты в безводной или почти безводной форме из реакционной среды, содержащей 14-15 мас. % воды, то есть отделение уксусной кислоты от воды требует значительного расхода энергии при перегонке и/или на дополнительных стадиях обработки.

Проведены усовершенствования базового способа Монсанто, пример которого приведен в патенте '329. Для целей настоящего изобретения интерес представляют те улучшения, которые позволяют осуществлять процесс при концентрации воды ниже 14 мас. %. Патенты США 5001259, 5026908, 5144068 и Европейский патент 161874 B2 предлагают улучшенные способы карбонилирования метанола, в которых содержание воды поддерживается значительно ниже 14 мас.%. Как описано в этих патентах, уксусную кислоту получают из метанола в реакционной среде, содержащей метилацетат, метилгалогенид, в особенности метилиодид и родий, который присутствует в каталитически эффективной концентрации. Указанные патенты также раскрывают неожиданное открытие, что стабильность катализатора и производительность реактора карбонилирования можно поддерживать на неожиданно высоком уровне, даже при очень низких концентрациях воды в реакционной среде, то есть 4 мас. % или ниже (несмотря на общую промышленную практику поддержания приблизительно 14-15 мас. % воды), путем поддержания в реакционной среде, наряду с каталитически эффективным количеством родия, по меньшей мере, ограниченной концентрации воды, метилацетата и метилиодида и определенной концентрации иодид-ионов в добавление к содержанию иодида, присутствующего в виде

метилиодида или другого органического иодида. Иодид-ион присутствует в виде простой соли, причем предпочтительным является иодид лития. Эти патенты показывают, что концентрации метилацетата и соли йода являются значимыми параметрами, влияющими на скорость карбонилирования метанола с целью получения уксусной кислоты, особенно при низких концентрациях воды.

В целом патент США 5144068 и родственные патенты, указанные выше, показывают, что желательны высокие уровни метилиодида. См. фиг.4, 16 и 22 патента '068, а также таблицу 2, колонка 9, строки 41-54 патента '068. В патенте США 5281751 показано, что использование иодида лития и необязательно метилиодида в реакционной системе приводит к высоким степеням конверсии в уксусную кислоту.

При использовании относительно высоких концентраций метилиодида, метилацетата и иодидной соли, получают удивительные степени стабильности катализатора и производительности реактора, даже когда реакционная среда содержит экстремально низкие концентрации воды. Таким образом, эти запатентованные способы позволяют получать уксусную кислоту при более низких концентрациях воды, чем концентрации, известные ранее в предшествующем уровне техники. Патенты США 5001259, 5026908, 5144068 и Европейский патент 0161874 B2 приведены здесь в качестве справочного материала.

К сожалению, когда процесс карбонилирования метанола осуществляют на практике при значительно более низких концентрациях воды, возникает, как установлено, другая проблема. Конкретно, при работе по новой схеме с более низким количеством воды увеличивается содержание некоторых примесей в полученной уксусной кислоте. Как результат уксусная кислота, полученная описанным выше способом карбонилирования с использованием низкого содержания воды, показывает недостаточное время в перманганатном тесте из-за присутствия в ней небольших количеств остаточных примесей. Так как достаточное время в перманганатном тесте является важным промышленным тестом, которому должна соответствовать получаемая кислота для многих случаев применения, присутствие в ней таких уменьшающих перманганатное время примесей нежелательно [Ullman's Encyclopedis of Industrial Chemistry, "Acetic Acid", Volume A1, p. 56, 5th ed.]. Особенно эта проблема касается карбонильных соединений и ненасыщенных карбонильных соединений, в особенности ацетальдегида и его производных, кротонового альдегида и 2-этилкротонового альдегида (также называемых "ненасыщенные примеси"). Однако другими карбонильными соединениями, которые, как известно, также влияют на перманганатное время, являются ацетон, метилэтилкетон, масляный альдегид и 2-этилмасляный альдегид. Таким образом, эти карбонильные примеси влияют на промышленное качество и приемлемость получаемой уксусной кислоты. Если концентрация карбонильных примесей достигает только 10-15 млн<sup>-1</sup>, то это определенно будет отрицательно влиять на

промышленную ценность получаемой уксусной кислоты. Используемое здесь определение "карбонил" предназначено для обозначения соединений, которые содержат альдегидные и кетогруппы, и эти соединения могут содержать или не содержать ненасыщенные связи.

В статье Watson, The Cativa™ Process for the Production of Acetic Acid, Chem. Ind. (Dekker) (1998) 75 Catalysis of Organic Reactions, pp. 369-380, постулируется, что родиевые каталитические системы с повышенной активностью имеют повышенные постоянные уровни фрагментов родий - ацил, которые будут образовывать свободные ацетальдегиды с более высокой скоростью. Более высокая скорость образования ацетальдегида может привести к повышенному производству соединений, снижающих перманганатное время.

Точный химический маршрут в рамках процесса карбонилирования метанола, который приводит к получению кротонового альдегида, 2-этилкротонового альдегида и других снижающих перманганатный тест соединений, хорошо не установлен. Одна из известных теорий, объясняющих образование примесей кротонового альдегида и 2-этилкротонового альдегида при проведении карбонилирования метанола, состоит в том, что они образуются в результате реакций альдольной и перекрестной альдольной конденсации, начинающихся с ацетальдегида. Так как теоретически эти примеси берут начало от ацетальдегида, многие ранее предложенные способы контролирования карбонильных примесей направлены на удаление ацетальдегида и получаемых из ацетальдегида карбонильных примесей из реакционной системы.

Обычные технологии, используемые для удаления ацетальдегида и карбонильных примесей, включают обработку уксусной кислоты окисляющими агентами, озоном, водой, метанолом, аминами и т.д. Кроме того, каждая из этих технологий может быть объединена или не объединена с отгонкой уксусной кислоты. Наиболее типичный процесс очистки включает серию перегонок полученной уксусной кислоты. Также известно удаление карбонильных примесей из органических потоков путем обработки этих органических потоков соединением амина, таким как гидроксилламин, который реагирует с карбонильными соединениями с образованием оксимов, после чего следует перегонка для отделения очищенного органического продукта от получаемых оксимных продуктов реакции. Однако этот способ обработки получаемой уксусной кислоты приводит к повышению стоимости процесса.

В патенте США 5625095 (Muir et al.) и в международной заявке PCT PCT/US 97/18711, публикация WO 98/17619, описаны различные способы удаления ацетальдегида и других примесей в катализируемом родием процессе получения уксусной кислоты. Обычно эти способы включают экстрагирование нежелательных примесей из технологических потоков с целью снижения концентрации ацетальдегида в системе.

Методики, описанные выше, дают определенный уровень успешного регулирования концентрации карбонильных

примесей в уксусной кислоте, получаемой путем карбонилирования метанола. Тем не менее даже при использовании названных способов удаления примесей предшествующего уровня техники ацетальдегид и карбонильные примеси, которые образуются из ацетальдегида, в особенности кротоновый альдегид и 2-этилкротоновый альдегид, продолжают оставаться проблемой для уксусной кислоты, получаемой карбонилированием метанола. Таким образом, остается необходимость в способе контролирования карбонильных примесей в уксусной кислоте, получаемой карбонилированием метанола, особенно в таком способе, который может быть осуществлен экономично без увеличения примесей в уксусной кислоте или без введения технологических стадий, увеличивающих стоимость.

Сущность изобретения

Улучшенный способ настоящего изобретения неожиданно уменьшает количество карбонильных примесей, в особенности ацетальдегида и карбонильных примесей, образованных из ацетальдегида. Заявляемый способ направлен на уменьшение образования ацетальдегида и, следовательно, на образование его производных, кротонового альдегида и 2-этилкротонового альдегида, а не на удалении из реакционной системы ацетальдегида и карбонильных примесей, которые образуются из ацетальдегида. Следовательно, улучшенный способ настоящего изобретения обеспечивает положительный эффект за счет изменения химии реакции карбонилирования с целью уменьшения образования ацетальдегида, кротонового альдегида и 2-этилкротонового альдегида, а не с дополнительным оборудованием и технологическими стадиями для их удаления после образования.

Еще один положительный эффект также вытекает из способа настоящего изобретения. Процесс карбонилирования метанола все еще может быть осуществлен в режиме низкого содержания воды без потери стабильности катализатора. Улучшенный способ не требует изменений в оборудовании для проведения реакции или перегонки. Улучшенный способ снижает требования, в настоящее время накладываемые на аппаратуру для перегонки на заводах, что убирает "узкое место" перегонки и открывает путь повышения дополнительной производительности.

В соответствии с настоящим изобретением предлагается улучшенный способ получения уксусной кислоты реакцией метанола с монооксидом углерода в жидкой реакционной среде, содержащей родиевый катализатор, стабилизатор катализатора/сопромотор, который представляет собой ионный иодидный стабилизатор катализатора/сопромотор, воду, уксусную кислоту, метилиодид и метилацетат, а затем выделение уксусной кислоты из полученного продукта реакции. Ионный иодид будет образовываться из любой из большого числа растворимых солей, которые могут быть использованы. Будет показано, что является важной именно концентрация иодид-иона в такой каталитической системе, а не катион, связанный с иодидом, и что при

данной молярной концентрации иодида природа катиона не является существенной с точки зрения влияния на концентрацию иодида. Любая соль металла или любая соль любого органического катиона может быть использована, при условии, что соль в достаточной степени растворима в реакционной среде с получением требуемого уровня иодида. Также ионный иодидный стабилизатор/сопромотор может находиться в форме растворимой соли щелочного металла или щелочноземельного металла или четвертичной аммониевой или фосфониевой соли, которая будет генерировать эффективное количество иодид-иона в реакционном растворе. Иодидные или ацетатные соли лития, натрия и калия являются особенно полезными. Улучшение заключается в уменьшении загрязнения получаемой уксусной кислоты карбонильными примесями за счет поддержания в реакционной среде в процессе реакции (a) приблизительно от ограниченного (0,1 мас.%) до менее чем около 14 мас.% воды; (b) соли, растворимой в реакционной среде при реакционной температуре, в количестве, обеспечивающем поддержание концентрации иодид-иона в интервале приблизительно от 2 до 20 мас.%, эффективной в качестве стабилизатора катализатора и сопромотора; (c) 5 мас.% или менее метилиодида; (d) приблизительно от 0,5 до 30 мас.% метилацетата и (e) каталитически эффективного количества родия.

Обычно соль является четвертичной аммониевой, фосфониевой солью или представляет собой соль элемента из группы, включающей металлы группы IA и IIA Периодической таблицы, которая обеспечивает эффективное количество иодида-иона. Обширный, но не исключительный список приведен в таблице V патента США 5026908 (Smith et al.), описание которого указано здесь в качестве справочного материала. Наиболее предпочтительно, когда соль представляет собой иодид лития или ацетат лития.

Обычно метилиодид находится в реакционной среде в интервале приблизительно от 1 до 5 мас.%, причем предпочтительной обычно является концентрация приблизительно от 2 до 4 мас.%. Концентрация воды в реакторе предпочтительно находится в интервале приблизительно от 1,0 до 10 мас.% из расчета на реакционную среду.

Родий предпочтительно присутствует в реакционной среде при повышенном содержании приблизительно от 500 до 5000 млн<sup>-1</sup> массовых частей. Количество родия в реакционной среде приблизительно от 600 до 2000 млн<sup>-1</sup> массовых частей является более типичным, причем предпочтительным в пределах указанного интервала является количество приблизительно от 750 до 1500 млн. частей.

Описание предпочтительных вариантов изобретения

Наряду с описанными выше улучшениями химии реакции карбонилирования, в частности уменьшением концентрации воды, поддерживаемой в ходе реакции, установлено, что по мере снижения концентрации воды резко уменьшается концентрация карбонильных примесей, а

именно ацетальдегида и карбонильных примесей, получаемых из ацетальдегида, в частности кротонового альдегида и 2-этилкротонового альдегида. Несмотря на то, что точно не установлен химический маршрут, по которому реакция карбонилирования приводит к образованию ацетальдегида, кротонового альдегида и 2-этилкротонового альдегида, установлено, что образование этих примесей является многогранной проблемой. Действительно, другие факторы также могут оказывать влияние на их получение. Также в соответствии с настоящим изобретением установлено, что на скорость образования ацетальдегида значительное влияние оказывает концентрация метилиодида в реакторе.

Установлено, что за счет сохранения концентрации метилиодида ниже уровней, ранее установленных в предшествующем уровне техники, в особенности при низких концентрациях воды, образование ацетальдегида и его производных, особенно кротонового альдегида и 2-этилкротонового альдегида, резко понижается. В предшествующем уровне техники количество метилиодида поддерживается при концентрациях приблизительно 5 мас.% или выше. За счет поддержания концентрации метилиодида в процессе реакции карбонилирования приблизительно при 5 мас.% и ниже, как установлено совершенно неожиданно, образование ацетальдегида, кротонового альдегида и 2-этилкротонового альдегида существенно понижается. Предпочтительно метилиодид присутствует в концентрации менее чем 5 мас.%.

Типичная гомогенная реакционная система, которая используется в процессе настоящего изобретения, включает (a) жидкофазный реактор карбонилирования, (b) аппарат мгновенного испарения и (c) разделительную колонну метилиодид/уксусная кислота. Реактор карбонилирования обычно представляет собой автоклав с перемешиванием, внутри которого реакционное жидкое содержимое автоматически поддерживается на постоянном уровне. В этот реактор непрерывно подают свежий метанол, достаточное количество воды для поддержания в реакционной среде минимальной конечной концентрации воды ( $>50$  млн<sup>-1</sup> и предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 0,1 мас.%), рециркулированный каталитический раствор из основания нижней части аппарата мгновенного испарения и рециркулируемые метилиодид, метилацетат и воду из верхнего погона разделительной колонны метилиодид/уксусная кислота. Система перегонки может быть использована для дополнительной обработки конденсированного головного потока из аппарата мгновенного испарения. Остаток из аппарата мгновенного испарения рециркулируют в реактор. Монооксид углерода непрерывно подают в реактор карбонилирования и хорошо распределяют в нем. Газообразный отдуваемый поток выводят из верхней части реактора для предупреждения накопления газообразных побочных продуктов и поддержания установленного парциального давления монооксида углерода при данном общем

давлении в реакторе. Температуру и давление в реакторе контролируют известными в данной области способами.

Сырой жидкий продукт сливают из реактора карбонилирования со скоростью, достаточной для поддержания в нем постоянного уровня, и вводят в аппарат мгновенного испарения в точке, промежуточной между его верхней и нижней частями. В аппарате мгновенного испарения каталитический раствор отводят в виде основного потока преимущественно уксусной кислоты, содержащей родиевый катализатор и иодидную соль вместе с меньшими количествами метилацетата, метилиодида и воды, тогда как сконденсированный головной поток из аппарата быстрого испарения содержит главным образом сырой продукт - уксусную кислоту вместе с метилиодидом, метилацетатом и водой. Часть монооксида углерода вместе с газообразными побочными продуктами, такими как метанол, водород и диоксид углерода, выходит из верхней части аппарата мгновенного испарения.

Сухую уксусную кислоту ( $<1500$  млн<sup>-1</sup> воды) выводят из основания (нижней части) разделительной колонны метилиодид/уксусная кислота (она также может быть выведена в виде бокового потока около основания) для окончательной очистки, если это желательно, с помощью способов, которые очевидны для квалифицированных в данной области специалистов и которые выходят за рамки настоящего изобретения. Головной поток из разделительной колонны метилиодид/уксусная кислота, содержащий преимущественно метилиодид, метилацетат и воду, рециркулируют в реактор карбонилирования.

Следующие конкретные примеры представлены с целью более полной иллюстрации изобретения. Эти примеры, однако, никоим образом не предназначены для ограничения объема изобретения, и их следует рассматривать как описывающие условия, параметры или величины, которые должны быть использованы исключительно для того, чтобы реализовать на практике настоящее изобретение.

Примеры 1-3.

Непрерывное карбонилирование метанола проводят в описанной выше реакционной системе, включающей перемешиваемый реактор, аппарат мгновенного испарения и разделительную колонну метилиодид/уксусная кислота. За исключением варьирования концентрации метилиодида условия реакции повторяют в каждом из последующих примеров для того, чтобы показать действие уменьшенного количества метилиодида на образование ацетальдегида, кротонового альдегида и 2-этилкротонового альдегида. Условия реакции приведены в таблице.

В каждом опыте перед отбором данных о примесях устанавливают стационарные условия за счет непрерывной работы реактора, чтобы поддерживать постоянные желаемые реакционные составы и условия, как показано в таблице 1. Затем, по меньшей мере, в течение 12 часов осуществляют отбор данных и строят графики для подтверждения того, что установился стационарный режим реакции карбонилирования.

Результаты примеров 1-3 приведены в

таблице. В таблице приведенные значения представляют собой данные по массовому балансу, по меньшей мере, за 12-часовой период в стационарных условиях. Результаты примеров 1 и 3 представляют собой опыт с одним массовым балансом. Результаты примера 2 являются средним значением массового баланса для двух рабочих периодов.

Отбирают образцы ацетальдегида из реактора, чтобы показать, что даже когда концентрация ацетальдегида превосходит 500 мг/л, работа при концентрации метилиодида 5 мас.% или менее будет приводить к уменьшению скорости дополнительного образования метилиодида по сравнению с работой при более высоких концентрациях метилиодида.

Измеряют скорости образования примесей для ацетальдегида, кротонового альдегида и 2-этилкротонового альдегида, исходя из величин концентраций и скоростей потоков для потока сырой уксусной кислоты реакционной системы. Этот поток представляет собой сконденсированный головной поток из аппарата мгновенного испарения, то есть поток, который подается к колонне разделения метилиодид/уксусная кислота. Результаты определения скоростей образования примесей приведены в виде объемной производительности катализатора (ОПК), выраженной в молях карбонильной примеси, производимой на литр горячего невосмущенного раствора в час (моль/л-час  $\times 10^{-5}$ ).

Как показывают данные таблицы, при поддержании концентрации метилиодида в ходе реакции карбонилирования при 5 мас.% и предпочтительно ниже скорость образования ацетальдегида значительно уменьшается, также как и скорость образования ненасыщенных соединений - кротонового альдегида и 2-этилкротонового альдегида. При концентрации метилиодида в реакторе 2% производительность по ацетальдегиду в 2,5 раза меньше, чем при 6,7 мас.% метилиодида, а производительность по ненасыщенным примесям меньше более чем в 4 раза. Значительное уменьшение скорости образования ацетальдегида показано в таблице, также как и отношение скорости образования ацетальдегида к скорости образования уксусной кислоты в различных примерах, а также как отношение скорости образования ненасыщенных продуктов к скорости образования уксусной кислоты. В таблице термин "ненасыщенные" относится к сумме кротонового альдегида и 2-этилкротонового альдегида.

Несмотря на то, что изобретение иллюстрируется описанными выше примерами, не следует истолковывать изобретение как ограниченное этими примерами; изобретение включает целиком весь описанный объект. Могут быть осуществлены различные модификации и варианты, не выходя за рамки сути и объема настоящего изобретения.

#### Формула изобретения:

1. Способ получения уксусной кислоты посредством взаимодействия метанола с монооксидом углерода в жидкой среде, содержащей каталитически эффективное количество родиевого катализатора; от 0,1 до менее чем 14 мас.% воды; уксусную кислоту;

соль, эффективную в качестве стабилизатора катализатора и сопромотора и растворимую в реакционной среде при реакционной температуре в количестве, обеспечивающем поддержание концентрации иодид-иона от 2 до 20 мас.%; метилиодид; от 0,5 до 30 мас.% метилацетата, и последующего выделения уксусной кислоты из получаемого продукта реакции, отличающийся тем, что загрязнение получаемой уксусной кислоты карбонильными примесями уменьшают за счет поддержания в реакционной среде в ходе реакции концентрации метилиодида менее 4,5 мас.%.  
5

2. Способ по п.1, где указанная соль представляет собой соль четвертичного аммония или фосфония или соль элемента из группы, включающей металлы Группы IA и Группы IIA Периодической таблицы.  
10

3. Способ по п.2, где соль представляет собой иодид лития или ацетат лития.  
15

4. Способ по п.2, где соль представляет собой соль четвертичного аммония или иодидную или ацетатную соль фосфония.  
20

5. Способ по п.2, где соль представляет собой иодид или ацетат натрия или калия.  
25

6. Способ по п.1, где количество метилиодида в реакционной среде поддерживается от 1 до менее 4,5 мас.%.  
30

7. Способ по п.6, где количество метилиодида в реакционной среде поддерживается от 2 до 4 мас.%.  
35

8. Способ по п.1, где количество воды в реакционной среде поддерживается от 1,0 до 10 мас.%.  
40

9. Способ получения уксусной кислоты путем взаимодействия метанола с монооксидом углерода в жидкой среде, содержащей каталитически эффективное количество родия; от 0,1 до менее 14 мас.% воды; уксусную кислоту; от 2 до 20 мас.% стабилизатора и сопромотора катализатора, выбранного из группы, включающей иодид лития, ацетат лития, ацетатные соли четвертичного аммония, иодидные соли четвертичного аммония, иодидные соли фосфония, ацетатные соли фосфония, а также другие растворимые соли элементов Группы IA и Группы IIA и их смеси; метилиодид; и от 0,5 до 30 мас.% метилацетата, и последующего выделения уксусной кислоты из получаемого продукта реакции, отличающийся тем, что загрязнение получаемой уксусной кислоты карбонильными примесями уменьшают за счет поддержания в реакционной среде в ходе реакции концентрации метилиодида менее 4,5 мас.%.  
45

10. Способ по п.9, где количество метилиодида в реакционной среде поддерживается от 1 до менее 4,5 мас.%.  
50

11. Способ по п.10, где количество метилиодида в реакционной среде поддерживается от 2 до 4 мас.%.  
55

12. Способ по п.10, где количество воды в реакционной среде поддерживается от 1,0 до 10 мас.%.  
60

13. Способ получения уксусной кислоты путем взаимодействия метанола с монооксидом углерода в жидкой среде, содержащей каталитически эффективное количество родия; от 0,1 до менее 14 мас.% воды; уксусную кислоту; соль, эффективную в качестве стабилизатора катализатора и сопромотора и растворимую в реакционной среде при реакционной температуре в количестве, обеспечивающем поддержание

концентрации иодид-иона от 2 до 20 мас.%; метилиодид; и от 0,5 до 30 мас.% метилацетата, и последующего выделения уксусной кислоты из получаемого продукта реакции, отличающийся тем, что загрязнение получаемой уксусной кислоты карбонильными примесями уменьшают за счет поддержания в реакционной среде в ходе реакции концентрации метилиодида менее 4,5 мас.% и поддержания концентрации родия в

реакционной среде от 500 до 5000 млн<sup>-1</sup> масс.

14. Способ по п.13, где указанную концентрацию родия в указанной реакционной среде поддерживают от 600 до 2000 млн<sup>-1</sup> масс.

5

15. Способ по п.14, где указанную концентрацию родия в указанной реакционной среде поддерживают от 750 до 1500 млн<sup>-1</sup> масс.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-8-

RU 2 2 1 7 4 1 1 C 1

RU ? 2 1 7 4 1 1 C 1

Данные непрерывной работы<sup>1,2</sup>

	1	2	3
<b>Условия реакции</b>			
LiI (мас.%)	10	10	10
Rh (млн <sup>-1</sup> )	630	610	620
Вода (мас.%)	4,0	4,1	3,9
Метилацетат (масс.%)	3,0	2,7	3,0
Метилиодид (мас.%)	2,0	3,5	6,7
Парциальное давление водорода (фунт/дюйм <sup>2</sup> )	12	11	11
ОПК, уксусная кислота (моль/л-час)	7	11	16
<b>Концентрация в реакторе</b>			
Ацетальдегид (млн <sup>-1</sup> )	540	610	660
<b>Сконденсированный головной погон аппарата мгновенного испарения</b>			
Скорость образования ацетальдегида (моль/л-час x 10 <sup>-5</sup> )	8429	13672	20755
ОПК, ацетальдегид : ОПК уксусная кислота	1204	1243	1297
Скорость образования ненасыщенных (моль/л-час x 10 <sup>-5</sup> )	9	32	38
ОПК, ненасыщенные : ОПК уксусная кислота	1,3	2,9	2,4

<sup>1</sup> Скорости образования ацетальдегида и ненасыщенных продуктов (x 10<sup>-5</sup>, моль/л-час, приведенные в таблице, ) определяют по сконденсированному головному погону аппарата мгновенного испарения, который подается к колонне разделения метилиодид/уксусная кислота.

<sup>2</sup> Температура реакции составляет 195°С при давлении 400 фунтов/дюйм<sup>2</sup>.

RU 2217411 C1

RU 2217411 C1