



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 16 383 T2** 2004.08.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 983 792 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 16 383.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 306 705.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **24.08.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.03.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.08.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **B01J 19/00**

**C07C 53/08, C07C 51/12**

(30) Unionspriorität:

**9819079      03.09.1998      GB**

(73) Patentinhaber:

**BP Chemicals Ltd., London, GB**

(74) Vertreter:

**Lederer & Keller, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(72) Erfinder:

**Muskett, Michael James, Hull HU12 8DS, GB**

(54) Bezeichnung: **Carbonylierungsverfahren**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich allgemein auf ein Carbonylierungsverfahren zur Herstellung von Essigsäure und insbesondere auf ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure durch Carbonylierung von Methanol und/oder einem reaktiven Derivat hiervon in Gegenwart eines Gruppe VI-II-Edelmetalls als Katalysator, einem Kohlenwasserstoffhalogenid als Cokatalysator und gegebenenfalls einem Aktivator.

[0002] Homogene Flüssigphasenverfahren zur Herstellung von Essigsäure durch die Gruppe VIII-Edelmetall katalysierte, Kohlenwasserstoffhalogenid-cokatalysierte Umsetzung von Kohlenmonoxid sind wohlbekannt. Das Verfahren unter Verwendung von Rhodium als Edelmetallkatalysator wird beispielsweise in der GB-A-1,233,121, der EP-A-0384652 und der EP-A-0391680 beschrieben. Das Verfahren unter Verwendung von Iridium als Edelmetallkatalysator wird beispielsweise in der GB-A-1234121, der US-A-3772380, der DE-A-1767150, der EP-A-061997, der EP-A-0618184, der EP-A-0618183, der EP-A-0657386 und der WO-A-95/31426 beschrieben. Carbonylierungsverfahren zur Herstellung von Essigsäure in Gegenwart von entweder einem Rhodium- oder einem Iridium-Carbonylierungskatalysator werden an mehreren Orten weltweit in kommerziellem Maßstab betrieben.

[0003] Howard et al. in *Catalysis Today*, 18 (1993) 325–354, beschreiben die Rhodium- und Iridiumkatalysierte Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure. Das kontinuierliche Rhodiumkatalysierte, homogene Methanolcarbonylierungsverfahren soll aus drei Basisabschnitten bestehen, Umsetzung, Reinigung und Abgasbehandlung. Der Umsetzungsabschnitt umfaßt einen gerührten Tankreaktor, der bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck betrieben wird, sowie ein Verdampfergefäß. Die flüssige Reaktionszusammensetzung wird aus dem Reaktor entnommen und durch ein Verdampferventil zu einem Verdampfertank geführt, wo der Hauptteil der leichteren Komponenten der flüssigen Reaktionszusammensetzung (Methyliodid, Methylacetat und Wasser) zusammen mit dem Essigsäure-Produkt verdampft werden. Die Dampffraktion wird dann zum Reinigungsabschnitt überführt, während die flüssige Fraktion (umfassend den Rhodiumkatalysator in Essigsäure) zum Reaktor zurückgeführt wird (vergleiche **Fig. 2** von Howard et al.). Der Reinigungsabschnitt soll eine erste Destillationssäule (die Säule für leichtflüchtige Anteile), eine zweite Destillationssäule (die Trockensäule) und eine dritte Destillationssäule (die Säule für schwerflüchtige Anteile) (vergleiche **Fig. 3** von Howard et al.) umfassen. In der Säule für leichtflüchtige Anteile werden Methyliodid und Methylacetat als Kopfprodukt zusammen mit etwas Wasser und Essigsäure entfernt. Der Dampf wird kondensiert und man läßt in einem Dekanter in zwei Phasen separieren, wobei beide Phasen zum Reaktor zurückgeführt werden. Nasse

Essigsäure wird aus der Säule für leichtflüchtige Anteile als Nebenfraktion entfernt und der Trockensäule zugeführt, wo Wasser als Kopfprodukt entfernt wird und ein im wesentlichen trockener Essigsäurestrom von der Basis der Destillationszone entfernt wird. Aus **Fig. 3** von Howard et al. ist zu entnehmen, dass der Kopfproduktwasserstrom aus der Trockensäule zum Umsetzungsabschnitt zurückgeführt wird. Schwerflüchtige flüssige Nebenprodukte werden von der Basis der Säule für schwerflüchtige Anteile mit dem Essigsäure-Produkt als Nebenstrom entfernt.

[0004] Die vorliegende Erfindung beschäftigt sich mit dem Umsetzungsabschnitt und dessen Betrieb. Hinsichtlich des oben behandelten Verfahrens ist es speziell der Reaktor und dessen Betrieb, den die Erfindung in erster Linie betrifft. Während des kontinuierlichen Betriebs war es gebräuchlich, Kohlenmonoxid bei Bedarf unter Drucksteuerung und Methanol zu einem Reaktor, enthaltend eine flüssige Zusammensetzung, die eine spezifische Stammkonzentration von Methylacetat, Wasser, Methyliodid-Cokatalysator, Gruppe VIII-Edelmetallkatalysator, gegebenenfalls ein oder mehrere Aktivatoren umfaßt, sowie als Rest der Zusammensetzung Essigsäure aufweist, zuzuführen. Im Reaktor tritt Carbonylierung auf, um Essigsäure herzustellen, die in der flüssigen Reaktionszusammensetzung entfernt wird, und danach wird Essigsäure wie hier zuvor beschrieben, wiedergewonnen. Das unumgewandelte Kohlenmonoxid wird vom Reaktor abgezogen und wird nach Rückgewinnung von flüchtigen Komponenten hieraus im Allgemeinen verworfen. Bei Methylacetatkonzentrationen in der flüssigen Reaktionszusammensetzung von weniger als etwa 6% Gew./Gew., welche im Allgemeinen mit der Verwendung von Rhodiumkatalysatoren verbunden sind, wird praktisch sämtliches Methylacetat durch Carbonylierung zu Essigsäure umgewandelt. Unter derartigen Bedingungen werden bei der Steuerung der Reaktortemperatur nur geringe Schwierigkeiten, wenn überhaupt, erhalten. Jedoch wird bei Methylacetatkonzentrationen von mindestens 5% Gew./Gew., typischerweise 8% Gew./Gew. oder höher, welche im Allgemeinen mit der Verwendung von Iridiumkatalysatoren verbunden sind, nicht sämtliches Methylacetat in der flüssigen Reaktionszusammensetzung umgewandelt und daher existiert die Möglichkeit unkontrollierbarer exothermer Abläufe, die aus einem ständig ansteigenden Bedarf nach Kohlenmonoxid und der Gegenwart von nicht umgewandeltem Methylacetatreaktant entsteht. Unter derartigen Umständen kann die Anlage ausschalten, was unerwünscht ist, weil es die Produktion unterbricht. Schwankende Reaktortemperatur führt ebenfalls zu Instabilität bei der Reaktorkohlenmonoxidaufnahme. Dies führt zu der Anforderung, Kohlenmonoxid abzuziehen, um es aus Steuerzwecken abzufackeln, was zum Verlust von Effizienz bei der Kohlenmonoxidumwandlung führt. Die Temperaturkontrolle der Umsetzung bei hohen Methylacetatkonzentrationen ist daher ein signifikantes Problem. Eine Lösung

für das Problem ist das Vorsehen eines Mechanismus, um die im Reaktor verfügbare Kohlenmonoxidgehalt zu beschränken, um unkontrollierbare exotherme Abläufe zu verhindern.

[0005] Demgemäß stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Steuerung des Kohlenmonoxidflusses zu einem Reaktor zur Verfügung, worin Essigsäure durch Zuführen von Kohlenmonoxid durch ein Steuerventil und Methanol und/oder einem reaktiven Derivat hiervon kontinuierlich hergestellt wird, wobei im Reaktor eine flüssige Reaktionszusammensetzung vorgehalten wird, umfassend mindestens 5% Gew./Gew. Methylacetat, eine begrenzte Konzentration Wasser, 1 bis 30% Gew./Gew. Methyljodid, einen Gruppe VIII-Edelmetallkatalysator, gegebenenfalls mindestens einen Aktivator, und Essigsäure, die den Rest der Zusammensetzung umfasst, wobei das Verfahren die Schritte aufweist:

- (i) Messen des Kohlenmonoxidflusses durch das Steuerventil;
- (ii) Durchführen einer Hintergrundberechnung, um zu einer zeitgemittelten Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit zu gelangen;
- (iii) Addieren eines konstanten Werts zum zeitgemittelten Kohlenmonoxidfluß, um zu einer maximal zulässigen Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit zu gelangen; und
- (iv) Zuführen von Information, umfassend die berechnete maximal zulässige Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit, zu einem Steuersystem, das in einer derartigen Art und Weise arbeitet, dass die Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit zum Reaktor die berechnete maximale Flußgeschwindigkeit zu keiner Zeit übersteigt.

[0006] In einer Ausführungsform umfaßt das Verfahren Aktivieren des Steuerventils durch eine Extremwert-Auswahleinheit, die auf Eingaben von entweder einer Reaktordrucksteuerung oder einer Kohlenmonoxidzufuhrflußsteuerung reagiert, wobei die Flußsteuerung durch die maximal zulässige Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit geregelt wird, wie berechnet durch einen Kalkulationsblock, der so funktioniert, dass er eine zeitgemittelte Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit errechnet, und hierzu einen konstanten Wert addiert, wobei die Eingabe zur Auswahleinheit und daher der Betrieb des Steuerventils durch die Flußsteuerung erfolgt, wenn die Kohlenmonoxidzufuhrgeschwindigkeit zum Reaktor höher ist als die maximal zulässige Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit und durch die Drucksteuerung, wenn die Kohlenmonoxidzufuhrgeschwindigkeit zum Reaktor niedriger ist als die maximal zulässige Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit. In dieser Ausführungsform steuert die Flußsteuerung normalerweise nicht den Flußventilbetrieb, weil die Flußgeschwindigkeit normalerweise unter der maximal zulässigen, durch den Kalkulationsblock bestimmten Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit liegt, und die Drucksteuerung wird durch die Auswahleinheit aktiviert. Im Falle einer Re-

aktorstörung, die eine größere Kohlenmonoxidaufnahme beinhaltet, wird der Kohlenmonoxidflußausstoß niedriger als der Ausstoß der Drucksteuerung und die Flußsteuerung übernimmt durch die Auswahleinheit die Steuerung.

[0007] Es gibt andere Wege, in denen das Verfahren der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann. So kann beispielsweise die Flußsteuerung permanent die Verantwortung für den Betrieb des Steuerventils haben, in welchem Fall der Kalkulationsblock einen Wert für den maximal zulässigen Kohlenmonoxidfluß derart festsetzt, dass der Fluß durch das Steuerventil diesen Wert nicht übersteigt.

[0008] Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass eine zufriedenstellende Steuerung des Verfahrens bei hohen Methylacetatumwandlungen erzielt werden kann, wodurch die Anlagenstabilität und folglich die Verlässlichkeit verbessert wird.

[0009] Die maximal zulässige Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit entspricht geeigneterweise der nachfolgenden Formel:

$$FC_{sp} = F_{av} + X \quad (I)$$

worin  $FC_{sp}$  = maximal zulässige Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit, d. h. der Flußsteuerungs-Soll-Wert,  $F_{av}$  = der Kohlenmonoxidfluß (in Tonnen/Stunde) über eine spezifizierte unmittelbar vorausgehende Zeitdauer,

$X$  = eine vorbestimmte Menge im Bereich von 0,1 bis 1,0 Tonnen/Stunde.

[0010] Die spezifizierte unmittelbar vorausgehende Zeitdauer kann jede gewünschte Zeit sein. 10 Minuten ist eine geeignete Zeit. Ein geeigneter Wert für  $X$  ist bspw. 2,5%  $F_{av}$ . Wenn somit beispielsweise  $F_{av}$  20 Tonnen/Stunde beträgt, ist  $X$  geeigneterweise 0,5 Tonnen/Stunde und  $FC_{sp}$  beträgt 20,5 Tonnen/Stunde.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zusätzlich zur Steuerung des Kohlenmonoxidflusses zum Reaktor der Fluß von Hochdruckabgas eingesetzt, um den Reaktordruck zu steuern. Geeigneterweise umfaßt ein Verfahren um dies zu erreichen, das Aktivieren des Hochdruckabgassteuerventils durch eine Auswahleinheit, die auf Eingaben von entweder einer Flußsteuerung oder einer zweiten Drucksteuerung reagiert, wobei die zweite Drucksteuerung durch einen Soll-Wert reguliert wird, der unter dem Druck der ersten Drucksteuerung liegt, auf die vorher verwiesen wurde, wobei die Eingabe zur Auswahleinheit und daher der Betrieb des Steuerventils durch die zweite Drucksteuerung erfolgt, wenn der Reaktordruck unter den Soll-Wert fällt, und durch die Flußsteuerung, wenn der Reaktordruck gleich dem Soll-Wert ist oder darüber liegt. Gegebenenfalls kann dies auch erzielt werden mittels einer Soll-Wert-Obergrenze für die Hochdruckabgassteuerung oder durch andere Verfahrenssteuertechniken.

[0012] Der Soll-Wert der zweiten Drucksteuerung

wird geeigneterweise 1,0 bis 5,0%, beispielsweise etwa 2%, niedriger eingestellt als derjenige der ersten Drucksteuerung. Wenn daher beispielsweise der Soll-Wert der ersten Drucksteuerung auf 27,6 bar eingestellt wird, kann der Soll-Wert der zweiten Drucksteuerung geeigneterweise auf 27,1 bar eingestellt werden. Normalerweise ist die Flußsteuerung für das Hochdruckabgassteuerventil verantwortlich.

[0013] Methanol und/oder ein reaktives Derivat hiervon wird dem Reaktor zugeführt. Reaktive Derivate von Methanol umfassen Methylacetat, Dimethylether und Methyljodid.

[0014] Im Reaktor wird eine flüssige Reaktionszusammensetzung vorgehalten, umfassend mindestens 5% Gew./Gew., typischerweise mindestens 8% Gew./Gew., Methylacetat, eine begrenzte Konzentration Wasser, 1 bis 30% Gew./Gew. Methyljodid, einen Gruppe VIII-Edelmetallkatalysator, gegebenenfalls mindestens einen Aktivator, und Essigsäure, die den Rest der Zusammensetzung umfasst.

[0015] Obwohl beispielsweise Rhodium als Gruppe VIII-Edelmetallkatalysator bei hohen Methylacetatkonzentrationen in der flüssigen Reaktionszusammensetzung von mindestens 5%, typischerweise von mindestens 8% Gew./Gew., eingesetzt werden kann, sind derart hohe Konzentrationen sehr viel charakteristischer für die Verwendung von Iridiumkatalysatoren. Das Verfahren zum Steuern des Kohlenmonoxidflusses zum Reaktor wird daher bevorzugt in Kombination mit einem Iridiumkatalysator verwendet. Die Konzentration von Methylacetat kann geeigneterweise bis zu 30% Gew./Gew., bevorzugt bis zu 25% Gew./Gew. sein. Typischerweise kann die Konzentration von Methylacetat im Bereich von 10 bis 20% Gew./Gew. sein.

[0016] Wasser liegt in der flüssigen Reaktionszusammensetzung in einer begrenzten Konzentration vor, d. h. mindestens 0,1% Gew./Gew. Geeigneterweise kann Wasser in einer Menge von 0,1 bis 30% Gew./Gew., typischerweise 0,1 bis 20% Gew./Gew., beispielsweise 0,1 bis 10% Gew./Gew. vorliegen. Bevorzugt liegt Wasser in einer Menge von 1 bis 6% Gew./Gew. vor. Wasser kann in situ bei der Carbonylierungsumsetzung gebildet werden, beispielsweise durch Veresterungsreaktion zwischen Methanol und/oder einem reaktiven Derivat hiervon, einem Reaktant und Carbonsäureprodukt. Wasser kann zusammen mit oder getrennt von den anderen flüssigen Reaktanten in den Carbonylierungsreaktor eingeführt werden. Wasser kann getrennt von der flüssigen Reaktionszusammensetzung aus dem Reaktor entnommen und in kontrollierten Mengen rückgeführt werden, um die erforderliche Konzentration in der Carbonylierungsreaktionszusammensetzung aufrecht zu erhalten.

[0017] Methyljodid-Cokatalysator kann geeigneterweise in der flüssigen Reaktionszusammensetzung in einer Menge im Bereich von 1 bis 30% Gew./Gew., insbesondere bevorzugt von 1 bis 20% Gew./Gew., beispielsweise von 1 bis 10% Gew./Gew., vorliegen.

[0018] Das Gruppe VIII-Edelmetall kann in der flüssigen Reaktionszusammensetzung in jeder Form, die in der Zusammensetzung löslich ist, vorhanden sein. Es kann zur flüssigen Reaktionszusammensetzung in jeder Form zugegeben werden, die in der Zusammensetzung löslich ist oder in lösliche Form überführt werden kann. Iridium wird beispielsweise bevorzugt als chloridfreie Verbindung, wie ein Carboxylatsalz, zum Beispiel das Acetat, verwendet, das in ein oder mehreren der flüssigen Umsetzungskomponenten, zum Beispiel Wasser und/oder Essigsäure, löslich ist, und kann so als Lösung darin zugegeben werden. Beispiele geeigneter Iridium enthaltender Verbindungen, die zur flüssigen Reaktionszusammensetzung zugegeben werden können, umfassen  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}_2]^- \text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]^- \text{H}^+$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$ , Iridiummetall,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ , Iridiumacetat,  $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{OAc})$  und Hexachloriridiumsäure  $\text{H}_2(\text{IrCl}_6)$ , bevorzugt chloridfreie Komplexe von Iridium, wie Acetate, Oxalate und Acetoacetate.

[0019] Bevorzugt liegt die Konzentration des Katalysators in der flüssigen Reaktionszusammensetzung im Bereich von 50 bis 5000 ppm, bezogen auf das Gewicht des Metalls, bevorzugt 100 bis 1500 ppm, bezogen auf das Gewicht des Metalls.

[0020] Gegebenenfalls können ein oder mehrere Aktivatoren in der flüssigen Reaktionszusammensetzung vorhanden sein. Die Auswahl des Aktivators hängt in einigem Ausmaß von der Art des eingesetzten katalytischen Metalls ab. Bei Verwendung von Iridium als Katalysator ist der Einsatz von Metallaktivatoren bevorzugt. Metallaktivatoren können geeigneterweise ein oder mehrere sein von Osmium, Rhenium, Ruthenium, Cadmium, Quecksilber, Zink, Gallium, Iridium und Wolfram. Bevorzugt wird der Aktivator ausgewählt aus Ruthenium und Osmium, und insbesondere bevorzugt ist Ruthenium. Der Aktivator kann jede Aktivatormetall enthaltende Verbindung, die in der flüssigen Reaktionszusammensetzung löslich ist, aufweisen. Der Aktivator kann zur flüssigen Reaktionszusammensetzung in jeder geeigneten Form, die sich in der flüssigen Reaktionszusammensetzung löst oder in lösliche Form überführbar ist, zugegeben werden. Beispiele von geeigneten Aktivatormetall enthaltenden Verbindungen umfassen Carboxylatsalze, beispielsweise Acetate, und Carbonylkomplexe. Bevorzugt werden chloridfreie Verbindungen eingesetzt. Die Aktivatormetallverbindungen liegen bevorzugt ohne Verunreinigungen vor, die in situ ionische Iodide liefern oder erzeugen, die die Umsetzung in Gegenwart von Iridiumkatalysatoren inhibieren können, beispielsweise Alkali- oder Erdalkalimetall- oder andere Metallsalze.

[0021] Bevorzugt liegt der Metallaktivator in einer wirksamen Menge bis zur Löslichkeitsgrenze in der flüssigen Reaktionszusammensetzung vor. Der Aktivator ist geeigneterweise in der flüssigen Reaktions-

zusammensetzung in einem molaren Verhältnis von jedem Aktivator (wenn vorhanden): Iridium im Bereich von [0,1–100 : 1] vorhanden, bevorzugt [ $>0,5$ ] : 1, insbesondere bevorzugt [bis zu 15] : 1 und noch mehr bevorzugt [bis zu 10] : 1. Der vorteilhafte Effekt eines Aktivators, wie Ruthenium, wurde als am größten gefunden bei der Wasserkonzentration, die die maximale Carbonylierungsgeschwindigkeit bei irgendeiner definierten Methylacetat- und Methylodidkonzentration ergibt. Eine geeignete Aktivatorkonzentration beträgt 400 bis 5000 ppm. Ähnliche Molarverhältnisse von Aktivator : Metall können in Bezug auf andere Gruppe VIII-Edelmetalle als Iridium verwendet werden.

[0022] Unter Verwendung von Rhodium als Carbonylierungskatalysator ist die Verwendung von Iodaktivatoren bevorzugt. Sowohl anorganische als auch organische Iodide können verwendet werden. Geeignete anorganische Iodide umfassen Alkalimetall- und Erdalkalimetalliodide. Ein bevorzugtes Metalliodid ist Lithiumiodid. Die Iodide können als solche oder in Form von Salzen, beispielsweise Carboxylatsalzen, wie Acetate, zugegeben werden, die unter Carbonylierungsbedingungen zu Iodiden umwandelbar sind. Alternativ können organische Iodide, geeigneterweise ausgewählt aus quarternären Ammonium-, Pyridinium- und Picoliniumiodiden verwendet werden.

[0023] Die Kohlenmonoxidzufuhr zum Carbonylierungsverfahren kann im wesentlichen rein sein oder kann Verunreinigungen, wie Kohlendioxid, Methan, Stickstoff, Edelgase, Wasser und  $C_1$ - bis  $C_4$ -Paraffinkohlenwasserstoffe enthalten. Die Gegenwart von Wasserstoff im Kohlenmonoxid ist im Allgemeinen nicht erwünscht. Der Partialdruck von Kohlenmonoxid im Carbonylierungsreaktionsgefäß kann geeigneterweise im Bereich von 1 bis 70 barg, bevorzugt 1 bis 35 barg, insbesondere bevorzugt 1 bis 15 barg sein.

[0024] Der Gesamtdruck des Carbonylierungsverfahrens liegt geeigneterweise im Bereich von 10 bis 100 barg, bevorzugt 10 bis 50 barg. Die Temperatur, bei der das Carbonylierungsverfahren arbeitet, liegt geeigneterweise im Bereich von 100 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 150 bis 220°C.

[0025] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist insbesondere für den Einsatz von Iridiumcarbonylierungskatalysatoren in Gegenwart von Ruthenium und/oder Osmium, bevorzugt Ruthenium, als Katalysatoraktivator verwendbar, aufgrund der mit diesen Katalysatoren erreichbaren hohen Carbonylierungsgeschwindigkeiten.

[0026] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung wird nun anhand der beigefügten Figuren weiter beschrieben, worin die **Fig. 1** und **2** schematische Darstellungen von zwei Mitteln zur Erreichung eines kontrollierten Kohlenmonoxidflusses zu einem Carbonylierungsreaktor und die **Fig. 3** und **4** schematische Darstellungen von zwei Mitteln zur Erreichung der Reaktordrucksteuerung durch Steuern des Flusses

des Hochdruckabgases sind.

[0027] In **Fig. 1** ist:

#### Bezugszeichenliste

- 1** ein Reaktor, worin Essigsäure kontinuierlich durch Zuführen von Kohlenmonoxid und Methanol und/oder einem reaktiven Derivat hiervon, hergestellt wird, wobei im Reaktor eine flüssige Reaktionszusammensetzung vorgehalten wird, umfassend mindestens 5% Gew./Gew., typischerweise mindestens 8% Gew./Gew., Methylacetat, eine begrenzte Konzentration von Wasser, 1 bis 30% Gew./Gew. Methylodid, einen Gruppe VI-II-Edelmetallkatalysator, gegebenenfalls mindestens einen Aktivator, und Essigsäure, die den Rest der Zusammensetzung umfasst,
- 2** ein Kohlenmonoxidverteiler im Reaktor **1**,
- 3** ein Kohlenmonoxidflußsteuerventil, verbunden durch Leitung **4** mit dem Verteiler **2**,
- 5** eine Kohlenmonoxidzuführleitung, die mit einer Kohlenmonoxidquelle (nicht gezeigt) verbunden ist,
- 6** ein Flußtransmitter,
- 7** ein Flußindikator,
- 8** ein Kalkulationsblock,
- 9** eine Flußsteuerung,
- 10** eine Auswahlinheit und
- 11** eine Drucksteuerung.

[0028] In dem in **Fig. 2** veranschaulichten alternativen Schema werden dieselben Bezugszeichen verwendet. Jedoch befindet sich in diesem Schema keine Auswahlinheit **10**.

[0029] Der Ablauf des Verfahrens der Erfindung wird nun anhand von **Fig. 1** beschrieben. Unter normalen Bedingungen wird Kohlenmonoxid durch Leitung **5** über das Flußsteuerventil **3** und die Zuführleitung **4** zum Verteiler **2** im Reaktor **1** geführt, wobei die Flußgeschwindigkeit durch das Ventil **3** über die Drucksteuerung **11** gesteuert wird.

[0030] Die Flußgeschwindigkeit von Kohlenmonoxid durch das Ventil **3** wird durch den Flußtransmitter **6** gemessen, und wird zum Kalkulationsblock **8** geführt, wo dessen Durchschnittswert über die vorausgehenden 10 Minuten berechnet wird und zu diesem Wert ein konstanter Betrag addiert wird, um eine maximale Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit zu ergeben, die ihrerseits als Soll-Wert der Flußsteuerung **9** zugeführt wird. Normalerweise wird die Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit zum Reaktor durch das Ventil **3** über die Drucksteuerung **11** reguliert, weil die Geschwindigkeit, wie durch den Flußtransmitter **6** gemessen, unterhalb der maximalen Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit liegt, und daher unterhalb des Soll-Werts in der Kohlenmonoxidflußsteuerung **9**. Unter diesen Bedingungen ist die Flußsteuerung **9** ausgeschaltet.

[0031] Jedoch würde im Falle einer Reaktorstörung,

die eine höhere Kohlenmonoxidaufnahme im Reaktor einschließt, der Fluß durch Ventil **3** über die maximale Flußgeschwindigkeit, wie berechnet, ansteigen, wenn nicht die Auswahleinheit **10** umschaltet, um die Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit durch das Ventil **3** mittels der Flußsteuerung **9** zu steuern, wobei dessen Soll-Wert verhindert, dass der Fluß die maximal zulässige Geschwindigkeit übersteigt. Hierdurch wird der Fluß reguliert und schließlich durch die Auswahleinheit zur Drucksteuerung zurückgeführt.

[0032] In dem in **Fig. 2** gezeigten Schema gibt es keine Auswahleinheit **10** und die Flußsteuerung **9** ist permanent für den Betrieb des Ventils **3** verantwortlich. In diesem Fall setzt der Kalkulationsblock **8** einen Wert für den maximal zulässigen Kohlenmonoxidfluß derart fest, dass der Fluß durch das Ventil **3** diesen Wert nicht übersteigt.

[0033] Die **Fig. 3** und **4** veranschaulichen Schemata für die Kohlenmonoxidabgasflußsteuerung, die verwendet werden kann, um die Kohlenmonoxideingabereaktorsteuerungen, wie zuvor beschrieben, zu ergänzen.

[0034] In **Fig. 3** ist **21** ein Carbonylierungsreaktor, **22** ein Kohlenmonoxidverteiler, der durch Leitung **23** mit einer Kohlenmonoxidversorgung verbunden ist, **24** ist eine erste Drucksteuerung, **25** eine zweite Drucksteuerung, **26** eine Kohlenmonoxidabgasleitung vom Reaktor **21**, **27** eine optionale Methyliodid-entfernungsanordnung, **28** ist ein Hochdruckabgassteuerventil, **29** ein Gasabzug, **30** ist eine Flußsteuerung und **31** ist eine Auswahleinheit.

[0035] In **Fig. 4** sind die Bezugszeichen **21** bis **30** identisch mit denen in **Fig. 3**. Jedoch bezeichnet die Nummer **31** anstelle einer Auswahleinheit einen Eingabeblock, der eine Soll-Wert-Obergrenze erzeugt.

[0036] In **Fig. 3** wird das Hochdruckabgassteuerventil **28** durch die Auswahleinheit **31** aktiviert, die auf die Eingaben von entweder der Flußsteuerung **30** oder der zweiten Drucksteuerung **25** reagiert, wobei die zweite Drucksteuerung durch einen Soll-Wert reguliert wird, der unterhalb des Drucks der ersten Drucksteuerung **24** liegt, wobei die Ausgabe von der Auswahleinheit **31** und daher der Betrieb des Steuerventils **28** durch die Flußsteuerung **30** definiert wird, wenn der Reaktordruck gleich dem Soll-Wert der zweiten Drucksteuerung **25** ist oder darüber liegt.

[0037] Dies kann ebenfalls mittels einer Soll-Wert-Obergrenze für das Hochdruckabgassteuerventil **28** durch die Anordnung wie in **Fig. 4** gezeigt erreicht werden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Steuerung des Kohlenmonoxidflusses zu einem Reaktor, worin Essigsäure durch Zuführen von Kohlenmonoxid durch ein Steuerventil und Methanol und/oder einem reaktiven Derivat hiervon kontinuierlich hergestellt wird, wobei im Reaktor eine flüssige Reaktionszusammensetzung vorgehalten wird, umfassend mindestens 5% Gew./Gew. Me-

thylacetat, eine begrenzte Konzentration Wasser, 1 bis 30% Gew./Gew. Methyliodid, einen Gruppe VI-II-Edelmetallkatalysator, gegebenenfalls mindestens einen Aktivator, und Essigsäure, die den Rest der Zusammensetzung umfasst, wobei das Verfahren die Schritte aufweist:

- (i) Messen des Kohlenmonoxidflusses durch das Steuerventil;
- (ii) Durchführen einer Hintergrundberechnung, um zu einer zeitgemittelten Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit zu gelangen;
- (iii) Addieren eines konstanten Werts zum zeitgemittelten Kohlenmonoxidfluß, um zu einer maximal zulässigen Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit zu gelangen; und
- (iv) Zuführen von Information, umfassend die berechnete maximal zulässige Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit, zu einem Steuersystem, das in einer derartigen Art und Weise arbeitet, dass die Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit zum Reaktor die berechnete maximale Flußgeschwindigkeit zu keiner Zeit übersteigt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Steuerventil durch eine Extremwert-Auswahleinheit aktiviert wird, die auf die Eingaben von entweder einer Reaktordrucksteuerung oder einer Kohlenmonoxidzufuhrflußsteuerung reagiert.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin die maximal zulässige Kohlenmonoxidflußgeschwindigkeit berechnet wird nach der Formel:

$$FC_{sp} = F_{av} + X$$

worin  $F_{av}$  den Kohlenmonoxidfluß (in Tonnen/Stunde) über eine spezifizierte unmittelbar vorausgehende Zeitdauer darstellt; und  
X eine vorbestimmte Menge im Bereich von 0,1 bis 1,0 Tonnen/Stunde darstellt.

4. Verfahren nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, worin der Gruppe VIII-Edelmetallkatalysator Rhodium oder Iridium darstellt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin der Katalysator in der flüssigen Reaktionszusammensetzung im Bereich von 50 bis 5000 ppm, bezogen auf das Gewicht des Metalls, liegt.

6. Verfahren nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, worin der Aktivator aus Metallaktivatoren, anorganischen Iodiden und organischen Iodiden ausgewählt wird.

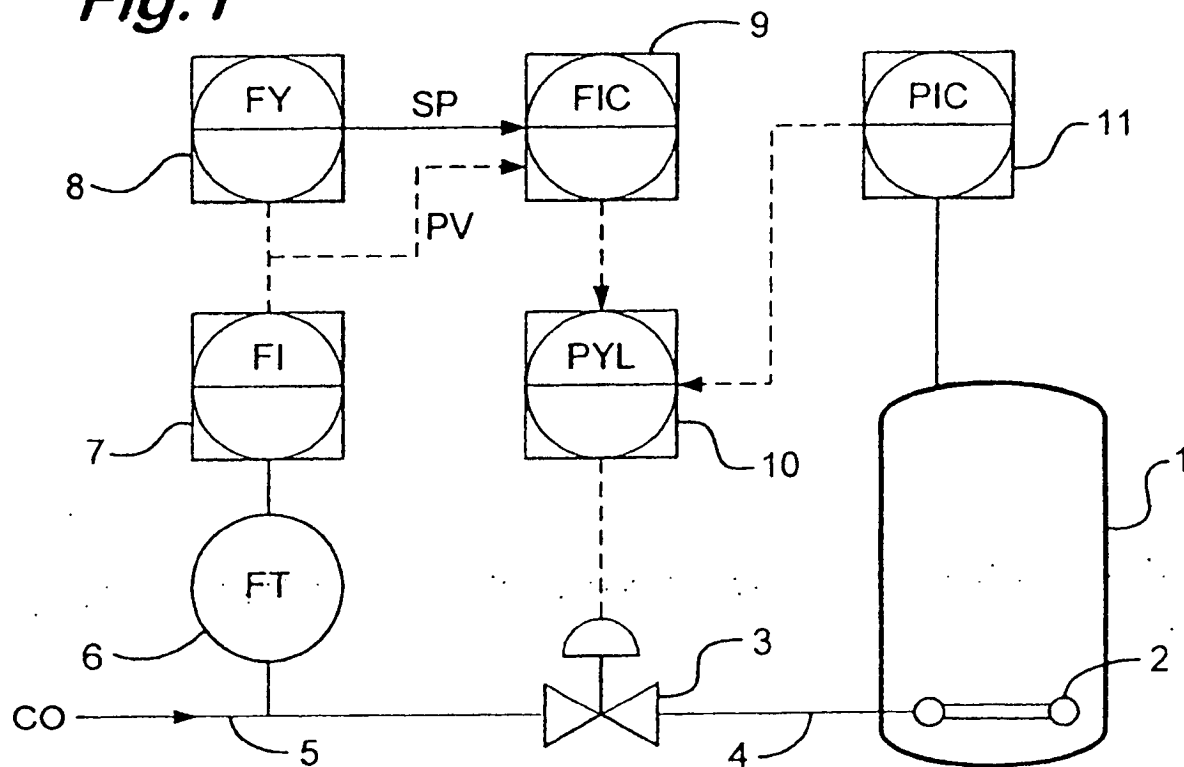
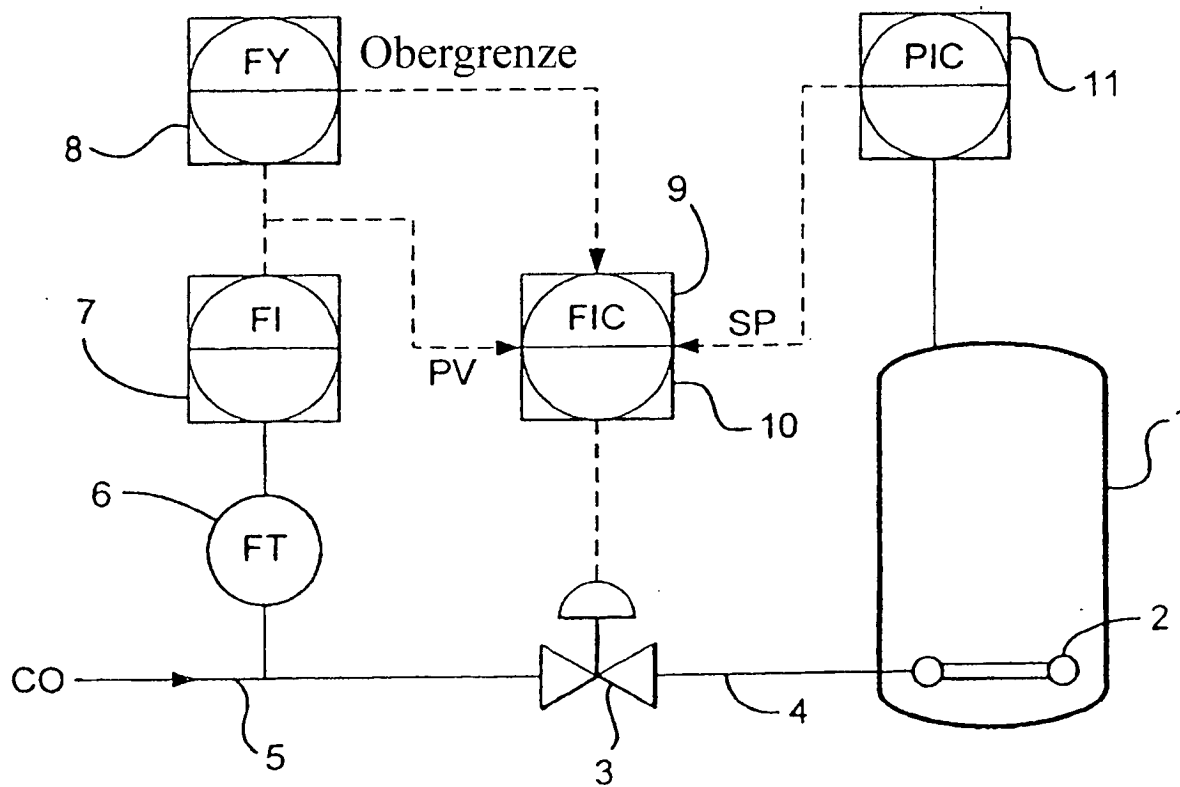
7. Verfahren nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, worin Wasser in einer Konzentration von 0,1 bis 30% Gew./Gew. vorliegt.

8. Verfahren nach irgendeinem der vorangehen-

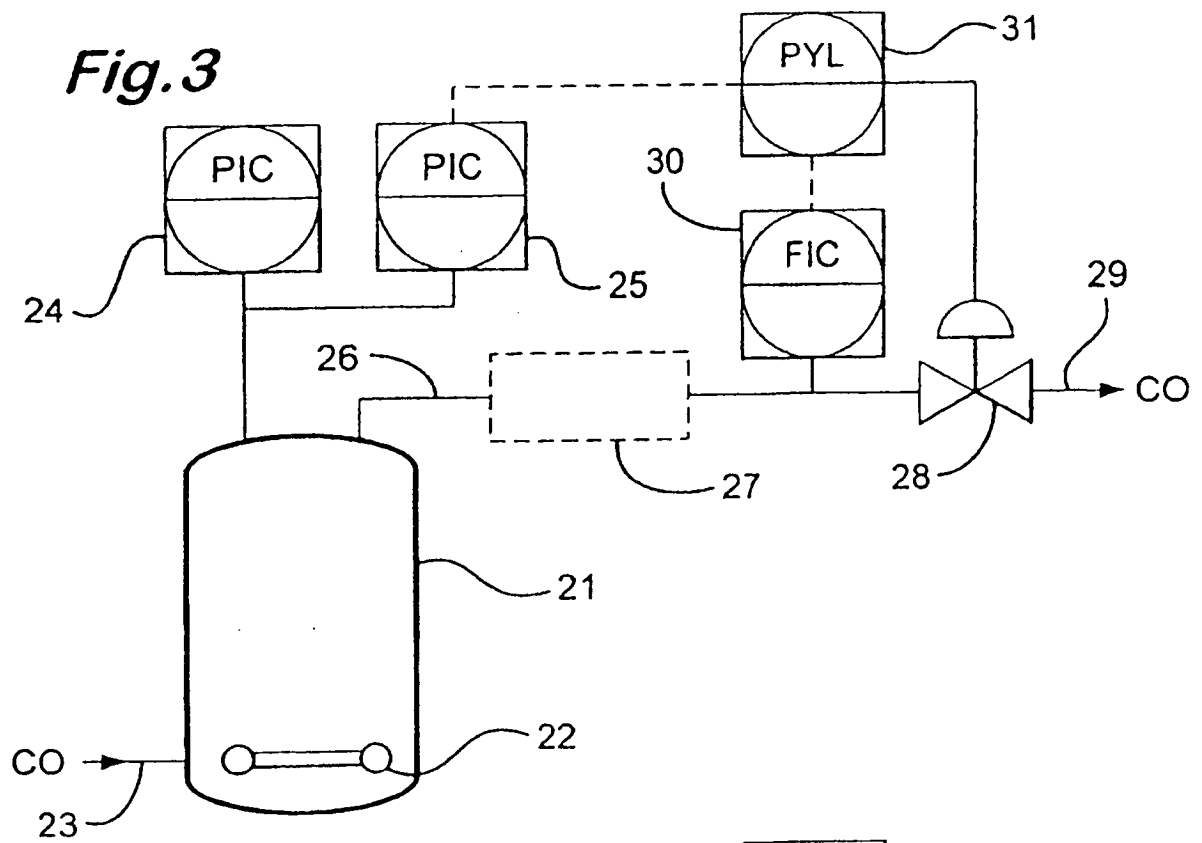
den Ansprüche, durchgeführt unter einem Druck von  
10 bis 100 barg und bei einer Temperatur von 100 bis  
300°C.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

**Fig.1****Fig.2**



**Fig.3****Fig.4**