



(19) **UA** (11) **69 481** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 51/12, 53/08**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2002021704, 07.08.2000

(24) Дата начала действия патента: 15.09.2004

(30) Приоритет: 31.08.1999 US 09/386,561

(46) Дата публикации: 15.09.2004

(86) Заявка PCT:
PCT/US00/21561, 20000807

(72) Изобретатель:

Агравал Прамод, US,
Чеунг Ханг-Чеун, US,
Фишер Даррелл А., US,
Сантिलлан Валери, US,
Скейтс Марк О., US,
Сибрел Элен С., US,
Торренс Г. Полл, US

(73) Патентовладелец:

СЕЛАНИЗ ИНТЕРНЕШНЛ КОРПОРЕЙШН, US

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Способ карбонилирования метанола, который позволяет существенно уменьшить образование карбонильных загрязнений. Образование карбонильных загрязнений и, в частности, ацетальдегида, кротоальдегида и 2-этилкротоальдегида в реакциях карбонилирования метанола уменьшают путем поддержания в реакционной среде в процессе

реакции количества метилйодида на уровне приблизительно 5% (масс.) и ниже.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2004, N 9, 15.09.2004. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **69 481** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07C 51/12, 53/08**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2002021704, 07.08.2000

(24) Effective date for property rights: 15.09.2004

(30) Priority: 31.08.1999 US 09/386,561

(46) Publication date: 15.09.2004

(86) PCT application:
PCT/US00/21561, 20000807

(72) Inventor:

AGRAWAL Pramod, US,
Cheung Hung -Cheun, US,
FISHER Darrell A., US,
SANTILLAN Valerie, US,
SCATES Mark O., US,
Sibrel Elaine C., US,
TORRENCE G. Paull, US

(73) Proprietor:

CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION,
US

(54) **A METHOD FOR THE PREPARATION OF ACETIC ACID (VARIANTS)**

(57) Abstract:

The method of the present invention provides an improvement over prior art methanol carbonylation methods which substantially reduces the production of carbonyl impurities. The production of carbonyl impurities, particularly acetaldehyde, crotonaldehyde, and 2-ethyl crotonaldehyde, in methanol carbonylation reactions has been found to decrease by

maintaining about 5 wt % or less methyl iodide in the reaction medium during the course of the reaction.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2004, N 9, 15.09.2004. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **69 481** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 51/12, 53/08**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2002021704, 07.08.2000

(24) Дата набуття чинності: 15.09.2004

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 31.08.1999 US 09/386,561

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.09.2004

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
PCT/US00/21561, 20000807

(72) Винахідник(и):

Агравал Прамод , US,
Чеунг Ханг-Чеун , US,
Фішер Даррелл А. , US,
Сантіллан Валері , US,
Скейтс Марк О. , US,
Сібрел Елен С. , US,
Торренс Г. Полл , US

(73) Власник(и):

СЕЛАНІЗ ІНТЕРНЕШНЛ КОРПОРЕЙШН, US

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ (ВАРІАНТИ)

(57) Реферат:

Спосіб карбонілювання метанолу, який дозволяє суттєво зменшити утворення карбонільних забруднень. Утворення карбонільних забруднень і, зокрема, ацетальдегіду,

кротональдегіду і 2-етилкротональдегіду в реакціях карбонілювання метанолу зменшують шляхом підтримання в реакційному середовищі в процесі реакції кількості метилйодиду на рівні приблизно 5% (мас.) і нижче.

Опис винаходу

Даний винахід стосується поліпшення способу карбонілювання метанолу для вироблення оцтової кислоти. Зокрема поліпшений спосіб за даним винаходом дозволяє знизити утворення карбонільних забруднень під час реакції карбонілювання завдяки тому, що ця реакція здійснюється при наявності малих кількостей метилйодиду.

Існує багато сучасних способів вироблення оцтової кислоти. Серед них найбільш широке застосування у промисловості знаходить так званий спосіб Монсанта (Monsanto), оснований на карбонілюванні метанолу монооксидом вуглецю. Цей спосіб карбонілювання метанолу, як описано в патенті США №3769329 [автор Paulik, право на патент передано компанії Monsanto Company], застосовується промисловістю усього світу і дає найбільшу кількість вироблюваної оцтової кислоти.

У цьому способі використовується каталізатор, який містить родій, розчинений або диспергований в рідкому реакційному середовищі, і галогеновмісний прискорювач каталізатора, у якості якого використовується переважно метилйодид. Родій може постачатися в реактор у будь-якій зі своїх численних форм. Точне визначення природи родієвої частини в активному каталітичному комплексі тут вряд чи є доречним, якщо взагалі можливим. Так само не є критичною і природа галоїдного прискорювача. У вищезазначеному патенті США №3769329 розкрита дуже велика кількість відповідних галоїдних прискорювачів, більшість яких є органічними йодидами. Реакцію, як правило, проводять з каталізатором, розчиненим у рідкому реакційному середовищі, крізь яке безперервно барботується газоподібний монооксид вуглецю.

В патенті США №3769329 відзначається, що рідким реакційним середовищем тут може бути будь-який розчинник, сумісний з каталітичним комплексом, і що він може містити, наприклад, чистий спирт, що реагує, або його суміш з цільовим карбокислотним кінцевим продуктом і/або естерами цих двох сполук. Кращим розчинником і рідким реакційним середовищем для цього способу є сама карбонова кислота, що виробляється. Нею може бути, наприклад, оцтова кислота, для одержання якої метанол піддається карбонілюванню. У цьому випадку реакційне середовище, як правило, містить родій, метанол, метилйодид, метилацетат, оцтову кислоту і воду.

Як зазначено у вищезитованому патенті, важливою обставиною при цьому є те, що для забезпечення достатньо високої швидкості реакції реакційна суміш повинна містити значну кількість води. Крім того, у цьому патенті зазначається, що зниження кількості води в реакційному середовищі призводить до створення естерного продукту у протизагу карбоновій кислоті. Дійсно, в заявці на європейський патент 055618, право на яку також передано компанії Monsanto Company, зазначається, що в реакційному середовищі типової установки з вироблення оцтової кислоти у спосіб, що розглядається, вміст води, як правило, складає приблизно 14-15%(мас). В роботі [Hjortkjaer and Jensen, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 16, 281-285 (1977)] так само стверджується, що збільшення води від 0 до 14%(мас.) підвищує швидкість реакції карбонілювання метанолу.

В вищевказаній заявці 055618 відзначається, що родій має схильність випадати із реакційного середовища в осад. Ця схильність набуває найвиразливіших форм на стадіях відгонки для відділення оцтовокислого продукту від реакційного середовища, коли вміст монооксиду вуглецю в каталітичному комплексі зменшується. Схильність родію до випадіння із реакційного середовища в осад збільшується по мірі зменшення вмісту води у цьому середовищі. Таким чином, як впливає з тверджень в патенті США №3769329 і заявці 055618, для подолання тенденції родію випадати в осад, тобто для підтримки стабільності каталізатора вміст води в реакційному середовищі повинен бути доволі великим.

Промислова оцтова кислота виходить із підприємства-виробника у зневодненій або майже зневодненій ("льодяній") формі. Видобування оцтової кислоти у зневодненій або майже зневодненій формі із реакційного середовища з 14-15%(мас.) вмістом води, тобто відділення оцтової кислоти від води, потребує значних витрат енергії на відгонку та/або інших видів додаткової обробки.

Базовий спосіб Монсанта дістав певних поліпшень, наприклад, у вищезгаданому патенті США №3769329. Серед них у зв'язку з даним винаходом інтерес являють собою ті поліпшення, які дозволяють здійснювати цей спосіб при кількостях води нижче 14%(мас). В патентах США №№5001259, 5026908, 5144068, права на які були передані звичайним порядком, і європейському патенті №0161874 В2 пропонуються поліпшені способи карбонілювання метанолу, де вміст води підтримується на рівні значно нижче 14% (мас). Згідно з цими патентами оцтову кислоту виробляють із метанолу у реакційному середовищі, яке містить метилацетат, метилгалогенід, а особливо метилйодид і родій, в каталітично ефективних кількостях. В цих патентах розкривається також несподіване спостереження того факту, що стабільність каталізатора і продуктивність реактора карбонілювання можуть підтримуватися на дивовижно високих рівнях навіть за дуже низького вмісту води, тобто 4% (мас.) або менше, у реакційному середовищі (у той час як загальноприйнята промислова практика потребує приблизно 14-15% (мас.) води) шляхом підтримання в реакційному середовищі разом з каталітично ефективною кількістю родію, принаймні обмеженої кількості води, метилацетату і метилйодиду, а також певної концентрації іонів йодиду в доповнення до вмісту йодиду у формі метилйодиду або іншого органічного йодиду. Іон йодиду присутній як проста сіль, при цьому перевага віддається йодиду літію. Згідно з твердженнями цих патентів вміст метилацетату і йодидних солей є важливим параметром, що впливає на швидкість карбонілювання метанолу у виробленні оцтової кислоти і особливо за низького вмісту води.

Взагалі в патенті США №5144068 та інших патентах, що стосуються даного питання, окрім основних положень відзначається, що бажаними є високі рівні метилйодиду [патент США №5144068, Фіг.4, 16 і 22, Табл. 2, стовпчик 9, рядки 41-54]. У патенті США №5281751 розкрито використання метилйодиду в реакційній системі, яке дає високі швидкості конверсії в системі виробництва оцтової кислоти.

При використанні відносно високих концентрацій метилйодиду, метилацетату і йодидної солі отримують на подив високу стабільність каталізатора і продуктивність реактора навіть тоді, коли реакційне середовище містить дуже малі кількості води. Таким чином, ці запатентовані способи дозволяють виробляти оцтову кислоту за більш низьких концентрацій води, ніж у попередніх відомих способах. Патенти США №№5001259, 5026908, 5144068 і європейський патент №0161874 В2 включені тут шляхом посилання.

Проте при застосуванні способу карбонілювання метанолу за низьких концентрацій води виникли інші проблеми, і зокрема пов'язані з тим, що в такому низьководному режимі процесу вироблення оцтової кислоти збільшується утворення певних забруднень. В результаті цього оцтовокислий продукт, створений таким низьководним карбонілюванням, часто є дефіцитним щодо перманганатного часу завдяки наявності в ньому малих кількостей залишкових забруднень. Оскільки випробування на достатній перманганатний час є важливим промисловим критерієм, якому даний кислотний продукт повинен задовільняти в багатьох випадках практичного застосування, наявність у ньому забруднень, що зменшують перманганатний час, є небажаною [Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Acetic Acid", Volume A1, p 56, 5th ed]. Це стосується особливо деяких карбонільних сполук і ненасичених карбонільних сполук, зокрема, ацетальдегіду та його похідних - кротоальдегіду і 2-етилкротоальдегіду (які зветься також ненасиченими забрудненнями). Але на перманганатний час впливають також інші відомі карбонільні сполуки, якими є ацетон, метилетилкетон, бутиральдегід і 2-етилбутиральдегід. Таким чином, ці карбонільні забруднення впливають на комерційну якість і прийнятність вироблюваної оцтової кислоти. Навіть при концентрації карбонільних забруднень лише $10\text{-}15 \times 10^{-6}$ частин вони вже будуть суттєво знижувати комерційну цінність оцтовокислого продукту. Використовуваний тут термін "карбонільний" стосується середніх сполук, які містять альдегідну або кетонуву функціональну групу і можуть як мати ненасиченість, так і не мати її.

У статті [Watson, The Cativa™ Process for the Production of Acetic Acid, Chem. Ind. (Dekker) (1998) 75 Catalysis of Organic Reactions, pp. 369-380] прискорені родій-каталізовані комплекси мають підвищені постійні рівні родій-ацилових продуктів, які здатні утворювати вільні ацетальдегіди на більшій швидкості. Зростання швидкості утворення ацетальдегіду може призводити до зростання вироблення сполук, що знижують перманганат.

Те, яким хімічним шляхом у процесі карбонілювання метанолу утворюються кротоальдегід, 2-етилкротоальдегід та інші сполуки, що знижують перманганат, точно не з'ясовано. Відповідно до однієї з теорій утворення кротоальдегідних і 2-етилкротоальдегідних забруднень у процесі карбонілювання метанолу ці забруднення є результатом альдольних і перехресно-альдольних реакцій конденсації, що починаються з ацетальдегіду. Оскільки теоретично ці забруднення починаються з ацетальдегіду, багато відомих способів контролю карбонільних забруднень ґрунтувалися на видаленні ацетальдегіду і ацетальдегідних карбонільних похідних із реакторної установки.

Для видалення ацетальдегіду і карбонільних похідних найбільш широко застосовувалася обробка оцтової кислоти окисниками, озоном, водою, метанолом, амінами, тощо. Крім того, ці способи могли комбінуватися з відгонкою оцтової кислоти. Найбільш типовою операцією очищення є низка послідовних відгонок оцтовокислого продукту. Так само відомі способи видалення карбонільних забруднень із органічних потоків шляхом оброблення цих потоків аміною сполукою, наприклад, гідроксиламіном, який реагує з карбонільними сполуками, утворюючи оксими, і наступною відгонкою для відділення очищеного органічного продукту від продуктів реакції утворення оксимів. Але цей спосіб обробки оцтовокислого продукту робить промислові процеси дорогими.

У патенті США №5625095 (автори Miura et al.) і заявці РСТ № РСТ/US97/18711, публікація № WO98/17619, розкриті різноманітні способи видалення ацетальдегідів та інших забруднень із процесу вироблення оцтової кислоти з родієвим каталізатором. Усі ці способи ґрунтуються на екстрагуванні небажаних забруднень з технологічних потоків для зменшення концентрацій ацетальдегіду в реакторній установці.

Вищеописані підходи дозволили досягти певних успіхів у контролюванні концентрацій карбонільних забруднень в оцтовій кислоті, отримуваний шляхом карбонілювання метанолу. Але відомі способи видалення джерела забруднень все ж не вирішують проблеми забруднення вироблюваної шляхом карбонілювання метанолу оцтової кислоти ацетальдегідом і карбонільними забрудненнями, що є похідними ацетальдегіду, зокрема, кротоальдегідом і 2-етилкротоальдегідом. Отже залишається нагальною потреба у способі контролю карбонільних забруднень в оцтовокислом продукті, одержуваному шляхом карбонілювання метанолу, який би був економічно ефективним і міг здійснюватися без додавання домішок в оцтову кислоту або додаткових стадій обробки високої вартості. Було знайдено, що поліпшити профілі чистоти продукту дозволяє зменшення кількості метилйодиду.

Спосіб, запропонований даним винаходом, дозволяє суттєво зменшити карбонільні забруднення, зокрема, ацетальдегіду і карбонільних забруднень, що походять від ацетальдегіду. Даний спосіб ґрунтується на зменшенні утворення ацетальдегіду, а отже й утворення його похідних, кротоальдегіду і 2-етилкротоальдегіду, а не на видаленні із реакторної установки ацетальдегіду і карбонільних забруднень, що походять від ацетальдегіду. Таким чином, корисний ефект способу за даним винаходом пов'язаний зі зміною хімічної частини реакції карбонілювання, скерованою на зменшення утворення ацетальдегіду, кротоальдегіду і 2-етилкротоальдегіду, а не з додатковим обладнанням і стадіями процесу для видалення цих забруднень після того, як вони вже утворилися.

Спосіб за даним винаходом дає також додаткові ефекти. Один з них полягає в тому, що він дозволяє проводити процес карбонілювання метанолу в режимі низької концентрації води, не жертвуючи стабільністю каталізатора. Поліпшений спосіб не потребує змін в реакторному і дистиляційному обладнанні. Поліпшений спосіб зменшує сучасні вимоги щодо дистиляційної лінії устаткування, таким чином усуваючи звукування у

дистиляції й очищення шляху для додаткового виходу продукту.

Згідно з даним винаходом пропонується спосіб вироблення оцтової кислоти шляхом реакції метанолу з монооксидом вуглецю в рідкому реакційному середовищі, що містить родієвий каталізатор, стабілізатор-співприскорювач каталізатора, яким є йодид-іонний стабілізатор-співприскорювач каталізатора, воду, оцтову кислоту, метилйодид і метилацетат, з наступним видобуванням оцтової кислоти із продукту реакції. Іонний йодид отримується із будь-якої з численних підходящих розчинних солей. Зрозуміло, що важливим чинником у такому каталітичному комплексі є концентрація іонів йодиду, а не катіонів, зв'язаних з йодидом, і що при даній молярній концентрації йодиду природа катіонів не є настільки значною, як ефект від концентрації йодиду. Використовувати можна будь-які солі металів або солі органічних катіонів за умови, що вибрана сіль є достатньо розчинною у реакційному середовищі, щоб забезпечувати бажаний рівень йодиду. Йодид-іонний стабілізатор-співприскорювач також може мати форму розчинної солі лужного металу або солі лужноземельного металу, або четвертинної солі амонію чи фосфонію, яка створює в реакційному розчині ефективну кількість іонів йодиду. Особливо підходящими є йодиди або ацетати літію, натрію і калію. Поліпшення даного способу полягає у зменшенні забруднення оцтовокислого продукту карбонільними забрудненнями шляхом підтримання в реакційному середовищі під час реакції: (а) концентрації води від межевої 0,1% (мас.) до менше, ніж приблизно 14% (мас.); (b) концентрації солі, розчинної в реакційному середовищі при температурі реакції у кількості, достатній для підтримання концентрації іонного йодиду в межах приблизно від 2 до 20% (мас), що діє як стабілізатор і співприскорювач каталізатора; (с) метилйодиду в концентрації 5% (мас.) або менше; (d) метилацетату в концентрації приблизно від 0,5% (мас.) до 30% (мас); і (е) каталітично ефективної кількості родію.

У загальному випадку згаданою сіллю є четвертинна сіль амонію чи фосфонію або сіль металу групи ІА або групи ІІА Періодичної системи елементів, що забезпечує ефективну кількість іонного йодиду. Невичерпний перелік підходящих солей наведений, наприклад, в Табл. V Патенту США №5026908 (автори Smith et al.), опис якого включений тут шляхом посилання. Найбільш прийнятними солями є йодид літію або ацетат літію.

Метилйодид у реакційному середовищі підтримується, як правило, в кількості приблизно від 1 до 5% (мас), а частіше приблизно від 2 до 4% (мас). Концентрація води в реакторі підтримується в межах приблизно від 1,0 до 10% (мас.) відносно маси реакційного середовища.

У кращих варіантах здійснення родій наявний у реакційному середовищі у підвищених кількостях приблизно від 500 до 5000 x 10⁻⁶мас.ч. Більш типовий інтервал кількості родію в реакційному середовищі складає приблизно від 600 до 2000 x 10⁻⁶мас.ч., а найчастіше вживаний - приблизно від 750 до 1500 x 10⁻⁶мас.ч.

Отримавши певні успіхи у попередньому поліпшенні хімічної частини реакції карбонілювання і, зокрема, у зменшенні концентрації води в процесі реакції, автори виявили, що по мірі зниження концентрації води карбонільні забруднення і, зокрема, ацетальдегід і карбонільні забруднення, що походять від ацетальдегіду, зокрема кротональдегід і 2-етилкротональдегід, різко зростають. Хоча точного хімічного шляху утворення ацетальдегіду, кротональдегіду і 2-етилкротональдегіду під час реакції карбонілювання встановлено не було, автори дійшли висновку, що утворення цих забруднень являє собою багатогранну проблему. Дійсно, в їхньому утворенні брати участь можуть також інші фактори. У зв'язку з створенням даного винаходу було знайдено, що на швидкість генерування ацетальдегіду дуже впливає концентрація метилйодиду в реакторі.

Як з'ясувалося, якщо концентрацію метилйодиду підтримувати на рівнях нижче тих, що зазначалися у відомих технічних рішеннях, і особливо за низьких концентрацій води, то утворення ацетальдегіду та його похідних - кротональдегіду і 2-етилкротональдегіду - різко зменшується. У відомих способах концентрація метилйодиду підтримувалася на рівні приблизно 5% (мас.) або вище. Але авторами доволі несподівано було виявлено, що підтримання концентрації метилйодиду в процесі реакції карбонілювання на рівні приблизно 5% (мас.) або нижче, дозволяє суттєво знизити утворення ацетальдегіду, кротональдегіду і 2-етилкротональдегіду. Отже краще, якщо метилйодид є наявним у кількості менше, ніж приблизно 5% (мас).

Типова гомогенна реакторна установка, в котрій використовується спосіб за даним винаходом, складається із: (а) рідкофазового реактора карбонілювання, (b) апарата швидкої відгонки легких фракцій і (с) колони розділення метилйодиду і оцтової кислоти. Реактор карбонілювання, як правило, являє собою автоклав з перемішувачем, в якому вміст реакційного середовища підтримується автоматично на постійному рівні. До реактора безперервно подаються свіжий метанол, вода у кількості, достатній для підтримання обмеженої її концентрації (>50 x 10⁻⁶мас.ч. і краще, якщо принаймні близько 0,1% (мас.)) у реакційному середовищі, рециркульований каталітичний розчин із основи апарата швидкої відгонки і рециркульований метилйодид, метилацетат і вода із верхнього погону колони розділення метилйодиду і оцтової кислоти. Для подальшої обробки потоку конденсованого верхнього погону із апарата швидкої відгонки може застосовуватися відгонний пристрій. Залишок із апарата швидкої відгонки знову повертається до реактора. Монооксид вуглецю безперервно уводиться в реактор карбонілювання і ретельно в ньому диспергується. Газоподібний потік продуктів продукції видаляється із головної частини реактора для запобігання утворенню газоподібних побічних продуктів і підтримання встановленого парціального тиску монооксиду вуглецю за даного загального тиску реактора. Температура і тиск в реакторі регулюються у звичайні способи, відомі фахівцям у даній галузі.

Сирий рідкий продукт видобувається із реактора карбонілювання зі швидкістю, достатньою для підтримання в ньому постійного рівня, і передається до апарата швидкої відгонки в місці між його дном і верхівкою. В апараті швидкої відгонки каталітичний розчин відводиться у формі базового потоку, що складається переважно з оцтової кислоти, в котрій міститься родієвий каталізатор і йодиста сіль разом з меншими кількостями метилацетату, метилйодиду і води, у той час як конденсований верхній погон апарата швидкої відгонки містить, головним чином, сирий продукт - оцтову кислоту разом з метилйодидом, метилацетатом і водою. Частина

монооксиду вуглецю разом з газоподібними побічними продуктами, такими, як метан, водень і двоокис вуглецю, виходять верхівкою апарата швидкої відгонки.

Сухий оцтовокислий продукт ($<1500 \times 10^6$ ч. води) отримується із основи колони розділення метилйодиду й оцтової кислоти (він може також виходити як бічний потік поблизу основи) і спрямовується на остаточне очищування, для здійснення якого може застосовуватися будь-який спосіб, відомий фахівцям у даній галузі і не охоплений об'ємом даного винаходу. Верхній погон із колони розділення метилйодиду й оцтової кислоти, який складається, головним чином, із метилйодиду, метилацетату і води, повертається назад, до реактора карбонілювання.

З метою кращої ілюстрації даного винаходу нижче розглянуто декілька конкретних прикладів його здійснення. Ці приклади не мають обмежувального спрямування і не повинні розглядатися як такі, що визначають собою умови, параметри і величини, єдино прийнятні для практичного здійснення даного винаходу.

Приклади 1-3

Були проведені безперервні процеси карбонілювання метанолу в реакторній установці, описаній вище, в яку входили реактор з перемішувачем, апарат швидкої відгонки легких фракцій і колона розділення метилйодиду й оцтової кислоти. Для демонстрації ефекту, що отримується від зниження кількості метилйодиду стосовно впливу його на утворення ацетальдегіду, кротональдегіду й 2-етилкротональдегіду, в усіх наведених нижче прикладах умови реакції були однаковими, за винятком варіювання концентрації метилйодиду. Умови реакції наведені в Табл.1.

В кожному експерименті перед тим, як знімати дані щодо забруднень, встановлювався стабільний стан процесу шляхом безперервного контролю роботи реактора з підтриманням постійних складів і умов реакції, як зазначено в Табл.1. Після цього принаймні протягом 12 годин проводився збір даних і будувалися графіки, які свідчили про те, що реакція карбонілювання знаходилася у стабільному режимі.

Одержані в Прикладах 1-3 результати наведені в Табл.1. Звідси видно, що подані результати знімалися у стані зрівноважених мас протягом принаймні 12 годин у стабільному режимі роботи реактора. Кожний з результатів за Прикладами 1 і 3 представляє собою масорівноважний процес. Результати Прикладу 2 являють собою середню величину двох масорівноважних робочих періодів.

Концентрація ацетальдегіду в реакторі була виміряна для того, щоб показати, що навіть тоді, коли вона перевищує рівень 500×10^{-6} ч., робота реактора при концентрації метилйодиду приблизно 5% (мас.) або менше, знижує швидкість подальшого утворення ацетальдегіду порівняно з процесом за більш високих концентрацій метилйодиду.

Швидкості утворення ацетальдегідного, кротональдегідного й 2-етилкротональдегідного забруднень вимірювалися по величинах концентрації і швидкості потоку сирого оцтовокислого продукту реакторної установки. Цей потік являв собою конденсований верхній погон апарата швидкої відгонки, тобто вхідний потік колони розділення метилйодиду й оцтової кислоти. Швидкість утворення забруднень виражали як вихід в молях за певний проміжок часу (STY: space-time yield) утвореного карбонільного забруднення на літр гарячого свіжого реакційного розчину за одну годину (моль/л/год. $\times 10^{-5}$).

Як видно із Табл.1, внаслідок підтримання концентрації метилйодиду під час реакції карбонілювання на рівні 5% (мас.) і краще, якщо нижче цього рівня, швидкість утворення ацетальдегіду значно знижується, і так само значно знижується швидкість утворення ненасичених сполук - кротональдегіду і 2-етилкротональдегіду. При кількості метилйодиду в реакторі на рівні 2% кількість утвореного ацетальдегіду є в $2\frac{1}{2}$ рази меншою, ніж

при концентрації метилйодиду 6,7%(мас), а утворення ненасичених забруднень знижується більш, ніж в 4 рази. Це зниження швидкості утворення ацетальдегіду відображається в Табл.1 також як відношення швидкості утворення ацетальдегіду до швидкості утворення оцтової кислоти в різних прикладах і поряд з цим як відношення швидкості утворення ненасичених забруднень до швидкості утворення оцтової кислоти. Термін "ненасичені забруднення" в Табл.1 стосується суми кротональдегіду і 2-етилкротональдегіду.

Таблица 1.			
Результати, одержані у безперервному процесі ^{1,2}			
	1	2	3
Умови реакції			
Lil, %(мас.)	10	10	10
Rh, $\times 10^{-6}$ ч.	630	610	620
Вода, % (мас.)	4,0	4,1	3,9
Метилацетат, % (мас.)	3,0	2,7	3,0
Метилйодид, % (мас.)	2,0	3,5	6,7
Парціальний тиск водню, фунт/кв. дюйм (абс.)	12	11	11
STY оцтової кислоти, моль/л/год.	7	11	16
Концентрація в реакторі			
Ацетальдегід, $\times 10^{-6}$ ч.	540	610	660
Конденсований верхній погон апарата швидкої відгонки легких фракцій			
Швидкість утворення ацетальдегіду, моль/л/год., $\times 10^{-5}$	8429	13672	20755

STY ацетальдегіду : STY оцтової кислоти	1204	1243	1297
Швидкість утворення ненасичених забруднень, моль/л/год., $\times 10^{-5}$	9	32	38
STY ненасичених забруднень : STY оцтової кислоти	1,3	2,9	2,4

5 Цілком зрозуміло, що наведені тут приклади здійснення даного винаходу жодною мірою не обмежують його об'єму і сутності, які цілком охоплюються винаходом і допускають різноманітні його модифікації і варіанти здійснення, що не виходять за їхні рамки, визначені доданою Формулою винаходу.

1 Швидкості утворення ацетальдегіду і ненасичених забруднень (значення яких подані в $\times 10^{-5}$ моль/л/год.)
10 вимірювались у конденсованому верхньому погоні апарата швидкої відгонки легких фракцій, який спрямовувався до колони розділення метилйодиду й оцтової кислоти.

2 Температура реакції становила 195°C при манометричному тиску 400фунт/кв дюйм.

Формула винаходу

15

1. Спосіб одержання оцтової кислоти шляхом реакції метанолу з монооксидом вуглецю в рідкому реакційному середовищі, яке містить каталітично ефективну кількість родієвого каталізатора, воду у кількості приблизно від 0,1% (мас.) до менше, ніж 14% (мас.), оцтову кислоту, сіль, розчинну в реакційному середовищі
20 при температурі реакції, в кількості, що забезпечує підтримання концентрації іонного йодиду в межах приблизно від 2 до 20% (мас.), що діє як стабілізатор і співприскорювач каталізатора, метилйодид, метилацетат у кількості приблизно від 0,5% (мас.) до 30% (мас.), і наступного виділення оцтової кислоти із продукту реакції, який відрізняється тим, що включає у себе зменшення утворення карбонільних забруднень в оцтовокислому продукті шляхом підтримання в реакційному середовищі в процесі реакції кількості метилйодиду
25 на рівні менше, ніж приблизно 4,5% (мас.).

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згаданою сіллю є четвертинна сіль амонію або фосфонію або сіль металу групи IA чи групи IIA Періодичної системи елементів.

3. Спосіб за п. 2, який відрізняється тим, що сіллю є йодид літію або ацетат літію.

4. Спосіб за п. 2, який відрізняється тим, що сіллю є четвертинна сіль амонію або йодид чи ацетат фосфонію.

30 5. Спосіб за п. 2, який відрізняється тим, що сіллю є йодид або ацетат натрію чи калію.

6. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що метилйодид у реакційному середовищі підтримують у кількості в межах приблизно від 1% (мас.) до менше, ніж приблизно 4,5% (мас.).

7. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що метилйодид у реакційному середовищі підтримують у кількості в межах приблизно від 2% (мас.) до 4% (мас.).

35 8. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що воду у реакційному середовищі підтримують у кількості приблизно від 1,0% (мас.) до 10% (мас.).

9. Спосіб одержання оцтової кислоти шляхом реакції метанолу з монооксидом вуглецю в рідкому реакційному середовищі, яке містить каталітично ефективну кількість родію, воду у кількості приблизно від 0,1% (мас.) до менше, ніж 14% (мас.), оцтову кислоту, стабілізатор і співприскорювач каталізатора у кількості
40 приблизно від 2% (мас.) до 20% (мас.), вибраний із групи, що складається з йодиду літію, ацетату літію, четвертинного ацетату амонію, четвертинного йодиду амонію, йодиду фосфонію, ацетату фосфонію, а також інших розчинних солей елементів групи IA і групи IIA Періодичної системи елементів, і їхніх сумішей, метилйодид, і метилацетат у кількості приблизно від 0,5% (мас.) до 30% (мас.), і наступного виділення оцтової кислоти із продукту реакції, який відрізняється тим, що він включає у себе зменшення утворення карбонільних забруднень в оцтовокислому продукті шляхом підтримання в реакційному середовищі в процесі реакції кількості метилйодиду на рівні менше, ніж приблизно 4,5% (мас.).

10. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що кількість метилйодиду в реакційному середовищі підтримують в межах приблизно від 1% (мас.) до менше, ніж приблизно 4,5% (мас.).

50 11. Спосіб за п. 10, який відрізняється тим, що кількість метилйодиду в реакційному середовищі підтримують в межах приблизно від 2% (мас.) до 4% (мас.).

12. Спосіб за п. 10, який відрізняється тим, що воду у реакційному середовищі підтримують у кількості приблизно від 1,0% (мас.) до 10% (мас.).

13. Спосіб одержання оцтової кислоти шляхом реакції метанолу з монооксидом вуглецю в рідкому реакційному середовищі, яке містить каталітично ефективну кількість родієвого каталізатора, воду у кількості
55 приблизно від 0,1% (мас.) до менше, ніж 14% (мас.), оцтову кислоту, сіль, розчинну в реакційному середовищі при температурі реакції, в кількості, що забезпечує підтримання концентрації іонного йодиду в межах приблизно від 2 до 20% (мас.), що діє як стабілізатор і співприскорювач каталізатора, метилйодид, метилацетат і оцтову кислоту у кількості приблизно від 0,5% (мас.) до 30% (мас.), який відрізняється тим, що він включає у себе зменшення утворення карбонільних забруднень в оцтовокислому продукті шляхом підтримання в реакційному середовищі в процесі реакції кількості метилйодиду на рівні менше, ніж приблизно 4,5% (мас.), і підтримання в реакційному середовищі концентрації родію в межах приблизно від 500 до 5000×10^{-6} ч. (мас.).

14. Спосіб за п. 13, який відрізняється тим, що концентрацію родію в реакційному середовищі підтримують в межах приблизно від 600 до 2000×10^{-6} ч. (мас.).

60 15. Спосіб за п. 14, який відрізняється тим, що концентрацію родію в реакційному середовищі підтримують в межах приблизно від 750 до 1500×10^{-6} ч. (мас.).

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2004, N 9, 15.09.2004. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

U A 6 9 4 8 1 C 2

U A 6 9 4 8 1 C 2