

**(19) C2 (11) 52604 (13) UA**

(98) АПП "Веполь", а/с 3, м. Київ-119, 04119

(85) null

(74) Черепов Леонід Володимирович, (UA)

(45) [2003-01-15]

(43) [1999-07-19]

(24) 2003-01-15

(22) 1997-12-19

(12) null

(21) 97126169

(46) 2003-01-15

(86)

(30) 9626324.9 1996-12-19 GB

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ КАРБОНІЛЮВАННЯМ З ІРИДІЄВИМ КАТАЛІЗАТОРОМ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ У КСУСНОЙ КИСЛОТЫ КАРБОНИЛИРОВАНИЕМ С ИРИДИЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ А METHOD FOR PREPARATION OF ACETIC ACID BY CARBONYLATION WITH AN IRIIDIUM CATALYST

(56) Пат. 0643034 EP, C07C53/08, Заявл. 01.09.94; Опубл. 15.03.95. 2 Пат. 0616997 EP, C07C53/08, Заявл. 09.03.94; Опубл. 28.09.94. 2 Пат. 0752406 EP, C07C51/12, Заявл. 18.04.96; Опубл. 08.01.97. 2 Пат. 94033107 RU, C07C51/12, Заявл. 09.09.94; Опубл. 20.07.96

. 2

(71)

(72) GB Вілліамс Брюс Лео GB Вілліамс Брюс Лео GB Вілліамс Брюс Лео

(73) GB БП КЕМИКЕЛЗ ЛІМІТЕД GB БП КЕМИКЕЛЗ ЛІМІТЕД GB ВР СМЕМИКАЛС ЛІМІТЕД

В заявке описан способ получения технологического потока уксусной кислоты, которая содержит менее 400 частей на млн. пропионовой кислоты и менее 1500 частей./млн. воды, при осуществлении которого предусмотрены следующие стадии:

(а) подача метанола и/или его реакционноспособного производного и монооксида углерода в реактор для карбонилирования, в котором в ходе проведения процесса поддерживают определенный состав жидкой реакционной смеси, которая содержит:

(I) иридиевый катализатор карбонилирования,

(II) метилйодидный сокатализатор,

(III) один или несколько необязательных промоторов, отобранных из группы, которая содержит рутений, осмий, рений, кадмий, ртуть, цинк, галлий, индий и вольфрам,

(IV) ограниченное количество воды при концентрации менее приблизительно 8 % по массе,

(V) метилацетат,

(VI) уксусную кислоту и

(VII) пропионовую кислоту как побочный продукт и ее предшественники,

(б) отвод жидкой реакционной смеси из реактора для карбонилирования и введение самое меньшее части отводимой жидкой реакционной смеси с добавлением, в случае необходимости, тепла в зону однократного равновесного выпаривания с получением паровой фракции, которая содержит воду, получаемую уксусную кислоту, пропионовую кислоту как побочный продукт, метилацетат, метилйодид и предшественников пропионовой кислоты и жидкой фракции, которая содержит нелетучий иридиевый катализатор, нелетучий необязательный промотор или промоторы, уксусную кислоту и воду,

(в) возвращение этой жидкой фракции из зоны однократного равновесного выпаривания в реактор для карбонилирования,

(г) введение паровой фракции из зоны однократного равновесного выпаривания в первую зону дистилляции,

(д) извлечение из первой зоны дистилляции в точке, которая находится над точкой введения паровой фракции в зону однократного равновесного выпаривания, рециркуляционного потока легких фракций, который содержит воду, метилацетат, метилйодид, уксусную кислоту и предшественников пропионовой кислоты, с последующим возвращением всего этого потока или его части в реактор для карбонилирования и

(е) извлечение из первой зоны дистилляции в точке, которая находится под точкой введения паровой фракции в зону однократного равновесного выпаривания, технологического потока, который содержит получаемую уксусную кислоту, пропионовую кислоту как побочный продукт и менее 1500 частей/млн. воды, а также

(ж) если технологический поток, который извлекают на стадии (е), содержит свыше 400 частей/млн. пропионовой кислоты, введение этого потока во вторую дистилляционную колонну с отводом пропионовой кислоты как побочного продукта в точке, которая находится под точкой введения потока со стадии (е), и технологического потока уксусной кислоты, которая содержит менее 400 частей/млн. пропионовой кислоты и менее 1500 частей./млн. воды, в точке, которая находится над точкой введения этого потока со стадии (е).

В заявці описаний спосіб одержання технологічного потоку оцтової кислоти, що містить менше 400 част./млн. пропіонової кислоти і менше 1500 част./млн. води, при здійсненні якого передбачені наступні стадії:

(а) подача метанолу і/або його реакційноздатного похідного і монооксиду вуглецю в реактор для карбонілювання, в якому в ході проведення процесу підтримують певний склад рідкої реакційної суміші, що містить:

(I) іридієвий каталізатор карбонілювання,

(II) метилйодидний співкаталізатор,

(III) один або декілька необов'язкових промоторів, відібраних з групи, що містить рутеній, осмій, реній, кадмій, ртуть, цинк, галій, індій і вольфрам,

(IV) обмежену кількість води при концентрації менше приблизно 8 мас. %,

(V) метилацетат,

(VI) оцтову кислоту і

(VII) пропіонову кислоту як побічний продукт і її попередники,

(б) відведення рідкої реакційної суміші з реактора для карбонілювання і введення щонайменше частини рідкої реакційної суміші, що відводять, з доданням, при необхідності, тепла в зону однократного рівноважного випаровування з одержанням парової фракції, що містить воду, одержувану оцтову кислоту, пропіонову кислоту як побічний продукт, метилацетат, метилйодид і попередники пропіонової кислоти і рідкої фракції, яка містить нелеткий іридієвий каталізатор, нелеткий необов'язковий промотор або промотори, оцтову кислоту і воду,

(в) повернення цієї рідкої фракції з зони однократного рівноважного випаровування в реактор для карбонілювання,

(г) введення парової фракції з зони однократного рівноважного випаровування в першу зону дистиляції,

(д) вилучення з першої зони дистиляції в точці, що знаходиться над точкою введення парової фракції в зону однократного рівноважного випаровування, рециркуляційного потоку легких фракцій, який містить воду, метилацетат, метилйодид, оцтову кислоту і попередники пропіонової кислоти, з наступним поверненням всього цього потоку або його частини в реактор для карбонілювання і

(е) вилучення з першої зони дистиляції в точці, що знаходиться під точкою введення парової фракції в зону однократного рівноважного випаровування, технологічного потоку, який містить одержувану оцтову кислоту, пропіонову кислоту як побічний продукт і менше 1500 част./млн. води, а також

(ж) якщо технологічний потік, що вилучають на стадії (е), містить понад 400 част./млн. пропіонової кислоти, введення цього потоку в другу дистиляційну колону з відведенням пропіонової кислоти як побічного продукту в точці, що знаходиться під точкою введення потоку зі стадії (е), та технологічного потоку оцтової кислоти, що містить менше 400 част./млн. пропіонової кислоти і менше 1500 част./млн. води, в точці, що знаходиться над точкою введення цього потоку зі стадії (е).

A process for the production of an acetic acid process stream comprising less than 400 ppm propionic acid and less than 1500 ppm water comprises the steps:-

- (a) feeding methanol and/or a reactive derivative thereof and carbon monoxide to a carbonylation reactor in which there is maintained during the course of the process a liquid reaction composition comprising:-
  - (i) an iridium carbonylation catalyst;
  - (ii) methyl iodide co-catalyst;
  - (iii) optionally one or more promoters selected from the group consisting of ruthenium, osmium, rhenium, cadmium, mercury, zinc, gallium, indium and tungsten;
  - (iv) a finite amount of water at a concentration of less than about 8% by weight;
  - (v) methyl acetate;
  - (vi) acetic acid; and
  - (vii) propionic acid by-product and its precursors;
- (b) withdrawing liquid reaction composition from the carbonylation reactor and introducing at least part of the withdrawn liquid reaction composition, with or without the addition of heat, to a flash zone to form a vapour fraction comprising water, acetic acid product, propionic acid by-product, methyl acetate, methyl iodide and propionic acid precursors, and a liquid fraction comprising involatile iridium catalyst, involatile optional promoter or promoters, acetic acid and water;
- (c) recycling the liquid fraction from the flash zone to the carbonylation reactor;
- (d) introducing the vapour fraction from the flash zone into a first distillation zone;
- (e) removing from the first distillation zone at a point above the introduction point of the flash zone vapour fraction a light ends recycle stream comprising water, methyl acetate, methyl iodide, acetic acid and propionic acid precursors which stream is recycled in whole or in part to the carbonylation reactor, and
- (f) removing from the first distillation zone at a point below the introduction point of the flash zone vapour fraction, a process stream comprising acetic acid product, propionic acid by-product, and less than 1500 ppm water and,
- (g) if the process stream removed in step (f) comprises greater than 400 ppm propionic acid introducing said stream into a second distillation column, removing from a point below the introduction point of the stream from (f) propionic acid by-product and from a point above the introduction point of the stream from (f) an acetic acid process stream containing less than 400 ppm propionic acid and less than 1500 ppm water.

1. Спосіб одержання технологічного потоку оцтової кислоти, що містить менше 400 част./млн. пропіонової кислоти і менше 1500 част./млн. води, який відрізняється тим, що у ньому передбачені наступні стадії:

(а) подача метанолу і/або його реакційноздатного похідного і монооксиду вуглецю в реактор для карбонілювання, в якому в ході проведення процесу підтримують певний склад рідкої реакційної суміші, що має:

(I) іридієвий каталізатор карбонілювання,

(II) метилйодидний співкаталізатор,

(III) один або декілька необов'язкових промоторів, відібраних з групи, що містить рутеній, осмій, реній, кадмій, ртуть, цинк, галій, індій і вольфрам,

(IV) обмежена кількість води при концентрації менше приблизно 8 мас. %,

(V) метилацетат,

(VI) оцтову кислоту і

(VII) пропіонову кислоту як побічний продукт і її попередники,

(б) відведення рідкої реакційної суміші з реактора для карбонілювання і введення щонайменше частини рідкої реакційної суміші, що відводять, з доданням, при необхідності, тепла в зону однократного рівноважного випаровування з одержанням парової фракції, що містить воду, одержувану оцтову кислоту, пропіонову кислоту як побічний продукт, метилацетат, метилйодид і попередники пропіонової кислоти, та рідкої фракції, що містить нелеткий іридієвий каталізатор, нелеткий необов'язковий промотор або промотори, оцтову кислоту і воду,

(в) повернення цієї рідкої фракції з зони однократного рівноважного випаровування в реактор для карбонілювання,

(г) введення парової фракції з зони однократного рівноважного випаровування в першу зону дистиляції,

(д) вилучення з першої зони дистиляції в точці, що знаходиться над точкою введення парової фракції із зони однократного рівноважного випаровування, рециркуляційного потоку легких фракцій, який містить воду, метилацетат, метилйодид, оцтову кислоту і попередники пропіонової кислоти, з наступним поверненням всього цього потоку або його частини в реактор для карбонілювання і

(е) вилучення з першої зони дистиляції в точці, що знаходиться під точкою введення парової фракції із зони однократного рівноважного випаровування, технологічного потоку, який містить одержувану оцтову кислоту, пропіонову кислоту як побічний продукт і менше 1500 част./млн. води, а також

(ж) якщо технологічний потік, що вилучають на стадії (е), містить понад 400 част./млн. пропіонової кислоти, введення цього потоку в другу дистиляційну колону з відведенням пропіонової кислоти як побічного продукту в точці, що знаходиться під точкою введення потоку зі стадії (е), та технологічного потоку оцтової кислоти, що містить менше 400 част./млн. пропіонової кислоти і менше 1500 част./млн. води, в точці, що знаходиться над точкою введення цього потоку зі стадії (е).

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що метанол і/або метилацетат подають в реактор для карбонілювання.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що концентрація метилйодидного співкаталізатора в рідкій реакційній суміші складає 4-16 мас. %.

4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що концентрація метилацетату в рідкій реакційній суміші складає 5-40 мас. %.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що концентрація води в рідкій реакційній суміші складає 0,5-8 мас. %.

6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що концентрація іридієвого каталізатора в рідкій реакційній суміші складає 400-2000 част./млн.

7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де молярне співвідношення метилйодид:іридій в рідкій реакційній суміші складає (20-200):1.

8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що парціальний тиск водню, що знаходиться в реакторі для карбонілювання, підтримують на рівні менше 0,3 бар.

9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що вміст водню у вихідному газоподібному монооксиді вуглецю підтримують на рівні менше 0,3 мол. %.

10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що в реакційній суміші міститься один або декілька промоторів, відібраних з групи, що містить рутеній, осмій, реній, кадмій, ртуть, цинк, галій, індій і вольфрам.

11. Спосіб за п. 10, який відрізняється тим, що промотор являє собою рутеній.

12. Спосіб за п. 10 або 11, де промотор міститься в рідкій реакційній суміші при молярному співвідношенні промотор:іридій (0,5-15):1.

13. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що температура при карбонілюванні складає 150-220 °С, а надлишковий тиск при карбонілюванні складає 15-50 бар.

14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що в рідкій реакційній суміші метилацетат міститься в кількості 10-25 мас. %, метилйодид міститься в кількості 6-12 мас. %, вода міститься в кількості 3-8 мас. %, іридій міститься в кількості 700-1500 част./млн., рутеній міститься в кількості 1500-2500 част./млн., парціальний тиск монооксиду вуглецю складає 8-10 бар, парціальний тиск водню дорівнює 0,05-0,3 бар, температура карбонілювання дорівнює 181-195 °С, а загальний надлишковий тиск карбонілювання складає 22-32 бар.

15. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що перша зона дистиляції має до 40 теоретичних ступенів.

16. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що рідку реакційну суміш відводять з реактора для карбонілювання і вводять з доданням, при необхідності, тепла в зону попереднього однократного рівноважного випаровування, в якій парову фракцію уведеної рідкої реакційної суміші після такого випаровування, що містить деяку кількість метилацетату, метилйодиду, оцтової кислоти, води, метанолу і попередників пропіонової кислоти, відділяють від фракції рідини після попереднього однократного рівноважного випаровування, яка містить інші компоненти, і цю парову фракцію після попереднього однократного рівноважного випаровування повертають до реактора для карбонілювання, а фракцію рідини після попереднього однократного рівноважного випаровування вводять у зону однократного рівноважного випаровування на стадії (б).

17. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де технологічний потік, який вилучають на стадії е) способом, вилучають у газоподібному стані.

18. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де технологічний потік, який вилучають на стадії е) способом, вилучають у рідкому стані.

Даний винахід відноситься до способу одержання оцтової кислоти, зокрема до способу одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу і/або його реакційноздатного похідного в присутності іридієвого каталізатора.

Оцтова кислота є добре відомим хімічним продуктом, що знаходить застосування в багатьох галузях промислового виробництва.

Способи одержання оцтової кислоти за допомогою рідкофазових реакцій карбонілювання, каталізованих іридієм, відомі і описані, наприклад, в європейських заявках А-0616997, А-0618184, А-0643034, в патенті США 3772380, патентах Великобританії 1234641 і 1234642.

В галузях, пов'язаних з конструюванням установок для одержання оцтової кислоти карбонілюванням і з розробкою відповідних технологій одержання, існує жорстка конкуренція, тому з економічної точки зору очевидна привабливість будь-якої економії капітальних витрат і експлуатаційних видатків за рахунок усунення будь-яких вузлів установки. Технічне завдання, що покладено в основу за даним винаходом, складається із створення способу, який дозволяє знизити капітальні витрати і/або експлуатаційні видатки, пов'язані з установкою для одержання оцтової кислоти рідкофазовим карбонілюванням метанолу і/або його реакційноздатного похідного із застосуванням іридієвого каталізатора. Згідно з винаходом було встановлено, що проведення процесу в певній рідкій реакційній суміші дозволяє одержувати оцтову кислоту, якість якої з точки зору вмісту води і пропіонової кислоти є задовільним для її кінцевого промислового застосування, за допомогою єдиної дистиляційної колони для виділення з одержуваної оцтової кислоти і повернення в процес легких фракцій.

Таким чином, відповідно до даного винаходу пропонується спосіб одержання технологічного потоку оцтової кислоти, що містить менше 400част./млн. пропіонової кислоти і менше 1500част./млн. води, при здійсненні якого передбачені наступні стадії:

(а) подача метанолу і/або його реакційноздатного похідного і монооксиду вуглецю в реактор для карбонілювання, в якому в ході проведення процесу підтримують певний склад рідкої реакційної суміші, що має:

(I) іридієвий каталізатор карбонілювання;

(II) метилйодидний співкаталізатор;

(III) один або декілька необов'язкових промоторів, відібраних з групи, що містить рутеній, осмій, реній, кадмій, ртуть, цинк, галій, індій і вольфрам;

(IV) обмежена кількість води при концентрації менше приблизно 8мас.%;

(V) метилацетат;

(VI) оцтову кислоту; і

(VII) пропіонову кислоту як побічний продукт та її попередники;

(б) відведення рідкої реакційної суміші з реактора для карбонілювання і введення щонайменше частини рідкої реакційної суміші, що відводиться, з доданням або без додання тепла в зону однократного рівноважного випаровування з одержанням парової фракції, що містить воду, одержувану оцтову кислоту, пропіонову кислоту як побічний продукт, метилацетат, метилйодид і попередники пропіонової кислоти, і рідкої фракції, що містить нелетучий іридієвий каталізатор, нелетучий необов'язковий промотор або промотори, оцтову кислоту і воду;

(в) повернення цієї рідкої фракції з зони однократного рівноважного випаровування в реактор для карбонілювання;

(г) введення парової фракції з зони однократного рівноважного випаровування в першу зону дистиляції;

(д) вилучення з першої зони дистиляції в точці, що розміщується над точкою введення парової фракції в зону однократного рівноважного випаровування, рециркуляційного потоку легких фракцій, який містить воду, метилацетат, метилйодид, оцтову кислоту і попередники пропіонової кислоти, з наступним поверненням всього цього потоку або його частини в реактор для карбонілювання; і

(е) вилучення з першої зони дистиляції в точці, що розміщується під точкою введення парової фракції в зону однократного рівноважного випаровування, технологічного потоку, який містить одержувану оцтову кислоту, пропіонову кислоту як побічний продукт і менше 1500част./млн. води; а також

(ж) якщо технологічний потік, що вилучається на стадії (е), містить понад 400част./млн. пропіонової кислоти, введення цього потоку в другу дистиляційну колону з відведенням пропіонової кислоти як побічного продукту в точці, що розміщується під точкою введення потоку зі стадії (е), і технологічного потоку оцтової кислоти, що містить менше 400част./млн. пропіонової кислоти і менше 1500част./млн. води, в точці, що розміщується над точкою введення цього потоку зі стадії (е).

Перевага способу за даним винаходом полягає в тому, що він дозволяє одержувати оцтову кислоту, що містить менше 400част./млн., наприклад, менше 300част./млн., пропіонової кислоти і менше 1500част./млн. води, наприклад, менше 1000част./млн., із застосуванням двох або меншого числа зон дистиляції для основної очистки, а не трьох, які звичайно застосовують в системах очистки продукту карбонілювання.

Парціальний тиск водню, що міститься в реакторі для карбонілювання, присутність якого зумовлена наприклад, реакцією конверсії водяного газу і необов'язково надходженням у вигляді компонента газової сировини, доцільно підтримувати на мінімально можливому рівні, причому, як правило, парціальний тиск складає менше 0,5 бар, переважно менше 0,3 бар. Підтримання мінімально можливого парціального тиску водню в реакторі для карбонілювання дозволяє зменшити кількість побічних продуктів гідрогенізації (метану і пропіонової кислоти). В більш прийнятному варіанті концентрацію водню у вихідному газоподібному монооксиді вуглецю підтримують на рівні менше 0,5мол.%, більш переважно менше 0,3мол.% і найбільш переважно менше 0,1мол.%.

Концентрацію метилйодидного співкаталізатора в рідкій реакційній суміші доцільно підтримувати на рівні більше 4мас.%, як правило, 4 - 20мас.%, переважно 4 - 16мас.%. З підвищенням концентрації метилйодиду в рідкій реакційній суміші вміст пропіонової кислоти як побічного продукту зменшується.

Прийнятне молярне співвідношення метилйодид: іридій в рідкій реакційній суміші складає [від більше 20]: 1, переважно [до 400]: 1, більш переважно [20 - 200]: 1. Із збільшенням молярного співвідношення метилйодид: іридієвий каталізатор в рідкій реакційній суміші кількість утвореної як побічний продукт пропіонової кислоти зменшується.

Переважає надлишковий тиск, що підтримується в зоні однократного рівноважного випаровування, ніж в реакторі, і звичайно складає 0 - 10 бар. Більш переважна температура, що підтримується в зоні однократного рівноважного випаровування, дорівнює 100 - 160°C.

Парову фракцію з зони однократного рівноважного випаровування можна вводити в першу зону дистиляції в формі пари або ж конденсовані компоненти, що містяться в ній, можна частково або повністю конденсувати і цю парову фракцію можна вводити у вигляді суміші пари/рідини або у вигляді рідини з неконденсованими компонентами.

У переважному варіанті перша зона дистиляції має до 40 теоретичних ступенів. Оскільки зони дистиляції можуть характеризуватися різноманітною ефективністю, ця зона може бути еквівалентною 57 фактичним ступеням з ефективністю приблизно 0,7 або 80 фактичним ступеням з ефективністю приблизно 0,5.

В переважному варіанті потік одержуваної кислоти можна відводити з нижньої частини першої зони дистиляції або в точці, що на одну або декілька ступенів вище нижньої частини зони дистиляції. Технологічний потік, що містить оцтову кислоту, можна відводити у вигляді рідини або у вигляді пари. Коли технологічний потік відводять у вигляді пари, з нижньої частини дистиляційної зони в більш прийнятному варіанті відбирають також невелику кількість рідких конденсатних фракцій.

Коли потік пари, що відводиться з головки першої зони дистиляції, охолоджується, він часто виявляється двофазовим. Якщо цей головний погон є двофазовим, матеріал для зрошення цієї дистиляційної зони більш прийнятно одержувати розподілом фаз із застосуванням тільки легкої, водної фази, а важку, багату на метилйодид фазу повертають в реактор для карбонілювання. В реактор для карбонілювання можна повертати щонайменше частину водної фази.

Придатні для використання у способі за даним винаходом реакційноздатні похідні метанолу містять метилацетат, диметилловий ефір і метилйодид. Як реагенти у способі за даним винаходом може бути використана суміш метанолу з його реакційноздатними похідними. В переважному варіанті як реагенти застосовують метанол і/або метилацетат. У випадку застосування метилацетату або диметиллового ефіру для одержання оцтової кислоти як співреагента потрібна також вода. Внаслідок взаємодії з одержуваною оцтовою кислотою або розчинником щонайменше деяка кількість метанолу і/або його реакційноздатного похідного звичайно перетворюється в метилацетат, який, таким чином, міститься в рідкій реакційній суміші. Прийнятна концентрація метилацетату в рідкій реакційній суміші складає 1 - 70 мас.%, переважно 2 - 50 мас.% і більш переважно 5 - 40 мас.%.

Монооксид вуглецю, що подається в реактор для карбонілювання, може бути практично чистим або може містити інертні домішки, такі, як діоксид вуглецю, метан, азот, благородні гази, вода і C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> парафінові вуглеводні. Прийнятний парціальний тиск монооксиду вуглецю в реакторі для карбонілювання складає 1 - 70 бар, переважно 1 - 35 бар, більш переважно 1 - 20 бар.

Прийнятний надлишковий тиск, що підтримується в реакторі для карбонілювання, складає 10 - 200 бар, переважно 15 - 100 бар, більш переважно 15 - 50 бар.

Прийнятна температура, що підтримується в реакторі для карбонілювання, складає 100 - 300°C, переважно 150 - 220°C.

В переважному варіанті спосіб за даним винаходом здійснюють проведенням безперервного процесу, але його можна також здійснювати проведенням періодичного процесу.

Іридєвий каталізатор в рідкій реакційній суміші може містити будь-яку іридєвмісну сполуку, яка є розчинною в цій рідкій реакційній суміші. Іридєвий каталізатор можна вводити в рідку реакційну суміш для реакції карбонілювання в будь-якій прийнятній формі, в якій він розчиняється в рідкій реакційній суміші або здатний переходити в розчинну форму. Приклади відповідних іридєвмісних сполук, які можна вводити в рідку реакційну суміш, містять IrCl<sub>3</sub>, IrI<sub>3</sub>, IrBr<sub>3</sub>, [Ir(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>, [Ir(CO)<sub>2</sub>Br]<sub>2</sub>, [Ir(CO)<sub>2</sub>Cl]·H<sup>+</sup>, [Ir(CO)<sub>2</sub>Br]<sub>2</sub>·H<sup>+</sup>, [Ir(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>4</sub>·H<sup>+</sup>, [Ir(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·H<sup>+</sup>, Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, IrCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, IrBr<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, іридєві металеві, Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, IrO<sub>2</sub>, Ir(acac)(CO)<sub>2</sub>, Ir(acac)<sub>3</sub>, ацетат іридєю, [Ir<sub>3</sub>O(OAc)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>][OAc] і гексахлоридєву кислоту [H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>], комплекси іридєю, що переважно не містять хлоридів, такі, як ацетати, оксалати і ацетоацетати, що є розчинними в одному або декількох компонентах реакції карбонілювання, таких, як вода, спирт і/або карбонова кислота. Особливо більш прийнятний зелений ацетат іридєю, який можна застосовувати в оцтовій кислоті або водному розчині оцтової кислоти. Прийнятна концентрація іридєю складає менше 2500 част./млн., переважно 400 - 2000 част./млн.

У способі за даним винаходом реакційна суміш може містити один або декілька необов'язкових промоторів. В переважному варіанті прийнятні промотори відбирають з групи, що містить рутеній, осмій, реній, кадмій, ртуть, цинк, галій, індій і вольфрам, більш переважні рутеній і осмій і найбільш переважний рутеній. В переважному варіанті промотор міститься в ефективній кількості, аж до межі його розчинності в рідкій реакційній суміші і/або будь-яких технологічних потоках рідини, які повертають в реактор для карбонілювання зі стадії виділення оцтової кислоти. Доцільно, щоб вміст промотору в рідкій реакційній суміші відповідав молярному співвідношенню промотору: іридєю [0,5 - 15]: 1.

Промотор може являти собою будь-яку прийнятну промоторну металовмісну сполуку, яка є розчинною в рідкій реакційній суміші. Промотор можна додавати в рідку реакційну суміш для реакції карбонілювання в будь-якій прийнятній формі, в якій він є розчинним в цій рідкій реакційній суміші або здатним переходити в розчинну форму. Приклади відповідних рутенєвмісних сполук, що можуть бути використані як джерела промотору, містять в собі хлорид рутенію (III), тригідрат хлориду рутенію (III), хлорид рутенію (IV), бромід рутенію (III), рутенєв металевий, оксиди рутенію, формиат рутенію (III), [Ru(CO)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>·H<sup>+</sup>, [Ru(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·n, [Ru(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, [Ru(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, тетра(ацето)хлоррутенію (II, III), ацетат рутенію (III), пропіонат рутенію (III), бутират рутенію (III), пентакарбоніл рутенію, трирутенєвдодекакарбоніл і змішані рутенєвгалогідкарбонілі, такі, як димер дихлортрикарбонілу рутенію (II), димер дибромтрикарбонілу рутенію (II) і інші рутенєворганичні комплекси, такі, як тетрахлорбіс(4-цимен)дирутенію (II), тетрахлорбіс(бензол)дирутенію (II), полімер дихлор(циклоокта-1,5-дієн)рутенію (II) і трис(ацетилацетонат)рутенію (III).

Приклади прийнятних осмєвмісних сполук, які можуть бути використані як джерела промотору, містять в собі гідрат хлориду осмєю (III) і його безводний хлорид, осмєв металевий, тетраоксид осмєю, триосмєвдодекакарбоніл, [Os(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, [Os(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, [Os(CO)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>·H<sup>+</sup> і змішані осмєвгалогідкарбонілі, такі, як

димер трикарбонілдихлоросмію (II) та інші осміїорганічні комплекси.

До прикладів придатних ренійвмісних сполук, що можуть бути використані як джерела промотору, відносяться  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ ,  $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_4]_2$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_4]_2\text{H}^+$  та  $\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

Приклади придатних для використання кадмійвмісних сполук мають  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  і ацетилацетонат кадмію.

Прикладами прийнятних ртутьвмісних сполук, що можуть бути використані як джерела промотору, є  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  та  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Приклади прийнятних цинковмісних сполук, що можуть бути використані як джерела промотору, мають  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  і ацетилацетонат цинку.

Приклади прийнятних галійвмісних сполук, що можуть бути використані як джерела промотору, мають ацетилацетонат галію, ацетат галію,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{GaBr}_3$ ,  $\text{GaI}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  та  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ .

Приклади прийнятних індійвмісних сполук, що можуть бути використані як джерела промотору, мають ацетилацетонат індію, ацетат індію,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{InBr}_3$ ,  $\text{InI}_3$ ,  $\text{InI}$  та  $\text{In}(\text{OH})_3$ .

Приклади прийнятних вольфрамвмісних сполук, що можуть бути використані як джерела промотору, мають  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{WCl}_4$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WBr}_5$ ,  $\text{WI}_2$  або  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_3$ .

Переважні іридій - і промоторвмісні сполуки вільні від домішок, що забезпечують утворення або виділення *in situ* іоногенних йодидів, які можуть інгібувати реакцію, наприклад, солі лужних або лужноземельних металів або інші металовмісні солі.

У рідкій реакційній суміші слід підтримувати мінімальну концентрацію іоногенних домішок, наприклад, таких, як (а) кородуючі метали, зокрема нікель, залізо і хром, та (б) фосфіни, азотвмісні сполуки або ліганди, що здатні до кватернізації *in situ*, оскільки вони можуть чинити небажаний вплив на проходження реакції із-за утворення в рідкій реакційній суміші іонів  $\text{I}^-$ , які здатні знижувати швидкість реакції. Деякі домішки від корозії металів, наприклад, таких, як молібден, виявляються, як було встановлено, менш чутливими до виділення іонів  $\text{I}^-$ . Вміст кородуючих металів, які чинять зворотний вплив на швидкість проходження реакції, можна звести до мінімального шляхом застосування прийнятних стійких до корозії конструкційних матеріалів. Аналогічним чином можна підтримувати мінімальну концентрацію таких домішок, як йодиди лужних металів, наприклад, йодиду літію. Концентрацію кородуючих металів і інших іоногенних домішок можна зменшувати з використанням шару іонообмінних смол, придатних для обробки реакційної суміші, або переважно потоку, що повертається в процес, з каталізатором. Такий спосіб описаний в патенті США 4007130. Вміст іоногенних домішок можна підтримувати на рівні нижче концентрації, що зумовлює можливість виділення в рідкій реакційній суміші менше 500 част./млн.  $\text{I}^-$ , переважно менше 250 част./млн.  $\text{I}^-$ .

Вода може утворюватися в рідкій реакційній суміші *in situ*, наприклад, внаслідок реакції етерифікації між метанольним реагентом і одержуваною оцтовою кислотою. Воду можна вводити в реактор для карбонілювання спільно з іншими компонентами рідкої реакційної суміші або окремо від них. Воду можна відділяти від інших компонентів реакційної суміші, що відводиться з реактора для карбонілювання, і можна повертати до процесу в кількості, регульованій для підтримання необхідної концентрації води в цій рідкій реакційній суміші. Прийнятна концентрація води в рідкій реакційній суміші складає 0,5 - 8 мас. %.

За іншим варіантом рідку реакційну суміш можна відводити з реактора для карбонілювання і вводити з доданням або без додання тепла в зону попереднього однократного рівноважного випаровування. В цій зоні попереднього однократного рівноважного випаровування фракцію парів введеної рідкої реакційної суміші після такого випаровування, що містить деяку кількість метилацетату, метилйодиду, оцтової кислоти, води, метанолу і попередників пропіонової кислоти, відділяють від фракції рідини, що утворюється в результаті попереднього однократного рівноважного випаровування і містить інші компоненти. Цю фракцію парів після попереднього однократного рівноважного випаровування повертають до реактора для карбонілювання. Фракцію рідини після попереднього однократного рівноважного випаровування вводять в зону однократного рівноважного випаровування за даним винаходом з доданням або без додання тепла аналогічно тому, як якщо б зону попереднього однократного рівноважного випаровування не застосовували. В цьому варіанті процес в зоні попереднього однократного рівноважного випаровування переважно проводять під абсолютним тиском, який нижче, ніж в реакторі, як правило, під тиском 3 - 9 бар, а операцію в зоні однократного рівноважного випаровування проводять під абсолютним тиском, який нижче, ніж в зоні попереднього однократного рівноважного випаровування, як правило, під тиском 1 - 4 бар. В переважному варіанті в зоні попереднього однократного рівноважного випаровування підтримують температуру 120 - 160°C, а в зоні однократного рівноважного випаровування підтримують температуру 100 - 140°C.

Для стабілізації іридієвого каталізатора важливо, щоб будь-який технологічний потік, що містить іридієвий каталізатор карбонілювання, який повертають до реактора для карбонілювання, містив воду в концентрації щонайменше 0,5 мас. %.

В переважному варіанті виконання даного винаходу реакційні умови обирають таким чином, щоб одержати технологічний потік оцтової кислоти, що відводиться зі стадії (е) та який містить менше 400 част./млн. пропіонової кислоти і менше 1500 част./млн. води.

Нижче винахід проілюстрований з посиланням на приклади і креслення, на яких показано:

на фіг.1 - схематичне зображення установки для здійснення переважного варіанта способу за даним винаходом, в якій передбачено єдину зону однократного рівноважного випаровування;

на фіг.2 - схематичне зображення установки для здійснення іншого більш переважного варіанта способу за даним винаходом, в якій передбачено зону попереднього однократного рівноважного випаровування, і

на фіг.3 представлено схематичну ілюстрацію ще одного варіанта виконання даного винаходу, в якому проводять подальшу очистку від пропіонової кислоти.

На фіг.1 і 2 представлено реактор (1) для карбонілювання, обладнаний мішалкою (2), впускним пристосуванням (3) для монооксиду вуглецю і впускним пристосуванням (4) для метанолу і/або його реакційноздатного похідного. Реактор також обладнаний випускним пристосуванням (5) для відведення з реактора рідкої реакційної суміші і випускним пристосуванням (6) для відведення газу з верхньої частини

цього реактора. Згідно з фіг.1 випускне пристосування (5) по лінії (7) через клапан (8) однократного рівноважного випаровування сполучається безпосередньо з зоною (9) однократного рівноважного випаровування.

Відповідно до фіг.2 випускне пристосування (5) по лінії (7) через клапан (27) однократного рівноважного випаровування сполучається з зоною (28) попереднього однократного рівноважного випаровування. Як показано на фіг.2, зона (28) попереднього однократного рівноважного випаровування обладнана випускним пристосуванням (29) для пари, який дозволяє повертати до реактора парову фракцію із зони попереднього однократного рівноважного випаровування, яка містить деяку кількість метилацетату, оцтової кислоти, метилйодиду, води, метанолу і попередників пропіонової кислоти, рідкої реакційної суміші, введеної в зону попереднього однократного рівноважного випаровування, її конденсують і закачують назад або за допомогою насоса (31) повертають до реактора (1). Як показано на фіг.2, зона попереднього однократного рівноважного випаровування обладнана випускним пристосуванням (30) для пропускання рідкої фракції із зони попереднього однократного рівноважного випаровування, яка містить інші компоненти введеної рідкої реакційної суміші, в зону (9) однократного рівноважного випаровування.

Відповідно до фіг.1 і 2 зона однократного рівноважного випаровування (9) являє собою адіабатичну зону однократного рівноважного випаровування з підведенням тепла, обладнану випускним пристосуванням (10) для парової фракції і випускним пристосуванням (11) для рідкої фракції, одержуваної при проведенні в ній процесу. В іншому варіанті з метою змінити співвідношення між паровою і рідкою фракціями в зону (9) однократного рівноважного випаровування можна підводити тепло. Зона однократного рівноважного випаровування обладнана також скрубберною секцією (12) і необов'язковою лінією (13) для промивального матеріалу. Випускне пристосування (11) для рідини з зони однократного рівноважного випаровування сполучається з рециркуляційним насосом (14) для повернення рідкої фракції в реактор. Щонайменше частину рідкої фракції із зони однократного рівноважного випаровування можна пропускати через шар (15) іонообмінної смоли для вилучення кородуючих металів і підтримання концентрації кородуючих металів в рідкій реакційній суміші на більш низькому рівні, ніж той, при якому виділялося б менше 500част./млн. І. Випускне пристосування (10) для пари із зони однократного рівноважного випаровування сполучається з першою зоною (16) дистиляції, обладнаною холодильником (17) для головних фракцій і відстійником (18). В ході проведення процесу пару із зони дистиляції конденсують у відстійнику з одержанням двох фаз: багатой на метилйодид фази і водної фази. Важку фазу, багату на метилйодид, повертають до реактора для карбонілювання, а більш легку, водну фазу поділяють, причому частину використовують для зрошення, подаючи в зону дистиляції, а частину повертають до реактора для карбонілювання. В цю зону дистиляції подають необов'язкову метанольну сировину (19) для конверсії йодиду водню в метилйодид, який із зони дистиляції у вигляді рециркуляційних потоків головних фракцій повертають до реактора для карбонілювання. В нижній частині зони дистиляції передбачено пристосування (20) для відбору рідини, що забезпечує можливість відведення технологічного потоку, який має оцтову кислоту, що містить менше 1500част./млн. води і менше 400част./млн. пропіонової кислоти. За іншим варіантом у зони (16) дистиляції, наведеної на фіг.1 і 2, нижче точки введення сировини може бути передбачене пристосування для відведення потоку пари, який має одержувану оцтову кислоту, що містить менше 1500част./млн. води і менше 400част./млн. пропіонової кислоти, а в нижній частині передбачене пристосування для відведення рідини, придатної для повернення в реактор.

Перевага застосування зони попереднього однократного рівноважного випаровування, що представлена на фіг.2, полягає в тому, що в ній можна не використовувати відстійник (18), оскільки головна фракція, яка відводиться із зони дистиляції (16), звичайно є однофазовою. Це не тільки забезпечує економію капітальних витрат, але також забезпечує досягнення ряду технологічних переваг, а саме, дозволяє уникнути всіх проблем, пов'язаних з постійним одержанням і збереженням двох фаз.

На фіг.3 позиції (1) - (19) ідентичні наведені на фіг.1. Далі зона (16) дистиляції обладнана необов'язковим випускним пристосуванням (21) відбору з нижньої частини рідкої, конденсатної фракції для вилучення і повернення нелеткого іридію і інших висококиплячих домішок, якщо вони містяться, до реактора (1) для карбонілювання. Нижче точки введення сировини зона (16) дистиляції обладнана також засобом (22) відведення технологічного потоку парів, який містить одержувану оцтову кислоту і пропіонову кислоту як побічний продукт. Із засобу (22) відбору технологічного потоку парів пару спрямовують у проміжну точку другої дистиляційної колони (23), у якій є засіб (24) відбору легких фракцій для відведення оцтової кислоти, що містить менше 1500част./млн. води і менше 400част./млн. пропіонової кислоти. За іншим варіантом цю оцтову кислоту, що містить менше 1500част./млн. води і менше 400част./млн. пропіонової кислоти, можна відводити з другої дистиляційної колони (23) у вигляді бічної фракції над точкою введення парів з поверненням щонайменше частини головних фракцій, що відводяться, після їх конденсації або до реактора (1), і/або до першої дистиляційної колони (16). Цей варіант на фіг.3 не показано.

Друга дистиляційна колона (23) обладнана випускним засобом (25), що розміщується у нижній частині для вилучення пропіонової кислоти як побічного продукту.

В реакторі (1) для карбонілювання, як правило, можна створювати наступні технологічні умови:

температура: 181 - 195°C

загальний надлишковий тиск: 22 - 32 бар

парціальний тиск монооксиду вуглецю: 8 - 10 бар

парціальний тиск водню: 0,05 - 0,3 бар і

підтримувати наступний вміст компонентів в рідкій реакційній суміші:

іридій 700 - 1500част./млн.

рутений 1500 - 2500част./млн.

метилацетат 10 - 25мас.%

метил йодид 6 - 12мас.%

вода 3 - 8мас.%

В установці, що представлена на фіг.1, зона однократного рівноважного випаровування і зона дистиляції можуть працювати під надлишковим тиском 1 - 3 бар. В установці, показаній на фіг.2, зона (28) попереднього однократного рівноважного випаровування працює під більш високим надлишковим тиском

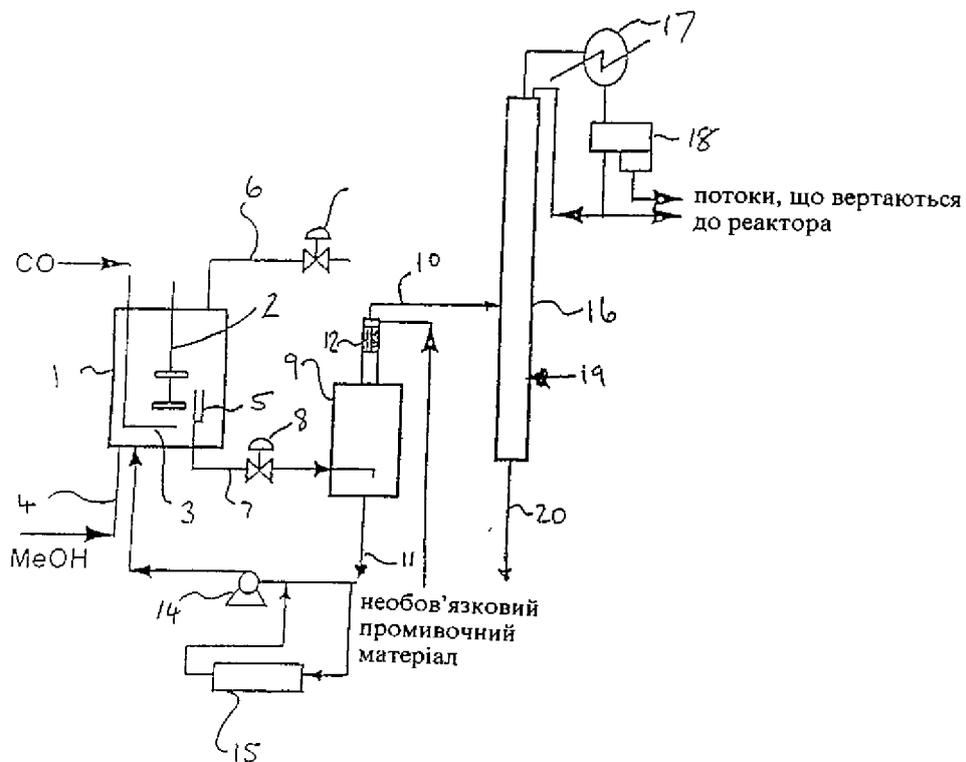
(наприклад, 2 - 8 бар), ніж зона (9) однократного рівноважного випаровування і перша зона дистиляції, яка може працювати під надлишковим тиском 0 - 3 бар.

Приклади 1 - 5

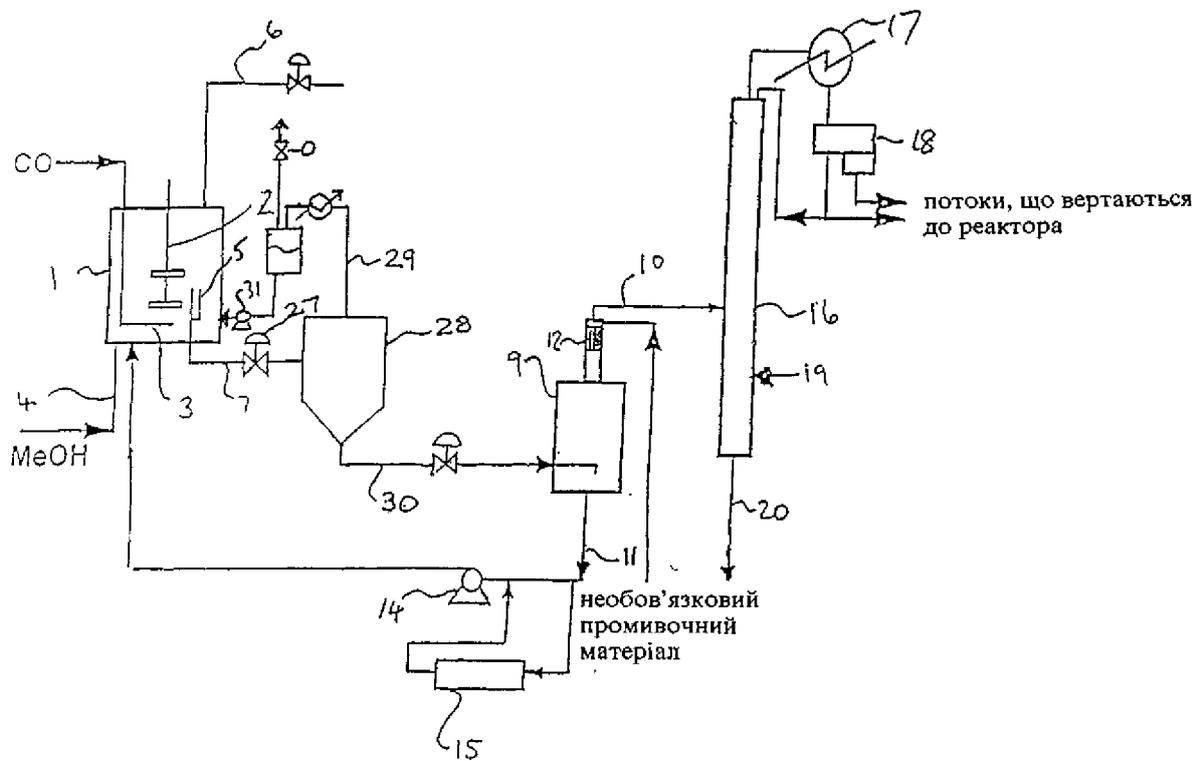
Установку, наведену на фіг.1, застосовували для одержання оцтової кислоти зі створенням умов, вказаних в наступній таблиці.

Таблиця

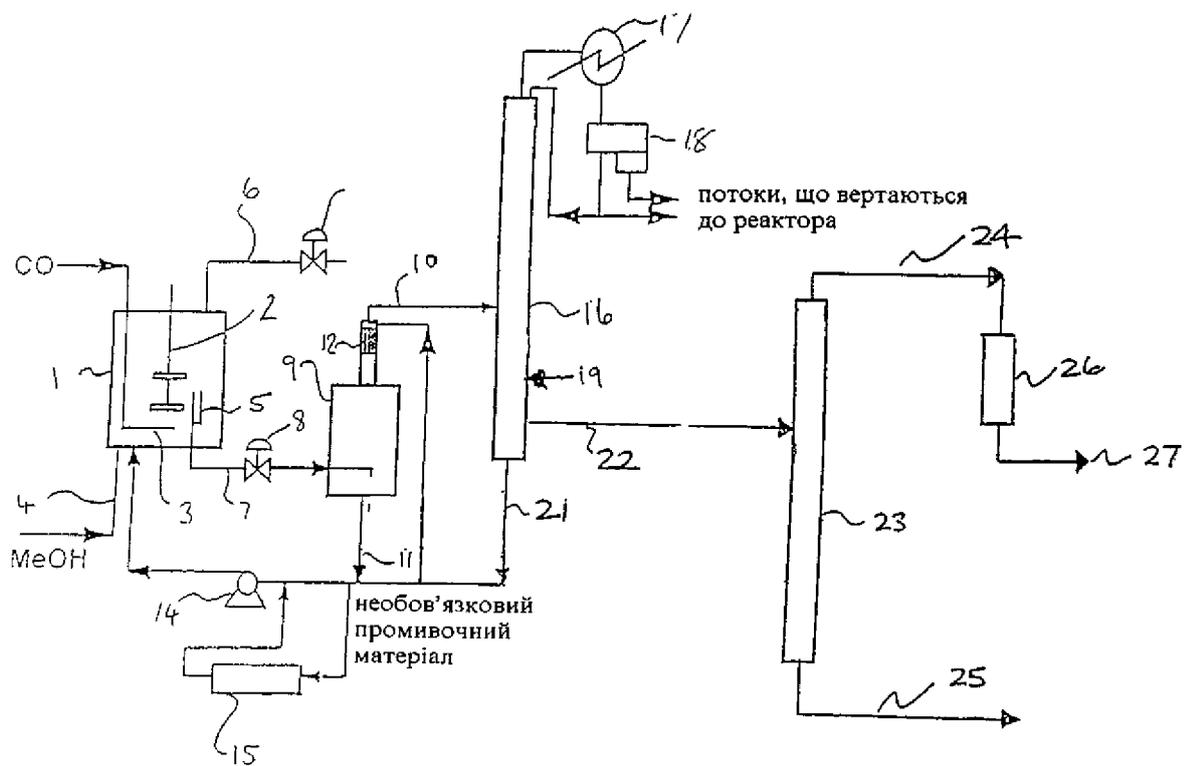
	Прикл. 1	Прикл. 2	Прикл. 3	Прикл. 4	Прикл. 5
Умови в реакторі					
температура в реакторі (°C)	189.0	191.2	189.0	189.0	189.0
тиск в реакторі	27.4	27.6	29.9	30.0	29.6
парціальний тиск CO (бар)	8.1	8.9	9.1	8.8	8.3
парціальний тиск H <sub>2</sub> (бар)	0.18	0.21	0.18	0.15	0.12
Рідка реакційна суміш					
вода (мас. %)	7.8	4.7	5.1	4.6	5.7
метилформиат (мас. %)	7.1	6.6	9.6	10.0	10.3
метилацетат (мас. %)	18.2	14.3	19.8	21.9	22.3
Iг (част./млн)	1320	1170	930	840	870
Ru (част./млн)	1760	1610	2040	2330	2870
H <sub>2</sub> у сировині (об. %)	0.86	0.06	0.30	0.30	0.29
швидкість карбонілювання (моль/лг)	17.8	17.3	20.3	19.8	19.8
витрата CO <sub>2</sub> (° від швидкості карбонілювання)	0.88	0.98	0.68	0.63	0.67
витрата CH <sub>4</sub> (° від швидкості карбонілювання)	1.02	0.83	0.89	0.81	0.84
Технологічний потік зі стадії (ε)					
веса в технологічному потоці (28)	510	780	790	920	830
проектне висота в технологічному потоці (28)	360	390	390	360	280



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3