



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **105359** (13) **C2**  
(51) МПК  
**C07C 51/12** (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2010 11095	(72) Винахідник(и):	Бріден Клайв Річард (GB), Фрум Саймон Фредерік Томас (GB), Хенніган Шон Ентоні (GB), Сміт Стівен Джеймс (GB)
(22) Дата подання заявки:	11.02.2009	(73) Власник(и):	БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, Chertsey Road, Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, United Kingdom (GB)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	12.05.2014	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	08250564.5	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 03097567 A, 27.11.2003 EP 0759419 A, 26.02.1997 EP 0752406 A, 08.01.1997 US 6617472 b1, 09.09.2003 WO 03106396 A, 24.12.2003
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	19.02.2008		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.12.2010, Бюл.№ 23		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	12.05.2014, Бюл.№ 9		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/GB2009/000381, 11.02.2009		

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

### (57) Реферат:

Спосіб одержання оцтової кислоти, що включає введення метанолу й/або його реакційноздатного похідного й монооксиду вуглецю у першу реакційну зону, що містить рідку реакційну композицію, яка включає каталізатор карбонілювання, необов'язково промотор каталізатора карбонілювання, метилйодид, метилацетат, оцтову кислоту й воду; витягання щонайменше частини рідкої реакційної композиції разом з розчиненим і/або захопленим монооксидом вуглецю з першої реакційної зони; направлення щонайменше частини витягнутої реакційної композиції у другу реакційну зону; направлення щонайменше частини рідкої реакційної композиції з другої реакційної зони у зону випарного поділу; причому температура рідкої реакційної композиції, що витягається з першої реакційної зони, становить від 170 до 195 °C; а температура рідкої реакційної композиції, що направляється з другої реакційної зони у зону випарного поділу, щонайменше на 8 °C перевищує температуру рідкої реакційної композиції, що витягається з першої реакційної зони.

UA 105359 C2



Даний винахід відноситься до способу одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу й/або його реакційно-здатного похідного.

Одержання оцтової кислоти шляхом карбонілювання метанолу й/або його реакційно-здатного похідного у присутності родієвого каталізатора описано, наприклад, у патентах GB-A-1 233 121, EP 0 384 652 і EP 0 391 680. Спосіб, який здійснюється у присутності іридієвого каталізатора, описаний, наприклад, у патентах GB-A-1 234 641, US-A-3 772 380, EP 0 616 997, EP 0 618 184, EP 0 786 447, EP 0 643 034 і EP 0 752 406.

Howard та ін. у *Catalysis Today*, т. 18 (1993), с.с.325-354 описали загальний спосіб карбонілювання метанолу з одержанням оцтової кислоти у присутності родієвого й іридієвого каталізаторів. Як описано, процес гомогенного карбонілювання метанолу з безперервною подачею каталізатора включає три основні секції: реакції, очищення й обробки газу, що відходить. Реакційна секція включає реактор з мішалкою, що працює при підвищеній температурі, і випарну посудину. Рідку реакційну композицію видаляють з реактора й направляють через зливальний клапан у випарну посудину, в якій від рідкої фракції відокремлюють парову фракцію, що включає здатні до конденсації компоненти (включаючи оцтову кислоту, що є продуктом), і газ, що відходить, низького тиску. Парову фракцію потім направляють у секцію очищення, у той час як рідку фракцію повертають у реактор. Як описано, секція очищення включає декілька дистиляційних колон, в яких з кінцевої оцтової кислоти видаляють домішки.

У патенті EP 0 685 446 описаний спосіб одержання оцтової кислоти, що включає карбонілювання метанолу монооксидом вуглецю у присутності родієвого каталізатора у першому реакторі. Реакційне текуче середовище, що містить розчинений монооксид вуглецю, направляють з першого реактора у другий реактор, в якому розчинений монооксид вуглецю без подачі додаткової кількості цієї речовини додатково вступає у реакцію, після чого реакційне текуче середовище вводять у випарну зону.

У патенті EP 0 846 674 описаний рідкофазний спосіб одержання карбонової кислоти, що включає карбонілювання алкільного спирту монооксидом вуглецю у присутності іридієвого каталізатора у першій реакційній зоні; у даному способі, щонайменше, частину рідкої реакційної композиції разом з розчиненим й/або захопленим монооксидом вуглецю видаляють з першої реакційної зони й направляють у другу реакційну зону, причому, щонайменше, частина розчиненого й/або захопленого монооксиду вуглецю з витягнутої реакційної композиції вступає у додаткову реакцію карбонілювання у другій реакційній зоні з утворенням додаткового продукту, що представляє собою карбонову кислоту, після чого реакційна композиція надходить у випарну зону.

Ні в патенті EP 0 685 446, ні в патенті EP 0 846 674 не наведені опис або припущення про те, що збільшення температури у другому реакторі може краще впливати на процес карбонілювання.

Зараз було зненацька виявлено, що при одержанні оцтової кислоти шляхом карбонілювання метанолу й/або його реакційно-здатного похідного монооксидом вуглецю виникає ряд переваг у випадку, якщо при проходженні рідкої реакційної композиції через другий реактор її температуру збільшують.

Відповідно, даний винахід забезпечує спосіб одержання оцтової кислоти, що включає наступні стадії:

а) введення метанолу й/або його реакційно-здатного похідного й монооксиду вуглецю у першу реакційну зону, що містить рідку реакційну композицію, яка включає каталізатор карбонілювання, необов'язково, промотор каталізатора карбонілювання, метилйодид, метилацетат, оцтову кислоту й воду;

б) витягання, щонайменше, частини рідкої реакційної композиції разом з розчиненим й/або захопленим монооксидом вуглецю й інших газів з першої реакційної зони;

в) направлення, щонайменше, частини витягнутої реакційної композиції у другу реакційну зону, в якій, щонайменше, частина розчиненого й/або захопленого монооксиду вуглецю споживається;

г) направлення, щонайменше, частини рідкої реакційної композиції з другої реакційної зони у зону випарного поділу з утворенням наступних фракцій: парової фракції, що включає оцтову кислоту, метилйодид, метилацетат і газ, що відходить, низького тиску, причому газ, що відходить, низького тиску включає монооксид вуглецю; і рідкої фракції, що включає каталізатор карбонілювання й, необов'язково, промотор каталізатора карбонілювання;

д) направлення парової фракції зі зони випарного поділу в одну або більше зону дистиляції з метою витягання кінцевої оцтової кислоти;

причому температура рідкої реакційної композиції, що витягається з першої реакційної зони, становить від 170 до 195 °С; а температура рідкої реакційної композиції, що направляється з другої реакційної зони у зону випарного поділу, щонайменше, на 8 °С перевищує температуру рідкої реакційної композиції, що витягається з першої реакційної зони.

У способі за даним винаходом температура рідкої реакційної композиції, що направляється з другої реакційної зони у зону випарного поділу, щонайменше, на 8 °С перевищує температуру рідкої реакційної композиції, що витягається з першої реакційної зони. Таке збільшення температури дозволяє здійснювати поліпшене відділення оцтової кислоти й інших здатних до конденсації компонентів від каталізатора карбонілювання й, необов'язково, промотору каталізатора карбонілювання у зоні випарного поділу. Таким чином, парова фракція зі зони випарного поділу буде містити більшу кількість оцтової кислоти, що дозволяє домогтися більше високого виходу оцтової кислоти. Додатково, об'єм і швидкість потоку рідкої фракції знизяться.

Збільшення температури рідкої реакційної композиції після її витягання з першої реакційної зони й перед подачею у зону випарного поділу дозволяє здійснювати роботу першої реакційної зони при більшій температурі, ніж в іншому випадку. Робота першої реакційної зони при зниженій температурі приведе до збільшення парціального тиску монооксиду вуглецю. Це може бути перевагою, оскільки збільшення парціального тиску монооксиду вуглецю приведе до підвищення швидкості карбонілювання.

Як альтернатива, якщо збільшена швидкість карбонілювання є небажаною, парціальний тиск монооксиду вуглецю можна підтримувати на бажаному рівні, наприклад, шляхом зниження швидкості виходу газу, що відходить, високого тиску з першої реакційної зони. Це є перевагою, оскільки витік монооксиду вуглецю в атмосферу знижується.

Таким чином, даний винахід забезпечує поліпшений спосіб одержання оцтової кислоти шляхом карбонілювання метанолу й/або його реакційно-здатного похідного. Конкретно, як описано вище, вихід кінцевої оцтової кислоти поліпшується, таким чином, забезпечується більше економічний спосіб.

У способі за даним винаходом придатні реакційно-здатні похідні метанолу включають метилацетат, диметиловий ефір і метилйодид. У способі за даним винаходом як реагенти можна використовувати суміш метанолу й/або його реакційно-здатних похідних. Переважно, як реагенти застосовують метанол і/або метилацетат.

Метилацетат можна одержувати *in situ* у рідкій реакційній композиції шляхом здійснення реакції між метанолом і/або його реакційно-здатним похідним і продуктом, що представляє собою оцтову кислоту, або розчинником. Переважно, концентрація метилацетату у рідкій реакційній композиції у першій реакційній зоні становить від 2 до 50 мас. %, більше переважно, від 3 до 35 мас. %

Переважно, концентрація метилйодиду у рідкій реакційній композиції у першій реакційній зоні незалежно становить від 1 до 20 мас. %, переважно, від 2 до 16 мас. %.

У способі за даним винаходом можна застосовувати каталізатор карбонілювання на основі благородного металу VIII групи. Переважно, каталізатор карбонілювання включає родій, іридій або їх суміші. Якщо каталізатор являє собою родій, то необов'язково використовуваний промотор каталізатора карбонілювання можна вибирати із групи, що включає йодиди лужних металів, наприклад, йодид літію, йодиди лужноземельних металів, йодиди металів групи алюмінію й/або органічні йодидні солі. Якщо каталізатор являє собою іридій, необов'язково використовуваний промотор каталізатора карбонілювання можна вибирати із групи, що включає рутеній, осмій, реній та їх суміші.

Якщо каталізатором карбонілювання є іридій, то він може включати будь-яку іридієвмісну сполуку, розчинну у рідкій реакційній композиції. Іридієвий каталізатор можна додавати до рідкої реакційної композиції у будь-якій придатній формі, яка розчинна у рідкій реакційній композиції, або яку можна перевести у розчинну форму. Переважно, іридій можна застосовувати у вигляді сполуки, що не містить хлорид, наприклад, ацетату, розчинного в одному або більше компоненті рідкої реакційної композиції, наприклад, у воді й/або оцтовій кислоті, таким чином, його можна додавати у реакцію у вигляді розчину у цих речовинах. Приклади придатних іридієвмісних сполук, які можна додавати до рідкої реакційної композиції, включають  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}_2]^+\text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^+\text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^+\text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]^+\text{H}^+$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$ , металевий іридій,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ , ацетат іридію,  $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ , а також гексахлоріридієву кислоту  $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ , переважно, комплекси іридію, що не містять хлоридів, наприклад, ацетати, оксалати й ацетил ацетати.

Переважно, концентрація іридієвого каталізатора у рідкій реакційній композиції у першій і другій реакційних зонах незалежно становить від 100 до 6000 част./млн. у розрахунку на масу іридію.

Якщо каталізатор карбонілювання являє собою іридій, промотор каталізатора карбонілювання, переважно, являє собою рутеній. Промотор може включати будь-яку сполуку, що містить рутеній, розчинну у рідкій реакційній композиції. Рутенієвий промотор можна додавати до рідкої реакційної композиції у будь-якій придатній формі, яка розчинна у рідкій реакційній композиції, або яку можна перевести у розчинну форму. Переважно, рутенієвий промотор можна застосовувати у вигляді сполуки, що не містить хлорид, наприклад, ацетату, розчинного в одному або більше компоненті рідкої реакційної композиції, наприклад, у воді й/або оцтовій кислоті, таким чином, його можна додавати у реакцію у вигляді розчину у цих речовинах.

Приклади придатних для застосування рутенієвмісних сполук включають хлорид рутенію (III), тригідрат хлориду рутенію (III), хлорид рутенію (IV), бромід рутенію (III), йодид рутенію (III), металевий рутеній, оксиди рутенію, формиат рутенію (III),  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{H}^+$ , тетра(ацето)хлорорутеній (II, III), ацетат рутенію (III), пропіонат рутенію (III), бутират рутенію (III), пентакарбоніл рутенію, трирутенийдодекакарбоніл і змішані галогенкарбоніли рутенію, наприклад, димер дихлоротрикарбонілрутенію (II), димер дибромотрикарбонілрутенію (II), а також інші рутенійорганічні комплекси, наприклад, тетрахлорбіс(4-кумол)дирутеній (II), тетрахлорбіс(бензол)дирутеній (II), полімер дихлоро(циклоокта-1,5-дієн)рутенію (II) і трис(ацетилацетонат)рутенію (III).

Переважно, сполуки, що містять рутеній, не містять домішок, які забезпечують або утворюють *in situ* йонні йодиди, здатні інгібувати реакцію, наприклад, солей лужних або лужноземельних або інших металів.

Переважно, рутенієвий промотор присутній в ефективній кількості, аж до межі його розчинності у рідкій реакційній композиції, рідкій фракції й/або будь-якому іншому рідкому потоці процесу, що повертається у зони реакції карбонілювання з однієї або більше зон дистиляції.

Рутенієвий промотор, придатним чином, є присутнім у рідкій реакційній композиції при молярному відношенні кожного з рутенієвих промоторів до іридію, що становить від 0,1/1 до 100/1, переважно, більше 0,5/1, більше переважно, більше 1/1 і, переважно, не більше 20/1, більше переважно, не більше 15/1 і, ще більше переважно, не більше 10/1.

Концентрація рутенієвого промотору у рідкій реакційній композиції у кожній з першої і другої реакційних зон, незалежно, становить менше 6000 част./млн. Придатна концентрація промотору становить від 400 до 5000 част./млн., наприклад, від 2000 до 4000 част./млн.

Придатні родієві каталізатори карбонілювання описані, наприклад, у патентах EP-A-0 161 874, US 6 211 405 і EP-A-0 728 727.

Якщо каталізатор карбонілювання являє собою родій, концентрація родієвого каталізатора у рідкій реакційній композиції, переважно, становить від 50 до 5000 част./млн., переважно, від 100 до 1500 част./млн. у розрахунку на масу родію.

Якщо як каталізатор застосовують родій, то, переважно, як промотор застосовують йодид лужного металу, наприклад, йодид літію, як описано, наприклад, у патентах EP-A-0 161 874, US 6 211 405 і EP-A-0 728 727.

Придатним чином, парціальний тиск монооксиду вуглецю, що присутній у першій реакційній зоні, становить від  $1 \times 10^5$  до  $7 \times 10^6 \text{ Нм}^{-2}$ , переважно, від  $1 \times 10^5$  до  $3,5 \times 10^6 \text{ Нм}^{-2}$ .

У рідкій реакційній композиції *in situ* може утворюватися вода, наприклад, за реакцією етерифікації між метанолом і оцтовою кислотою, що утворюється у процесі. Додатково або як альтернатива, воду можна незалежно вводити у першу реакційну зону разом з іншими компонентами рідкої реакційної композиції або окремо від них. Якщо як каталізатор карбонілювання застосовують іридій, кількість води у рідкій реакційній композиції у першій реакційній зоні, придатним чином, становить, щонайменше, 0,5 мас. %, і не більше 15 мас. %, наприклад, не більше 10 мас. %, переважно, не більше 8 мас. %. Якщо як каталізатор карбонілювання застосовують родій, кількість води у першій реакційній зоні, переважно, становить від 0,1 до 15 мас. %, переважно, від 1 до 15 мас. %, більше переважно, від 1 до 8 мас. %.

Перша реакційна зона може включати традиційну рідкофазну реакційну зону карбонілювання. Роботу першої реакційної зони можна здійснювати при тиску реакції, що становить від  $1 \times 10^6$  до  $2 \times 10^7 \text{ Нм}^{-2}$ , переважно, від  $1,5 \times 10^6$  до  $1 \times 10^7 \text{ Нм}^{-2}$ , більше переважно, від  $1,5 \times 10^6$  до  $5 \times 10^6 \text{ Нм}^{-2}$ .

На стадії б) процесу за даним винаходом, щонайменше, частину рідкої реакційної композиції разом з розчиненим й/або захопленим монооксидом вуглецю вивантажують з першої реакційної зони, а на стадії в) щонайменше, частину вивантаженого рідкого й розчиненого й/або захопленого монооксиду вуглецю подають у другу реакційну зону, в якій розчинений й/або захоплений монооксид вуглецю споживається у додатковій реакції карбонілювання з

одержанням додаткової кількості оцтової кислоти. Переважно, по суті, всю рідку реакційну композицію разом з розчиненим і/або захопленим монооксидом вуглецю, вивантажену з першої реакційної зони, направляють у другу реакційну зону.

5 Переважно, температура рідкої реакційної композиції, вивантаженої з першої реакційної зони, становить від 185 до 195 °C.

Роботу другої реакційної зони можна здійснювати при такому реакційному тиску, що, по суті, дорівнює реакційному тиску у першій реакційній зоні.

Переважно, об'єм другої реакційної зони становить від 5 до 20 %, більше переважно, від 10 до 20 % об'єму першої реакційної зони.

10 Збільшення температури рідкої реакційної композиції після її вивантаження з першої реакційної зони й до її подачі у зону випарного поділу можна досягти за допомогою введення монооксиду вуглецю у другу реакційну зону, на додаток до монооксиду вуглецю, розчиненому й/або захопленому рідкою реакційною композицією, вивантаженою з першої реакційної зони.

15 Як альтернатива або на додаток, збільшення температури можна домогтися шляхом нагрівання другої реакційної зони.

Введення додаткової кількості монооксиду вуглецю у другу реакційну зону приводить до збільшення кількості продуктів реакції карбонілювання, що відбувається у ній. Під час відсутності не прореагуваного метанолу, збільшення ступеня карбонілювання приводить до споживання метилацетату й води, що є присутніми у рідкій реакційній композиції, з утворенням оцтової кислоти. Конкретно, 1 моль метилацетату, 1 моль води й 1 моль монооксиду вуглецю будуть утворювати 2 моля оцтової кислоти. Таке карбонілювання метилацетату є екзотермічним процесом; отже, це карбонілювання забезпечує збільшення температури у другій реакційній зоні.

25 Придатна кількість додаткового монооксиду вуглецю, який можна ввести у другу реакційну зону, становить від 0,5 до 20 %, переважно, від 1 до 15 %, більше переважно, від 1 до 10 % у розрахунку на загальну кількість монооксиду вуглецю, введенного у першу реакційну зону.

Придатним чином, парціальний тиск монооксиду вуглецю, що присутній у другій реакційній зоні, становить від  $1 \times 10^5$  до  $3,5 \times 10^6$  Нм<sup>-2</sup>, переважно, від  $1 \times 10^5$  до  $1,5 \times 10^6$  Нм<sup>-2</sup>.

30 Збільшення карбонілювання у другій реакційній зоні само по собі має ряд переваг. Конкретно, оскільки утворюється оцтова кислота, у паровій фракції у зоні випарного поділу буде міститися ще більша додаткова кількість оцтової кислоти. Додатково, оскільки метилацетат і вода споживаються, відділення кінцевої оцтової кислоти від легких компонентів (які включають метилацетат і воду) зажадає менших енергетичних витрат, ніж в іншому випадку.

35 Як альтернатива, оскільки метилацетат і вода споживаються у другій реакційній зоні, роботу першої реакційної зони можна здійснювати при більше високих концентраціях метилацетату й води без негативного впливу на рідку реакційну композицію, що направляється у зону випарного поділу; і оскільки зі збільшенням концентрацій метилацетату й води утворення побічних продуктів процесів карбонілювання метанолу, як правило, знижується, то здійснення роботи першої реакційної зони при більше високих концентраціях метилацетату й води може привести до загального зниження утворення побічних продуктів.

40 Придатним чином, загальний час знаходження рідкої реакційної композиції у другій реакційній зоні становить від 10 секунд до 5 хвилин, переважно, від 30 секунд до 3 хвилин.

45 Якщо у другу реакційну зону вводять додаткову кількість монооксиду вуглецю, його можна подавати окремо в одній або більше точок усередині другої реакційної зони. Такий додатковий монооксид вуглецю може містити домішки, наприклад, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> і CH<sub>4</sub>. Додатковий монооксид вуглецю може перебувати у складі газу, що відходить, високого тиску з першої реакційної зони, що може зі забезпеченням переваги дозволити здійснювати роботу першої реакційної зони при більше високому тиску CO, що веде до збільшення потоку монооксиду вуглецю, який подається у другу реакційну зону. Крім того, це може виключити необхідність в обробці газу, що відходить, високого тиску.

50 Додаткова кількість монооксиду вуглецю також може входити до складу іншого газового потоку, що містить монооксид вуглецю, такого як, наприклад, багатого монооксидом вуглецю потоку з іншої установки.

55 У процесах карбонілювання зі застосуванням іридієвих каталізаторів і рутенієвих промоторів переважно, щоб загальна кількість монооксиду вуглецю, яка вводиться у першу й другу реакційні зони, була достатньою для зниження до мінімуму осадження іридієвого каталізатора й/або рутенієвого промотору. Відповідно до патенту EP 1 506 151, підтримка концентрації монооксиду вуглецю у газі, що відходить, низького тиску, який можна відокремлювати від парової фракції, що утворюється у зоні випарного поділу в одній або більше зоні дистиляції, відповідно до формули  $Y > mX + C$ , в якій Y являє собою молярну концентрацію монооксиду

вуглецю у газі, що відходить, низького тиску,  $X$  являє собою концентрацію рутенію у рідкій реакційній композиції (част./млн.(мас.)),  $m$  становить приблизно 0,012, а  $C$  становить приблизно -8,7, дозволяє знизити до мінімуму осадження каталітичної системи (тобто іридієвого каталізатора й рутенієвого промотору). У способі за даним винаходом переважно, щоб

5 концентрація монооксиду вуглецю у газі, що відходить, низького тиску приблизно на 15 мольн. % перевищувала значення  $mX + C$  з метою досягнення збільшення на кожні 10 °C температури рідкої реакційної композиції, що направляється у зону випарного поділу, у порівнянні з температурою рідкої реакційної композиції, що вивантажується з першої реакційної зони.

Переважно, перша й друга реакційна зони перебувають в окремих реакційних посудинах, обладнаних засобами вивантаження з першої реакційної посудини й направлення у другу реакційну посудину рідкої реакційної композиції з розчиненим і/або захопленим нею монооксидом вуглецю. Придатна друга окрема реакційна посудина може включати посудину, здатну виступати як реактор з поршневим потоком. Друга реакційна посудина може, наприклад, являти собою секцію труби між першою реакційною посудиною й зоною випарного поділу.

15 Як альтернатива, друга реакційна посудина може включати вбудовану частину першої реакційної посудини, наприклад, ущільнювальний піддон. У додатковому кращому варіанті друга реакційна зона може включати як вбудовану частину першої реакційної посудини, так і окрему другу реакційну посудину. Конструкція другої реакційної зони, придатним чином, спрямована на зниження до мінімуму або, по суті, виключення зворотного змішання у другій реакційній зоні.

20 Переважно, концентрація метилацетату у рідкій реакційній композиції у другій реакційній зоні становить від 2 до 40 мас. %, більше переважно, від 2 до 25 мас. %.

Якщо підвищення температури рідкої реакційної композиції після її вивантаження з першої реакційної зони й до її подачі у зону випарного поділу здійснюють шляхом введення додаткової кількості монооксиду вуглецю у другу реакційну зону, то, переважно, концентрація метилацетату у рідкій реакційній композиції, що подається у зону випарного поділу, щонайменше, на 1,5 мас. % менше концентрації метилацетату у рідкій реакційній композиції, що вивантажується з першої реакційної зони.

Якщо як каталізатор карбонілювання застосовують іридій, то кількість води у рідкій реакційній композиції у другій реакційній зоні, придатним чином, становить від не менше ніж 0,5 мас. % до не більш ніж 15 мас. %, наприклад, до 10 мас. %, переважно, до 8 мас. %. Якщо як каталізатор карбонілювання застосовують родій, то кількість води у другій реакційній зоні, переважно, становить від 0,1 до 15 мас. %, переважно, від 1 до 15 мас. %, більше переважно, від 1 до 8 мас. %.

35 Якщо підвищення температури рідкої реакційної композиції після її вивантаження з першої реакційної зони й до її подачі у зону випарного поділу здійснюють шляхом введення додаткової кількості монооксиду вуглецю у другу реакційну зону, то, переважно, концентрація води у рідкій реакційній композиції, що подається у зону випарного поділу, не менше ніж на 0,4 мас. % нижча, ніж концентрація води рідкої реакційної композиції, що вивантажується з першої реакційної зони.

40 Переважно, концентрація метилйодиду у рідкій реакційній композиції, що перебуває у другій реакційній зоні, становить від 1 до 20 мас. %, переважно, від 2 до 16 мас. %.

На стадії г) способу за даним винаходом, щонайменше, частину рідкої реакційної композиції зі стадії в) подають у зону випарного поділу. Придатним чином, у зону випарного поділу направляють, по суті, всю рідку реакційну композицію зі стадії в). Як альтернатива, одну або більше частин рідкої реакційної композиції зі стадії в) можна вивантажувати із другої реакційної зони й, наприклад, направляти у контур утилізаційного казана.

Переважно, температура рідкої реакційної суміші, що направляється у зону випарного поділу, становить не більше 215 °C. Підтримка температури рідкої реакційної композиції, що направляється у зону випарного поділу, на рівні не більше 215 °C може дозволити уникнути деяких негативних ефектів, наприклад, розкладання каталізатора карбонілювання й/або промотору каталізатора карбонілювання.

Переважно, температура рідкої реакційної композиції, що направляється у зону випарного поділу, становить від 195 до 215 °C, більше переважно, від 200 до 215 °C.

55 Переважно, рідка реакційна композиція, що направляється у зону випарного поділу, має температуру, яка вища температури рідкої реакційної композиції, що вивантажується з першої реакційної зони, на 10-20 °C.

Рідку реакційну композицію можна направляти у зону випарного поділу за допомогою зливального клапана.

Зона випарного поділу може включати адіабатичну випарну посудину. Як альтернатива, зона випарного поділу може включати засоби для нагрівання.

Роботу зони випарного поділу можна здійснювати при тиску, що становить від 0 до 10 бар (відн.), переважно, від 0 до 3 бар (відн.).

5 Переважно, щонайменше, частину рідкої фракції зі зони випарного поділу повертають у першу реакційну зону й/або другу реакційну зону.

Як описане вище, поліпшений поділ у зоні випарного поділу веде до зниження об'єму й швидкості потоку рідкої фракції. Таким чином, якщо, щонайменше, частину рідкої реакційної фракції повертають у першу реакційну зону, то зниження швидкості потоку рідкої фракції приведе до зниження охолодження у першій реакційній зоні. Знижене охолодження у першій реакційній зоні може дозволити з користю застосувати тепло, що в іншому випадку було б даремно витрачене; у такий спосіб знижуються енергетичні витрати способу. Додатково, оскільки швидкість потоку рідкої фракції знижується, також понизяться швидкості потоку рідкої реакційної композиції, що направляється з першої реакційної зони у другу реакційну зону, і рідкої реакційної композиції, що направляється з другої реакційної зони у зону випарного поділу. У результаті, кількість каталізатора карбонілювання й необов'язково застосовуваного промотору каталізатора карбонілювання, що направляються у зону випарного поділу, у розрахунку на одиницю часу, знизяться; і, оскільки парова фракція містить велику кількість оцтової кислоти, кількість каталізатора й необов'язково використовуваного промотору, що подаються у зону випарного поділу, у розрахунку на одиницю оцтової кислоти, також знизяться.

На стадії д) способу кінцеву оцтову кислоту виділяють з парової фракції зі зони випарного поділу за допомогою дистиляції. Зона дистиляції може являти собою будь-яке традиційне дистиляційне встаткування, застосовуване у виробництві оцтової кислоти. Наприклад, зона дистиляції може включати першу дистиляційну колону, в якій кінцеву оцтову кислоту відокремлюють від легких компонентів, наприклад, метилйодиду й метилацетату. Легкі компоненти видаляють як легку фракцію і їх можна повернути у першу або другу реакційні зони. Також як легку фракцію видаляють газ, що відходить, низького тиску, що включає не здатні до конденсації гази, такі як азот, монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю. Такий потік газу, що відходить, низького тиску можна пропускати через секцію обробки газу, що відходить, з метою видалення здатних до конденсації матеріалів, наприклад, метилйодиду, після чого його можна видалити в атмосферу, наприклад, шляхом спалювання у факелі. Зона дистиляції може включати додаткові дистиляційні колони з метою очищення кінцевої оцтової кислоти від додаткових домішок, таких як вода й побічні продукти з високою температурою кипіння.

Температуру рідкої реакційної композиції, що вивантажується з першої реакційної зони, можна вимірювати у вихідному отворі першої реакційної зони, через який рідку реакційну композицію витягають.

Температуру рідкої реакційної композиції, що направляється з другої реакційної зони у зону випарного поділу, можна вимірювати у вхідному отворі зони випарного поділу, через який надходить рідка реакційна композиція. Якщо рідку реакційну композицію направляють у зону випарного поділу за допомогою зливального клапана, температуру рідкої реакційної композиції, що надходить з другої реакційної зони, можна вимірювати у зливальному клапані.

Спосіб за даним винаходом можна здійснювати у періодичному або безперервному режимі, переважно, у безперервному режимі.

Далі спосіб за даним винаходом буде проілюстрований нижченаведеними не обмежуваними сферу дії даного винаходу прикладами з посиланням на фіг. 1. На фіг. 1 у схематичній формі представлено встаткування, що підходить для здійснення способу за даним винаходом.

Устаткування включає першу реакційну зону 1, другу реакційну зону 2, зону випарного поділу 3 і сполучену дистиляційну колону для відгону легких фракцій і сушіння (не показана). При здійсненні способу метанол і монооксид вуглецю подають у першу реакційну зону 1 по лініях 4 і 5 відповідно. У першій реакційній зоні 1 монооксид вуглецю контактує з рідкою реакційною композицією, що включає каталізатор карбонілювання, необов'язково використовуваний промотор каталізатора карбонілювання, метанол, метилацетат, воду, метилйодид і оцтову кислоту. Рідку реакційну композицію вивантажують з першої реакційної зони 1 по лінії 6 і направляють у другу реакційну зону 2, в яку по лінії 7 подають додаткову кількість монооксиду вуглецю. Рідку реакційну композицію з другої реакційної зони 2 направляють через зливальний клапан 8 у зону випарного поділу 3, в якій композицію розділяють на дві фази: парову фракцію й рідку фракцію. Парову фракцію, що включає оцтову кислоту, метилйодид, воду, метанол і метилацетат, подають по лінії 9 у зону дистиляції, що включає сполучену колону для відгону легких фракцій і сушіння (не показана), з якого видаляють газ, що відходить, низького тиску з метою виділення очищеної оцтової кислоти. Рідку



фракцію, що включає частки каталізатора й оцтову кислоту, повертають у першу реакційну зону 1 за допомогою лінії 10.

У нижчеподаних прикладах оцтову кислоту одержували шляхом карбонілювання метанолу монооксидом вуглецю у присутності іридієвого каталізатора й рутенієвого промотору зі застосуванням устаткування, проілюстрованого на фіг. 1. Перша реакційна зона 1 включала реактор основного карбонілювання з мішалкою об'ємом 6 літрів, друга реакційна зона 2 включала додатковий реактор з поршневим потоком, оснащений нагрівачами, об'єм якого становив приблизно 12 % об'єму основного реактора, а зона випарного поділу 3 включала адіабатичну випарну посудину. Робочий тиск основного реактора становив 27,6 бар (відн.) ( $2,76 \cdot 10^5 \text{ Нм}^{-2}$ ), а температуру основного реактора підтримували на рівні приблизно 190 °С. Основний реактор був оснащений мішалкою/лопатевою мішалкою й дефлекторним кошиком з метою забезпечення ретельного перемішування рідких і газоподібних реагентів. Монооксид вуглецю подавали в основний реактор з товстостінних балонів за допомогою зрошувача, встановленого нижче мішалки. З метою зниження до мінімуму влучення заліза в основний реактор 1, монооксид вуглецю подавали через вугільний фільтр (не показаний). Оболонка (не показана), в якій циркулювало гаряче масло, дозволяла підтримувати постійну реакційну температуру рідкої реакційної композиції в основному реакторі 1. Роботу адіабатичної випарної посудини здійснювали при тиску, що становить 1,48 бар (відн.) ( $1,48 \cdot 10^5 \text{ Нм}^{-2}$ ). Концентрацію монооксиду вуглецю у газі, що відходить, низького тиску, що виходить зі сполученої колони для відгону легких фракцій і сушіння, підтримували на рівні 50-55 мольн. %. Рідку реакційну композицію у зливальному клапані аналізували за допомогою ближньої інфрачервоної спектроскопії кожні 4 хвилини, а також за допомогою газової хроматографії 3 рази на добу. Газ, що відходить, високого тиску випускали через верхню частину основного реактора.

Із застосуванням вищеописаної апаратури, способу й умов роботи, але без використання вторинного реактора, здійснювали порівняльний експеримент (експеримент А), в якому склад рідкої реакційної композиції в основному реакторі підтримували таким чином, щоб він включав: 5 мас. % води, 7 мас. % метилдодиду й 12 мас. % метилацетату. Температура рідкої реакційної композиції в основному реакторі й у зливальному клапані, дані про склад рідкої реакційної композиції й швидкості різних потоків процесу наведені у таблиці 1.

Після завершення порівняльного експерименту включали вторинний реактор, і швидкість карбонілювання збільшували шляхом додавання іридію й рутенію у лінію 10, при цьому швидкість утворення продукту становила близько 5,8 кг/год. Температуру рідкої реакційної композиції, що вивантажується з першої реакційної зони, підтримували на рівні приблизно 190 °С, а температуру рідкої реакційної композиції, що направляється у зону випарного поділу, підтримували на рівні близько 210 °С. Процес здійснювали у таких умовах протягом 8 тижнів. Температура рідкої реакційної композиції в основному реакторі й у зливальному клапані, дані про склад рідкої реакційної композиції й швидкості різних потоків процесу по закінченні 3 тижнів (приклад 1) і по закінченні 5 тижнів (приклад 2) наведені у таблиці 1. Після роботи процесу протягом 8 тижнів установку виключали, і поверхні пристроїв, що контактували з рідкою реакційною композицією, візуально обстежували на предмет відкладень і корозії. Приклади 1 і 2 є прикладами відповідно до даного винаходу.

Після завершення візуального обстеження установку включали знову й здійснювали її роботу при продуктивності, що становить приблизно 4,6 кг/год. Температуру рідкої реакційної композиції, що вивантажується з першої реакційної зони, підтримували на рівні приблизно 190 °С, а температуру рідкої реакційної композиції, що направляється у зону випарного поділу, підтримували на рівні близько 230 °С. Процес здійснювали у таких умовах протягом 4 тижнів. Температура рідкої реакційної композиції в основному реакторі й у зливальному клапані, дані про склад рідкої реакційної композиції й швидкості різних потоків процесу за 3 дні (приклад 3) і за 2 дні (приклад 4) до закінчення випробування наведені у таблиці 1. Після роботи процесу протягом 4 тижнів установку виключали, і поверхні пристроїв, що контактували з рідкою реакційною композицією, візуально обстежували на предмет відкладень і ознак корозії.

З таблиці 1 видно, що у прикладах 1, 2, 3 і 4 швидкість потоку рідкої фракції знижувалася після включення вторинного реактора. Це вказує на те, що ріст температури у вторинному реакторі дозволяє здійснювати поліпшене відділення здатних до конденсації речовин від каталізатора й промотору.

Крім того, з таблиці 1 видно, що у прикладах 1, 2, 3 і 4 концентрація оцтової кислоти, що присутня у паровій фракції, зросла після включення вторинного реактора. Це вказує на те, що спосіб за даним винаходом дозволяє досягати збільшеного виходу кінцевої оцтової кислоти.

На додаток, з таблиці 1 видно, що у прикладах 1, 2, 3 і 4 відношення концентрацій оцтової кислоти до концентрацій метилацетату й води у складі рідкої реакційної композиції, що

направляється у випарну посудину, збільшувалося після включення вторинного реактора. Це свідчить про те, що у вторинному реакторі протікає додаткове карбонілювання.

Додатково, з таблиці 1 видно, що у прикладах 1, 2, 3 і 4 швидкість потоку рідкої реакційної композиції, що направляється у випарну посудину, знизилася після включення вторинного реактора. Це свідчить про те, що кількість каталізатора й промотору, що переходять у випарну посудину, у розрахунку на одиницю оцтової кислоти, знизилася.

Після завершення роботи процесу протягом 8 тижнів при підтримці температури рідкої реакційної композиції у зливальному клапані на рівні близько 210 °С, поверхні пристроїв, що контактували з рідкою реакційною композицією, зберегли свій первісний зовнішній вигляд.

Після завершення роботи процесу протягом 4 тижнів при температурі рідкої реакційної композиції у зливальному клапані, що становила близько 230 °С, на поверхнях пристроїв, що контактували з рідкою реакційною композицією, були присутні темні мітки, що дозволяє припустити, що відбувалося розкладання каталізатора й/або промотору.

Таблиця 1

При- клад	Температура (°С)		Склад рідкої реакційної композиції у зливальному клапані				
	У першій реакційній зоні	У зливальному клапані	Молярне відношення Ru:Ir	H <sub>2</sub> O (мас. %)	MeI (мас. %)	MeOAc (мас. %)	AcOH (мас. %)
A	190,0	188,3	3,78:1	4,9	6,8	11,3	74,5
1	190,4	209,5	1,52:1	4,0	6,7	10,3	74,5
2	190,1	209,3	1,95:1	4,0	7,0	10,0	75,1
3	191,1	229,5	1,38:1	4,8	5,2	5,7	82,0
4	190,6	230,0	1,39:1	4,8	5,8	5,8	81,9

Таблиця 1

Вміст AcOH у рідкій фракції (мас. %)	Вміст AcOH у паровій фракції (мас. %)	Швидкості потоків (кг/год.)				
		CO, який надходить у другу реакційну зону	Потік, що надходить у випарювальну ємність	Рідка фракція	Парова фракція	Продукт із основ сполученої колони для відгону легких фракцій/сушіння
83,6	51,8	n/a	28,4	20,1	8,4	4,4
84,1	59,7	0,22	24,4	14,5	10,0	6,0
85,9	61,8	0,32	19,8	10,7	9,2	5,6
87,7	67,7	0,52	21,4	15,0	6,5	4,6
88,1	65,4	0,50	24,4	17,5	0,9	4,7

### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання оцтової кислоти, що включає наступні стадії:

а) введення метанолу й/або його реакційноздатного похідного, вибраного з метилацетату, диметилового ефіру та метилйодиду, й монооксиду вуглецю у першу реакційну зону, що містить рідку реакційну композицію, яка включає каталізатор карбонілювання, необов'язково, промотор каталізатора карбонілювання, метилйодид, метилацетат, оцтову кислоту й воду;

б) витягання щонайменше частини рідкої реакційної композиції разом з розчиненим і/або захопленим монооксидом вуглецю й інших газів з першої реакційної зони;

в) направлення щонайменше частини витягнутої рідкої реакційної композиції у другу реакційну зону, в якій споживається щонайменше частина розчиненого й/або захопленого монооксиду вуглецю;

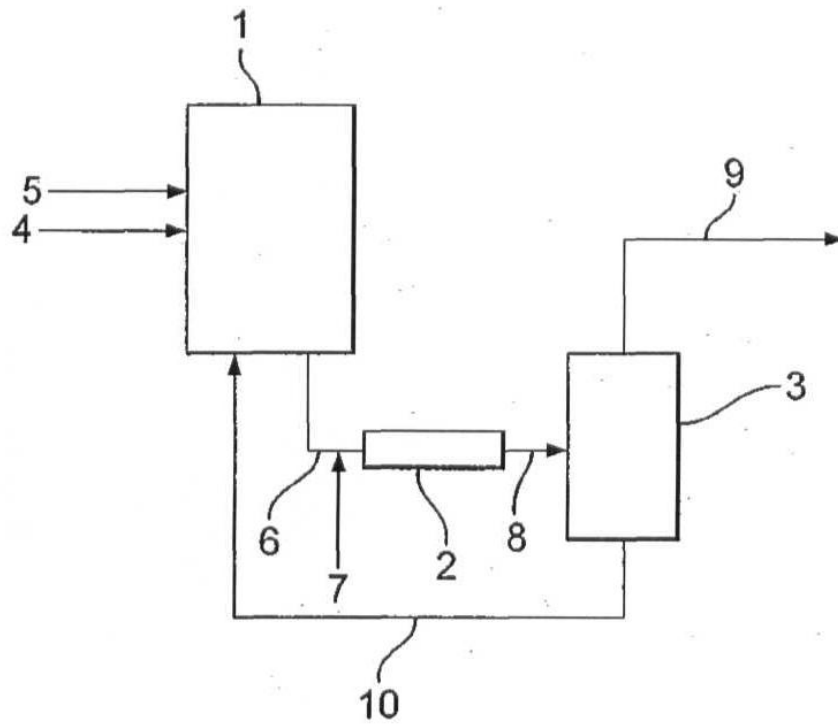
г) направлення щонайменше частини рідкої реакційної композиції з другої реакційної зони у зону випарного поділу з утворенням: парової фракції, що включає оцтову кислоту, метилйодид, метилацетат і газ, що відходить, низького тиску, який включає монооксид вуглецю; і рідкої фракції, що включає каталізатор карбонілювання й, необов'язково, промотор каталізатора карбонілювання;

д) направлення парової фракції із зони випарного поділу в одну або більше зон дистиляції з метою витягання кінцевої оцтової кислоти;

причому температура рідкої реакційної композиції, що витягають з першої реакційної зони, становить від 170 до 195 °С; а температура рідкої реакційної композиції, що направляють з другої реакційної зони у зону випарного поділу, щонайменше на 8 °С перевищує температуру рідкої реакційної композиції, що витягають з першої реакційної зони.

- 5 2. Спосіб за п. 1, у якому каталізатор карбонілювання являє собою іридій.
3. Спосіб за п. 2, у якому промотор каталізатора карбонілювання вибирають з групи, що включає рутеній, осмій і реній.
4. Спосіб за п. 3, у якому промотор каталізатора карбонілювання являє собою рутеній.
5. Спосіб за п. 1, у якому каталізатор карбонілювання являє собою родій.
- 10 6. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому температура рідкої реакційної композиції, що вивантажують з першої реакційної зони, становить від 185 до 195 °С.
7. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому об'єм другої реакційної зони становить від 5 до 20 % від об'єму першої реакційної зони, переважно від 10 до 20 %, від об'єму першої реакційної зони.
- 15 8. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому у другу реакційну зону вводять монооксид вуглецю, на додаток до монооксиду вуглецю, розчиненого й/або захопленого рідкою реакційною композицією, що вивантажують з першої реакційної зони.
9. Спосіб за п. 8, у якому кількість додаткового монооксиду вуглецю, що вводять у другу реакційну зону, становить від 0,5 до 20 %, переважно від 1 до 15 %, більш переважно від 1 до
- 20 10 %, від кількості монооксиду вуглецю, що вводять у першу реакційну зону.
10. Спосіб за будь-яким із пп. 1-9, у якому другу реакційну зону піддають нагріванню.
11. Спосіб за п. 4, у якому концентрація монооксиду вуглецю у газі, що відходить, низького тиску приблизно на 15 мольн. % перевищує значення  $mX+C$  з метою досягнення збільшення на кожні 10° С температури рідкої реакційної композиції, що направляють у зону випарного поділу, у
- 25 порівнянні з температурою рідкої реакційної композиції, що вивантажують з першої реакційної зони, де X являє собою концентрацію рутенію у рідкій реакційній композиції (част./млн.(мас.)), т становить близько 0,012, а С становить приблизно -8,7.
12. Спосіб за п. 8, у якому концентрація метилацетату у рідкій реакційній композиції, що направляють у зону випарного поділу, щонайменше на 1,5 мас. % нижча концентрації
- 30 метилацетату у складі рідкої реакційної композиції, що вивантажують з першої реакційної зони.
13. Спосіб за п. 8, у якому концентрація води у рідкій реакційній композиції, що направляють у зону випарного поділу, щонайменше на 0,4 мас. % менша, ніж концентрація води у рідкій реакційній композиції, що вивантажують з першої реакційної зони.
14. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому температура рідкої реакційної композиції, що направляють у зону випарного поділу, становить не більше 215 °С.
- 35 15. Спосіб за п. 14, у якому температура рідкої реакційної композиції, що направляють у зону випарного поділу, становить від 195 до 215 °С, переважно від 200 до 215 °С.
16. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому температура рідкої реакційної композиції, що направляють у зону випарного поділу, на 10-20 °С вища, ніж температура рідкої реакційної
- 40 композиції, що вивантажують з першої реакційної зони.

Fig. 1



Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601