



УКРАЇНА

(19) UA (11) 76735 (13) C2
(51) МПК
C07C 51/12 (2006.01)
C07C 51/47 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) БЕЗПЕРЕРВНІ СПОСОБИ ВИРОБНИЦТВА ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ З МЕТАНОЛУ ТА СПОСІБ ОБРОБКИ ПОТОКУ РІДКОЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

1

(21) 2003087485
(22) 06.02.2002
(24) 15.09.2006
(86) PCT/US02/03445, 06.02.2002
(31) 09/778,663
(32) 07.02.2001
(33) US
(46) 15.09.2006, Бюл. № 9, 2006 р.
(72) Скейтс Марк О., US, Блей Джордж А., US, Торренс Г. Полл, US, Броуссард Джеррі А., US
(73) СЕЛАНІЗ ІНТЕРНЕТШІЛ КОРПОРЕЙШН, US
(56) SU 1 416 053, A3, 07.08.1988
RU 2 102 379, C1, 20.01.1998
US 5 801 279, A, 01.09.1998
US 4 615 806, A, 07.10.1986
(57) 1. Безперервний спосіб виробництва оцтової кислоти, який включає
(а) реакцію метанолу з сировиною монооксиду вуглецю у реакторі карбонілювання, що містить реакційне середовище, де відбувається каталітична реакція, в якому під час реакції підтримується принаймні обмежена концентрація води у межах від приблизно 0,1% мас. до менше ніж 14% мас.;
(б) вилучення потоку вказаного реакційного середовища з вказаного реактора та випаровування частини вказаного вилученого середовища на стадії нагрівання;
(с) дистиляцію нагрітої пари для утворення потоку рідкої оцтової кислоти з використанням у послідовності первинного очищення до двох дистиляційних колон, з одночасним подаванням одного чи більше потоків на повторну обробку до вказаного реактора; і
(д) вилучення йодидів з вказаного потоку рідкої оцтової кислоти та одночасне контролювання показника кольору вказаного потоку оцтової кислоти, так що цей продукт має вміст йодиду менше ніж приблизно 10 часток йодиду на мільярд та показник кольору менше ніж приблизно 10, де вказана стадія вилучення йодидів та контролювання показника кольору вказаного потоку продукту включає головним чином контактування вказаного потоку рідкої оцтової кислоти зі срібло- або ртутнообмінним іонообмінним субстратом при температурі принаймні приблизно 50°C, де принаймні 1% акти-

2

вних комірок вказаного субстрату перетворюється у форми срібла або ртуті.
2. Спосіб обробки потоку рідкої оцтової кислоти, що має показник кольору більше ніж приблизно 10, який включає контактування вказаного потоку рідкої оцтової кислоти зі срібло- або ртутнообмінним іонообмінним субстратом при температурі принаймні приблизно 50°C, де принаймні 1% активних комірок вказаного субстрату перетворюється у форми срібла та ртуті таким чином, що оброблена оцтова кислота має після обробки показник кольору менший ніж приблизно 10.
3. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що вказана оцтова кислота має показник кольору більший ніж приблизно 5 до контактування вказаного потоку з срібло- або ртутнообмінним іонообмінним субстратом, та показник кольору менший ніж приблизно 5 після такої обробки.
4. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що вказаний потік оцтової кислоти містить децилійодиди та додецилійодиди до контактування вказаного потоку зі срібло- або ртутнообмінним іонообмінним субстратом.
5. Безперервний спосіб виробництва оцтової кислоти, який включає
(а) реакцію метанолу з сировиною монооксиду вуглецю в реакторі карбонілювання, що містить реакційне середовище, де відбувається каталітична реакція, в якому під час реакції підтримується принаймні обмежена концентрація води у межах від приблизно 0,1% мас. до менше ніж 14% мас., разом з
(i) сіллю, розчинною у реакційному середовищі при температурі реакції, у кількості, достатній, щоб підтримувати концентрацію іонного йодиду у межах приблизно від 2 до 20% мас., ефективного як стабілізатор каталізатора та копромотор,
(ii) метилйодидом у кількості приблизно від 1 до 20% мас.,
(iii) метилацетатом у кількості приблизно від 0,5 до 30% мас.;
(iv) каталізатором родію та
(v) оцтовою кислотою;
(б) вилучення потоку вказаного реакційного середовища з вказаного реактора та випаровування

(19) UA (11) 76735 (13) C2

частини вказаного відведеного середовища на стадії нагрівання;

(с) дистиляцію нагрітої пари для утворення потоку рідкої оцтової кислоти з використанням у послідовності первинного очищення до двох дистиляційних колон, з одночасним подаванням одного або більше потоків на повторну обробку до вказаного реактора; і

(d) вилучення йодидів з вказаного потоку рідкої оцтової кислоти, так що продукт має вміст йодиду менше ніж приблизно 10 часток йодиду на мільярд, де вказану стадію вилучення йодидів з потоку оцтової кислоти вибирають з групи, яка включає

(i) контактування потоку рідкої оцтової кислоти з аніонною іонообмінною смолою при температурі принаймні приблизно 100°C з наступним контактуванням вказаного потоку рідкої оцтової кислоти зі срібло- або ртутнообмінним іонообмінним субстратом, де принаймні 1 % активних комірок вказаного субстрату перетворюється у форми ртуті або срібла, або

(ii) контактування вказаного потоку рідкої оцтової кислоти зі срібло- або ртутнообмінним іонообмінним субстратом при температурі принаймні приблизно 50°C, де принаймні 1 % активних комірок вказаного субстрату перетворюється у форми ртуті або срібла, та подальше включення контролювання рівня альдегідних домішок у вказаному потоці продукту шляхом вилучення альдегідів зі вказаного потоку, який направляють на повторну обробку.

6. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що вказані альдегіди вилучають з потоку, який надходить на повторну обробку, шляхом дистиляції.

7. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що рівень метилйодиду у вказаному реакторі підтримують на рівні приблизно від 1 до 5% мас.

8. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що вказана стадія вилучення йодидів з вказаного потоку рідкої оцтової кислоти включає контактування вказаного залишкового потоку рідкої оцтової кислоти з полівінілпіридиною смолою.

9. Спосіб за п. 8, який **відрізняється** тим, що вказану стадію контактування потоку рідкої оцтової кислоти з полівінілпіридиною смолою проводять при температурі принаймні приблизно 150°C.

10. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що вказана стадія вилучення йодидів з вказаного потоку рідкої оцтової кислоти включає контактування вказаного залишкового потоку рідкої оцтової кислоти з полівінілпіролідоною смолою.

11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що вказану стадію контактування залишкового потоку рідкої оцтової кислоти з полівінілпіролідоною смолою проводять при температурі принаймні приблизно 150°C.

12. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що вказана стадія вилучення йодидів з вказаного потоку рідкої оцтової кислоти включає контактування вказаного залишкового потоку рідкої оцтової кислоти з срібло- або ртутнообмінною іонообмінною смолою макросітчастої структури, де принаймні 1% активних комірок перетворюється у форми срібла або ртуті при температурі принаймні приблизно 50°C.

13. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що вказана стадія вилучення йодидів з вказаного потоку рідкої оцтової кислоти включає контактування вказаного залишкового потоку рідкої оцтової кислоти з срібло- або ртутнообмінною іонообмінною смолою макросітчастої структури, де принаймні 1% активних комірок перетворюється у форми срібла або ртуті при температурі принаймні приблизно 60°C.

14. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що вказаний залишковий потік рідкої оцтової кислоти контактує з срібло- або ртутнообмінною іонообмінною смолою макросітчастої структури при температурі принаймні приблизно 70°C.

15. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що приблизно від 25 до 75% активних комірок вказаного субстрату макросітчастої структури перетворюється у форму срібла.

16. Спосіб за п. 15, який **відрізняється** тим, що приблизно 50% активних комірок вказаного субстрату макросітчастої структури перетворюється у форму срібла.

17. Безперервний спосіб виробництва оцтової кислоти, який включає

(a) реакцію метанолу з сировиною монооксиду вуглецю в реакторі карбонілювання, що містить реакційне середовище, де відбувається каталітична реакція, в якому під час реакції підтримується принаймні обмежена концентрація води у межах від приблизно 0,1% мас. до менше ніж 14% мас., разом з

(i) сіллю, розчинною у реакційному середовищі при температурі реакції, у кількості, достатній, щоб підтримувати концентрацію іонного йодиду у межах приблизно від 2 до 20% мас., ефективного як стабілізатор каталізатора та копромотор,

(ii) метилйодидом у кількості приблизно від 1 до 20% мас.,

(iii) метилацетатом у кількості приблизно від 0,5 до 30% мас.;

(iv) каталізатором родію та

(v) оцтовою кислотою;

(b) вилучення потоку вказаного реакційного середовища з вказаного реактора та випаровування частини вказаного відведеного середовища на стадії нагрівання;

(с) дистиляцію нагрітої пари для утворення потоку рідкої оцтової кислоти з використанням у послідовності первинного очищення до двох дистиляційних колон, з одночасним подаванням одного або більше потоків на повторну обробку до вказаного реактора; і

(d) вилучення йодидів з вказаного потоку рідкої оцтової кислоти, так що продукт має вміст йодиду менше ніж приблизно 10 часток йодиду на мільярд, де вказану стадію вилучення йодидів з потоку оцтової кислоти вибирають з групи, яка включає

(i) контактування потоку рідкої оцтової кислоти з аніонною іонообмінною смолою при температурі принаймні приблизно 100°C з наступним контактуванням вказаного потоку рідкої оцтової кислоти зі срібло- або ртутнообмінним іонообмінним субстратом, де принаймні 1 % активних комірок вказаного субстрату перетворюється у форми ртуті або срібла, або

(ii) контактування вказаного потоку рідкої оцтової кислоти зі срібло- або ртутнообмінним іонообмінним субстратом при температурі принаймні приблизно 50°C, де принаймні 1 % активних комірок вказаного субстрату перетворюється у форми ртуті або срібла, та подальше включення контролювання рівня альдегідних домішок у вказаному потоці продукту шляхом підтримання у вказаному реакторі концентрації метилйодиду приблизно 5% мас. або менше.

18. Безперервний спосіб виробництва оцтової кислоти, який включає

(a) реакцію метанолу з сировиною монооксиду вуглецю у реакторі карбонілювання, що містить реакційне середовище, де відбувається каталітична реакція, в якому під час реакції підтримується обмежена концентрація води від приблизно 0,1 до менше ніж 14% мас. разом з

(i) сіллю, розчинною у реакційному середовищі при температурі реакції у кількості, достатній, щоб підтримати концентрацію іонного йодиду у межах приблизно від 2 до 20% мас., ефективного як стабілізатор каталізу та копромотор,

(ii) метилйодидом у кількості приблизно від 1 до 20% мас.,

(iii) метилацетатом у кількості приблизно від 0,5 до 30% мас.;

(iv) каталізатором родію та

(v) оцтовою кислотою;

(b) вилучення потоку вказаного реакційного середовища з реактора та випаровування частини вказаного вилученого середовища на стадії нагрівання;

(c) дистиляцію нагрітої пари для утворення потоку рідкої оцтової кислоти з використанням до двох дистиляційних колон, з одночасним подаванням одного чи більше потоків на повторну обробку до вказаного реактора;

(d) контролювання рівня йодидних домішок у вказаному потоці продукту шляхом підтримання у реакторі парціального тиску водню менше ніж приблизно 6 фунтів на кв. дюйм при загальному тиску приблизно від 15 до 40 атмосфер у реакторі;

i

(e) вилучення йодидів зі вказаного потоку рідкої оцтової кислоти, так що продукт має вміст компонентів йодиду менше ніж приблизно 10 часток йодиду на мільйон, шляхом контактування вказаного потоку рідкої оцтової кислоти зі срібло- або ртутнообмінним іонообмінним субстратом при темпе-

ратурі потоку продукту, більшій ніж приблизно 50°C, причому вказаний потік продукту містить органічні йодиди з аліфатичним ланцюгом довжиною 10 атомів вуглецю або довший.

19. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що вказаний потік продукту містить органічні йодиди, принаймні приблизно 25 % яких мають аліфатичний ланцюг довжиною 10 атомів вуглецю або довший.

20. Спосіб за п. 19, який **відрізняється** тим, що принаймні приблизно 50 % органічних йодидів у органічному середовищі мають аліфатичний ланцюг довжиною 10 атомів вуглецю або довший.

21. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що вказані органічні йодиди містять йодиди, які вибирають з групи, що складається з децилйодиду та додецилйодиду.

22. Спосіб за п. 21, який **відрізняється** тим, що вказана обробка є ефективною для вилучення принаймні приблизно 90% децил- та додецилйодидів з органічного середовища.

23. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що вказаний потік продукту має приблизно від 10 до 1000 часток на мільярд загальної кількості йодидів перед обробкою срібло- або ртутнообмінним катіонним іонообмінним субстратом.

24. Спосіб за п. 23, який **відрізняється** тим, що неводне органічне середовище містить приблизно від 20 до 750 часток на мільярд загальної кількості йодидів перед обробкою срібло- або ртутнообмінним катіонним іонообмінним субстратом.

25. Спосіб за п. 24, який **відрізняється** тим, що вказана обробка контактуванням органічного середовища зі срібло- або ртутнообмінним катіонним іонообмінним субстратом при температурі більше ніж приблизно 50°C є ефективною для вилучення принаймні приблизно 99 % загальної кількості йодидів, присутніх у вказаному органічному середовищі.

26. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що вказаний іонообмінний субстрат являє собою функціоналізовану смолу сульфокислоти.

27. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що вказаний потік до контактування зі вказаним іонообмінним субстратом має вміст органічних йодидів менше ніж приблизно 100 часток на мільярд.

28. Спосіб за п. 27, який **відрізняється** тим, що вказаний потік після контактування зі вказаним іонообмінним субстратом має вміст органічних йодидів менше ніж 10 часток на мільярд.

Даний винахід стосується, головним чином, способів виробництва оцтової кислоти, особливо способів з невеликими затратами енергії для виробництва оцтової кислоти шляхом карбонілювання метанолу монооксидом вуглецю та використанням щонайбільше двох дистиляційних колон у технологічній послідовності первинної очистки.

На сьогоднішній день серед застосовуваних способів синтезу оцтової кислоти, з точки зору затрат на виробництво, найбільш вигідним є спосіб карбонілювання метанолу монооксидом вуглецю з

родієм у якості каталізатора, як це представлено у патенті США №3,769,329, виданому Paulik та ін. Каталізатор карбонілювання містить родій, розчинений або диспергований у рідкому реакційному середовищі разом з галогеном, який містить промотор каталізатора, наприклад, метилйодид. Загалом, реакція відбувається з каталізатором, розчиненим у рідкому реакційному середовищі, через яке постійно проходить газ монооксиду вуглецю у вигляді бульбашок. Paulik та ін. з'ясували, що до реакційної суміші може додаватись вода, щоб по-

силити позитивний вплив на швидкість реакції. Зазвичай, використовуються концентрації води більше, ніж приблизно 14% (мас). Це є так званий спосіб карбонілювання "велика вода".

Альтернативою способу карбонілювання "велика вода" є спосіб карбонілювання "мала вода", який розкрито у патентах США №№ 5,001,259, 5,026,908 та 5,144,068. Концентрації води нижче 14% (мас.) і навіть нижче 10% (мас.) можуть використовуватись у способі карбонілювання "мала вода". Використання невеликої концентрації води спрощує нисхідну обробку необхідної карбонової кислоти до її кристалічної форми.

Бажано б у способі карбонілювання для виробництва оцтової кислоти мінімізувати кількість дистиляційних операцій, щоб звести до мінімуму витрати енергії у способі. Стосовно цього, в патенті США №5,416,237, виданому Aubigne та ін., описано спосіб виробництва оцтової кислоти шляхом карбонілювання метанолу у присутності родію, що використовується як каталізатор, метилйодиду та стабілізатора солі йодиду. Удосконалення способу, згідно з вищезгаданим патентом, полягає в підтриманні обмеженої концентрації води до приблизно 10% (мас.) і концентрації метилацетату принаймні 2% (мас.) в рідкій реакційній суміші та одержанні оцтової кислоти шляхом проходження рідкої реакційної суміші через зону швидкого випаровування, щоб створити парову фракцію, яка проходить до однієї дистиляційної колони, з якої видаляється оцтова кислота. Недоліком вилучення етапів дистиляції є те, що рівень чистоти продукту не витримується. До того ж дистиляційні колони мають тенденцію видаляти як йодиди з високою точкою кипіння, так і альдегідні продукти забруднення. Обидва види цих домішок ставлять під сумнів комерційну потрібність цього кінцевого продукту.

Багато засобів для видалення йодидів є загальновідомими у цій галузі. Хілтоном (Hilton) було відкрито, що катіон-обмінні сильнокислотні смоли макросітчастої структури з принаймні 1% їх активних комірок, перетворені у форму срібла або ртуті, виказали неабияку ефективність у видаленні йодидних забруднень з оцтової кислоти або інших органічних середовищ. Кількість срібла або ртуті, що взаємодіють зі смолою, може бути як невеликою, сягаючи приблизно 1% активних комірок, так і високою, до 100%. Краще, щоб діапазон кількості активних комірок, що перетворились на форми срібла або ртуті, складав приблизно від 25% до 75%, найкраще приблизно 50%. Суть способу розкрита в патенті США №4,615,806 для видалення різних йодидів з оцтової кислоти. Зокрема, у цьому патенті наведені приклади видалення метилйодиду, HI, I₂ та гексилйодиду.

Різноманітні варіанти реалізації основного винаходу, розкритого у патенті США №4,615,806, періодично з'являються у літературі. В патенті США №5,139,981, виданому Kurland, описаний спосіб видалення йодидів з рідкої карбонової кислоти, забрудненої домішками галогенідів шляхом контактування рідкої карбонової кислоти, забрудненої домішками, зі іонообмінною (іони срібла (I)) смолою макросітчастої структури. Галогенід вступає в реакцію з сріблом, зв'язаним зі смолою, і

видаляється з потоку карбонової кислоти. Винахід, описаний в вищезгаданому патенті, зокрема пов'язаний з поліпшеним способом виробництва іонообмінних смол (іони срібла) макросітчастої структури, який є придатним для використання у способі видалення йодидів з оцтової кислоти.

У патенті США №5,227,524, виданому Jones, розкрито спосіб видалення йодидів з використанням особливої іонообмінної (іони срібла) сильнокислотної смоли макросітчастої структури. Смола має приблизно від 4 до 12% міжмолекулярних зв'язків, поверхневу зону у протон-обмінній формі менше ніж 10 м²/г після висушування водної фракції та поверхневу зону більше ніж 10 м²/г після висушування водної фракції, в якій вода замістилась метанолом. Смола має принаймні 1% своїх активних комірок, перетворених у форму срібла, і краще приблизно від 30 до 70% її активних комірок, перетворених у форму срібла.

В патенті США №5,801,279, виданому Miura та ін., описано спосіб обробки підложки іонообмінної (іони срібла) сильнокислотної смоли макросітчастої структури для видалення йодидів з потоку оцтової кислоти типу Монсанта (Monsanto). Спосіб обробки включає взаємодію підложки іонообмінної смоли (іони срібла) під час поступового підвищення температури з оцтовою кислотою та/або оцтовим ангідридом, які несуть йодидні сполуки. У патенті наведено приклад видалення гексилйодиду з оцтової кислоти при температурі приблизно від 25°C до 45°C.

Інші іонообмінні смоли також використовувались для видалення йодидних домішок з оцтової кислоти та/або оцтового ангідриду. У патенті США №5,220,058, виданого Fish та ін., описано використання іонообмінних смол, які мають металобмінні тіольні функціональні групи для видалення йодидних домішок з оцтової кислоти та/або оцтового ангідриду. Зазвичай, тіольні функціональні групи іонообмінної смоли замінюються сріблом, паладієм або ртуттю.

Надалі викладеним у європейській публікації №0685445 A1 є спосіб видалення йодидних сполук з оцтової кислоти. Спосіб включає контактування йодиду, що міститься в потоці оцтової кислоти, з полівінілпіридином при підвищеній температурі для видалення йодидів. Зазвичай, оцтова кислота подавалась до підложки смоли, згідно зі згаданою публікацією при температурі приблизно 100°C.

З постійним зростанням витрат на виробництво та підвищенням цін на електроенергію, постійно йдуть пошуки спрощення хімічних виробничих операцій і, зокрема, у напрямку зменшення кількості виробничих циклів. У зв'язку з цим, звертається увага на патент США №5,416,237, виданий Aubigne та ін., у якому описано спосіб однозонної дистиляції для виробництва оцтової кислоти. В таких модифікаціях способу, коли треба вкластись у рамки витрат на енергію, має місце тенденція до підвищення вимог до технологічної послідовності очищення продукту. Зокрема, чим менше циклів повторної обробки вводиться у процес (або відмова від видалення домішок), тим вищий рівень йодидів в потоці продукту і особливо значна їх кількість з високою молекулярною масою. Наприклад, октилйодид, децилйодид та додецилйодиди мо-

жуть разом знаходитись у потоці продукту, так як і гексадецилйодид, і всі з них важко видаляються за умов застосування звичайних способів.

Інші домішки в оцтовій кислоті, які з'являються шляхом карбонілювання метанолу у присутності родію як каталізатора, зокрема, альдегіди та пропіонова кислота, також відомі. В [статті Ватсона (Watson), The Cativa™ Process for the Production of Acetic Acid, Chem. Ind. (Dekker) (1998) 75 Catalysis of Organic Reactions, стор.369-380], пропонується, щоб ацетальдегід піддавався відновленню за допомогою водню в системі каталізу родієм, для того, щоб одержати етанол, який згодом виробляє пропіонову кислоту. Було висунуте припущення, що удосконалені системи каталізу родієм збільшили стаціонарні рівні радикалів родій-ацил, які будуть утворювати більший відсоток вільних ацетальдегідів.

Точний хімічний напрямок в рамках процесу карбонілювання метанолу, який призводить до створення кротональдегіду, 2-етилкротональдегіду та інших перманганат-відновлюючих сполук, недостатньо зрозумілий. Однією з теорій утворення кротональдегідних та 2-етилкротональдегідних домішок в процесі карбонілювання метанолу є така, що вони є результатом реакцій конденсації альдолю та крос-альдолю, що містять ацетальдегід. Значні зусилля були направлені на видалення ацетальдегіду.

Звичайні способи, які застосовуються для видалення ацетальдегіду та інших карбонільних домішок, включають обробку оцтової кислоти окислювачами, озоном, водою, метанолом, амінами та їм подібними речовинами. До того ж, кожний з цих способів може або не може бути об'єднаний з дистиляцією оцтової кислоти. Найбільш типовий спосіб обробки включає серію дистиляцій продукту оцтової кислоти. Більш того, відомо, що карбонільні домішки можуть бути видалені з потоку органічних речовин шляхом обробки цього потоку сполукою аміну, такою як гідроксиламін, який реагує з карбонільними домішками, щоб утворити оксими, з наступною дистиляцією, щоб відділити очищений органічний продукт від продуктів реакції оксимів. Однак, такий спосіб обробки оцтової кислоти веде до подорожчання самого процесу.

У патенті США №5,625,095, виданому Miura та ін. та міжнародній заявці PCT/US97/18711, публікація WO 98/17619 описані різні способи видалення ацетальдегідів та інших домішок з процесу виробництва оцтової кислоти з родієм як каталізатором. Загалом, ці способи включають видалення небажаних домішок з потоків, повернення на повторну обробку для того, щоб зменшити концентрацію ацетальдегідів в системі.

Згідно з даним винаходом представлений низькоенергетичний спосіб карбонілювання, який використовується в послідовності попереднього очищення на найбільше двох дистиляційних колонах. Згідно з винайденим способом кількість альдегідів в потоці продукту краще контролювати шляхом видалення альдегідів з системи або керуванням процесом, так щоб утворювались низькі рівні альдегідних домішок та їх похідних, такі як органічні йодиди. Більш того, "йодиди з високою точкою кипіння видаляються за допомогою висо-

котемпературної іонообмінної смоли у такий спосіб, що продукт досягає високих рівнів чистоти.

Більш конкретно, згідно з даним винаходом представлений безперервний спосіб виробництва оцтової кислоти, який включає:

а) реакцію метанолу з сировиною монооксиду вуглецю в реакторі карбонілювання, який містить реакційне середовище, з одночасним підтриманням у вказаному середовищі протягом вказаної реакції принаймні обмеженої концентрації води від приблизно 0,1% (мас.) до менше, ніж 14% (мас.) разом з: (i) сіллю, розчинною в реакційному середовищі при реакційній температурі, у кількості, достатній для того, щоб підтримувати концентрацію іонного йодиду у межах приблизно від 2 до 20% (мас), ефективним як стабілізатор каталізатора і ко-промотор; (ii) метилйодидом у кількості приблизно від 1 до 20% (мас); (iii) метилацетатом у кількості приблизно від 0,5 до 30% (мас); (iv) каталізатором родію та (v) оцтовою кислотою. Частина реакційного середовища виводиться з реактора і випаровується на стадії швидкого нагрівання. Пара, що утворилась в результаті швидкого нагрівання, дистилюється, щоб утворити потік рідкої оцтової кислоти, для чого використовується до двох дистиляційних колон, які забезпечують один або більше рециркулюючих потоків до реактора. Кількість альдегіду у потоці рідкої оцтової кислоти необов'язково контролюється за допомогою одного з трьох способів або комбінацій цих способів, які включають: (i) дію реактора при загальному тиску приблизно від 15 до 40 атмосфер, підтримуючи в той же час парціальний тиск водню менший, ніж приблизно 6 фунтів на квадратний дюйм; (ii) підтримання концентрації метилйодиду у реакційному середовищі на рівні приблизно менше, ніж 5% (мас.) та (iii) видалення альдегідних домішок з, принаймні, одного з рециркулюючих потоків.

Зокрема кращими солями йодиду є солі йодиду лужних металів, такі як йодид літію. Ці солі можуть утворюватись in-situ, наприклад, додаванням ацетату літію або солі, що утворює фосфіни, які містять п'ятивалентні оксиди фосфінів, до реактора. Поки іонний йодид піддається вимірюванню за допомогою титрування сріблом, мінімізується осад родію та підтримується більшість, або, принаймні, 50% родію в окисдованому стані Rh(I) за умов концентрації води менше ніж 14%, і це є "сіль", як тут визначено. Солі можуть використовуватись одноосібно або в поєднанні, щоб підтримувати необхідний рівень іонного йодиду. Для порівняння патент США №5,817,869 з патентом США №6,031,129, опис яких введений тут для посилання.

Йодиди видаляються з залишкового потоку рідкої оцтової кислоти у такий спосіб, що продукт має вміст йодиду менше, ніж приблизно 10 часток йодиду на мільярд (ppb). Йодиди видаляються одним з двох способів:

(а) перший спосіб включає контактування залишкового потоку рідкої оцтової кислоти з аніоновою іонообмінною смолою при температурі принаймні приблизно 100°C з наступним контактуванням залишкового потоку рідкої оцтової кислоти з срібло- або ртутно-обмінним іонообмінним субстратом, де принаймні 1% активних комі-

рок (тобто компонентів сульфокислоти) смоли перетворюються у форми срібла або ртуті;

(б) другий спосіб включає контактування залишкового потоку рідкої оцтової кислоти з срібло- або ртутно-обмінним іонообмінним субстратом при температурі принаймні приблизно 50°C, де принаймні 1% активних комірок смоли перетворюється у форми срібла або ртуті.

Коли використовується аніонна смола, то слід надати перевагу полівінілпіридиновою та полівінілпіролідоною смолам. Аніонні смоли зазвичай використовуються при температурі принаймні близько 150°C.

Коли використовується срібло- або ртутно-обмінний субстрат, то це є типова катіонна сильнокислотна смола з макросітчастою структурою. Температура може знаходитись у діапазоні приблизно від 60 до 100°C. Інколи використовується мінімальна температура 60°C, у той час як мінімальна температура приблизно 70°C може бути кращою для деяких варіантів.

У загальному випадку, коли використовується срібло- або ртутно-обмінна сильнокислотна катіонна смола, то зазвичай приблизно від 25% до 75% активних комірок перетворюються у форми срібла або ртуті. Найбільш типовим показником є приблизно 50% активних комірок, перетворених таким чином.

Альдегіди у системі можуть необов'язково контролюватись видаленням альдегідів з повторного циклу до реактора за допомогою, наприклад, дистиляції з конденсованого потоку, що надходить на повторну обробку.

Альтернативою такому контролю рівня альдегідних домішок в системі може бути контроль за мінімізацією парціального тиску водню або рівнів метилйодиду у реакторі. Зокрема, за умов загального тиску у реакторі від 15 до 40 атмосфер може використовуватись абсолютний парціальний тиск водню приблизно від 0,1 до 4 фунтів на квадратний дюйм. За кращий діапазон парціального тиску водню можна прийняти діапазон приблизно від 1 до 4 фунтів на квадратний дюйм. Відносно низький рівень метилйодиду в реакторі може становити близько 5% (мас.) або менше. Рівень метилйодиду приблизно від 1 до 5% (мас.) також може бути прийнятним.

Іншим аспектом цього винаходу є оцтова кислота, вироблена за способом, описаним тут, продукт якої має вміст пропіонової кислоти менше ніж приблизно 500 часток на мільйон (ppm). Зазвичай, продукт кислоти має вміст пропіонової кислоти менше, ніж приблизно 250ppm, краще менше ніж приблизно 150ppm.

Найкращими технологіями є такі, що використовують срібло-обмінні катіонні субстрати для видалення йодидів та відносно низький парціальний тиск водню у реакторі для контролю за альдегідними домішками. Потік продукту у багатьох випадках включає органічні йодиди з десятима атомами вуглецю (C10) або більшою довжиною аліфатичного ланцюга, які потрібно видалити. Інколи, більш ніж 25% наявної кількості йодидів, а то й навіть 50%, мають довжину органічного ланцюга більшу, ніж 10 атомів вуглецю.

Особливо поширені децилйодиди та додецил-

йодиди за відсутності важких фракцій і відсутності обладнання, яке б завершувало процес, і які важко видалити з потоку продукту, що буде показано на даних, наведених нижче. Срібло-обмінні катіонні субстрати цього винаходу зазвичай видаляють більше ніж 90% таких йодидів, досить часто потік продукту має концентрацію йодидів від 10 до 100ppb перед обробкою, яка робила б продукт нездатним до йодид-чутливих застосувань.

Концентрації від приблизно 20ppb до 750ppb перед способом видалення йодидів є до деякої міри типовими, оскільки дане видалення йодидів відбувається найбільш ефективно, причому видаляється принаймні приблизно 99% загальної кількості наявних йодидів.

В типових варіантах реалізації видалення йодидів включає контактування продукту з срібло-обмінною функціоналізованою іонообмінною смолою сульфокислоти з макросітчастою структурою, де продукт має вміст органічного йодиду більший ніж 100ppb до обробки та вміст органічного йодиду менше ніж 10ppb після контактування зі смолою.

Наступні застосування, пов'язані з даним винаходом, що належать правонаступникові цього винаходу, введені тут як посилення, основні деталі яких описані в заявці США №09/386,708, поданій 31 серпня 1999р., автори Mark O. Scates та ін., під назвою "Rhodium/Inorganic Iodide Catalyst System for Methanol Carbonylation Process with Improved Impurity Profile"; заявці США №09/386,561, поданій 31 серпня 1999р., автори Hung-Cheun Cheung та ін., під назвою "Rhodium/Inorganic Iodide Catalyst System for Methanol Carbonylation Process with Improved Impurity Profile" та заявці США №09/534,868, поданій 21 березня 2001р., автори George A. Blay та ін., під назвою "Method of Removing Organic Iodides from Organic Media".

Ознаки цього винаходу, які вже були описані, та ті, що тільки будуть описані надалі, будуть оцінені у результаті обговорення, поданого нижче.

Якщо не вказано за контекстом або не вказано іншого, то терміни, що застосовані у тексті, треба розуміти таким чином: "%", "відсоток" - це відсоток у масовому відношенні. Подібно, терміни "ppm" - "часток на мільйон" та "ppb" - "часток на мільярд" відносяться до часток на мільйон або мільярд за масою відповідно, якщо не визначене інше. Термін "активні комірки" іонообмінної смоли відноситься до іонообмінних ділянок, доступних для обміну іонами в такій смолі. Наприклад, в катіонній іонообмінній смолі, що має катіонообмінну ємність 2meq/g, 2meq/g складає 100% активних комірок, 1meq/g складає 50% активних комірок і т.д.

Даний винахід детально описується нижче у поєднанні з різними фігурами. На фігурах наведені:

Фіг.1 є схемою першого пристрою, який використовується для здійснення цього винаходу;

Фіг.2 є схемою другого пристрою, який використовується для здійснення цього винаходу;

Фіг.3 є графіком залежності концентрації йодиду в оброблюваній оцтовій кислоті від часу для комерційних зразків матеріалу з залишку в сушильній колоні, де обробка виконується за умов навколишнього середовища;

Фіг.4 є графіком залежності йодиду в елюенті

оцтової кислоти від часу для додецильодиду та гексилюдиду після обробки при різних температурах;

Фіг.5 є графіком залежності йодиду від часу в елюенті оцтової кислоти після обробки для гексилюдиду та неопентилйодиду;

Фіг.6 є графіком залежності різних ізотерм елюювання при 25°C-100°C для видалення алкілйодиду з оцтової кислоти; і

Фіг.7 є графіком залежності концентрації йодиду в елюенті оцтової кислоти від часу для комерційних зразків матеріалу, що піддається обробці при температурі 25°C та 50°C згідно з даним винаходом.

Потрібно прийняти до уваги, що спосіб каталізу родієм для виробництва оцтової кислоти добре відомий. Таким чином, винахід повинен бути описаний у вигляді, чим він відрізняється від попередніх способів, описаних в патентах США №№ 5,001,259, 5,026,908 та 5,144,068, зміст яких введений тут як посилання. Налічується два критерії, яких бажано дотримуватись за умов підтримання оптимальної роботи системи, в якій протікає реакція карбонілювання метанолу у присутності каталізатора родію для виробництва оцтової кислоти. До того ж, це підтримання стабільної каталітичної системи, з якої каталізатор родію не випадає у осад протягом періоду одержання продукту. Перший критерій - підтримання високої продуктивності самого реактора карбонілювання, він вимірюється кількістю оцтової кислоти, утвореної за одиницю часу на одиницю об'єму або масу рідкого реакційного середовища, яке знаходиться у реакторі. Його можна назвати "продуктивністю реактора" або "об'ємом кислоти, добутий з одиниці об'єму реактора за встановлену одиницю часу", а також назвати як "STY". Другий критерій являє собою принцип удосконалення цього процесу, який розглядає підтримання оптимальної продуктивності за виміром кінцевої виробленої кристалічної оцтової кислоти у об'єднаній системі реактора карбонілювання та послідовності очищення. Фахівець у даній галузі повинен знати, що вода є небажаним компонентом сирової оцтової кислоти, і чим більше води є в потоці продукту, тим більше будуть виробничі витрати та більші капіталовкладення у систему очищення одержаного продукту. Таким чином, продуктивність системи, яка повинна розглядатись разом з продуктивністю реакції, залежить від ступеня, до якого вода видалена з залишку потоку сирового продукту. Чим сушішим буде цей потік, тим вищою буде загальна продуктивність, системи за умови, що продуктивність реакції підтримується відповідним профілем очищення.

Для цілей цього винаходу, каталізатор, який використовується в реакції, містить компонент родію та галогенний промотор, в якому галогеном є зазвичай йод. Як добре відомо, каталізатор зазвичай є однорідним. Компонент родію каталізатора за даним винаходом повинен бути присутнім у вигляді координаційної сполуки родію з компонентом галогену, забезпечуючи принаймні один з лігандів такої координаційної сполуки. Крім того, на додаток до координації родію та галогену, припускається, що монооксид вуглецю та ліганди утво-

рюють координаційні сполуки або комплекси з родієм. Компонент родію каталізатора у даному винаході може забезпечуватись введенням у зону реакції родію у вигляді металічного родію, солей родію, та оксидів, органічних сполук родію, координаційних сполук родію і т.п. Компонент - галогенний промотор системи складається з галогеної сполуки, що містить органічний галоїд. Таким чином, можуть використовуватись алкіл, арил та заміщені галоїди алкілу або арилу. Краще, щоб промотори галоїдів були присутні у формі галоїдів алкілу, де радикал алкілу відповідає радикалу алкілу вільного спирту, який піддається карбонілюванню. Наприклад, за умов карбонілювання метанолу до оцтової кислоти, промотор галоїду повинен містити галоїд метилу, але більш підходящим є метилйодид. Реакційне середовище може містити будь-який розчинник, який є сумісним з каталізатором, і може містити чисті спирти або суміші сировини спиртів та/або бажану карбонову кислоту та/або складні ефіри двох сполук. Кращі розчинники та реакційне середовище згідно з даним винаходом містять оцтову кислоту.

Вода також повинна знаходитись у реакційному середовищі, але за умов відносно низької її концентрації, коли остання сягає величини нижче, ніж приблизно 14%. В патентах США №№ 5,001,259, 5,026,908 та 5,144,068 показано, що швидкість реакції може досягати тієї ж швидкості або бути суттєво вище швидкостей реакції, одержаних з концентрацією води вище, ніж приблизно 14%, при концентраціях води, нижчих за 14% або й таких низьких, як 0,1% (мас). Згідно з даним винаходом, бажані швидкості реакції одержуються при низьких концентраціях води шляхом підтримання у реакційному середовищі складного ефіру, який відповідає спирту, який піддається карбонілюванню, та продукту кислоти реагенту карбонілювання, краще додатковому йону йодиду, який до того ж є йодидом, що присутній як промотор каталізатора, такий як метилйодид або інший органічний йодид. Таким чином, в реакції карбонілювання метанолу до оцтової кислоти, складний ефір є метилацетатом, а додатковим йодидним ко-промотором є сіль йодиду, краще йодид літію.

Було з'ясовано, що при низьких концентраціях води, метилацетат та іон йодиду діють як прискорювачі реакції, коли є відносно висока концентрація кожного з цих компонентів, і це прискорення є вищим, коли обидва ці компоненти присутні одночасно, як це описано в патентах США №№ 5,001,259, 5,026,908 та 5,144,068.

До того ж показано, що в реакційних середовищах, які мають концентрацію метилацетату більшу, ніж приблизно 2% (мас), іон йодиду не тільки необхідний для збільшення швидкості реакції, але й для того, щоб стабілізувати каталізатор родію, завдяки ефекту забруднення висококонцентрованого метилацетату, що впливає на його стабільність, навіть за умов високої концентрації води.

Таблиця 1 дає прийнятні діапазони деяких з багатьох компонентів, що знаходяться у реакторі, використаних у способі, описаному у цьому винаході.

Таблиця 1

Загальні та рекомендовані діапазони компонентів

	Стабілізація		Збільшення швидкості	
	Широкий діапазон, у % (мас.)	Кращий діапазон, у % (мас.)	Широкий діапазон, у % (мас.)	Кращий діапазон, у % (мас.)
Вода	0,1-14	1-10	0,1-14	1-10
Неорганічний йодид	2-20	5-15	2-20	10-20
Метилацетат	0,5-30	0,5-5	0,5-30	2-5
Метилйодид	1-20	2-16	1-20	5-16
Оцтова кислота	баланс	баланс	баланс	баланс
Родій (ppm)	500-5000	750-1500	500-5000	750-1500

Кількість води, іону йодиду, метилацетату та метилйодиду встановлені для обох діапазонів, як для загального, так і кращого, або оптимальних діапазонів для одержання як стабілізації каталізатора, так і прискорення протікання реакції. Кращий діапазон - це такий, якому надають перевагу з точки зору оптимальної роботи всієї системи, у тому числі і системи первинного одержання продукту, як це пояснювалось вище. Далі буде показано, що рекомендовані концентрації, в основному, є однаковими для стабілізації та прискорення реакції.

Придатні стабільні іонообмінні смоли, що використовуються в даному винаході для підготовки срібло- або ртутно-обмінних смол для видалення йодидів, зазвичай є типом "RSO₃H", який класифікується, як "концентрована кислота", це такі як сульфокислота, катіонообмінні смоли макросітчасного (крупнопористого) типу. Особливо придатні іонообмінні субстрати містять смоли Amberlyst® 15 (Rohm and Haas), яка придатна для використання при підвищених температурах. Можуть використовуватись інші стабільні іонообмінні субстрати, такі як зеоліти, за умови, що цей матеріал є стабільним у органічному середовищі у потрібних умовах, тобто не буде хімічного розкладу або вивільнення срібла або ртуті в органічне середовище у недопустимих кількостях. Зеолітні катіонові іонообмінні субстрати розкриті, наприклад, у патенті США №5,962,735, виданому Kulprathipanja та ін., опис якого введений тут як посилання.

При температурі більшою за приблизно 50°C, срібло- або ртутно-обмінний катіонний субстрат може призводити до вивільнення невеликих кількостей срібла порядку 500ppb або менше і, таким чином, срібло- або ртутно-обмінний субстрат є хімічно стабільним за потрібних умов. Бажано, щоб втрати срібла були не більше, ніж приблизно 100ppb в органічному середовищі, а ще краще, коли втрати у органічному середовищі становлять 20ppb. Втрати срібла можуть бути дещо вищими на початку процесу або якщо процес піддається дії світла, оскільки йодид срібла вважається світлочутливим і може утворювати розчинні комплекси, якщо має контакт зі світлом. У будь-якому випадку, якщо треба, то підложка катіонного матеріалу у необмінній формі може розміщуватись нижче за потоком срібло- або ртутно-обмінного катіонного матеріалу, наведеного у цьому винаході, щоб поглинути будь-яке вивільнене срібло або ртуть з катіонної іонообмінної смоли.

Цей спосіб, описаний у винаході, може здійснюватись у будь-якій придатній конфігурації. Найкращою є конфігурація з використанням підложки матеріалу з макрочасток (далі за текстом "охоронна підложка"), оскільки така конфігурація є дуже зручною. Типова швидкість потоку, яка використовується за умов очищення оцтової кислоти, становить приблизно від 0,5 до 20 об'ємів підложки на годину (BV/h)/(оп/год). Об'єм підложки є звичайним об'ємом, який займає смола в підложці. Наприклад, для 100мл смоли об'єм підложки буде становити 100мл. Типова швидкість потоку зазвичай становить приблизно від 6 до 10оп/год, у багатьох варіантах реалізації найбільш прийнятною є 8оп/год.

Подібні швидкості потоку використовуються за умов застосування аніонної охоронної підложки піридинової або піролідонової смоли. Терміни "піридинова смола", "полімер, що містить піридинове кільце", "піридиновий полімер" і под., що використані тут, розраховані для посилення на полімері, який містить заміщені або незаміщені піридинові кільця, або заміщені чи незаміщені поліконденсовані кільця, які містять піридин, такі як хінолінові кільця. Заміщувачі включають такі неактивні до умов способу карбонілювання метанолу групи, як алкільна та алкоксильна групи. Типовими прикладами нерозчинних полімерів, які містять піридинові кільця, є такі, що одержані шляхом реакції вінілпіридину з мономером дивінілу або шляхом реакції вінілпіридину з мономером дивінілу, який містить мономер вінілу, такі як співполімери 4-вінілпіридину та дивінілбензолу, співполімери 2-вінілпіридину та дивінілбензолу, співполімери стиролу, вінілбензолу та дивінілбензолу, співполімери вінілметилпіридину та дивінілбензолу та співполімери вінілпіридину, метилакрилату та етилдیاкрилату. Найбільш прийнятні полімери описані у патенті США №5,334,755, виданого Yoneda та ін., який введений тут як посилання. Найбільш прийнятними є відносно високі ступені структуроутворення у полімері.

Терміни "піролідонова смола", "полімер, що містить піролідонове кільце", "піролідоновий полімер" і под. використовуються тут до полімеру, який містить заміщені або незаміщені піролідонові кільця. Заміщувачі можуть включати такі неактивні до умов середовища карбонілювання метанолу групи, як алкільна та алкоксильна групи. Типовими прикладами нерозчинних полімерів, які містять піролідонові кільця, є такі, що одержані шляхом реакції

вінілпіролідону з мономером дивінілу, який містить мономер вінілу, такий як співполімер вінілпіролідону та дивінілбензолу. Піролідонові полімери описані у патенті США №5,466,874, виданому Scates та ін., та у патентах США №5,286,826, 4,786,699 та 4,139,668, введених тут як посилання. Найбільш прийнятним є піролідоновий полімерний субстрат, який є доступним під торговою маркою Reillex® від Reilley Tar and Chemical Corporation of Indianapolis, штат Індіана.

Бажано, щоб вищевказаний гетероциклічний полімер, який містить кільця азоту, був структурований принаймні на 10%, краще принаймні на 15% або 20% і так до 75%. Ступінь структуроутворення нижче 10% є неприйнятним, оскільки механічна стійкість такого полімеру під час використання може знижуватись. Як тільки ступінь структуроутворення підвищується, доступність поверхні полімеру може бути надмірно обмеженою. Найбільш прийнятним максимальним ступенем структуроутворення є діапазон від 50 до 60 відсотків. Термін "ступінь структуроутворення" використовується тут відносно вмісту, у відсотках за масою, наприклад, мономеру дивінілу.

Піридиновий або піролідоновий нерозчинний полімер може бути у вигляді вільної основи або у формі N-оксиду або у кватернізованій формі, як підкреслювалось вище. Нерозчинний полімер, який містить кільця піридину або піролідону, є найбільш придатним у вигляді шариків або гранул, найкраще у сферичній формі з діаметром часток 0,01-2мм, краще 0,1-1мм, найкраще 0,24-0,7мм. Комерційно доступні полімери, які містять піридин, такі як Reillex-425 (продукти Reilly Tar and Chemical Corporation) та KEX-316, KeX-501 та KEX-212 (продукти Koei Chemical Co., Ltd), можуть використовуватись для цілей цього винаходу. Як підкреслено вище, піролідони також доступні від компанії Reilly Tar із прийнятним ступенем їх структуроутворення принаймні близько 20%.

Цей винахід надалі описується з посиланням на Фіг.1 та 2, де однакові номери позицій описують подібні частини. На Фіг.1 наведений перший пристрій 10, який використовується у способі за даним винаходом. Пристрій 10 містить реактор 12, нагрівач, розділову колону 16, а також, необов'язково, високотемпературну підложку 20 зі смоли, теплообмінник 22 та підложку 24 зі смоли. Далі за схемою встановлений конденсатор 30 для збору легких фракцій з розділової колони. На Фіг.1 колона 16 діє як колона легких фракцій, так і як дегідратаційна дистиляційна колона.

Оцтова кислота виробляється шляхом протікання реакції у рідкій фазі в реакторі 12 зазвичай при температурі приблизно 150°C-200°C при тиску приблизно від 30 до 60бар. Монооксид вуглецю та метанол безперервно вводяться у реактор зі змішувачем, де маса монооксиду вуглецю, переведена в рідку фазу, максимізується з адекватним змішуванням, показаним на позиції 32, за умов високого парціального тиску монооксиду вуглецю. Неконденсовані побічні продукти видаляються з реактора шляхом вентилявання, щоб підтримати оптимальний парціальний тиск монооксиду вуглецю, як показано позицією 34. Газ з реактора обробляється, щоб відновити продукти конденсації

реактора, наприклад, метилйодиду, перед спаленням.

Каталітичний розчин, що містить вироблену оцтову кислоту, а також різні компоненти реакційної суміші, такі як родієві комплекси та солі йодиду, відводиться до нагрівача 14 по магістралі 36. У нагрівачі 14 вироблена оцтова кислота та більшість легких фракцій (метилйодид, метилацетат, вода) відділяються від реакторного каталітичного розчину і надходять разом з розчиненими газами до секції очищення шляхом одностадійного адіабатичного випаровування. Це розділення сировини також функціонує для видалення екзотермічного тепла реакції. Каталітичний розчин повертається до реактора 12 за допомогою каталітичної рециркулюючої магістралі 38.

Продукт випаровування від нагрівача 14 через магістраль 40 надходить до розділової колони 16 (легкі фракції). Метилйодид, метилацетат та частина води конденсуються у верхній ємності 30, щоб утворити дві фази (органічну та водну). Будь-яка з цих фаз або вони обидві можуть оброблятися, щоб видалити альдегіди та альдегідні домішки перед поверненням до реактора через магістралі 42, 44, 46, показані на Фіг.1. Як відмічалось раніше, найбільш придатні способи для обробки цих фаз, описані у патенті США №5,625,075 та публікації WIPO WO 98/17619, введені тут як посилання. Частина зібраного у верхній ємності 30, наприклад, водна фаза, може направлятися на повторну обробку до колони 16 шляхом відтоку по магістралі 48, у той час як залишок у колоні 16 повертається до реактора 12 через магістралі 50, 46.

Продукт оцтової кислоти відводиться через боковий погон 52 і подається до підложки 20 зі смоли за умов підвищеної температури та тиску. Боковий погон розташований близько до дна колони і може відводитись як з парою, так і з потоком рідини. Якщо це є потік з парою, то він конденсується перед надходженням до підложки 20 зі смоли. Зазвичай, підложка 20 дієдатна при температурі вище приблизно 170°C та складається з аніонної іонообмінної полімерної смоли з гетероциклічними кільцями. Найбільш прийнятною є підложка 20 зі смоли з піридинових мікрочасток або піридинової смоли, яка описана вище, структурована належною мірою і таким чином, що вона буде протистояти обробці при підвищених температурах та тиску.

Продукт залишає високотемпературну підложку 20 зі смоли через магістраль 54 і надходить до теплообмінника 22, де продукт охолоджується до температури приблизно 100°C або менше.

Срібло-обмінна катіонна макропориста підложка 24 зі смоли використовується для подальшого видалення йодидів.

Вироблена оцтова кислота у вигляді готового продукту залишає систему через магістраль 56.

На Фіг.2 представлений альтернативний пристрій 10, де може здійснюватись спосіб за даним винаходом. Частини пристрою на Фіг.2 мають таку ж нумерацію як і Фіг.1 і діють у той же спосіб, за винятком того, що додатково встановлена окрема дегідратаційна колона 18 для одержання потоку виробленої оцтової кислоти від колони 16 через

магістраль 52, а також відмінна система видалення йодидів, яка описана нижче. Продукт у верхній частині ємності 18 конденсується у ємності 58 і перетворюється у двофазний продукт - водна та органічна фази, обидві з яких повертаються до реактора 12. Водний потік також відходить до колони 18 через магістраль 62. Суха необроблена оцтова кислота виходить з колони 18 як залишковий потік у магістраль 64 і подається до теплообмінника 22, який охолоджує продукт таким чином, що середня температура у підложці 24 зі смоли підтримується між приблизно 50 та 70°C. Якщо бажано, щоб підложка 24 працювала при більш високій температурі, то було б зручніше розташувати теплообмінник 22 вище за потоком від підложки 24. Після охолодження потік обробляється у підложці 24 зі смоли та знову охолоджується у теплообміннику 26 перед надходженням його до підложки 28 зі смоли. Підложка 28 зі смоли є також срібло- або ртутно-обмінним катіонним іонообмінним середовищем і зазвичай функціонує при середній температурі продукту приблизно від 35 до 20°C.

Як у цьому описі використовувалось, терміни "послідовність первинного очищення" та под. відносяться до очисного обладнання, що функціонує на шляху потоку первинного продукту від нагрівача, за винятком вентиляційного обладнання для видобування продукту з газів, що видаляються, скрубєрів, обладнання для видалення алканів і таке інше. Таким чином, відповідно до Фіг.1 послідовність первинного очищення складається з колони 16 легких фракцій та дегідратації, високотемпературної підложки 20 зі смоли, підложки 24 зі смоли та взаємозв'язаних трубопроводів. Слід відмітити, що нагрівач взагалі не розглядається як частина послідовності первинного очищення або скрубєр або їм подібні. Таким чином, відповідно до Фіг.2 послідовність первинного очищення містить колону 16 легких фракцій, дегідратаційну колону 18 та підложки 24 та 28 зі смоли.

Найприйнятніші способи функціонування підложок зі смоли, особливо підложки 24, описані нижче. До того ж з'ясовано, що альдегідні домішки контролюються оптимізацією умов у реакторі 12, як це далі буде описано.

Приклади

У наступних Прикладах 1-5 та порівняльних Прикладах А-Е використовувались процедури, описані нижче. Якщо не вказане іншого, видалення йодидів виконується з використанням срібло-обмінної смоли Amberlyst® 15. Смола (100мл води) завантажувалась у 22мм скляну колону OD, і оцтова кислота, що містила йодиди, елюювалась при швидкості потоку 13,3мл/хв. Рівні йодиду в елюаті вимірювались кожні дві (2) години. Загальна кількість йодидів у елюаті вимірювалась за допомогою будь-якої придатної методики. Однією з таких методик є аналіз нейтронної активації (NAA), відомий у цій галузі. Рівні йодиду для особливих різновидностей також вимірювались. Найприйнятнішим способом у цьому останньому відношенні є газова хроматографія, яка використовує детектор захоплення електронів.

Порівняльні Приклади А та В

Зразки залишку з сушильної колони звичайної

установки типу Monsanto у виробництві оцтової кислоти, що містили 540ppb загальної кількості йодидів та 238ppb загальної кількості йодидів піддавались обробці за умов кімнатної температури з використанням срібло-обмінної підложки зі смоли Amberlyst® 15, і загальна кількість йодидів в елюаті вимірювалась як функція часу, як це показано на Фіг.3. Як можна бачити з Фіг.3, видалення загальної кількості йодидів було зазвичай менше, ніж приблизно 90% на початку тестування і поступово зменшувалось протягом десятигодинного періоду до значно менших показників видалення.

У сировині були ідентифіковані різноманітні компоненти йодиду, які є такими:

- метилйодид
- етилйодид
- 2-йод-2-метилпропан
- пропілйодид
- 2-бутилйодид
- бутилйодид
- йод
- пентилйодид
- гексилйодид
- остилйодид
- децилйодид
- додецилйодид
- гексадецилйодид

Ідентифікованими з переважаючою молекулярною масою органічними компонентами йодиду були децилйодид та додецилйодид.

Порівняльні Приклади С та D та Приклад 1

Згідно з процедурою, окресленою вище, вимірювалась температурна залежність функціонування охоронної підложки для відносно високого рівня (ppm) органічних йодидів у оцтовій кислоті. Результати для додецилйодиду (Приклад С) та гексилйодиду (Приклад D) при температурі 25°C та для додецилйодиду при 100°C наведені на Фіг.4. Результати вказують, що функціонування охоронної підложки значно покращується при 100°C, ніж при 25°C, особливо для додецилйодиду. Покращення функціонування містило як ефективність видалення, так і корисну довговічність підложки.

Порівняльні Приклади Е та F

Згідно з процедурою, окресленою вище, досліджувався вплив відгалуженого технологічного ланцюга на функціонування охоронної підложки шляхом порівняння видалення гексилйодиду з видаленням неопентилйодиду (Приклад F). Результати наведені на Фіг.5.

Приклади 2-4

Згідно з процедурою, окресленою вище, функціонування срібло-обмінної охоронної підложки із Amberlyst® 15 оцінювалось для видалення додецилйодиду при температурі 25°C, 50°C, 75°C та 100°C та для видалення гексилйодиду при 25°C. Результати наведені на Фіг.6, де також наведені Приклади С та D для порівняння. Знову ж таки, можна побачити ефективність видалення у зв'язку з прийнятними властивостями підложки, оскільки вони значно посилюються при температурі вище приблизно 50°C.

Приклад 5

Згідно з процедурою, окресленою вище, зразки оцтової кислоти (залишок з сушильної колони) з типової установки типу Monsanto з виробництва

оцтової кислоти містять, відповідно, 540ppb загальної кількості йодидів (Приклад А), 238ppb загальної кількості йодидів (Приклад В) та 259ppb загальної кількості йодидів (Приклад 5). Кислота піддавалась обробці, як раніше, з використанням срібло-обмінної охоронної підложки із Amberlyst® 15 при температурі 25°C та 50°C. Як можна бачити на Фіг.7, функціонування при 50°C було значно сприятливішим для властивостей видалення, ніж при температурі 25°C. Дійсно, охоронна підложка видаляла більш ніж 99% (майже повне кількісне видалення) загальної кількості йодидів при температурі 50°C.

Що стосується саме цього винаходу, бажано контролювати кількість карбонільних домішок ацетальдегіду, що містяться в потоці продукту. Деякі способи включають обробку оцтової кислоти оксидантами, озоном, водою, метанолом, амінами та под. Ці способи можуть включати, наприклад, видалення карбонільних домішок з потоку органічних речовин шляхом обробки цього потоку аміною сполукою, такою як гідроксиламін, який реагує з карбонільними сполуками, щоб утворити оксими, з наступною дистилляцією для відділення очищеного органічного продукту від продуктів реакції оксимів. Як вказувалося вище, за умов такого способу підвищуються фінансові витрати на його здійснення.

В патенті США №5,625,095, виданому Miura та ін, та міжнародній заявці PCT/US97/18711, публікація WO 98/17619, описані різноманітні способи видалення альдегідів та інших домішок з процесу виробництва оцтової кислоти у присутності родію як каталізатора. Загалом, ці способи містять екстракцію небажаних домішок з рециркуляційних потоків, для того щоб зменшити концентрації альдегідів в системі. Опис патенту США №5,625,095 та міжнародної заявки PCT/US97/18711 введений тут як посилання, і ці способи можуть застосовуватись для контролю за концентрацією ацетальдегіду в системі за даним винаходом.

Іншим способом контролю є контроль концентрації ацетальдегіду в потоці продукту шляхом мінімізації утворення побічних продуктів. Було встановлено, що підтримання парціальних тисків водню при або нижчих рівнях, які визнані у виробництві, є найбільш доцільним. Виробництво кислотного альдегіду та його похідних, особливо кротональдегіду та 2-етилкротональдегіду, може значно зменшуватись. Наступні приклади ілюструють цю ознаку, яку можна застосувати у даному винаході.

Система, у якій відбувається реакція, де демонструється це удосконалення, містить (а) рідкофазний гомогенний реактор карбонілювання, (b) так званий "нагрівач швидкої дії" та (c) "розділову колону метилйодид-оцтова кислота". Реактор карбонілювання є, зазвичай, автоклавом з перемішувачем, всередині якого автоматично підтримуються на постійному рівні реакційні компоненти рідини. В цей реактор безперервно вводиться свіжий метанол, достатня кількість води, щоб підтримувати принаймні обмежену концентрацію води в реакційному середовищі, рециркульований каталітичний розчин з нижньої частини нагрівача та рециркульований метилйодид та метилацетат з верхньої частини розділової колони метилйодид-оцтова кислота. Альтернативні дистилляційні сис-

теми можуть залучатись при умові, що вони мають засоби для одержання неочищеної оцтової кислоти та рециркуляції до реактора каталітичного розчину метилйодиду та метилацетату. У цьому способі суміш сировини монооксиду вуглецю та водню безперервно вводиться в реактор карбонілювання нижче змішувача, який використовується для перемішування компонентів. Змішана газова сировина подається зазвичай за допомогою цього розмішувача ретельно диспергованою у реакційній рідині. Потік очищеного газу виводиться з реактора шляхом вентилявання, щоб запобігти збільшенню побічних газоподібних продуктів та щоб підтримати встановлену величину парціального тиску монооксиду вуглецю за умов заданого загального тиску у реакторі. За допомогою контролю видалення газів, можна також контролювати величину парціального тиску водню в реакторі. Температура у реакторі контролюється автоматично, і суміш сировини монооксид вуглецю-водень вводиться на швидкості, яка є достатньою для підтримання бажаного загального тиску у реакторі.

Рідкий продукт виводиться з реактора карбонілювання на швидкості, яка є достатньою для підтримання постійного рівня в реакторі, і надходить до нагрівача швидкої дії у точці, яка лежить між вершиною та нижньою його частиною. У нагрівачі каталітичний розчин виводиться як базовий потік (переважно це оцтова кислота, що містить родій та сіль йодиду разом з меншими кількостями метилацетату, метилйодиду та води), в той час як верхня частина нагрівача містить у більшості одну оцтову кислоту з метилацетатом, метилйодидом та водою. Частина монооксиду вуглецю та водню разом з побічними продуктами, такими як метан, водень та діоксид вуглецю, виходить через верхню частину нагрівача.

Вироблена оцтова кислота виводиться з нижньої частини розділової колони метилйодид-оцтова кислота (вона також може виводитись як бічний погон біля нижньої частини) і потім відводиться для кінцевого очищення способами, добре відомими у даній галузі, які є за межами цього винаходу. З верхньої частини розділової колони метилйодид-оцтова кислота, яка містить, головним чином, метилйодид та метилацетат, розчин повертається до реактора карбонілювання.

Первинний спосіб контролю за реакцією включає безперервний аналіз вмісту рідини реактора, також як і вміст монооксиду вуглецю та водню у газі, що відводиться вентиляванням, і на основі цих аналізів здійснюється контроль за потоком монооксиду вуглецю, водню, води, метанолу та метилйодиду, щоб підтримувати потрібний склад реакційного середовища. Необхідно пояснити, що додавання метанолу до реактора карбонілювання базується не на аналізі його вмісту для метанолу, але, найбільш вірогідно, на аналізі для вмісту метилацетату. Більшість метанолу перетворюється майже відразу у метилацетат при його введенні у реактор карбонілювання.

У безперервному способі, описаному вище, каталізатор підтримується завдяки реагентам, які безперервно надходять до зони реакції, в якій міститься каталізатор, при бажаній температурі та тиску. Продукти реакції безперервно відводяться,

як описано вище, шляхом вилучення частини розчину, який містить каталізатор, реагенти, які не вступили в реакцію, компоненти, що знаходяться у рівновазі, та цільовий продукт. Потім цільовий продукт відділяють від такого розчину, щоб дати можливість направити на рециркуляцію розчин, який містить каталізатор, у якому також містяться речовини, які не вступили в реакцію, а також компоненти, які знаходяться у стані рівноваги.

Наступні приклади наведені для демонстрації способів контролю за рівнем альдегідних домішок відповідно до цього винаходу. Слід віддати належне тому, що методики, які розкриті у прикладах, що йдуть за наведеним способом, який відкрили винахідники, функціонують на високому рівні за умов практичного використання цього винаходу, і таким чином, можуть розглядатись з метою встановлення оптимальних режимів для його практичного застосування. Однак, фахівцям у даній галузі

в світлі цього винаходу, слід оцінити, що можна внести багато змін в специфічні варіанти реалізації винаходу, які описані і до сих пір отримують однаковий або подібний результат, не відходячи від духу та області застосування цього винаходу.

Приклади 6-9

Дослідна установка безперервної дії, яка обладнана за загальною схемою, яка описана вище, з 4-літровим реактором, який обробляє 1,5л об'єму реакційної рідини, використовувалась для дослідження впливу парціального тиску водню на утворення побічних продуктів під час карбонілювання метанолу. Робочі параметри та одержані результати наведені в Таблиці 2 нижче. Термін "домішки в залишку колони" відноситься до домішок в необробленому продукті оцтової кислоти, і термін "H₂pp" відноситься до парціального тиску водню в реакційній ємності у фунтах на квадратний дюйм.

Таблиця 2

Дані з парціального тиску водню

Приклади	6	7	8	9
Реактор H ₂ pp (фунт/дюйм ²)	2,0	3,3	9,4	14,6
Витрати метанолу (г/хв)	14,9	15,0	15,0	15,0
Склад вмісту реактора				
Метилйодид, % (мас.)	10,6	11,0	10,8	10,9
Метилацетат, % (мас.)	2,6	2,5	2,5	2,5
Вода, % (мас.)	4,0	4,0	4,1	4,3
Rh, ppm	631	652	657	651
Lil, % (мас.)	6,6	8,2	8,4	8,7
Rx. темп, °C	195,2	194,0	191,8	192,3
Домішки в залишку колони			-	
Пропіонова кислота, ppm	140	197	363	500
Кротональдегід, ppm	1	4	6	8
2-етил-кротональдегід, ppm	1	3	6	8
Бутилацетат, ppm	3	6	13	16

Як видно з таблиці, профіль чистоти у реакторі покращується при більш низькому парціальному тиску водню.

У той час, як вищезгадані приклади демонструють зменшення кротональдегіду і йому подібних, фахівці у даній галузі визнали, що інші домішки та побічні продукти у системі карбонілювання з каталізатором родію містять бутан, бутанол, бутилацетат, бутилйодид, етанол, етилацетат, етилйодид, гексилйодид, та домішки з високою температурою кипіння. Даний винахід також здатний мінімізувати утворення цих домішок.

Інший спосіб контролю кислотного альдегіду включає функціонування способу за умов відносно низьких концентрацій метилйодиду.

Система типової гомогенної реакції, яка використовується у наступних прикладах, є така як описано вище, і містить (а) рідкофазний реактор карбонілювання, (в) нагрівач швидкої дії і (с) розділову колону метилйодид-оцтова кислота. Реактор карбонілювання зазвичай являє собою автоклав з перемішувачем, де компоненти реакційної рідини автоматично підтримуються на постійному рівні. В цей реактор безперервно вводиться свіжий метанол, достатня кількість води для підтримання принаймні обмеженої (>50ppm, а ще краще при-

наймні приблизно 0,1% (мас.)) концентрації води в реакційному середовищі, рециркульований каталітичний розчин з нижньої частини нагрівача та рециркульовані метилйодид, метилацетат та вода з верхньої частини розділової колони метилйодид-оцтова кислота. Дистиляційна система може застосовуватись до подальшого способу конденсації пари з верхньої частини, що надходить з нагрівача. Залишок з нагрівача знову надходить до реактора. Монооксид вуглецю безперервно вводиться в реактор і ретельно в ньому диспергується. Потік очищаючого газу проходить зверху реактора шляхом вентилявання, щоб зашкодити утворенню газоподібних побічних продуктів та підтримати встановлений парціальний тиск монооксиду вуглецю за умов заданого загального тиску в реакторі. Температура та тиск реактора контролюються за методами, відомими в галузі.

Сирий рідкий продукт відводиться з реактора карбонілювання зі швидкістю, достатньою для підтримання в ньому постійного рівня, і вводиться у нагрівач у проміжній точці між верхньою та нижньою його частинами. У нагрівачі каталітичний розчин видаляється як основний (базовий) потік, в якому переважно міститься оцтова кислота, яка містить каталізатор родію та сіль йодиду разом з

меншими кількостями метилацетату, метилйодиду, та води, у той час як конденсована верхня частина нагрівача містить, в основному, оцтову кислоту разом з метилйодидом, метилацетатом та водою. Частина монооксиду вуглецю разом з газоподібними побічними продуктами, такими як метан, водень та діоксид вуглецю виходять зверху нагрівача.

Суша оцтова кислота (менше ніж 1500ppm води) продукту видаляється з нижньої частини розділової колони метилйодид-оцтова кислота (також може видалятися через боковий погон біля нижньої частини) для остаточного очищення згідно з потребами за допомогою способів, відомих фахівцям у даній галузі, і які знаходяться за межами цього винаходу. Вміст верхньої частини розділової колони метилйодид-оцтова кислота, яка містить, в основному, метилйодид, метилацетат та воду повторно надходить до реактора карбонілювання.

Наступні специфічні приклади наведені з метою кращої ілюстрації винаходу. Ці приклади не мають на меті обмежити або звужити об'єм винаходу у будь-який спосіб та не є вказівкою, що ці умови, параметри або величини повинні сприйматись виключно як для застосування тільки у цьому винаході.

Приклади 10-12

Неперервні способи карбонілювання метанолу застосовувались в реакційній системі, як описано вище, обладнання якої містило реактор з перемішувачем, нагрівачем та розділовою колоною метилйодид-оцтова кислота. За винятком зміни концентрації метилйодиду, умови реакції повторювались у кожному з наступних прикладів, для того щоб продемонструвати вплив зменшеного метилйодиду на кількість ацетальдегіду.

Кожний режим досягав стану стабілізації, перед тим, як збирались дані з домішок, шляхом безперервної підтримки у реакторі умов функціонування та цільових складових реакції, як це показано у Таблиці 3. Потім, протягом принаймні 12 годин збирались дані та викреслювались графіки залежностей, щоб встановити, що реакція карбонілювання проходила у стабільному режимі.

Результати Прикладів 10-12 наведені у Таблиці 3. В Таблиці 3 величини є даними з масового балансу, які взяті протягом принаймні 12-годинного періоду при стабільно встановлених умовах. Кожний з результатів Прикладів 10 та 12 представляє одиночний масовий баланс цього режиму. Результати Прикладу 11 є середнім щодо двох масових балансів двох робочих періодів.

Таблиця 3

Результати безперервної роботи

	10	11	12
Умови реакції			

Lil (% (мас.))	10	10	10
Rh (ppm)	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)	12	11	11
Оцтова кислота STY (моль/л-год)	7	11	16
Концентрація у реакторі			
Аиетальдегід (ppm)	540	610	660

Як видно, оцтового альдегіду в реакторі зменшується зі зменшенням Mel (метилйодиду).

В іншому аспекті винаходу описано спосіб зменшення одиниць показника кольору (Pt-Co) оцтової кислоти, надалі позначені як показник кольору APHA (APHA Color Value). Зазвичай, цей спосіб включає обробку оцтової кислоти, щоб досягти постійного низького рівня нижче, ніж приблизно 5 APHA одиниць показника кольору. Для ілюстрації 10 зразків оцтової кислоти були досліджені при різних рівнях йодидних та кольорових домішок. Тільки один зразок, який був отриманий з матеріалу, що мав показник кольору APHA, який дорівнював 65, після обробки давав величину більшу, ніж 5 APHA одиниць кольору. Цей аспект даного винаходу краще оцінюється за вказаними Прикладами.

Приклади 13-22

Підложка зі смоли була підготовлена з використанням макропористої смоли Rohm & Haas Amberlyst® 15 з 10% цих комірок, перетворених у форму срібла (Ag+). Оцтова кислота була одержана з залишку з сушильної колони установки типу Monsanto, (наприклад, магистраль 64 Фіг.2) та з потоку залишку з колони важких фракцій установки типу Monsanto з виробництва оцтової кислоти. Як повинно бути відомо фахівцю у даній галузі, важкі фракції мають більш високу концентрацію йодиду та кольорових домішок, головним чином того ж типу, що і в залишку сушильної колони, тобто, включаючи децилйодид та додецилйодид. Залишок з сушильної колони, збагачений 0,1% залишком важких фракцій, був підданий обробці шляхом його контактування зі смолою, яка була підготовлена, як вказувалось вище, для роботи при температурі 50°C, як це більш детально викладене нижче у Таблиці 4. Як вказано при цьому, "Показник кольору", "Платино-кобальтові одиниці кольору", "Одиниці кольору" та подібні терміни, пов'язані з APHA, інколи відносяться до Платино-кобальтових одиниць кольору Хейзена (Hazen), визначених відповідно до методу тестування ASTM під шифром D1209-62 "Standard Method of Test for Color of Clear Liquids Using Platinum-Cobalt Color Standards (Стандартний спосіб тестування кольору світлих рідин за допомогою платино-кобальтових стандартів кольору)", краще з використанням прийнятного спектрометра.

Таблиця 4

Зниження кольорової гами для оцтової кислоти

	Загальна кількість йодиду (ppb)	Показник кольору (одиниці Pt-Co)
Залишкова речовина колони первинного висушування	197	5,6
Залишок з колони висушування +0,1% важких фракцій (для тестів з прискорення вичерпання)	728	65
Вихід продукту після проходження підложки зі смоли після безперервної подачі залишку з колони висушування +0,1% важких фракцій для:		
подачі	728,0	65,0
4 години	12,3	4,6
9 годин	13,4	4,5
14 годин	3,6	5,6
20 годин	4,6	4,8
20,3 години	8,1	4,5
у середньому	8,4	4,8
Вихід продукту після проходження підложки зі смоли після безперервної подачі залишку з колони висушування без важких фракцій:		
продовження з новою подачею	197,0	5,6
30 годин	5,3	4,4
36 годин	2,0	4,4
41 година	8,3	4,2
у середньому	5,2	4,3

Підложка зі смоли = Rohm & Haas Amberlyst® 15 з 10% комірок у формі Ag+.

Умови безперервного функціонування: швидкість подачі = від 4 до 5оп/год; температура підложки = 75°C

Додавання 0,1% важких фракцій до залишку з колони висушування використовувалось для прискорення вичерпання смоли шляхом підвищення концентрації того ж йодиду та кольорових тіл, які вже присутні в потоці.

Як видно з таблиці, обробка смолою, особливо при підвищених температурах, є ефективною для підтримання показника кольору на рівні, меншому ніж 10 та зазвичай меншому ніж 5 одиниць кольору Pt-Co. Ця обробка є особливо прийнятною у поєднанні з безперервним способом виробництва оцтової кислоти, що включає (а) реакцію метанолу з сировиною монооксиду вуглецю у реакторі карбонілювання, в якому знаходиться реакційне середовище, у присутності каталізатора, де під час реакції підтримується принаймні обмежена концентрація води у діапазоні від приблизно 0,1% (мас.) до менш ніж 14% (мас.) води; (b) видалення потоку реакційного середовища з реактора та випаровування частини видаленого середовища на етапі швидкого нагрівання; (c) дистиляцію нагрітого пару для утворення потоку рідкої оцтової кислоти із застосуванням у послідовності первинного очищення до двох дистиляційних колон, забезпечуючи у той же час один або більше потоків на повторну обробку до вказаного реактора, та (d) видалення йодидів з потоку вказаної рідкої оцтової кислоти з одночасним контролем показника кольору потоку вказаної оцтової кислоти, так що продукт має вміст йодидів менше ніж приблизно 10ppb та показник кольору менше ніж приблизно 10, краще менше ніж приблизно 5, де вказана стадія вида-

лення йодидів та контролю за показником кольору вказаного потоку продукту складається головним чином з контактування вказаного потоку рідкої оцтової кислоти зі срібло- або ртутно-обмінним іонообмінним субстратом при температурі принаймні приблизно 50°C, у якому принаймні один відсоток активних комірок вказаної смоли перетворився у форми срібла або ртуті.

Спосіб обробки потоку оцтової кислоти зазвичай застосовується до потоку, який має показник кольору більший ніж приблизно 5 та має контакт з потоком рідкої оцтової кислоти зі срібло- або ртутно-обмінним іонообмінним субстратом при температурі принаймні приблизно 50°C, у якому принаймні один відсоток активних комірок вказаної смоли перетворився у форми срібла або ртуті, так що піддана обробці оцтова кислота має показник кольору менше ніж приблизно 5 після обробки. Інколи оцтова кислота має показник кольору більший ніж приблизно 10 до контакту потоку з вказаним срібло- або ртутно-обмінним іонообмінним субстратом. Зазвичай потік оцтової кислоти містить децилйодиди та додецилйодиди перед обробкою вказаним срібло- або ртутно-обмінним іонообмінним субстратом.

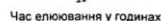
У той час як винахід був детально описаний тут та вище, різні модифікації для специфічних варіантів реалізації, які є в межах об'єму даного винаходу, будуть очевидними для фахівців галузі. Цей винахід визначається формулою винаходу, яка додається нижче.



Приклад А подача= 540. ррв



Залежність видалення додецилйодиду від температури



Ізотерми елюювання для додецилйодиду

