

Даний винахід стосується способу карбонілування при одержанні оцтової кислоти, зокрема способу одержання оцтової кислоти карбонілуванням метанолу і/або його реакційноздатного похідного у присутності благородного металу групи VIII у функції каталізатора, метилйодиду у функції співкаталізатора, необов'язково промотора і води в обмеженій концентрації.

Способи гомогенного рідиннофазного одержання оцтової кислоти проведенням каталізованого благородним металом групи VIII і співкаталізованої алкілгалогенідом взаємодії монооксиду вуглецю з метанолом і/або його реакційноздатним похідним добре відомі. Способи з використанням родію у функції благородного металу як каталізатора описано, наприклад, у GB 1233121, EP-A 0384652 і EP-A 0391680. Способи з використанням іридію у функції благородного металу як каталізатора описано, наприклад, у GB 1234121, US 3772380, DE 1767150, EP-A 061997, EP-A 0618184, EP-A 0618183, EP-A 0657386 і WO 95/31426.

У всьому світі способи карбонілування при одержанні оцтової кислоти у присутності або родієвого, або іридієвого каталізатора карбонілування в промисловому масштабі здійснюють у декількох місцях.

У Howard та ін. у часописі *Catalysis Today*, 18 (1993), 325-354, описано каталізовані родієм та іридієм карбонілування метанолу до оцтової кислоти. Безперервний каталізований родієм гомогенний процес карбонілування метанолу включає, як сказано, три основних ділянки: реакції, очищення й оброблення газів, що відходять. На ділянці реакції передбачений реактор із мішалкою, що працює при підвищених температурі і тиску, і посудина для одноразового рівноважного випарування. Рідку реакційну суміш відводять із реактора і через клапан миттєвого випарування спрямовують у посудину для одноразового рівноважного випарування, у якому відбувається випаровування більшої частини легких компонентів рідкої реакційної суміші (метилйодиду, метилацетату і води) разом з одержуваною оцтовою кислотою. Далі парову фракцію спрямовують на ділянку очищення, тоді як рідку фракцію (яка містить родієвий каталізатор і оцтову кислоту) повертають у реактор (див. фіг.2 у роботі Howard і ін.). Ділянка очищення містить, як сказано, першу ректифікаційну колону (колону для легких фракцій), другу ректифікаційну колону (сушильну колону) і третю ректифікаційну колону (колону для важких фракцій) (див. фіг.3 у роботі Howard і ін.). У колоні для легких фракцій метилйодид і метилацетат видаляють у формі головного погону спільно з певною часткою води й оцтової кислоти. Пару конденсують і в апараті для декантації конденсату дають розділитися на дві фази, причому обидві фази повертають у реактор. З колони для легких фракцій у формі бічної фракції відводять мокру оцтову кислоту, спрямовуючи її в сушильну колону, де у формі головного погону видаляють воду, а з основи цієї ректифікаційної колони відводять потік практично сухої оцтової кислоти. На поданий у роботі Howard та ін. фіг.3 можна бачити, що потік водного головного погону із сушильної колони повертають на ділянку реакції. З основи колони для важких фракцій видаляють важкі рідкі побічні продукти, а одержувану оцтову кислоту відводять у формі бічного потоку. Було запропоновано спростити ділянку очищення усуненням однієї або декількох дистиляційних колон, що дозволяє заощадити на капітальних витратах і/або технологічних витратах при роботі установки. Так, наприклад, в EP-A 0849250 (справа фірми БП №8644) автори даного винаходу описали спосіб одержання технологічного потоку оцтової кислоти, куди входить менше ніж 400 част./млн пропіонової кислоти і менш як 1500 част./млн води, під час здійснення якого передбачено такі стадії:

(а) подача метанолу і/або його реакційноздатного похідного та монооксиду вуглецю в реактор для карбонілування, у якому в ході проведення процесу підтримують склад рідкої реакційної суміші, куди входить:

(I) іридієвий каталізатор карбонілування,

(II) метилйодидний співкаталізатор,

(III) один або декілька необов'язкових промоторів, вибраних із групи, куди входять рутеній, осмій, реній, кадмій, ртуть, цинк, галій, іридій і вольфрам,

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

(V) метилацетат,

(VI) оцтова кислота і

(VII) пропіонова кислота як побічний продукт і її попередники;

(б) відвід рідкої реакційної суміші з реактора для карбонілування і вводу щонайменше частини рідкої реакційної суміші, яку відводять, з додаванням або без додавання тепла в зону одноразового рівноважного випарування з одержанням парової фракції, що містить воду, одержувану оцтову кислоту, пропіонову кислоту як побічний продукт, метилацетат, метилйодид і попередники пропіонової кислоти, і рідкої фракції, що містить нелеткий іридієвий каталізатор, нелеткий необов'язковий промотор або промотори, оцтову кислоту і воду,

(в) повернення цієї рідкої фракції з зони одноразового рівноважного випарування в реактор для карбонілування,

(г) уведення парової фракції з зони одноразового рівноважного випарування в першу зону дистиляції,

(д) видалення з першої зони дистиляції в точці, що міститься над точкою вводу парової фракції зони одноразового рівноважного випарування, рециклового потоку легких фракцій, куди входять вода, метилацетат, метилйодид, оцтова кислота і попередники пропіонової кислоти, із наступним поверненням усього цього потоку або його частини в реактор для карбонілування і

(е) видалення з першої зони дистиляції в точці, що міститься під точкою вводу парової фракції зони одноразового рівноважного випарування, технологічного потоку, куди входять одержувана оптова кислот, пропіонова кислота як побічний продукт і менше ніж 1500 част./млн води, а також

(є) якщо технологічний потік, що видаляється на стадії (є), містить понад 400 част./млн пропіонової кислоти, введення цього потоку в іншу дистиляційну колону, відвід у точці, що міститься під точкою вводу потоку зі стадії (є), пропіонової кислоти як побічного продукту, а в точці, яка міститься над точкою вводу цього потоку зі стадії (є), технологічного потоку оцтової кислоти, що містить менше ніж 400 част./млн пропіонової кислоти і менш як 1500 част./млн води.

На додаток до забруднення пропіоновою кислотою, у ході проведення каталізованого благородним металом групи VIII і співкаталізованого метилйодидом процесу карбонілування метанолу і/або його реакційноздатного похідного у функції домішок утворюються також більш високомолекулярні органічні йодиди, насамперед органічні йодиди в інтервалі C₅-C₇, основним серед яких є гексилйодид. Гексилйодид з оцтовою

кислотою утворить азеотроп із постійною температурою кипіння, унаслідок чого його видалення з технологічних потоків оцтової кислоти дистиляцією пов'язано з технологічними труднощами. Якщо для видалення гексилйодиду не здійснювати додаткових недистиляційних стадій, таких, як введення в контакт з іонообмінною смолою, що містить срібний або ртутний катіон, або іншим адсорбентом, в очищеній оцтовій кислоті як продукті цей гексилйодид може, отже, міститися в значних кількостях.

Це небажано, оскільки через його присутність в оцтовій кислоті остання згодом може виявитися непридатною для застосування в деяких технічних галузях. Оброблення адсорбентом, наприклад, іонообмінною смолою, що містить металеві іони, пов'язане з економічними втратами. Таким чином, існує потреба у видаленні більш високомолекулярних органічних йодидів під час дистиляційного очищення сирової оцтової кислоти.

Було встановлено, що більш високомолекулярні органічні йодиди, зокрема гексилйодид, можна видаляти з їхньої суміші з оцтовою кислотою, отриманої карбонілуванням, у дистиляційній колоні шляхом регулювання в цій колоні профілю концентрації води таким чином, щоб значення концентрації води на живильній тарілці колоні й у головці колоні були у визначених межах. Надлишок води (понад кількість, яку раніше застосовували) видалає з утворенням азеотропу більш високомолекулярні органічні йодиди, переводячи їх у верхню частину колоні, звідки їх можна відводити у формі головного погону.

Таким чином, щодо даного винаходу пропонується спосіб видалення більш високомолекулярних органічних йодидів, куди входить гексилйодид, з оцтової кислоти як продукту, отриманого карбонілуванням метанолу і/або його реакційноздатного похідного у присутності води в обмеженій концентрації, благородного металу групи VIII у функції каталізатора, метилйодиду як співкаталізатора і необов'язково промотора для каталізатора, причому цей спосіб включає стадію оброблення водної суміші, що містить оцтову кислоту і щонайменше один більш високомолекулярний органічний йодид, у дистиляційній колоні або секції колоні, відокремлення води у формі головного погону від фракції сухої оцтової кислоти, де концентрація води на живильній тарілці колоні або секції колоні становить понад 8мас.% і/або концентрація води в головці колоні чи секції колоні становить більше ніж 70мас.%.

Концентрація води на живильній тарілці колоні або секції колоні становить понад 8мас.%, бажано перевищує 10мас.%, як правило, дорівнює 8-14мас.%, наприклад, 10-14мас.%. Концентрація води в головці колоні або секції колоні становить більш як 70мас.%, бажано перевищує 75мас.%, як правило, дорівнює 70-85мас.%.

Перевага регулювання профілю концентрації води в дистиляційній колоні або її частині за способом, запропонованим відповідно до винаходу, полягає в тому, що, наприклад, концентрацію гексилйодиду, який в оцтовій кислоті перед дистиляцією, як правило, становить приблизно 120част./млрд, можна знизити до 5част./млрд або менше. Оскільки проштовхування води у верхню частину колоні або її секції пов'язане з економічними технологічними втратами, які менші від тих, з якими зазвичай пов'язане досягнення цього цільового результату, підвищується економічність поділу.

Спосіб щодо даного винаходу можна здійснювати, наприклад, у сушильній колоні, описаній у Howard та ін. В одному з варіантів виконання даного винаходу пропонується спосіб одержання оцтової кислоти, куди входять такі стадії:

(а) подача метанолу і/або його реакційноздатного похідного і монооксиду вуглецю в реактор для карбонілування, де в ході проведення процесу підтримують склад рідкої реакційної суміші, куди входять (I) благородний метал групи VIII як каталізатор карбонілування, (II) метилйодидний співкаталізатор, (III) (а) у випадку, коли благородний метал групи VIII як каталізатор являє собою родій, один або декілька необов'язкових промоторів такого типу, як утворювальний для йодидної солі, наприклад, йодид літію, (б) у випадку, коли благородний метал групи VIII як каталізатор являє собою іридій, один або декілька необов'язкових промоторів, вибраних із групи, куди входять рутеній, осмій, реній, кадмій, ртуть, цинк, галій, індій і вольфрам, (IV) обмежена кількість води, (V) метилацетат, (VI) оцтова кислота, (VII) більш високомолекулярні органічні йодиди, зокрема й гексилйодид, як побічні продукти, а також пропіонова кислота як побічний продукт і її попередники,

(б) відвід рідкої реакційної суміші з реактора для карбонілування і ввід принаймні частини цієї рідкої реакційної суміші, яку відводять, з додаванням або без додавання тепла в зону одноразового рівноважного випарування з одержанням парової фракції, куди входить вода, одержувана оцтова кислота, більш високомолекулярні органічні йодиди як побічні продукти, метилацетат, метилйодид, пропіонова кислота як побічний продукт і попередники пропіонової кислоти, і рідкої фракції, що містить нелеткий благородний метал групи VIII як каталізатор, нелеткий необов'язковий промотор або промотори, оцтову кислоту і воду,

(в) повернення цієї рідкої фракції з зони одноразового рівноважного випарування в реактор для карбонілування,

(г) введення парової фракції з зони одноразового рівноважного випарування в першу зону дистиляції,

(д) видалення з першої зони дистиляції в точці, що міститься над точкою вводу парової фракції зони одноразового рівноважного випарування, рециклового потоку легких фракцій, куди входять вода, метилацетат, метилйодид, оцтова кислота і попередники пропіонової кислоти, із наступним поверненням усього цього потоку або його частини в реактор для карбонілування,

(е) видалення з першої зони дистиляції у формі бічного потоку в точці, що міститься під точкою вводу парової фракції зони одноразового рівноважного випарування, потоку, куди входить оцтова кислота, вода, пропіонова кислота як побічний продукт і більш високомолекулярні органічні йодиди як побічні продукти,

(є) введення цього бічного потоку зі стадії (є) у проміжній точці другої зони дистиляції, де концентрація води на живильній тарілці колоні становить понад 8мас.% і/або концентрація води в головці колоні становить більш ніж 70мас.%;

(ж) видалення з другої зони дистиляції головної фракції, куди входить вода і більш високомолекулярні органічні йодиди, і в точці, що міститься нижче точки вводу вихідного матеріалу, фракції, куди входить одержувана оцтова кислота і пропіонова кислота як побічний продукт із значно зменшеними кількостями більш

високомолекулярних органічних йодидів.

У цьому варіанті концентрацію води на живильній тарілці колони доцільно підтримувати на рівні понад 8мас.% регулюванням кількості головної фракції, яку відводять із другої зони дистиляції, повертаючи її після конденсації в колону у формі флегми. Концентрацію води в головці колони почасти підтримують на рівні понад 70мас.% за таким же методом.

Головну фракцію, що видаляється з другої зони дистиляції на стадії (ж), куди входить вода і більш високомолекулярні органічні йодиди, доцільно повертати в реактор для карбонілування у формі рідини. У реакторі гексилйодид перетворюють на гептанову кислоту, яка в концентрації, що виражається в частинах на мільярд, не створює проблем як домішка в оцтовій кислоті. Потік цієї головної фракції можна піддавати необов'язковому подальшому обробленню в дистиляційних процесах із метою видалити органічні йодиди.

В іншому варіанті спосіб щодо даного винаходу можна здійснювати в секції колони, у якій проводять також інші операції поділу дистиляцією, наприклад, у такий, як комбінована колона легких погонів/сушіння або комбінована колона легких погонів/сушіння/важких погонів, що описаний у вищезгаданій заявці EP-A 0849250.

Таким чином, відповідно до іншого варіанта виконання даного винаходу пропонується спосіб одержання оцтової кислоти, куди входять такі стадії:

(а)-(в), як вони описані вище,

(г) введення парової фракції з зони одноразового рівноважного випарування в першу зону дистиляції, причому до цієї першої зони дистиляції входить верхня секція, в якій водну композицію, що містить оцтову кислоту і щонайменше один більш високомолекулярний органічний йодид, відокремлюють у складі водного головного погону від фракції сухої оцтової кислоти, причому концентрація води на живильній тарілці становить понад 8мас.%, а концентрація води в головці цієї секції перевищує 70мас.%,

(д) видалення з першої зони дистиляції головної парової фракції, куди входять вода, більш високомолекулярні органічні йодиди, метилацетат, метилйодид, попередники пропіонової кислоти й оцтової кислоти,

(е) конденсація головної парової фракції зі стадії (д) і подача конденсату в апарат для декантації, де її розділяють на багату метилйодидом фазу і водну фазу, причому багату метилйодидом фазу повертають у реактор для карбонілування, а водну фазу розділяють і частину повертають у формі флегми в першу зону дистиляції, а все інше повертають у реактор для карбонілування,

(е) видалення з першої зони дистиляції в точці, що міститься під точкою вводу парової фракції зони одноразового рівноважного випарування, технологічного потоку, куди входять суха оцтова кислота і пропіонова кислота як побічний продукт, а також

(ж) необов'язкове введення зазначеного потоку в другу зону дистиляції,

(з) видалення з другої зони дистиляції хвостової фракції, куди входить пропіонова кислота, і

(и) видалення з другої зони дистиляції бічної фракції, куди входить суха оцтова кислота як продукт, що містить менш як 250част./млн пропіонової кислоти.

У реактор для карбонілування подають метанол і/або його реакційноздатне похідне, наприклад, метилацетат, диметиловий ефір або метилйодид.

Обмежена концентрація води, в якій вона міститься в рідкій реакційній суміші, як правило, становить 0,1-30, зокрема 0,1-15, бажано 0,5-10, бажаніше 1-6мас.%.

Вода може утворюватися *in situ* в ході проведення реакції карбонілування, наприклад, унаслідок реакції етерифікації між метанолом і/або його реакційноздатним похідним як реагентом і одержуваною карбоною кислотою. Воду можна вводити в реактор для карбонілування разом з іншими рідкими реагентами або окремо від них. Воду можна виділяти з рідкої реакційної суміші, яку відводять із реактора, і повертати в процес у кількостях, регульованих для підтримки потрібної концентрації води в рідкій суміші реакції карбонілування.

З благородних металів групи VIII кращі родій та іридій. Благородний метал групи VIII може міститися в рідкій реакційній суміші в будь-якій формі, розчинній у цій суміші. Його можна вводити в рідку реакційну суміш у будь-якій формі, розчинній у цій суміші або здатній переходити в розчинну форму. Приклади придатних для цієї мети родієвмісних сполук, які можна вводити в рідку реакційну суміш, містять $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Rh}(\text{Cod})\text{Cl}]_2$, хлорид родію(III), йодид родію(III), ацетат родію(III), дикарбонілацетилацетонат родію, $\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ і $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$. У бажанішому варіанті іридій використовують у формі бесхлоридної сполуки, такої, як карбоксилатна сіль, зокрема ацетат, яка може розчинятися в одному або декількох компонентах рідкої реакційної суміші, наприклад, у воді і/або оцтовій кислоті, завдяки чому його можна вводити в реакцію у формі розчину. Приклади прийнятних іридієвмісних сполук, які можна вводити в рідку реакційну суміш, містять IrCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_4]_2\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]\text{H}^+$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$, іридій металевий, IrO_3 , IrO_2 , $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, ацетат іридію, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ [OAc] і гексахлоридієву кислоту $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$, бажано безхлоридні комплекси іридію, такі, як ацетати, оксалати й ацетоацетати.

Бажана концентрація каталізатора в рідкій реакційній суміші становить 50-5000мас.част./млн, бажаніше 100-2500мас.част./млн. у перерахунку на метал.

Як співкаталізатор у рідкій реакційній суміші використовують метилйодид. Прийнятна концентрація метилйодиду в рідкій реакційній суміші становить 1-30мас.%, бажаніше 1-20мас.%, наприклад, 1-10мас.%.

Рідка реакційна суміш може містити один або декілька необов'язкових промоторів. Зазвичай вибір промотора певною мірою залежить від природи каталітичного металу. У випадку використання іридію як каталізатора бажано застосовувати металовмісні промотори. Як прийнятний метал промотора можна використовувати один або декілька таких металів, як осмій, реній, рутеній, кадмій, ртуть, цинк, галій, іридій і вольфрам. Бажаний промотор вибирають із рутенію й осмію, а найбажанішим є рутеній. Промотор може являти собою будь-яку сполуку, що містить промоторний метал, розчинний у рідкій реакційній суміші. Промотор можна вводити в рідку реакційну суміш у будь-якій прийнятній формі, в якій він розчинний у цій рідкій реакційній суміші або здатний переходити в розчинну форму. До прикладів придатних для цієї мети сполук, що містять промоторні метали, належать карбоксилатні солі, наприклад, ацетати, і карбонільні

комплекси. У кращому варіанті використовують безхлоридні сполуки. Бажані сполуки промоторних металів не містять домішок, із якими потрапляють або які утворюють *in situ* йодидні іони, здатні інгібувати реакцію у присутності іридієвих каталізаторів, наприклад, солі лужних або лужноземельних металів, або інших металів.

У бажаному варіанті промотор застосовують в ефективній кількості, аж до межі його розчинності в рідкій реакційній суміші. Прийнятний вміст промотора в рідкій реакційній суміші такий, що молярне співвідношення між кожним промотором (коли його застосовують) та іридієм становить [0,1-100]:1, бажано [понад 0,5]:1, бажаніше від [більш 1]:1 до [20:] 1, переважно [до 15]:1 і найбажаніше [до 10]:1. Було встановлено, що сприятлива дія промотора, такого, як рутеній, виявляється найсильнішою за такої концентрації води, яка забезпечує максимальну швидкість карбонілування при будь-якій визначній концентрації метилацетату і метилйодиду. Прийнятна концентрація промотора становить 400-5000 част./млн.

У випадку використання родію як каталізатора карбонілування бажаними для застосування є йодидні промотори. При цьому можна застосовувати як неорганічні, так і органічні йодиди. До прийнятних неорганічних йодидів належать йодиди лужних металів і лужноземельних металів. Бажаним йодидом металу є йодид літію. Йодиди можна вводити як такі або у формі солей, наприклад, карбоксилатних солей, таких, як ацетати, що в умовах карбонілування здатні перетворюватися на йодиди. В іншому варіанті можна використовувати органічні йодиди, відповідно вибрані з йодидів четвертинного амонію, піридинію і піколінію.

Для введення в процес карбонілування можна використовувати практично чистий монооксид вуглецю або з домішками, такими, як діоксид вуглецю, метан, азот, інертні гази, вода і парафінові C₁-C₄ вуглеводні. Присутність водню в монооксиді вуглецю зазвичай небажане. Прийнятний парціальний манометричний тиск монооксиду вуглецю в реакційній посудині для карбонілування може бути в інтервалі від 1 до 70 бар, бажано від 1 до 35 бар, бажаніше від 1 до 15 бар.

Загальний прийнятний манометричний тиск у ході проведення процесу карбонілування становить 10-100 бар. Прийнятна температура, при якій проводять процес карбонілування, становить 100-300°C, переважно 150-220°C. Далі спосіб щодо даного винаходу проілюстровано з посиланнями на доданий приклад і порівняльне випробування.

Порівняльне випробування

У сушильну колону спрямовували фракцію, куди входила оцтова кислота, вода і гексилйодид, яку відводили у формі бічної фракції з колони для легких фракцій, відокремлюючи у формі головного погону рецикловий потік легких фракцій, куди входять вода, метилацетат, метилйодид, оцтова кислота і попередники пропіонової кислоти, причому в колону для легких фракцій подавали легку фракцію, що містила одержувану оцтову кислоту, воду, більш високомолекулярні органічні йодиди, метилацетат, метилйодид, пропіонову кислоту як побічний продукт і попередники пропіонової кислоти, виділену з рідкої фракції, що містила нелеткий родієвий каталізатор, оцтову кислоту і воду, у посудині для одноразового рівноважного випарування, куди вводили рідкий продукт, отриманий із процесу каталізованого родієм і співкаталізованого метилйодидом карбонілування метанолу у присутності води.

Протягом семи календарних місяців концентрація води на живильній тарілці сушильної колони була в інтервалі від 9 до 14 мас.%, а концентрація води в головних водних погонах була в діапазоні від приблизно 35 до 68 мас.%. Упродовж цього часу концентрація гексилйодиду в оцтовій кислоті, яку відводять з основи колони, у середньому була в інтервалі від приблизно 20 до 120 част./млрд.

Приклад

Порівняльне випробування тривало протягом більш ніж 12 місяців в ідентичному режимі, за винятком того, що концентрацію води на живильній тарілці сушильної колони підтримували в інтервалі 10-14 мас.%, переважно 10-12 мас.%, а концентрацію води в головних погонах підтримували в середньому в діапазоні 70-85 мас.%, переважно 75-85 мас.%. Протягом цього періоду концентрація гексилйодиду в оцтовій кислоті, яку відводили з основи колони, у середньому становила менше ніж 5 част./млрд.