

Даний винахід стосується поліпшеного способу карбонілювання метанолу для вироблення оцтової кислоти. Зокрема, поліпшений спосіб за даним винаходом дозволяє знизити утворення карбонільних забруднень під час реакції карбонілювання завдяки тому, що ця реакція здійснюється при відносно низькому парціальному тиску водню в реакторі.

Серед сучасних способів синтезу оцтової кислоти одним із найбільш широко застосовуваних у промисловості є каталізоване карбонілювання метанолу монооксидом вуглецю згідно з патентом США №3,769,329 (автори Paulik et al.) від 30 жовтня 1973 року. Використовуваний при цьому каталізатор карбонілювання містить родій, розчинений або будь-яким іншим чином диспергований в рідкому реакційному середовищі, або ж утримуваний на інертному твердому тілі, разом з галогеновмісним прискорювачем каталізатора, яким може бути, наприклад, метилйодид. У загальному випадку дану реакцію проводять з каталізатором, розчиненим у рідкому реакційному середовищі, крізь яке безперервно барботується газоподібний монооксид вуглецю. У вищезитованому патенті [Paulik et al.] зазначено, що для отримання корисного ефекту щодо впливу на швидкість реакції у реакційну суміш може додаватися вода у концентрації приблизно 14-15%(мас). Такий спосіб карбонілювання одержав назву "висоководного".

Альтернативою способу "висоководного" карбонілювання є спосіб "низьководного" карбонілювання, описаний в патентах США №№5,001,259, 5,026,908 і 5,144,068. У способі "низьководного" карбонілювання вода може використовуватися у концентраціях менше 14%(мас.) і навіть менше 10%(мас). Використання низької концентрації води спрощує подальшу обробку цільової карбонової кислоти з наданням їй льодяної форми.

У патенті США №4,994,608 описаний поліпшений спосіб "низьководного" карбонілювання з родієвим каталізатором, де парціальний тиск водню в реакторі карбонілювання підтримується в межах від 4 до 150фунт./кв. дюйм (абсолютний). Згідно з цим винаходом наявність водню підвищує швидкість карбонілювання за підтримання родію в його формі активного родію (I). При цьому стає можливим здійснювати процес карбонілювання метанолу при відносно низьких рівнях парціального тиску водню, хоч і при відносно малих кількостях родію (див. патент США №4,994,608, Фіг.1, а також Табл.II, стовпчик 14, рядки 8-32).

Але авторами винаходу, що пропонується, було виявлено, що у той час, як наявність водню в реакції карбонілювання дійсно збільшує швидкість карбонілювання, швидкість утворення небажаних побічних продуктів, таких як кротональдегід, 2-етилкротональдегід, бутилацетат і гексилйодид, також збільшується. Оскільки водень часто може являти собою забруднення у сировинному монооксиді вуглецю, що використовується в карбонілюванні метанолу, парціальний тиск водню повинен підтримуватися на такому рівні, щоб обмежувати швидкість утворення побічних продуктів. У зв'язку з цим метою даного винаходу є створення способу "низьководного" карбонілювання, в якому парціальний тиск водню в реакції карбонілювання підтримують на рівні, що обмежує швидкість утворення побічних продуктів.

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

Те, яким хімічним шляхом у процесі карбонілювання метанолу утворюються кротональдегід, 2-етилкротональдегід та інші сполуки, що знижують перманганат, точно не з'ясовано. Відповідно до однієї з теорій утворення кротональдегідних і 2-етилкротональдегідних забруднень у процесі карбонілювання метанолу ці забруднення є результатом альдольних і перехресно-альдольних реакцій конденсації, що починаються з ацетальдегіду. До вирішення проблеми видалення ацетальдегіду були прикладені великі зусилля.

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

У патенті США №5,625,095 (автори Miura et al.) і заявці PCT №PCT/US97/18711, публікація №WO 98/17619, розкриті різноманітні способи видалення ацетальдегідів та інших забруднень із процесу вироблення оцтової кислоти з родієвим каталізатором. Усі ці способи ґрунтуються на екстрагуванні небажаних забруднень із технологічних потоків для зменшення концентрацій ацетальдегіду в установці.

Вищеописані підходи дозволили досягти певних успіхів у контролюванні концентрацій карбонільних забруднень в оцтовій кислоті, отримуваний шляхом карбонілювання метанолу. Але навіть використання цих відомих способів видалення джерела забруднень все ж не вирішує проблеми забруднення вироблюваної шляхом карбонілювання метанолу оцтової кислоти ацетальдегідом і карбонільними забрудненнями, що походять з ацетальдегіду, зокрема, кротональдегідом і 2-етилкротональдегідом. Отже, залишається нагальною потреба у способі контролю карбонільних забруднень в оцтовокислому продукті, одержуваному шляхом карбонілювання метанолу, який би був економічно ефективним і міг здійснюватися без додавання домішок в оцтову кислоту або без додаткових стадій обробки. Було знайдено, що зменшення кількості водню дозволяє поліпшити профілі чистоти продукту.

Даним винаходом пропонується поліпшений спосіб вироблення оцтової кислоти шляхом реакції метанолу з сировинним монооксидом вуглецю в реакторі карбонілювання, реакційне середовище якого містить каталітично ефективну кількість родію. Даний спосіб включає у себе підтримання стабільності каталізатора і продуктивності виробничої установки шляхом підтримання в реакційному середовищі в процесі реакції

принаймні обмеженої (0,1%(мас.)) концентрації води до менше ніж 14%(мас), а також (а) солі, розчинної в реакційному середовищі при температурі реакції, у кількості, що дозволяє підтримувати концентрацію іонного йодиду в межах приблизно від 2 до 20%(мас), що діє як стабілізатор і співприскорювач каталізатора, (b) метилйодиду в кількості приблизно від 1 до 20%(мас), (с) метилацетату в кількості приблизно від 0,5 до 30%(мас), (d) парціального тиску водню в межах приблизно від 0,1 до 4фунт/кв. дюйм (абсолютний) в умовах реакції, що включають у себе загальний тиск реакції від 15 до 40 атмосфер (абсолютний), (е) родію в концентрації принаймні 500×10^{-6} ч.(мас.) відносно маси металевого родію в реакційній суміші і (0 оцтової кислоти. Зазвичай парціальний тиск водню підтримується в межах приблизно від 1 до 4фунт/кв. дюйм (абсолютний) і іодид в межах приблизно від 1,5 до 3,5фунт/кв. дюйм (абсолютний).

Запропонований спосіб може здійснюватися там, де парціальний тиск водню підтримується шляхом видалення або продукції газоподібних компонентів з реакційного середовища. Винахід може здійснюватися також там, де кількісне відношення водню до монооксиду вуглецю, що подається в реактор карбонілювання, складає приблизно від 0мол.% до 0,5мол.%, хоча найбільш типова концентрація водню в монооксиді вуглецю, що подається в реактор карбонілювання, складає приблизно від 0,001мол.% до 0,3мол.%. Концентрація водню в монооксиді вуглецю, що подається в реактор карбонілювання, може складати також приблизно від 0,005мол.% до 0,0250мол.%. Фахівцю у даній галузі повинно бути зрозуміло, що водень може постачатися у реактор карбонілювання разом з сировинним монооксидом вуглецю або генеруватися *in situ* шляхом конверсії водяного газу. Природа джерела водню в реакторі не є важливою за умови, що це джерело забезпечує підтримання заданого парціального тиску.

Запропонований спосіб вигідно використовувати там, де концентрація родію в реакційному середовищі підтримується між 500 і 5000×10^{-6} ч.(мас). При цьому більш прийнятною є концентрація родію в реакційному середовищі в межах приблизно від 600 до 2000×10^{-6} ч.(мас), а ще кращою - приблизно від 750 до 1500×10^{-6} ч.(мас).

Стабілізатор каталізатора вибирають із групи, що містить солі, розчинні в реакційній суміші. Зокрема, стабілізатором каталізатора можуть бути йодид літію, ацетат літію, а також солі натрію, калію, фосфору, азоту, тощо. Достатньо повний, але не вичерпний перелік застосованих тут речовин даний в Табл.5 патенту США №5,026,908 (автори Smith et al.), опис якого включений тут шляхом посилання. Нижче показано, що фактором, важливим в цьому каталітичному комплексі, є концентрація іонів йодиду, а не катіонів, зв'язаних з цим йодидом. Крім того, за даної молярної концентрації аніонів йодиду природа катіонів не відіграє такої значної ролі, як концентрація йодиду. Використовуватися тут може будь-яка сіль металу або сіль будь-якого органічних катіонів за умови, що вона є достатньо розчинною в реакційному середовищі для забезпечення бажаного рівня йодиду. Йодид-іонний стабілізатор-співприскорювач може мати також форму розчинної солі лужного металу або солі лужноземельного металу, або ж четвертинної солі амонію чи фосфонію, здатної створювати ефективну кількість іонів йодиду в реакційному розчині. Особливо прийнятними при цьому є йодиди або ацетати літію, натрію і калію.

Концентрація води в реакторі зазвичай підтримується в межах приблизно від 0,1%(мас.) до 14%(мас), а парціальний тиск водню підтримується в межах приблизно від 1 до 4фунт/кв. дюйм (абсолютний) і краще, якщо в межах приблизно від 1,5 до 3,5фунт/кв. дюйм (абсолютний).

Найбільш прийнятний варіант здійснення способу за даним винаходом включає у себе вироблення оцтової кислоти шляхом реакції метанолу з монооксидом вуглецю в реакторі карбонілювання з реакційним середовищем, що містить гомогенний родієвий каталізатор, підтримуючи при цьому стабільність каталізатора і продуктивність виробничої установки шляхом підтримання в реакційному середовищі в процесі реакції приблизно від 1 до 10%(мас.) води, а також (а) солі, розчинної в реакційному середовищі при температурі реакції, у кількості, достатній для підтримання концентрації іонного йодиду в межах приблизно від 2 до 20%(мас), що діє як стабілізатор і співприскорювач каталізатора, (b) метилйодиду в кількості приблизно від 1 до 20%(мас), (с) метилацетату в кількості приблизно від 0,5 до 30%(мас), (d) парціального тиску водню в межах приблизно від 0,1 до 4фунт/кв. дюйм (абсолютний) в умовах реакції, включаючи загальний тиск реакції від 15 до 40 атмосфер, (е) концентрації родію принаймні приблизно 500×10^{-6} ч.(мас) родію відносно маси металевого родію і (f) оцтової кислоти.

Нижче даний винахід розглядається більш детально на прикладах його практичного здійснення, наведених тут виключно з метою його ілюстрації. Наведені приклади жодною мірою не обмежують ідеї й об'єму винаходу, визначених Формулою винаходу, що додається.

Зрозуміло, що спосіб вироблення оцтової кислоти при використанні родієвого каталізатора добре відомий. Таким чином, винахід зосереджений тут на з'ясуванні його відмін від відомих способів, якими є, наприклад, способи, описані в патентах США №№5,001,259, 5,026,908 і 5,144,067, включених тут шляхом посилання.

Існують два критерії, які повинні задовільнятися для того, щоб реакторна установка родію-каталізованого карбонілювання метанолу на оцтову кислоту працювала з оптимальною продуктивністю. До того ж, важливою умовою є підтримання стабільного стану каталітичного комплексу, із якого родієвий каталізатор не повинен випадати в осад під час видобування продукту. По-перше, потрібно підтримувати високу продуктивність самого реактора карбонілювання, вимірювану як кількість оцтової кислоти, утвореної за одиницю часу на одиницю об'єму або маси рідкого реакційного середовища, що міститься в реакторі. Цей параметр може бути визначений як "продуктивність реактора" або "вихід реактора за певний проміжок часу" чи скорочено STY (space-time yield).

По-друге, поліпшення у запропонованому способі полягає у підтриманні оптимальної продуктивності, вимірюваної як кількість льодяної оцтової кислоти, отримуваної на виході комбінованої виробничої установки, в котру входять як реактор карбонілювання, так і пристрій з видобування кінцевого продукту. Фахівцям у даній галузі добре відомо, що вода є небажаним компонентом сирової оцтової кислоти, і що чим більшою є кількість води в цьому потоці, тим вищими будуть витрати на виробництво і необхідні інвестиції капіталу в установку з видобування й очищення кінцевого продукту. Таким чином, окрім "продуктивності реактора" повинна розглядатися також "продуктивність виробничої установки", причому "продуктивність виробничої установки"

буде залежати від того, наскільки залишок потоку сирого продукту оберігається від води. Чим сушішим є цей потік, тим вищою буде продуктивність усієї виробничої установки, поки підтримується задана продуктивність реактора.

Каталізатор, використовуваний у цілях даного винаходу, включає у себе родієвий компонент і галогеновий прискорювач, в якому галогеном є бром або йод. Добре відомо, що в загальному випадку каталізатор бажано мати гомогенним. Вважається, що родієвий компонент каталізатора за даним винаходом повинен бути у формі координаційної сполуки родію з галогеновим компонентом, який стає принаймні одним із лігандів такої координаційної сполуки. Окрім координації родію і галогену, передбачається також, що ліганди монооксиду вуглецю утворюють координаційні сполуки або комплекси з родієм.

Родієвий компонент каталізатора згідно з даним винаходом може постачатися шляхом уведення в реакційну зону родію у формі металу родію, солей родію або оксидів родію, органічних сполук родію, координаційних сполук родію, тощо.

Галогеновий прискорювальний компонент каталізатора складається з галогенової сполуки, яка містить органічний галогенід. Отже в якості такого компонента можуть використовуватися галогенідні алкіл, арил і заміщені галогенідні алкіл або арил. Краще, якщо галогенідний прискорювач наявний у формі галогенідного алкілу, в якому алкільний радикал відповідає алкільному радикалу сировинного спирту, що піддається карбонілюванню. Наприклад, при карбонілюванні метанолу на оцтову кислоту галогенідний прискорювач буде містити галогенідний метил, а краще метилйодид.

Реакційне середовище, що використовується, може включати у себе будь-який розчинник, сумісний з каталізатором, і містити чисті спирти або суміші сировинного спирту і/або цільової карбонової кислоти, і/або естерів цих двох сполук. У кращому варіанті розчинник і реакційне середовище для способу за даним винаходом містить карбокислотний продукт. Отже для карбонілювання метанолу на оцтову кислоту кращим розчинником є оцтова кислота.

До реакційного середовища додається також вода, але у відносно низьких концентраціях, тобто нижче, ніж приблизно 14%(мас). Було показано [патенти США №№5,001,259, 5,026,908 і 5,144,068], що швидкості реакції, яка практично дорівнює або є вищою швидкості реакції, що отримується за концентрації води більше 14%(мас), можна досягти, коли концентрація води є меншою за 14%(мас.) і, зокрема, при 0,1%(мас). Згідно з даним винаходом бажана швидкість реакції досягається навіть при низьких концентраціях води шляхом включення в реакційне середовище естеру, що відповідає спирту, який піддається карбонілюванню, і кислотному продукту реакції карбонілювання, а в найкращому варіанті - шляхом включення додаткового іонного йодиду в доповнення до йодиду, наявного в якості прискорювача каталізатора, яким є, наприклад, метилйодид або інший органічний йодид. Таким чином, у карбонілюванні метанолу на оцтову кислоту естером є метилацетат, а додатковим йодидним співприскорювачем є сіль йодиду, у якості якого кращим є йодид літію.

Було знайдено, що за низьких концентрацій води метилацетат і іонний йодид діють як прискорювачі лише при відносно високих концентраціях кожного з цих компонентів, а прискорення є більшим, коли обидва ці компоненти є наявними одночасно [патенти США №№5,001,259, 5,026,908 і 5,144,068].

Крім того, було показано, що в реакційному середовищі, в якому концентрація метилацетату є більшою, ніж приблизно 2%(мас), іонний йодид потребується не тільки для збільшення швидкості реакції, але також для стабілізації родієвого каталізатора як протизагустіння шкідливого впливу на його стабільність з боку високих концентрацій метилацетату навіть за високих концентрацій води.

В Табл.І наведені прийнятні інтервали концентрацій деяких компонентів реакції, застосовуваних у способі за даним винаходом.

Таблиця І

Загальні і кращі інтервали концентрацій компонентів

	Стабілізація		Прискорення	
	Загальний, % (мас.)	Кращий, % (мас.)	Загальний, % (мас.)	Кращий, % (мас.)
Вода	0,1-14	1-10	0,1-14	1-10
Неорганічний йодид (напр., йодид літію)	2-20	5-15	2-20	10-20
Метилацетат	0,5-30	0,5-5	0,5-30	2-5
Метилйодид	1-20	5-16	1-20	5-16
Оцтова кислота	Рівновага	Рівновага	Рівновага	Рівновага
Родій, $\times 10^{-6}$ ч.(мас.)	500-5000	750-1500	500-5000	750-1500

У цій таблиці кількості води, іонного йодиду, метилацетату і метилйодиду зазначені як в загальних, широких, інтервалах, так і кращих або оптимальних інтервалах, розрахованих як на стабілізацію каталізатора, так і на прискорення швидкості реакції. "Кращим" є такий інтервал, який є найбільш прийнятним з точки зору оптимальної продуктивності всієї виробничої установки, включаючи пристрій для видобування первинного продукту, про що мова йшла вище. Далі буде показано, що рекомендовані концентрації є однаковими як для стабілізації, так і для прискорювання, за одним лише винятком, що для стабілізації каталізатора "кращий" інтервал концентрацій метилацетату заключений у межах 0,5-5%(мас), у той час як для забезпечення оптимального прискорювання реакції він складає 2-5%(мас). Взагалі кажучи, це означає, що у будь-якому разі інтервал, обмежений концентраціями 0,5%(мас.) і 5%(мас), є цілком задовільним, але залежно від того, що є важливішим у даній виробничій ситуації - стабілізація каталізатора чи максимальне прискорення реакції - нижня межа потрібного інтервалу концентрацій метилацетату є трохи вищою, коли потребується одержати максимальне прискорення. Крім того, кількість родію, що постачається в установку, може збільшуватися при

зниженні парціального тиску водню в реакторі карбонілювання, оскільки знижений водень може призвести до втрати активності каталізатора.

Важливим доповненням до реакційного середовища і об'єктом даного винаходу є обмежена концентрація водню. Як показано в патенті США №4,994,608, у способі карбонілювання, де вміст води є нижчим за приблизно 14%(мас.), водень в реакторі не просто відіграє роль інертного газу, а фактично збільшує швидкість реакції вироблення карбонової кислоти. Проте авторами даного винаходу було виявлено, що високий парціальний тиск водню в реакторі карбонілювання викликає також збільшення утворення побічних продуктів, таких як, кротональдегід, 2-етилкротональдегід, бутилацетат і гексилиодид, вище бажаних рівнів. Для того, щоб реакцію карбонілювання, що використовується для одержання потрібної карбонової кислоти, прискорити і при цьому обмежити швидкість утворення побічних продуктів, парціальний тиск водню в реакторі карбонілювання повинний знаходитися в межах приблизно від 0,1 до 4фунт/кв. дюйм (абсолютний) при температурі 150-250°C і загальному тиску реакції від 15 до 40 атмосфер. У кращому варіанті парціальний тиск водню заключений в межах приблизно від 1 до 4фунт/кв. дюйм і краще, якщо в межах приблизно від 1,5 до 3,5фунт/кв. дюйм (абсолютний тиск).

Одним із джерел постачання водню в реакторі карбонілювання є саме реакційне середовище, що генерує водень, наприклад, через конверсію водяного газу. Водень може також додаватися у сировинний монооксид вуглецю для того, щоб забезпечити потрібну його кількість в реакторі карбонілювання. Додавати водень у сировинний монооксид вуглецю потрібно обережно так, щоб концентрація його в сировині складала приблизно від 0мол.% до 0,3мол.% і краще, якщо приблизно від 0мол.% до 0,0250мол.%. Проте, як правило, сировинний монооксид вуглецю вже сам по собі містить водень як домішку у кількості приблизно від 0,001 до 0,5мол.%. У такому випадку, тобто коли водень є наявним у сировинному монооксиді вуглецю у формі домішки, додавати його в монооксид-вуглецеву сировину не потрібно. Природа джерела водню в реакторі карбонілювання не має жодного значення за умови, що підтримується заданий його парціальний тиск.

Необхідно прийняти до уваги, що парціальний тиск водню можна контролювати і регулювати шляхом відповідного контролю і регулювання газів, що видаляються, або продуктів продукції реактора. У тих випадках, коли вміст водню в сировині є дуже малим і більша його частина генерується *in situ*, кількість водню, що виходить з газами, які видаляються, або з продуктами продукції, повинна бути мінімальною. У той же час в інших випадках може бути бажаним видаляти водень для того, щоб його парціальний тиск не виходив за встановлені межі.

Отримавши перші поліпшення в хімічній частині реакції карбонілювання і, зокрема, зниження концентрації води під час реакції, автори винаходу зіткнулися з тим фактом, що зниження концентрації води призводить до різкого збільшення карбонільних забруднень, а саме ацетальдегіду і карбонільних забруднень, що є похідними ацетальдегіду, зокрема кротональдегіду і 2-етилкротональдегіду. Незважаючи на те, що хімічний шлях, яким в процесі реакції карбонілювання утворюються ацетальдегід, кротональдегід і 2-етилкротональдегід, точно не був визначений, автори дійшли висновку, що утворення цих забруднень являє собою багатогранну проблему. Дійсно, на утворення цих забруднень можуть впливати також інші фактори.

Проте вдалося встановити, що, підтримуючи парціальний тиск водню у визначених ефективних межах, і особливо за низьких концентрацій води, утворення ацетальдегіду та його похідних, зокрема, кротональдегіду і 2-етилкротональдегіду, різко зменшується. У відомому технічних рішеннях парціальний тиск водню в реакторі підтримувався на рівні приблизно або вище 4фунт/кв. дюйм (абсолютний). Але авторами доволі неочікувано було встановлено, що, підтримуючи парціальний тиск водню під час реакції карбонілювання на рівні приблизно 4 фунт/кв. дюйм (абсолютний) чи менше, утворення кротональдегіду і 2-етилкротональдегіду, значно зменшується.

Згідно з даним винаходом реакція карбонілювання може здійснюватися шляхом приведення в контакт метанолу, що знаходиться в рідкій фазі, з газоподібним монооксидом вуглецю, який барботується крізь рідке реакційне середовище, що містить родієвий каталізатор, галогеновмісний прискорювальний компонент, алкіловий естер і додатковий прискорювач на основі розчинної йодидної солі, при температурі і тиску, підходящих для утворення продукту карбонілювання. Таким чином, якщо сировиною є метанол, то галогеновмісний прискорювальний компонент буде містити метилйодид, алкіловий естер буде містити метилацетат, а якщо використовується йодидна сіль, то йонний йодид буде містити будь-яку з численних підходящих розчинних солей. У разі використання йодидного стабілізатора важливим фактором буде являтися концентрація іонів йодиду в цьому каталізаторі, а не те, які катіони пов'язані з цим йодидом. А за даної молярної концентрації йодиду природа катіонів не є такою суттєвою, як ефект від концентрації йодиду. Використовуватися при цьому може будь-яка сіль металу або сіль органічних катіонів за умови, що вона є достатньо розчинною в реакційному середовищі для забезпечення бажаного рівня йодиду. Нею може бути четвертинна сіль органічного катіону або сіль неорганічного катіону, краще, якщо йодидна сіль металу групи IA або IIA Періодичної системи елементів відповідно до встановленого в ["Handbook of Chemistry and Physics" published by CRC Press, Cleveland, Ohio 1975-76 (56th edition)]. Особливо ефективними при цьому є йодиди лужних металів і серед них найбільш прийнятним є йодид літію.

Температура реакції знаходиться в межах приблизно 150-250°C, в яких більш прийнятним є температурний інтервал приблизно 180-220°C. Парціальний тиск монооксиду вуглецю в реакторі може варіювати в широких межах, але зазвичай він становить приблизно від 2 до 30 атмосфер, де кращим є інтервал приблизно 4-15 атмосфер. Через парціальний тиск побічних продуктів і тиск пари рідин, що містяться в реакторі, загальний тиск реактора знаходиться в межах приблизно від 15 до 40 атмосфер.

Реакторна установка, на котрій здійснюється спосіб за даним винаходом, містить (а) рідкофазовий гомогенний реактор карбонілювання, (б) так званий "апарат швидкої відгонки легких фракцій" і (с) "колону розділення метилйодиду й оцтової кислоти". Реактор карбонілювання, як правило, являє собою автоклав з перемішувачем, у якому рідкий реакційний склад автоматично підтримується на постійному рівні. В реактор безперервно подаються свіжий метанол, вода у кількості, достатній для підтримання принаймні обмеженої концентрації її в реакційному середовищі, рециркульований каталітичний розчин із основи апарата швидкої

відгонки легких фракцій і рециркульовані метилйодид і метилацетат із верхнього погону колони розділення метилйодиду й оцтової кислоти. Можуть застосовуватися альтернативні відгонні пристрої, якщо вони забезпечують видобування сирової оцтової кислоти і повернення в реактор каталітичного розчину, метилйодиду і метилацетату. У кращому варіанті здійснення даного способу сировинна суміш монооксиду вуглецю з воднем безперервно подається в реактор карбонілювання безпосередньо під перемішувачем цього реактора. Сировинна газова суміш, як відомо, повинна за допомогою цих засобів добре диспергуватися у реакційній рідині. Потік газоподібних продуктів видаляється з реактора для запобігання утворенню газоподібних побічних продуктів і підтримання встановленого парціального тиску монооксиду вуглецю при даному загальному тиску реактора. Шляхом регулювання видалення газів можна також регулювати парціальний тиск водню в реакторі. Температура реактора регулюється автоматично, а сировинна суміш монооксиду вуглецю з воднем уводиться в реактор зі швидкістю, достатньою для підтримання бажаного загального тиску реактора.

Рідкий продукт відводиться із реактора карбонілювання зі швидкістю, достатньою для підтримання в реакторі постійного рівня, і подається до апарата швидкої відгонки в місці між його нижньою і верхньою частинами. В апараті швидкої відгонки каталітичний розчин відводиться у формі нижнього потоку (який складається переважно із оцтової кислоти з родієм і йодидною сіллю, а також з меншими кількостями метилацетату, метилйодиду і води), у той час як верхній погон цього апарата складається, головним чином, із оцтовокислого продукту разом з метилйодидом, метилацетатом і водою. Частина монооксиду вуглецю і водню разом з газоподібними побічними продуктами, такими, як метан, водень і двоокис вуглецю, виходить крізь верхівку апарата швидкої відгонки легких фракцій.

Оцтовокислий продукт, відведений із основи колони розділення метилйодиду й оцтової кислоти (він може також виводитися бічним потоком поблизу основи), спрямовується далі на остаточне очищення у будь-який з бажаних способів, добре відомий фахівцям у даній галузі і не охоплюваний об'ємом даного винаходу. Верхній погон із колони розділення метилйодиду й оцтової кислоти, який містить, головним чином, метилйодид і оцтову кислоту, повертається для повторного використання в реактор карбонілювання.

Спосіб контролю первинної реакції включає у себе безперервний аналіз рідинного складу реактора, а також вмісту монооксиду вуглецю і водню у газі, видаленому з реактора, і по результатах цього аналізу - регулювання потоку монооксиду вуглецю, водню, води, метанолу і метилйодиду для підтримання заданого складу реакційного середовища. Слід також зауважити, що додавання метанолу в реактор карбонілювання ґрунтується не на аналізі його вмісту для метанолу, а на аналізі вмісту для метилацетату. Зумовлене це тим, що більша частина метанолу, як тільки той потрапляє в реактор карбонілювання, майже одразу перетворюється на метилацетат.

У вищеописаному безперервному процесі каталізатор, реагенти якого безперервно подаються в реакційну зону, де цей каталізатор знаходиться, підтримується при потрібній температурі і тиску. Утворювані продукти реакції безперервно відводяться, як описано вище, з видаленням частини розчину, що містить каталізатор, непрореаговану сировину, рівноважні компоненти і цільовий продукт. Далі цільовий продукт відділяється від цього розчину, надаючи можливість повторного використання каталізатора, що містить розчин з непрореагованою сировиною і рівноважними компонентами.

Нижче наведені приклади, які ілюструють кращі варіанти здійснення даного винаходу. Фахівцям у даній галузі зрозуміло, що розкриті в цих прикладах способи демонструють можливість ефективного втілення винаходу на практиці і, таким чином, можуть розглядатися як кращі варіанти такого втілення. Зрозуміло також, що ці приклади не виключають інших можливих варіантів здійснення даного винаходу у межах його ідеї й об'єму з одержанням подібних або таких самих результатів.

Приклади 1-4

В дослідженнях впливу парціального тиску водню (H_2PP) на утворення побічних продуктів під час карбонілювання метанолу використовувалася випробувальна установка безперервної дії, обладнана в реактор ємністю 4 л і робочим об'ємом 1,5 л. Умови випробувань і одержані результати наведені в Табл. II. Вираз "залишкові забруднення колони" стосується забруднень сирової оцтовокислого продукту, а скорочення " H_2PP " означає абсолютний парціальний тиск водню в реакційній посудині, виражений у фунт/кв. дюйм (абсолютний).

Таблиця II

Вплив парціального тиску водню

Приклади	1	2	3	4
H_2PP реактора, фунт/кв. дюйм (абс.)	2,0	3,3	9,4	14,6
Сировинний метанол, г/хв.	14,9	15,0	15,0	15,0
Реакційний склад				
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 , $\times 10^{-6}$ ч. (мас.)	631	652	657	651
LiI , $\times 10^{-6}$ ч. (мас.)	6,6	8,2	8,4	8,7
Температура реактора, °C	195,2	194,0	191,8	192,3
Залишкові забруднення колони				
Пропіонова кислота, $\times 10^{-6}$ ч. (мас.)	140	197	363	500
Кротональдегід, $\times 10^{-6}$ ч. (мас.)	1	4	6	8
2-Етилкротональдегід, $\times 10^{-6}$ ч. (мас.)	1	3	6	8
Бутилацетат, $\times 10^{-6}$ ч. (мас.)	3	6	13	16

Як можна бачити в Табл.II, профіль залишкових забруднень колони поліпшується зі зниженням парціального тиску водню в реакторі.

Фахівцям у даній галузі зрозуміло, що поряд з кротональдегідом та іншими забрудненнями, зменшення яких продемонстроване в даних прикладах, установки з карбонілювання при використанні родієвих каталізаторів можуть давати також інші забруднення і побічні продукти і, у тому числі, бутилацетат, бутилйодид, етилацетат, етилйодид, гексилйодид і висококиплячі забруднення. Даний винахід дозволяє звести до мінімуму утворення також цих забруднень.

Наведений вище докладний опис даного винаходу не виключає різноманітних модифікацій конкретних варіантів його здійснення, які не виходять за межі його ідеї та об'єму, визначені Формулою винаходу, що додається.