



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 61078

(13) C2

(51) 7 C07C51/12,53/08

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ БЕЗВОДНИМ КАРБОНІЛЮВАННЯМ

1

(21) 99010518  
(22) 29 01 1999  
(24) 17 11 2003  
(31) 9802027 4  
(32) 31 01 1998  
(33) GB  
(46) 17 11 2003, Бюл. № 11, 2003 р  
(72) Джоунс Майкл Дейвід, GB  
(73) БП КЕМІКЕЛС ЛІМІТЕД, GB  
(56) US 5281751, А, 25 01 1994  
EP 0250189, А, 15 08 1987  
(57) 1 Спосіб безводного одержання оцтової кислоти, що включає здійснення взаємодії метанолу та/або диметилового ефіру з газоподібним реагентом, що містить монооксид вуглецю і водень, причому водень міститься у кількості менше 9% мол, за присутності каталітичної системи, що включає щонайменше один благородний метал VIII групи Періодичної таблиці елементів як каталізатор, галогенвмісну сполуку як співкаталізатор та йодидну сіль як стабілізатор для каталізатора, який відрізняється тим, що подають метанол та/або диметиловий ефір та газоподібний реагент в реактор для карбонілювання, в якому створюють рідку реакційну суміш, до якої входить (I) метилацетат у кількості 1-35% мас, (II) оцтовий ангідрид у кількості від більше 0,1 до 8% мас, (III) галогенвмісна сполука у кількості 3-20% мас, (IV) благородний метал VIII групи Періодичної таблиці елементів як каталізатор у кількості 1-2000 част./млн, (V) йодидна сіль у кількості, достатній для створення концентрації йоду 0,5-20% мас у формі I, та (VI) оцтова кислота, яка становить решту реакційної суміші  
2 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що газоподібний реагент містить 0,01-2,5% мол водню  
3 Спосіб за п 2, який відрізняється тим, що газоподібний реагент містить 0,01-1,0% мол водню  
4 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що благородним металом VIII групи Періодичної таблиці елементів є родій  
5 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що співкаталізатором є метилйодид  
6 Спосіб за п 5, який відрізняється тим, що метилйодид міститься в рідкій реакційній суміші у кількості 8-18% мас від маси суміші  
7 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що каталізатор як промотор

2

додатково включає рутеній

8 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що стабілізатором для каталізатора є йодид лужного або лужноземельного металу

9 Спосіб за п 8, який відрізняється тим, що стабілізатором для каталізатора є йодид літію, натрію, калію або цезію

10 Спосіб за пп 8 або 9, який відрізняється тим, що кількість використовуваної йодидної солі є достатньою для створення концентрації йоду 0,5-20% мас у формі I

11 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що метилацетат міститься в рідкій реакційній суміші у кількості 5-25% мас

12 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що рідка реакційна суміш включає оцтовий ангідрид у кількості до 5% мас

13 Спосіб за п 12, який відрізняється тим, що рідка реакційна суміш включає оцтовий ангідрид у кількості, що перевищує 0,1-3,0% мас

14 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що його здійснюють як безперервний процес

15 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що

(1) здійснюють подання метанолу та/або диметилового ефіру та газоподібного реагенту, що містить монооксид вуглецю і до 0,5% мол водню, в реактор для карбонілювання при підвищених температурах та тиску, причому в цьому реакторі створюють рідку реакційну суміш, до якої входить (I) метилацетат у кількості 12-21% мас, (II) оцтовий ангідрид у кількості до 3% мас, (III) галогенвмісна сполука як співкаталізатор у кількості 9-16% мас, (IV) благородний метал VIII групи Періодичної таблиці елементів як каталізатор у кількості 500-800 част./млн, (V) йодидна сіль або солі у кількості 7-14% мас, (VI) рутенієвий промотор при молярному співвідношенні з родієм в інтервалі від 0,1 до 5 1 та (VII) оцтова кислота, яка становить решту рідкої реакційної суміші,

(2) з рідкої реакційної суміші виділяють практично чисту оцтову кислоту шляхом відведення рідкої реакційної суміші з реактора та відділення оцтової кислоти, що міститься в цій суміші, від інших компонентів здійсненням однієї або кількох стадій однофазного рівноважного випаровування і/або фракційної перегонки та

(13) C2

(11) 61078

(19) UA

(3) повертають компоненти, відділені від оцтової кислоти, у реактор для карбонілювання

16 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що (а) здійснюють подання метанолу та газоподібного реагенту, що містить монооксид вуглецю і до 0,5% мол. водню, в реактор для карбонілювання, в якому підтримують підвищені температуру та тиск, причому в цьому реакторі створюють рідку реакційну суміш, до якої входить (I) метилацетат у кількості 12-21% мас, (II) оцтовий ангідрид у кількості до 3% мас, (III) метилйодидний співкаталізатор у кількості 9-16% мас, (IV) родієвий каталізатор у кількості 500-800 част./млн, (V) йодидна сіль або солі у кількості 7-14% мас, (VI) рутенієвий промотор при молярному співвідношенні з родієм в інтервалі від 1:1 до 5:1 та (VII) оцтова кислота, яка становить решту рідкої реакційної суміші, (б) з реактора відводять рідку реакційну суміш, яку подають у зону однократного рівноважного випаровування під загальним тиском, який нижчий за тиск у реакторі для карбонілювання, у якій із додаванням або без додавання тепла з рідкої реакційної суміші одержують парову і рідку фракції, причому парова фракція включає оцтову кислоту, метилйодид, незначні кількості оцтового ангідриду, метилацетат і необов'язково також високо- та низькокиплячі домішки, а рідка фракція включає оцтову кислоту, оцтовий ангідрид, родієвий каталізатор, рутенієвий промотор, йодидну(I) сіль (солі) і необов'язково також деяку кількість метилацетату і/або метилйодиду, і/або висококиплячих домішок, (в) усю або частину рідкої фракції повертають у

реактор для карбонілювання,

(г) усю або частину парової фракції подають у проміжну точку копони для фракційної перегонки, з нижньої частини якої відводять фракцію, що включає оцтову кислоту, оцтовий ангідрид і всі висококиплячі домішки, з верхньої частини якої відводять парову фракцію, що включає метилйодид, метилацетат, метанол і всі низькокиплячі домішки, а з проміжного рівня між нижньою і верхньою частинами цієї копони відводять фракцію продукту, що включає практично чисту оцтову кислоту, та (д) усю або частину головної фракції, що відводиться з верхньої частини копони для фракційної перегонки, повертають у реактор для карбонілювання

17 Спосіб за пп 15 або 16, який відрізняється тим, що метанол додають або у зону поділу однократним рівноважним випаровуванням, або у копону для фракційної перегонки, у якій він взаємодіє з оцтовим ангідридом із перетворенням максимально можливої його кількості у метилацетат

18 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що в реакторі для карбонілювання підтримують температуру в інтервалі 150-210°C

19 Спосіб за п 18, який відрізняється тим, що температура знаходиться в інтервалі від більше 170 до 195°C

20 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що в реакторі для карбонілювання підтримують тиск в інтервалі 20-40 бар

Даний винахід відноситься до способу одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу і/або диметилового ефіру за присутності благородного металу групи VIII як каталізатора карбонілювання

Оцтова кислота є добре відомим хімічним продуктом широкого вжитку, який знаходить застосування, наприклад, як консервант та проміжний продукт при одержанні ефірів оцтової кислоти. В промислових умовах оцтову кислоту одержують карбонілюванням метанолу при підвищених температурі та тиску за присутності зокрема родієвого каталізатора і йодовмісного співкаталізатора. Відповідно до цього методу карбонілювання метанолу до оцтової кислоти проводять в умовах стаціонарного режиму безперервну подачу метанолу, монооксиду вуглецю, каталізатора, йодидного співкаталізатора та рециркулюючого матеріалу у реактор для карбонілювання при одночасному безперервному відведенні потоку продукту, що містить оцтову кислоту. В типових умовах стаціонарного режиму для забезпечення високої швидкості реакції карбонілювання проводять за присутності заданої кількості води (14-15%) [див., наприклад, EP-A-55618 і Ind Eng Chem Prod Res Dev, 16, 281-285 (1977)]. Наслідком наявності в реакційній суміші таких великих кількостей води є "потреба у значному сушінні", з яким пов'язані капітальні та інші експлуатаційні витрати. Після впровадження технології фірми "Монсанто" зусилля були сконце-

нтровані, крім іншого, на розробці способу карбонілювання метанолу при низькому вмісті води, здійснення якого дозволяє збільшити продуктивність існуючих установок і створює можливість для розміщення нових установок і потенційно знизити капіталовкладення на нові установки. На шляху до цієї мети досягнуто деякого прогресу. Так, наприклад, розроблену на фірмі BP Chemicals технологію CATIVA (TM) здійснюють при вмісті води в реакторі 2-8 мас.%, що є перевагою, тому що дозволяє зменшити навантаження на існуючі дистиляційні потужності і збільшити продуктивність установки. Однак поки що зберігається потреба у суттєвому сушінні. При одержанні оцтової кислоти карбонілюванням метанолу наявність води в реакційній суміші є, як відомо, необхідною або доцільною для підтримання каталітичної активності і стабільності. Проте актуальність завдання усування води або зменшення потреби в ній усе ще зберігається.

Відомо, наприклад, із заявки GB-A-1468940, що ангідрид монокарбонової кислоти може бути отриманий у практично безводних умовах при взаємодії карбоксилатного ефіру формули RCOOR або простого ефіру формули ROR з ацилгалогенідом формули RCOX, одержуваним in situ або на окремій стадії, де X означає йодид або бромід, радикали R можуть бути однаковими або різними і кожний R означає одновалентний гідроксильний радикал або заміщений одновалентний вуглеводневий радикал, у якого кожний замісник є інерт-

ним Ацилгалогенід може бути отриманий карбонілюванням галогеніду формули  $RX$  під тиском, що перевищує атмосферний, де  $R$  і  $X$  мають значення, вказані вище, а процес карбонілювання можна проводити за присутності як каталізатору благородного металу групи VIII, тобто іридію, осмію, платини, паладію, родію і рутенію, та необов'язково промотору, обраного з елементів, атомні маси яких перевищують 5, груп IA, IIA, IIIA, IVB, VIB, неблагородних металів групи VIII і металів груп лантанідів і актиноідів Періодичної таблиці елементів, при цьому найбільш доцільно застосовувати такі метали, як літій, магній, кальцій, титан, хром, залізо, нікель і алюміній. У заявці GB-A-1468940 йдеться про важливість того, щоб реакція карбонілювання проходила у практично безводних умовах, тобто реагенти повинні бути по суті сухими.

Відомий також спосіб одержання оцтового ангідриду з одночасним фактичним одержанням оцтової кислоти або без цього паралельного процесу. Так, наприклад, у заявці EP-A87870, поданий даним заявником, описаний спосіб одержання оцтового ангідриду з одночасним фактичним одержанням оцтової кислоти або без цього паралельного процесу з метанолу та монооксиду вуглецю при послідовному здійсненні стадій етерифікації, карбонілювання і поділу, що включає

(1) взаємодію метанолу з рециркулюючою оцтовою кислотою на стадії етерифікації з утворенням продукту етерифікації, що включає переважно метилацетат, воду і необов'язково непрореагований метанол,

(2) вилучення з продукту етерифікації частини води,

(3) взаємодію продукту етерифікації, який поки що містить воду, з монооксидом вуглецю на стадії карбонілювання за присутності (як каталізатор) каталізатора карбонілювання, що містить вільний або зв'язаний метал, і як промотор - вільний або зв'язаний галоген, з утворенням продукту карбонілювання, що включає оцтову кислоту і оцтовий ангідрид,

(4) поділ продукту фракційною перегонкою на низькокиплячу фракцію, що включає вихідний матеріал для карбонілювання і леткі компоненти промотору карбонілювання, фракції оцтової кислоти і оцтового ангідриду та висококиплячу фракцію, яка включає компоненти каталізатора карбонілювання,

(5) повернення низькокиплячої фракції, що включає вихідний матеріал для карбонілювання і компоненти промотору карбонілювання, та висококиплячої фракції, що включає компоненти каталізатора карбонілювання, на стадію карбонілювання і

(6) повернення щонайменше частини фракції оцтової кислоти на стадію етерифікації.

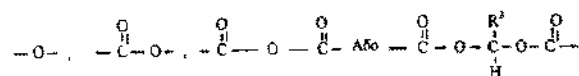
Процес за таким способом проходить зі значними кількостями оцтового ангідриду в реакційній суміші (10-18мас %) і з утворенням оцтової кислоти тільки у сполученні з оцтовим ангідридом.

Способи одержання оцтової кислоти карбонілюванням при низькому вмісті води або у безводних умовах відомі, наприклад, із US 5281751 і EP-A-0097978 та EP-A0173170.

В US 5281751 описаний спосіб одержання оц-

тової кислоти здійсненням взаємодії метанолу з монооксидом вуглецю за присутності родієвого каталізатора, метилйодиду/літіййодиду в кількості щонайменше приблизно 0,2моля/л реакційної суміші, причому значення атомарного співвідношення між йодидом і літієм перевищує 1, води - в кількості 0-6,5мас % і або метилацетату, або речовини, здатної у нього перетворюватися, наприклад, кислот, ангідридів і навіть їхніх ефірів. У більш прийнятному варіанті в реакційну систему вводять водень, підтримуючи концентрацію водню 1-50мол %, переважно 2-10мол %.

В EP-A-0097978 описаний спосіб спільного одержання карбонових кислот формули  $R^1CH_2COOH$  і/або  $R^2COOH$  і карбонових кислот формули  $R^1CH_2COOH$  і/або  $R^2CH_2COOH$  здійсненням взаємодії однієї або декількох сполук формули  $R^iXR^j$ , у якій  $X$  означає групу



і в яких  $R^1$ ,  $R^2$  і  $R^3$  означають однакові або різні алкільні, циклоалкільні, арильні, аралкільні або алкарильні групи, з монооксидом вуглецю та воднем за присутності родієвого каталізатора і джерела йодиду і/або бромиду. Цей спосіб відрізняється тим, що цю взаємодію здійснюють у фактично безводних умовах і за присутності (на кожний моль сполуки  $R^iXR^j$ ) щонайменше 2 моль карбонової кислоти формули  $R^4COOH$ , у якій  $R^4$  означає алкільну, циклоалкільну, арильну, аралкільну або алкарильну групу. Фактично спосіб, описаний в EP-A-0097978, є способом гомологічного карбонілювання або способом гідрокарбонілювання, оскільки монооксид вуглецю і водень приєднуються у більш-менш еквімолярних кількостях, хоча молярне співвідношення між цими двома речовинами можна варіювати в широкому діапазоні, наприклад, в інтервалі від  $10^{-1}$  до  $10^1$ , переважно від  $10^{-5}$  до  $10^3$ .

Далі, в EP-A-0173170 описаний спосіб одержання безводної оцтової кислоти і оцтового ангідриду при взаємодії монооксиду вуглецю і метанолу за присутності каталітичної системи, що включає родій як метал або його сполуку, суміш йодиду літію і метилйодиду і особливий фосфорвмісний ліганд. Відмінність цього способу полягає в тому, що взаємодію здійснюють за присутності метилацетату або сполуки, яка в реакційних умовах може бути перетворена у метилацетат, наприклад, оцтового ангідриду. Цей спосіб характеризується м'якими реакційними умовами, наприклад, температурою до  $170^\circ\text{C}$ , більш прийнятно  $50-160^\circ\text{C}$ , переважно  $105-150^\circ\text{C}$  і тиском до 31,5бар, більш прийнятно 7-28бар. Однак в цій публікації нічого не сказано про водень як газоподібний компонент та про те, що фосфорвмісний ліганд є суттєвим компонентом каталізатора.

Хоча у вищенаведених публікаціях визнано, що проведення процесу в безводних умовах усуває необхідність у дорогій стадії вилучення води, в них відсутнє визнання того факту, що одержання істотних кількостей оцтового ангідриду може викликати необхідність у здійсненні замість стадії

вилучення води окремої стадії поділу оцтової кислоти/оцтового ангідриду

Отже, зберігається необхідність у розробці удосконаленого способу одержання оцтової кислоти при мінімально можливій постійній концентрації води в реакторі

При створенні даного винаходу було встановлено, що оцтову кислоту можна успішно одержувати в безводних умовах

Таким чином, за даним винаходом пропонується спосіб безводного одержання оцтової кислоти здійсненням взаємодії метанолу і/або диметилевого ефіру з газоподібним реагентом, що включає монооксид вуглецю і водень, причому водень міститься в кількості менше 9 мол %, за присутності каталітичної системи, що включає щонайменше один благородний метал групи VIII Періодичної таблиці елементів як каталізатор, галогенвмісну сполуку як співкаталізатор і йодидну сіль як стабілізатор для каталізатора, причому цей спосіб включає подачу метанолу і/або диметилевого ефіру та газоподібного реагенту в реактор для карбонілювання, в якому створюють рідку реакційну суміш, що включає (I) метилацетат у кількості 1-35 мас %, (II) оцтовий ангідрид у кількості до 8 мас %, (III) галогенвмісну сполуку у кількості 3-20 мас %, (IV) благородний метал групи VIII як каталізатор у кількості 1-2000 част /млн, (V) йодидну сіль у кількості, достатній для створення концентрації йоду 0,5-20 мас % у формі I, і (VI) оцтову кислоту, яка складає решту реакційної суміші

На відміну від описаного в EP-A-87870 способу, відповідно до якого оцтовий ангідрид знаходиться в реакторі у значно більш високій постійній концентрації, спосіб одержання оцтової кислоти за даним винаходом має наступні основні переваги

(I) можливість істотного зменшення або повного усунення необхідності проведення стадії поділу оцтової кислоти/оцтового ангідриду,

(II) можливість зменшення розмірів або виключення секції етерифікації,

(III) можливість підвищення швидкості карбонілювання,

(IV) можливість істотного зменшення кількостей або повного усунення небажаного утворення полімерів,

(V) можливість зменшення швидкості утворення некіслотних побічних продуктів, наприклад, мезитилоксиду, і

(VI) можливість зменшення швидкості утворення етилідендіацетату

У порівнянні зі способом одержання оцтової кислоти фірми "Монсанто" при високій постійній концентрації води в реакторі та з розробленими згодом способами, здійснюваними з низькою постійною концентрацією води, принципова перевага безводного способу за даним винаходом полягає в тому, що в ньому усунута потреба у стадії відділення значних кількостей води. Його здійснення дозволяє також зменшити кількості або усунути спільне утворення як побічні продукти карбонових кислот, наприклад, пропіонової кислоти

Як вихідний матеріал при цьому може бути використаний метанол, диметилевий ефір або метанол у суміші з диметилевим ефіром, причому цю суміш можна ефективно готувати за таким спосо-

бом, як, наприклад, описаний в EP-A-566370 або в US 5189203

Газоподібний реагент включає монооксид вуглецю і водень, який можна додавати окремо або у сполученні. Можна використовувати газоподібний реагент, що містить досить великі кількості водню, тобто до менше 9 мол %, але це може зумовити потребу у застосуванні додаткової дистиляційної колони для випуснення етилідендіацетату, який звичайно утворюється за присутності водню як побічний продукт. Однак у більш прийнятному варіанті процес проводять з мінімально можливою кількістю водню у газоподібному реагенті. Прийнятим є такий вміст водню у газоподібному реагенті, при якому етилідендіацетат не з'являється у продукті в значних кількостях. Окрім водню монооксид вуглецю може включати діоксид вуглецю і/або газоподібний вуглеводень, наприклад, метан. Можна, наприклад, ефективно застосовувати заплишкову суміш монооксиду вуглецю/водню, що утворюється в процесі одержання сумішей метанолу/диметилевого ефіру, як це описано вище. Прийнятим газоподібний реагент може включати водень у кількості 0,01-2,5 мол %, наприклад, 0,01-1,0 мол %, як правило, приблизно 0,5 мол %

Каталітична система включає щонайменше один благородний метал групи VIII Періодичної таблиці елементів. До них відносяться осмій, іридій, платина, паладій, родій і рутеній. Більш прийнятним металом є родій, і тому для простоти надалі запропонований спосіб описаний на прикладі використання родію

Родієвий компонент каталітичної системи у рідкій реакційній суміші може являти собою будь-яку родієвмісну сполуку, яка розчиняється в цьому рідкому реакційному середовищі. Родій можна уводити в рідку реакційну суміш у будь-якій прийнятній формі, яка розчиняється в композиції або спроможна перетворюватися у розчинну форму. Прикладами придатних з цією метою родієвмісних сполук, які можна уводити в рідку реакційну суміш, є  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{Cod})\text{Cl}]_2$ , хлорид родію (III), тригідрат хлориду родію (III), бромід родію (III), йодид родію (III), ацетат родію (III), дикарбонілацетилацетонат родію,  $\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3$  і  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ . Більш прийнятною концентрацією родію в рідкій реакційній суміші складає від 300 до 900 мас част /млн у перерахунку на масу суміші

Каталітична система далі включає галогенвмісну сполуку як співкаталізатор. Більш прийнятною галогенвмісною сполукою є гідрокарбілгалогенід, переважно алкілгалогенід, який можна додавати або одержувати *in situ*. Прийнятними алкілгалогенідами є  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ , переважно  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ , більш прийнятно  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  алкілгалогеніди. З галогенідів більш прийнятними є йодиди і броміди, переважно йодиди. Більш прийнятним співкаталізатором є метилйодид. У більш прийнятному варіанті галогенвмісна сполука знаходиться в рідкій реакційній суміші у кількості 8-18 мас % у перерахунку на масу суміші

Далі, каталітична система як промотор може включати щонайменше один з таких металів, як рутеній, осмій, кадмій, ртуть і цинк у вільній або зв'язаній формі. Більш прийнятним промотором є рутеній, який можна уводити у будь-якій прийнятній формі, що розчиняється в реакційній суміші,

наприклад, такий, як сіль або комплекс рутенію II, III чи IV. Молярне співвідношення між промотором і родієм, як правило, може складати від 0,1 до 1 до 10 1.

Крім того, каталітична система включає йодидну сіль як стабілізатор для каталізатора. Такою йодидною сіллю може служити будь-який йодид металу, йодид четвертинного амонію або йодидна сіль четвертинного фосфонію. Більш прийнятний йодид металу являє собою йодид лужного металу або йодид лужно-земельного металу, переважно йодид літію, калію або цезію, ще більш прийнятний йодид літію. Прийнятні йодиди четвертинного амонію включають кватернізований амін, піридин, піролідін або імідазол, наприклад, йодид N,N'-диметилімідазолінію. Придатними з цією метою йодидами четвертинного фосфонію є йодид метилтрибутилфосфонію, йодид тетрабутилфосфонію, йодид метилтрифенілфосфонію і т.п. Такі йодидні солі як стабілізатори описані, наприклад, в EP-A-0573189. Кількості використовуваних йодидних солей повинні бути достатніми для досягнення концентрації 0,5-20мас % йоду у формі I.

Типова каталітична система як промотор включає родій і літій, а також необов'язково рутеній.

Рідка реакційна суміш включає (I) метилацетат, який може бути отриманий *in situ* етерифікацією метанольного реагенту з одержуваною оцтовою кислотою. Метилацетат можна також повертати в реактор в одному або декількох рецируючих потоках. Може виникнути потреба у додаванні метилацетату в рідку реакційну суміш у реакторі для компенсації всієї кількості, що вилучається з нього. Більш прийнятний вміст метилацетату в рідкій реакційній суміші складає 5-25мас %.

Рідка реакційна суміш включає також (II) оцтовий ангідрид у кількості до 8мас %, більш прийнятно до 5мас %, переважно від більше 0,1 до 3,0мас %. Постійна концентрація оцтового ангідриду в рідкій реакційній суміші забезпечує безводність цієї суміші. Оцтовий ангідрид може бути отриманий карбонілюванням метилацетату в суміші або необов'язково, наприклад, здійсненням взаємодії ациліюдиду (утворюваного *in situ*) з метилацетатом.

На додаток до компонентів (I) і (II) рідка реакційна суміш включає далі (III) галогенвмісну сполучку і (IV) благородний метал групи VIII, а у більш прийнятному варіанті також йодидну сіль як каталізаторний стабілізатор, тоді як інша частина суміші припадає на (V) оцтову кислоту.

Спосіб за винаходом можна здійснювати проведення періодичного або безперервного процесу, переважно безперервного процесу.

Як продукт процесу виділяють оцтову кислоту, по суті вільну від оцтового ангідриду, і при цьому не проводять одночасного виділення оцтового ангідриду.

У більш прийнятному варіанті за даним винаходом пропонується спосіб безводного одержання оцтової кислоти, що включає наступні стадії.

(1) подачу метанолу і/або диметилового ефіру та газоподібного реагенту, що включає монооксид вуглецю і до 0,5мол % водню, в реактор для кар-

бонілювання при підвищених температурі та тиску, причому в цьому реакторі отримують рідку реакційну суміш, що включає (I) метилацетат у кількості 12-21мас %, (II) оцтовий ангідрид у кількості до 3мас %, (III) галогенвмісну сполучку як співкаталізатор у кількості 9-16мас %, (IV) благородний метал групи VIII як каталізатор у кількості 500-800част./млн, (V) йодидну сіль або солі у кількості 7-14мас %, (VI) рутенієвий промотор при молярному співвідношенні з родієм в інтервалі від 0,1 до 5 1 та (VII) оцтову кислоту, яка складає решту рідкої реакційної суміші,

(2) виділення з рідкої реакційної суміші практично чистої оцтової кислоти шляхом відведення рідкої реакційної суміші з реактора та відділення оцтової кислоти, що міститься у цій суміші, від інших компонентів здійсненням однієї або кількох стадій однократного рівноважного випаровування і/або фракційної перегонки та

(3) повернення інших компонентів, відділених від оцтової кислоти, у реактор для карбонілювання.

У більш прийнятному варіанті об'єктом даного винаходу є спосіб безводного одержання оцтової кислоти, який включає наступні стадії.

(а) подачу метанолу і газоподібного реагенту, що включає монооксид вуглецю та до 0,5мол % водню, в реактор для карбонілювання, в якому підтримують підвищені температуру та тиск, причому в цьому реакторі отримують рідку реакційну суміш, що включає (I) метилацетат у кількості 12-21мас %, (II) оцтовий ангідрид у кількості до 3мас %, (III) метилйодидний співкаталізатор у кількості 9-16мас %, (IV) родієвий каталізатор у кількості 500-800част./млн, (V) йодидну сіль або солі у кількості 7-14мас %, (VI) рутенієвий промотор при молярному співвідношенні з родієм в інтервалі від 1 до 5 1 та (VII) оцтову кислоту, яка складає решту рідкої реакційної суміші,

(б) відведення з реактора рідкої реакційної суміші і подачу цієї суміші в зону однократного рівноважного випаровування під загальним тиском, який є нижчим за тиск у реакторі для карбонілювання, у якій із додаванням або без додавання тепла з рідкої реакційної суміші одержують парову і рідку фракції, причому парова фракція включає оцтову кислоту, метилйодид, незначні кількості оцтового ангідриду, метилацетат і необов'язково також високо- та низькокиплячі домішки, а рідка фракція включає оцтову кислоту, оцтовий ангідрид, родієвий каталізатор, рутенієвий промотор, йодидну(I) сіль(солі) і необов'язково також деяку кількість метилацетату і/або метилйодиду, і/або висококиплячих домішок,

(в) повернення всієї або частини рідкої фракції в реактор для карбонілювання,

(г) подачу всієї або частини парової фракції у проміжну точку колони для фракційної перегонки, з нижньої частини якої відводять фракцію, що включає оцтову кислоту, оцтовий, ангідрид і всі висококиплячі домішки, з верхньої частини якої відводять парову фракцію, що включає метилйодид, метилацетат, метанол і будь-які низькокиплячі домішки, а з проміжного рівня між основою і вершиною цієї колони відводять фракцію продукту, яка включає практично чисту оцтову кислоту, та

(д) повернення всієї або частини головної фракції, що відводиться з верхньої частини колони для фракційної перегонки, в реактор для карбонілювання

В реакторі для карбонілювання доцільно підтримувати температуру в інтервалі 150-210°C, переважно 170-195°C, наприклад, від 170 до 195°C, і тиск у межах 10-100, переважно 20-40 бар

На додаток до родієвого каталізатора і метилйодидного співкаталізатора у більш прийнятному варіанті реактор для карбонілювання включає також металвмісний промотор, наприклад, рутеній, і каталізаторний стабілізатор у формі однієї або кількох йодидних солей, наприклад, йодид літію і сіль четвертинного амонію

На стадії (б) способу рідку реакційну суміш подають у зону поділу однократним рівноважним випаровуванням під загальним тиском, який нижчий за тиск у реакторі для карбонілювання. Ефективний тиск у зоні поділу однократним рівноважним випаровуванням складає 0,5-5 бар

З метою спростити відділення оцтового ангідриду від оцтової кислоти у більш прийнятному варіанті максимально можливу кількість оцтового ангідриду в рідкій реакційній суміші перетворюють у метилацетат здійсненням його взаємодії з метанолом, що додається. Для цього метанол доцільно додавати на ділянці, яка відповідає максимізації конверсії оцтового ангідриду у метилацетат, яким може служити зона поділу однократним рівноважним випаровуванням або колона для фракційної перегонки, причому остання є більш прийнятною. Таким шляхом оцтовий ангідрид ефективно відділяють і повертають у реактор для карбонілювання у формі метилацетату, який більш легко відділяється. Більш того, при цьому відпадає необхідність у використанні секції етерифікації або зменшуються її розміри

На стадії (в) цього способу всю рідку фракцію, виділену в зоні поділу однократним рівноважним випаровуванням, або її частину повертають у реактор для карбонілювання. Може виникнути потреба у періодичному відведенні частини рідкої фракції для вилучення акумульованого полімеру і/або інших небажаних побічних продуктів, що містяться в ній, перед поверненням цієї частини рідкої фракції у реактор для карбонілювання. Полімер, що виділяється в такий спосіб, можна відправити у відходи після рекуперації з нього всіх залишків родієвого каталізатора і/або металвмісного промотору

На стадії (г) цього способу всю парову фракцію, виділену в зоні однократного рівноважного випаровування, або її частину подають у проміжну точку колони для фракційної перегонки. Ту частину парової фракції, яку не уводять у зону однократного рівноважного випаровування, можна відповідним чином повертати у реактор для карбонілювання

Парову фракцію, яка відводиться з голови колони для фракційної перегонки, можна відповідним чином конденсувати, причому частину конденсату при цьому повертають у колону для фракційної перегонки як флегму, а решту повертають у реактор для карбонілювання. З нижньої частини колони для фракційної перегонки відводять фрак-

цію, що включає оцтову кислоту, деяку кількість оцтового ангідриду і висококиплячі домішки, як правило, етилідендіацетат. У більш прийнятному варіанті оцтову кислоту з цієї фракції виділяють з проміжного рівня між нижньою і верхньою частинами колони відводять фракцію продукту, що включає практично чисту оцтову кислоту, яку можна піддавати або не піддавати подальшому очищенню

Нижче винахід докладніше пояснюється на прикладі більш прийнятного варіанта його виконання з посиланням на креслення (фіг.), що додається, на якому показана відповідна технологічна схема

На кресленні позиціями А позначені насоси, позиціями В позначені теплообмінники, позиціями 1-20 позначені лінії для транспортування матеріалів, С означає витратну ємність для попереднього змішування, D означає реактор для карбонілювання, Е означає апарат для однократного рівноважного випаровування, F означає колону для фракційної перегонки, а G означає ємність для рідкого дистилату

У ході проведення процесу за допомогою насоса А1 метанол подають у витратну ємність С, а потім по лінії 3 насосом А2 уводять у реактор D для карбонілювання. У реактор D для карбонілювання подають також монооксид вуглецю і водень. Тепло екзотермічної реакції відводять прокачуванням рідкої реакційної суміші по лінії 5 за допомогою насоса А3 через теплообмінник В1 із наступним поверненням у реактор D. В реакторі підтримують температуру, як правило, від приблизно 170 до 200°C, наприклад, 180-195°C, і загальний надлишковий манометричний тиск, як правило, у межах 25-40 бар, наприклад, приблизно 36 бар

Як правило, у реакторі D рідка реакційна суміш включає

оцтовий ангідрид	2 мас %,	
метилацетат	12-21 мас %,	наприклад,
20 мас %, метилйодид	13,5-14,5 мас %,	наприклад,
14 мас %, родій	550-750 част /млн,	наприклад,
700 част /млн,		
йодидні іони (наприклад, йодиду літію)	10,0-12,5 мас %,	наприклад, 10 мас %,
рутеній у молярному співвідношенні з родієм	приблизно 5/1	

З реактора D по лінії 6 рідку реакційну суміш подають в апарат Е для однократного рівноважного випаровування під тиском 1,5-2,5 бар. Для здійснення безперервного продування з верхньої частини реактора D по лінії 7 можна відбирати відхідні гази високого тиску (ВГВТ), що містять газоподібні інертні речовини і необов'язково також один або декілька таких компонентів, як метилйодид, метилацетат, оцтова кислота і оцтовий ангідрид, які також подають в апарат Е для однократного рівноважного випаровування. В апараті Е відбувається поділ між рідкою фракцією, що включає оцтову кислоту, родієвий каталізатор і всі металвмісні промотори і/або стабілізатори, і паровою фракцією, яка включає оцтову кислоту, метилйодид, оцтовий ангідрид, метилацетат, високо- і низькокиплячі продукти та постійно присутні гази. Рідку фрак-

кцію насосом А4 по лінії 8 повертають у реактор D для карбонілювання. Парову фракцію по лінії 9 подають у колонну F для фракційної перегонки, яка має лінію 10 для відбору головної фракції, лінію 18 для відбору хвостової фракції, бічну лінію 13 для відбору продукту і кип'ятильник В2. Колону, як правило, розрахована на 20 теоретичних ступенів (включаючи зону кип'ятильника, але не включаючи конденсатор угорі колони для фракційної перегонки), причому бічна лінія для відбору продукту передбачена на рівні 16-го ступеня. Частину метанолу, що подається по лінії 1, відводять по лінії 2 після насоса А1 і по лінії 9 подають у колонну F для фракційної перегонки. Як у лінії 9, так і в колоні F для фракційної перегонки він взаємодіє з усім оцтовим ангідридом парової фракції, що відводиться з апарата E для однократного рівноважного випаровування, перетворюючись у метилацетат.

Частину хвостової фракції, що відводиться з колони F, по лінії 20 насосом А5 повертають в апарат E для однократного рівноважного випаровування. Решту, що залишилася, вилучають з установки для подальшої обробки, якщо вона необхідна.

Продукт, що відбирається, включаючи одержувану оцтову кислоту, відводять з колони F по лінії 13 і подають у ємність для збирання продукту. Перевага способу за винаходом полягає у тому, що ця оцтова кислота не потребує якоїсь обробки для її приведення у відповідність з вимогою на перманганатний час. Однак надалі може виникнути потреба у її додатковому очищенні з метою вилучити інші домішки, наприклад, етилідендіацетат.

Парову фазу, яка відбирається по лінії 10, конденсують у теплообміннику В3, причому конденсат, що включає метилацетат, метилйодид,

метанол і оцтову кислоту, по лінії 12 подають у ємність G для рідкого дистиляту, звідки частину по лінії 16 повертають у ємність C, а частину у вигляді флегми за допомогою насоса А6 по лінії 17 повертають у колонну F.

Потік пари з верхньої частини конденсатора В3 угорі колони для фракційної перегонки по лінії 14 подають у скрубберну систему для подальшої обробки. Увесь рекуперований матеріал повертають зі скрубберної системи по лінії 11.

Далі винахід проілюстрований з посиланням на приклади. В цих прикладах застосовували описаний вище спосіб з посиланням на креслення, що додається, за винятком того, що замість бічної лінії 13 для відбору продукту по лінії 18 відводили фракцію з нижньої частини колони F для фракційної перегонки.

Приклади 1-3 і порівняльне випробування 1

У цих прикладах метанол не подавали ani в апарат E для однократного рівноважного випаровування, ani в колонну F для фракційної перегонки рівноважного випаровування, ani в колонну F для фракційної перегонки.

Витрата рідкої реакційної суміші та монооксиду вуглецю наведена у таблиці 1. В цих прикладах основним продуктом була оцтова кислота. Газоподібні та інші рідкі продукти (крім оцтової кислоти) наведені в таблиці 2. Порівняльне випробування 1 не є прикладом, що відповідає даному винаходу, через високий вміст оцтового ангідриду в рідкій реакційній суміші. Воно включене у даний опис лише з порівняльною метою.

Приклад 4

Ефект уведення метанолу в апарат E для однократного рівноважного випаровування показаний у таблиці 3.

Таблиця 1

	Приклад			
	1	2	3	Порівняльне випробування 1
Рідка реакційна суміш				
оцтовий ангідрид (мас %)	2	2	2	18
метилацетат (мас %)	19	13	21	20
Rh (част./млн)	640	700	480	750
Li (част./млн)	5340	5300	9000	5600
Газ				
витрата монооксиду вуглецю (моль/л/год.)	8	8,2	7,5	8
Умови в реакторі				
температура (°C)	179	177	189	184

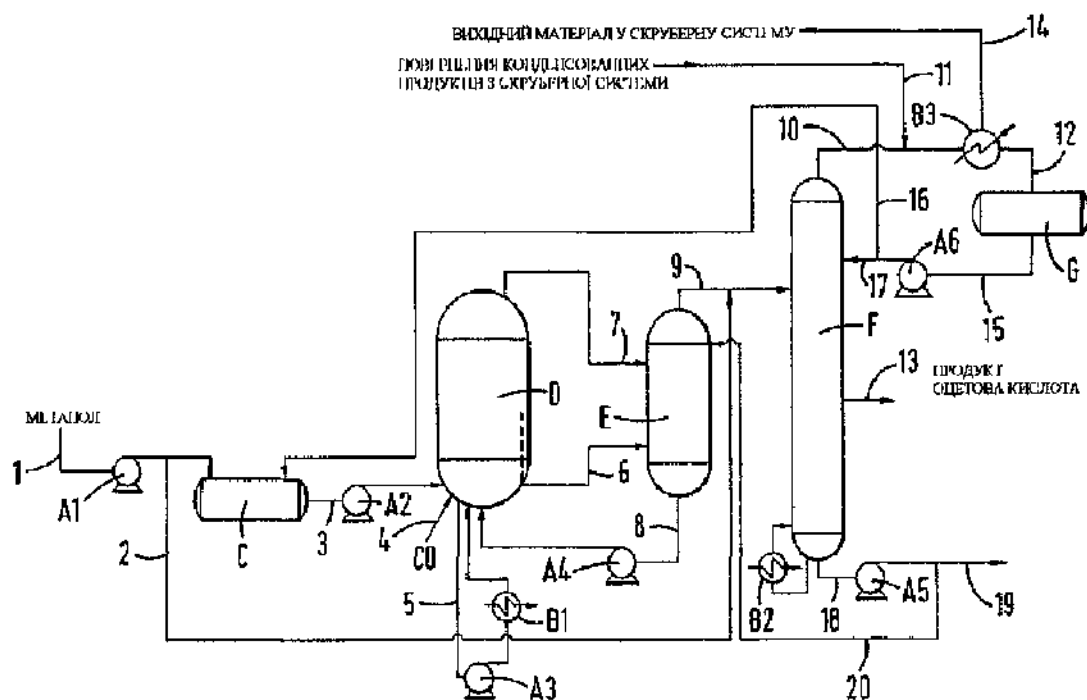
Таблиця 2

	Приклад			
	1	2	3	Порівняльне випробування 1
Утворювані газоподібні продукти				
діоксид вуглецю (ммоль/л/год.)	0,2	0,17	2,0	3,1
Полімер (т/рік)	0*	0*	0*	70
Утворювані рідкі продукти				
інші ключові побічні продукти, дериватизовані з ацетону (част./млн)	11	11	21	98
етилідендіацетат (част./млн)	500	680	200	1125

\*Нижче порога визначення

Таблиця 3

Ефект уведення метанолу	Без уведення	Апарат Е для однократного рівноважного випаровування
витрата метанолу, що уводиться (мл/год )	0	1000
оцтовий ангідрид (мас %) з нижньої частини колони F для фракційної перегонки	7,4	1,3
оцтовий ангідрид (мас %) реактор D для карбонілювання	2,7	2,1
витрата (кг/год ) потоку з нижньої частини колони F для фракційної перегонки	9,8	9,4
витрата монооксиду вуглецю (моль/л/год )	8,99	9,9
конверсія метанолу (%)	-	19



Фіг.