



УКРАЇНА

(19) UA (11) 80312 (13) C2

(51) МПК

C07C 51/12 (2007.01)

C07C 53/08 (2007.01)

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

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ (ВАРІАНТИ)

1

(21) а200507307  
(22) 18.11.2003  
(24) 10.09.2007  
(86) PCT/US2003/037020, 18.11.2003  
(31) 10/328,065  
(32) 23.12.2002  
(33) US  
(46) 10.09.2007, Бюл. №14, 2007р.  
(72) Чеунг Хозія, US, Хакман Майкл Е., US, Торренс Полл Г., US  
(73) СЕЛАНІЗ ІНТЕРНЕШНЛ КОРПОРЕЙШН, US  
(56) US 5026908 А, 25.06.1991  
EP 0849251 А, 24.06.1998  
EP 0849249 А, 24.06.1998  
(57) 1. Спосіб одержання оцтової кислоти з просторово-часовим виходом принаймні 15г моль/л/год шляхом каталітичної реакції карбонілювання, який включає реакцію сполуки, вибраної із групи, що складається із метанолу, метилйодиду, метилацетату, диметилового етеру або їх комбінації, при наявності монооксиду вуглецю і каталітичної системи на основі родію в реакційній суміші, який відрізняється тим, що реакційна суміш містить менше 2,0% мас. води, принаймні 1000 млн. ч. каталітичної системи на основі родію, вибраного із групи, що складається із родію і комбінації родію з іридієм, іон йодиду в концентрації в інтервалі від 2 до 20% мас. і галоїдний промотор, вибраний з групи, що складається з галоїдоводно та органічних галоїдів, в концентрації від 2,0% мас. до 30,0% мас., та метилацетат в концентрації від 1 до 30% мас., причому в реакційній суміші додатково одержують діоксид вуглецю та метан і просторово-часовий вихід утворення метану перевищує просторово-часовий вихід утворення діоксиду вуглецю.  
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що галоїдний промотор, вибраний з групи, що складається з галоїдоводно та органічних галоїдів, є наявним у концентрації від 5,0% мас. до 15,0% мас. від маси реакційної суміші.  
3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що реакційна суміш містить від 1,0% мас. до 20,0% мас. метилацетату.  
4. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що органічним галоїдом є метилйодид.  
5. Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що реакційна суміш містить менше 0,7% мас. води і при-

2

наймні 1500млн. ч. каталітичної системи на основі родію.

6. Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що реакційна суміш містить менше 0,5% мас. води і принаймні 1800млн. ч. каталітичної системи на основі родію, вибраного із групи, що складається із родію і комбінації родію з іридієм.

7. Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що просторово-часовий вихід оцтової кислоти становить від 15г моль/л/год до 20г моль/л/год.

8. Спосіб за п. 5, який відрізняється тим, що просторово-часовий вихід оцтової кислоти становить від 30г моль/л/год до 40г моль/л/год.

9. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що просторово-часовий вихід оцтової кислоти становить від 30г моль/л/год до 40г моль/л/год.

10. Спосіб за п. 5, який відрізняється тим, що метилйодид є наявним у кількості від 5,0% мас. до 10% мас. від маси реакційної суміші.

11. Спосіб одержання оцтової кислоти з просторово-часовим виходом принаймні 15г моль/л/год шляхом каталітичної реакції карбонілювання в системі, що включає реактор і секцію очистки, який включає стадії:

(а) здійснення реакції сполуки, вибраної із групи, що складається з метанолу і його хімічно активних похідних, з монооксидом вуглецю в присутності щонайменше 1000млн. ч. металу, вибраного з групи, що складається з родію та комбінації родію та іридію, в реакційній суміші, що містить воду в кількості менше 2,0% мас., йодид-іон в концентрації від 2 до 20% мас. і галоїдний промотор, вибраний з групи, що складається з галоїдоводно та органічних галоїдів, в концентрації від 2,0% мас. до 30,0% мас.; і

(b) введення сполуки, вибраної із групи, що складається з метилацетату, диметилового етеру, оцтового ангідриду та їх суміші, в кількості 1-30% мас. до реактора, причому в реакційній суміші додатково одержують діоксид вуглецю та метан і просторово-часовий вихід утворення метану перевищує просторово-часовий вихід утворення діоксиду вуглецю.

12. Спосіб за п. 11, який відрізняється тим, що галоїдний промотор, вибраний з групи, що складається з галоїдоводно та органічних галоїдів, є на-

(13) C2

(11) 80312

(19) UA

явним у концентрації від 5,0% мас. до 15,0% мас. від маси реакційної суміші.

13. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що реакційна суміш містить від 1,0% мас. до 20,0% мас. метилацетату.

14. Спосіб за п. 13, який **відрізняється** тим, що органічним галоїдом є метил йодид.

15. Спосіб за п. 14, який **відрізняється** тим, що включає щонайменше 1500 млн. ч. металу, вибраного з групи, що складається з родію та комбінації родію та іридію.

16. Спосіб за п. 15, який **відрізняється** тим, що включає щонайменше 1800 млн. ч. металу, вибраного з групи, що складається з родію та комбінації родію та іридію.

17. Спосіб за п. 16, який **відрізняється** тим, що просторово-часовий вихід оцтової кислоти становить принаймні 20 г моль/л/год.

18. Спосіб за п. 17, який **відрізняється** тим, що просторово-часовий вихід оцтової кислоти становить принаймні 30 г моль/л/год.

19. Спосіб за п. 14, який **відрізняється** тим, що метилйодид є наявним у кількості від 5,0% мас. до 10 % мас. від маси реакційної суміші.

Даний винахід стосується поліпшеного процесу виробництва оцтової кислоти.

Один із загальновизнаних процесів виробництва оцтової кислоти ґрунтується на карбонілюванні алкілового спирту і, зокрема, метанолу або його хімічно активних похідних оксидом вуглецю в рідкому реакційному середовищі. Такий процес карбонілювання звичайно проводять в умовах наявності каталізатора, наприклад, металу VIII групи Періодичної системи елементів, наприклад, родію або іридію, галоїдовмісного активатора каталізу, наприклад йодистого метилу, і води. У [патенті США №3,769,329] описане застосування родієвого каталізатора карбонілювання, розчиненого або диспергованого в рідкому реакційному середовищі або нанесеного на інертну тверду основу, разом з галоїдовмісним активатором каталізу, в ролі якого використовується, як правило, йодистий метил. Проте, відомо, що для виготовлення оцтової кислоти шляхом карбонілювання метанолу можуть використовуватися різноманітні каталітичні системи і, особливо, ті, що базуються на металах VIII групи Періодичної системи елементів. У загальному випадку реакцію карбонілювання проводять з каталізатором, розчиненим у рідкому реакційному середовищі, крізь яке безперервно барботують оксид вуглецю У [патенті США №3,769,329] зазначається, що для підвищення швидкості реакції в реакційну суміш може додаватися вода в концентраціях приблизно від 14%(мас.) до 15%(мас.). Такий процес отримав назву "висоководного" процесу карбонілювання.

Альтернативою "висоководному" процесу карбонілювання є "низьководний" процес карбонілювання, описаний у патентах [США №, №5,001,259, 5,026,908 і 5,144,068]. У низьководному процесі карбонілювання концентрація води може складати нижче 14%(мас). Застосування низьких концентрацій води спрощує подальшу обробку цільової карбонової кислоти з перетворенням її на кристалізовану форму. Чим більше води є в реакційному потоці, тим вищими є експлуатаційні витрати на видалення води із оцтовокислого продукту і капітальні вкладення на устаткування з відновлення й очищення продукту. Ефективність процесу, що досягається в умовах дуже низьких концентрацій води, робить досить привабливою можливість

здійснення такого процесу за якомога нижчих концентрацій води. Проте, при зниженні кількості води в реакторі для зменшення до мінімуму експлуатаційних і постійних витрат значно утруднюється задача підтримування на прийнятному високому рівні швидкості вироблення оцтової кислоти з достатньою стабільністю каталізатора, оскільки, як зазначено в патенті США № 5,026,908, швидкість реакцій зі зниженням кількості води в реакторі падає.

Однією з проблем низьководного процесу є те, що каталізатор і, зокрема, на основі родію має схильність до випадання із реакційної суміші в осад, коли концентрація води зменшується до рівнів нижче 14%(мас). Цілком зрозуміло, що значне осадження каталізатора може призводити до зниження швидкості реакції, переривання виробничого процесу і повного його зупинення. Відомо, що зменшити до мінімуму проблеми зі стабільністю каталізатора можна шляхом застосування стабілізатора каталізу, такого, як розчинний йодид металу або четвертинна йодиста сіль. Як описано в [патенті США №5,218,143], особливо підходящими для цього солями є йодиди лужних металів, наприклад, йодид літію, оскільки вони є найбільш розчинними і термічно стабільними в реакційному середовищі. В [EP-A-0161874] описаний пристрій для проведення реакції, в якому спирт і, зокрема, метанол піддають карбонілюванню з перетворенням на карбокислотний продукт, наприклад, оцтову кислоту при застосуванні рідкого реакційного середовища з низьким вмістом води. У цьому пристрої для підтримування стабільності родієвого каталізатора і забезпечення прийнятної продуктивності процесу використовувалися певні концентрації солі йодиду алкілу і відповідного алкілового естеру в рідкому реакційному середовищі.

Іншою проблемою, пов'язаною з реакціями карбонілювання за низьких концентрацій води є те, що навіть в умовах стабілізованого каталізатора, швидкість вироблення продукту однаково неприпустимо знижується. Наприклад, у [патенті США №5,760,279] зазначається, що при роботі в низьководних умовах швидкість реакції може складати лише половину тієї, на яку можна було б розраховувати в цих умовах.

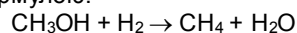
Пропонувалися різноманітні способи підвищення продуктивності процесу в низьководних умовах реакції карбонілювання. Продуктивність цього процесу звичайно визначається параметром під назвою "просторово-часового виходу" (STY: space-time yield), який вимірюється в грам-молях оцтової кислоти, виробленої протягом години на літр реакційного середовища (г-моль/л/год), що міститься в реакторі карбонілювання. Об'єм реакційного середовища визначається при навколишній температурі в неаерованому стані. У патентні США №5,218,143 показано, що продуктивність низьководного процесу може бути підвищена, якщо реактор буде працювати в умовах оптимізованих концентрацій метилацетату в реакційній суміші. В [EP-0-250189] пропонується для підвищення продуктивності процесу додавати водень (газ) в оксид вуглецю, що подається в реакційну суміш. У [патенті США №5,939,585] підвищення продуктивності процесу досягається за рахунок застосування рутенію або осмію як промоторів каталізу. У цьому патенті зазначається, що застосування таких промоторів дозволяє отримувати величину STY приблизно 11 г-моль/л/год. за низьких концентрацій води порядку 1,0%(мас.) і менше. У [патенті США №5,218,143] описане застосування каталізатора на базі металу групи VIB. Періодичної системи елементів для підвищення STY в умовах низьких концентрацій води до 9,2г-моль/л/год. при концентрації води 2,0%(мас). У [патенті США №5,760,279] зазначається, що включення марганцевого стабілізатора в каталітичну систему на базі родію дозволяє підвищити STY приблизно до 8г-моль/л/год. при концентрації води 4,5%(мас). У [патентах США №№5,488,153 і Англії GB 2,336,154 A] пропонується для збільшення швидкості реакції в умовах низьких концентрацій води використовувати координаційні бідентантні фосфор-сірчані ліганди з родієвими каталізаторами. У патенті США №5,488,153 наведені приклади одержання продуктивності з величинами STY до 19,6г-моль/л/год. У [патенті Англії GB 2,336,154 A] повідомляється про досягнення швидкості реакції 21,9г-моль/л/год. Усі ці результати були одержані у висоководних умовах.

У той час як деякі із цитованих вище джерел стосувалися процесів з родієвим каталізатором у концентрації 5000млн. ч., у прикладах здійснення цих процесів, як правило, зазначаються концентрації родієвого каталізатора на рівні приблизно 1000млн. ч. і менше.

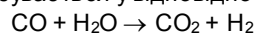
У [патенті США №5,144,068] повідомляється, що при низьких концентраціях води має місце синергійний ефект між метилацетатом і йодидним стабілізатором у реакторі карбонілювання, що підсилює карбонілювання метанолу. При цьому зазначається, що в умовах високих концентрацій метилацетату в реакторі зменшується утворення небажаних продуктів реакції. Зокрема, кількість утвореної при цьому пропіонової кислоти зменшується на порядок. Зменшується також кількість двоокису вуглецю і водню, утворених внаслідок реакції конверсії водяного газу.

Оскільки швидкість реакції карбонілювання суттєвою мірою залежить від концентрації води,

для підтримання її на достатньо високих рівнях дуже важливо протягом процесу вироблення оцтової кислоти підтримувати рівні води в реакційній суміші в контрольованих межах. У роботі [Hjortkjaer and Jensen, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 16, 281-285 (1977)] виявлена сильна залежність швидкості реакції від рівнів води, яка проявлялася в тому, що швидкість реакції зростала з підвищенням концентрації води до 14%(мас). Регулювати кількість води в реакційній суміші можна було принаймні частково за допомогою двох ключових реакцій у цій суміші: першою з них є реакція метанізації з утворенням води у відповідності з формулою:



Друга реакція, навпаки, поглинає води; це є вищезгадана реакція конверсії водяного газу, що відбувається у відповідності з формулою:



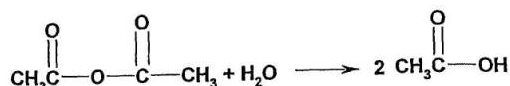
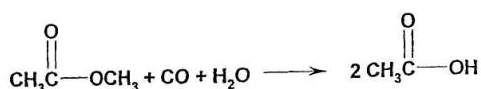
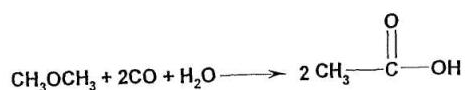
Для ефективного контролю води в реакційному середовищі важливо знати, яка з цих реакцій у даному процесі домінує і, таким чином, визначити напрямок потрібного регулювання води, тобто її постачання в реакційне середовище чи, навпаки, видалення для підтримання точного водного балансу і зведення до мінімуму змін у швидкості карбонілювання, зумовлених змінами концентрації води в реакторі.

У [патенті США №5,831,120] знайдено, що в реакціях карбонілювання, каталізованих іридієм, швидкість генерування води реакцією метанізації є відносно високою і може бути вищою за швидкість поглинання води реакцією конверсії водяного газу. В такій ситуації необхідно видаляти надлишок води, створений дисбалансом. На відміну від цього, в [патенті США №5, 831,120] також описані реакції карбонілювання, але з родієвим каталізатором, де реакція метанізації є відносно повільною порівняно зі швидкістю реакції конверсії водяного газу, внаслідок чого така реакційна система поглинає воду. Отже в систему з родієвим каталізатором, як правило, необхідно постачати воду для підтримання її стабільної концентрації в реакційному середовищі.

Для видалення надлишку води із потоків сирового продукту, створюваних системами з реакціями карбонілювання, було запропоновано чимало засобів. Так, у [патентах США №№3,769,177 і 3,791,935] описані процеси видалення води із реакційних систем шляхом послідовних дистиляцій. У [патенті США №4,008,131] запропонована модифікація таких систем із застосуванням бічного потоку для видалення води із дистиляційної колони. Заявленою перевагою такої системи є зведення до мінімуму видалення дорогого йодистого метилу з водою, коли остання видаляється із верхнього погону дистиляційної колони. Процеси, описані в цих патентах, спрямовані на видалення води із потоків сирового продукту на постреакційних ділянках технологічної системи. Отже, описані в цих патентах процеси не розраховані на регулювання води в реакційній секції технологічної системи карбонілювання.

У [патенті США №5,831,120] описане видалення надлишку води в технологічній системі з

іридієвим каталізатором шляхом комбінування з одного боку видалення і виведення в стоки води із верхнього погону колони перегонки легких фракцій, а з іншого - заміщення частини метанолу, що постачається в реакційну суміш, компонентом, вибраним серед метилацетату, диметилового етеру, оцтового ангідриду та їх сумішей. У вищезгаданому патенті зазначається, що диметиловий етер і мет алацетат піддаються карбонілюванню для вироблення оцтової кислоти при чистому поглинанні води, а оцтовий ангідрид видаляє воду із реакційної суміші, вступаючи в реакцію утворення оцтової кислоти. У цьому процесі поглинання води хімічними реакціями відбувається у відповідності з такими рівняннями:



У [патенті США №5,001,259] і споріднених з ним [патентах США №№5,026,908 і 5,144,068] описані процеси низьководного карбонілювання з родієвим каталізатором, де досягалися високі швидкості карбонілювання метанолу при підтриманні в реакційній секції дуже низьких рівнів води від кінцевої концентрації  $\leq 0,1\%$  (мас.) до високих концентрацій. Згідно з цими патентами концентрація реакційного середовища підтримувалася шляхом регулювання потоку монооксиду вуглецю, води, метанолу і йодистого метилу. Найвища швидкість реакції продукування оцтової кислоти у відповідності з цими патентами, тобто величина STY становила приблизно 32 при концентрації води  $2,0\%$  (мас). Але при концентраціях води, менших ніж  $2\%$  (мас), найвищий рівень величини STY складав приблизно 12. На Фіг.10 у цих патентах продемонстроване утруднення підтримання прийнятних швидкостей реакції при концентраціях води вище  $2,0\%$  (мас). Згідно з Фіг.10 швидкість реакції різко падала, коли концентрація води становила менше  $2,0\%$  (мас).

Підсумовуючи вищевикладене, можна зробити висновок, що на сьогоднішній день в технологічному арсеналі карбонілювання все ще немає процесу, який би дозволяв в умовах підтримання високої стабільності каталізатора, забезпечити контрольовані низьководні умови технологічного процесу з виходом продукту реакції в одиницях  $\text{STY} = 15\text{г-моль/л/год.}$  і вище при концентраціях води нижче  $2,0\%$  (мас).

Даний винахід стосується процесів виробництва оцтової кислоти шляхом карбонілювання алкілових спиртів, хімічно активних похідних алкілових спиртів і сумішей алкілових спиртів та їх хімічно

активних похідних у реакційній суміші з низьким вмістом води. Окрім самого процесу виробництва оцтової кислоти в низьководних умовах, даним винаходом передбачаються високі швидкості виробництва оцтової кислоти. Ще однією ознакою даною винаходу є підтримання низької концентрації води в контрольованих межах в умовах високопродуктивного процесу. Даний винахід дозволяє виробляти оцтову кислоту зі швидкістю  $15\text{ г-моль/л/год.}$  і вище при концентраціях води в реакційній суміші менше, ніж  $2,0\%$  (мас). У процесі згідно з даним винаходом використовуються високі рівні родієвих або родій-іридієвих каталітичних систем з високими рівнями метилацетату. У певних умовах концентрація води в реакційному середовищі даного процесу підтримується на бажаному рівні принаймні однією стадією процесу, що включає у себе додавання в процес водоспоживного компонента, такого, як диметиловий етер, метилацетат, оцтовий ангідрид або суміші цих сполук. Стадія додавання водоспоживних компонентів у реакційну суміш може об'єднуватися з іншими стадіями процесу для регулювання концентрації води в реакційній суміші карбонілювання.

Фігури креслення

Фіг.1. Схема процесу згідно з одним із варіантів здійснення даного винаходу.

У той час як, з погляду вартості процесу карбонілювання, його бажано здійснювати в умовах низького вмісту води в реакторі, добре відомо, наприклад, із [патенту США №5,144,068], що в низьководних умовах вихід корисного продукту такого процесу може бути значно знижений порівняно з виходом, отриманим при проведенні його у висоководних умовах за однакових інших умов. Але даний винахід дозволяє досягати дуже високих швидкостей реакції і при цьому працювати в економічно ефективних умовах концентрації води в реакційній суміші нижче  $2\%$  (мас). Запропонований винахід дозволяє досягати цих високих швидкостей виробничого процесу шляхом оптимізації ключових компонентів родієвої або родій-іридієвої каталітичних систем при підтриманні водночас дуже низьких концентрацій води в ефективних межах.

Даний винахід стосується низьководних процесів карбонілювання з високою продуктивністю. Усупереч існуючим поглядам, авторами винаходу було знайдено, що швидкість реакції може бути збільшена до дуже високих рівнів і підтримуватися на них шляхом застосування високих концентрацій каталізатора при використанні синергічного ефекту йодидного співактиватора з метилацетатом особливо при високих концентраціях метилацетату з високими концентраціями каталізатора. У певних умовах ці процеси під час реакції карбонілювання можуть генерувати воду. Інакше кажучи, генерування води в результаті вищеприписаної реакції метанізації перевищує поглинання води вищеприписаною реакцією конверсії водного газу. Даний винахід визнає ці умови і пропонує процес підтримання водного балансу в реакційному середовищі під час таких умов при підтримуванні високих швидкостей реакції.

Процеси синтезу оцтової кислоти шляхом каталітичного карбонілювання метанолу монооксидом вуглецю добре відомі в даній галузі; деякі серед них описані у цитованих вище посиланнях. Суть такого процесу полягає в тому, що монооксид вуглецю приводять у взаємодію з метанолом і/або його хімічно активними похідними при наявності каталізатора, який може містити, наприклад, метал VIII групи Періодичної системи і, зокрема, Rh, Ir, Co, Ni, Ru, Pd, Pt, а найчастіше - Rh або Ir; галогенний промотор, яким найчастіше служить галогеноводень або органічний галоген і, зокрема, йодистий алкіл, такий як йодистий метил; стабілізатор/сопромотор, яким служить сіль металу IA або HA груп Періодичної системи, або четвертинна сіль амонію чи фосфонію і, зокрема, йодид або ацетат, і найчастіше йодид літію чи ацетат літію. Активним каталізатором може служити комплекс металу VIII групи, котрий в деяких випадках може вводиться в реакційну секцію у формі попередньо створеного комплексу, а не у формі вищепоказаних індивідуальних каталітичних компонентів. Каталітична система є розчиною або диспергованою в рідкому середовищі, що містить метилацетат, оцтову кислоту, кінцеву кількість води, наприклад, принаймні 0,1%(мас.) і будь-який інший компонент-розчинник, сумісний з іншими наявними в середовищі сполуками. Похідними метанолу, підходящими для застосування в реакції карбонілювання, можуть бути, наприклад, метилацетат, диметилловий етер і йодистий метил.

У процесі згідно з даним винаходом у каталітичній системі можуть використовуватися родій і родій-іридієві сплави і сполуки як метал VIII групи і йодистий алкіл як галогенний промотор. Концентрація йодистого алкілу, як правило це йодистий метил, у реакційному середовищі, як правило, лежить у межах приблизно від 2,0%(мас.) до 30%(мас), в одному з варіантів здійснення винаходу - в межах приблизно від 5,0%(мас.) до 15%(мас), а в ще одному варіанті - в межах приблизно від 5,0%(мас.) до 10%(мас). Може використовуватися також комбінація стабілізатор каталізатора/сопромотора.

Комбінований стабілізатор/сопромотор може мати форму розчинної солі із лужного металу або лужноземельного металу, або ж форму четвертинної солі амонію чи фосфонію, що створює ефективну кількість, згідно з визначенням вище, іону йодиду в реакційному розчині. Комбінованим стабілізатором/сопромотором каталізу у кращому варіанті є йодистий літій, ацетат літію або їх суміш. Каталітична система може також містити сіль перехідного металу як сопромотор, вибрану із групи, що складається із солей рутенію, вольфраму, осмію, нікелю, кобальту, платини, паладію, марганцю, титану, ванадію, міді, алюмінію, олова і сурми. Концентрація іонів йодиду в реакційному середовищі в загальному випадку лежить у межах приблизно від 2,0%(мас.) до 20%(мас). В одному з варіантів здійснення винаходу концентрація іону йодиду становить приблизно від 5,0%(мас.) до 20%(мас), а в іншому варіанті - приблизно від 10,0%(мас.) до 20%(мас). Усі ці компоненти реакційної суміші розчинені або дисперговані в сере-

довищі, що містить метилацетат, оцтову кислоту і низьку концентрацію води. Концентрація метилацетату в реакційному середовищі, як правило, становить приблизно від 1,0%(мас.) до 30%(мас), в одному з варіантів здійснення винаходу лежить у межах приблизно від 2,0%(мас.) до 15%(мас), а в іншому варіанті - в межах приблизно від 3,0%(мас.) до 10%(мас). Системи родієвого каталізатора є добре відомими. Наприклад, у [патентні США №3,769,329] підходящі каталітичні системи містять родій як метал VIII групи Періодичної системи елементів. Відомими є також каталітичні системи, в яких використовується сіль родію разом із сіллю іридію. Підходящі родій-іридієві каталітичні системи описані, наприклад, у [патентні США №6,211,405]. У подальшому в даному описі каталітичні системи на основі родію і каталітичні системи на основі родій-іридію об'єднані під загальною назвою "родієвих каталітичних систем". Для цілей даної заявки металами VIII групи Періодичної системи елементів є ідентифіковані метали VIII групи Періодичної системи елементів і хімічні сполуки, що включають у себе ідентифіковані метали VIII групи Періодичної системи елементів.

Під час активного періоду реакції в реактор, що містить реакційну рідину, в котрій підтримується бажаний парціальний тиск оксиду вуглецю, безперервно постачається метанол і монооксид вуглецю. Як зазначалося вище, реакційна рідина, окрім вищеперелічених компонентів реакційної суміші, може містити малі кількості небажаних домішок, наприклад, ацетальдегід та інших карбонільованих перманганат-зменшуючих сполук (PRC: permanganate reducing compounds) і пропіонової кислоти. PRC-сполуками тут звуться карбонільні сполуки, такі як ацетальдегід, котрі викликають утворення ненасичених альдегідів та інших карбонільних забруднень, таких, як ацетон, метилетилкетон, бутиральдегід, кротональдегід, 2-етилкротональдегід, 2-етилбутиральдегід і т. п., та їх продуктів альдольної конденсації. До числа PRC-сполук належать також йодисті алкіли, такі як йодистий етил, йодистий пропіл, йодистий бутіл, йодистий пентил, йодистий гексил і т. п.

Для запобігання акумулюванню інертних сполук або технологічних речовин продуктивний газ відбирають із верхньої частини реактора і піддають обробці для відновлення цінних матеріалів, що конденсуються, таких, як йодистий метил і метилацетат, перед спалюванням на факелі. Реакційну рідину відбирають із реактора і спрямовують на пристрій швидкого випаровування, де під зниженим тиском відбувається випаровування легких компонентів із реакційної суміші й оцтовокислового продукту, а решта реакційної суміші, що містить, головним чином, оцтову кислоту і каталізатор, може повертатися назад, у реактор. Пари із пристрою швидкого випаровування подаються в колонну відгону легких фракцій або роздільну колонну, звідки сирій оцтовокислий продукт відбирається у формі рідкої бічної витяжки або основного продукту, як описано в [патентні США №5,144,068], і спрямовується на подальшу очистку, а пари верхнього погону конденсуються і розділяються на легку водну фазу і важку органічну фазу. Легка водна фаза

містить, головним чином, воду, у меншій, але значній кількості - оцтову кислоту, і в набагато меншій кількості - метанол, йодистий метил і метилацетат. Легка водна фаза містить також ацетальдегід та інші PRC-сполуки, що є побічними продуктами початкової реакції або утворюються потім, внаслідок наступних реакцій ацетальдегіду. Важка органічна фаза містить, головним чином, йодистий метил з невеликою кількістю метилацетату, дуже малу кількість води і, звичайно, менший процент ацетальдегіду, ніж у легкій водній фазі. Важку органічну фазу безпосередньо чи після подальшої обробки повертають назад, в реакційну секцію.

Легка водна фаза верхнього конденсату колони відгону легких фракцій, звичайно, використовується як зворотний стік, а частина її спрямовується на рециркуляцію безпосередньо в реакційну секцію. Використовуваний тут термін "реакційна секція" об'єднує в собі і компоненти реактора і компоненти швидкого випарника пристрою. У деяких процесах легка водна фаза спочатку спрямовується у пристрій видалення ацетальдегіду, як описано, наприклад, у [патентах США №№6,143,930 і 3,769,329]. В одному з варіантів пристрою видалення ацетальдегіду легка водна фаза конденсату верхнього погону колони відгону легких фракцій подається в першу дистиляційну колону, що зветься "концентратором ацетальдегіду" і служить для відділення більшості ацетальдегіду, йодистого метилу і метилацетату як верхнього погону від більш важкої фракції, що містить оцтову кислоту і воду і повертається назад, в секцію очистки. Останній верхній погон після цього подається в другу дистиляційну колону, що зветься "дистилятором відгону ацетальдегіду" і служить для відділення більшості частини ацетальдегіду в цьому потоці від більш важкої фракції, що містить йодистий метил і метилацетат, який повертається назад, у секцію очистки. Останній верхній погон, що містить підвищену концентрацію ацетальдегіду і деяку частину більш важких компонентів, таких, як йодистий метил, після цього піддається екстрагуванню водою з одержанням водного екстракту, що містить більшу частину альдегіду і органічний продукт очистки, що містить менше водорозчинних компонентів потоку, таких, як йодистий метил, який повертається в секцію очистки. Потік водного розчину ацетальдегіду виводиться у стічні води. Використовуваний тут термін "секція очистки" об'єднує в собі компоненти дистиляції і розділення/осушення технологічної системи.

Безперервний процес карбонілювання може розглядатися як такий, що включає у себе три основні секції - реакції, очистки і обробки вихідних газів. Як показано на Фіг.1, безперервні потоки алкілового спирту і/або його хімічно активних похідних і оксиду вуглецю подаються в технологічний цикл по лініях 1 і 2, відповідно, в обладнаний мішалкою реактор 3 або інший відповідний реактор, що містить реакційну рідину, до складу якої входять розчин оцтової кислоти, родієвого каталізатора, галоїдний промотор, сопромотор/стабілізатор, вода, непрореагований алкіловий спирт і/або його хімічно активні похідні й монооксид вуглецю, а також домішки, такі, як ацетальде-

гід та інші PRC-сполуки, і більш високоїодисті алкіли. Гази, утворені в реакційній секції, відбираються по лінії 4 і спрямовуються на відновлення для відділення компонентів, підходящих для рециркуляції в реакцію. Реакційну рідину безперервно відбирають із реактора 3 по лінії 5 і подають у блок 6 швидкого випаровування, де під зниженим тиском частина оцтової кислоти і більшість низькокиплячих сполук виходять у формі парів, що покидають розчин більш важких компонентів каталітичної системи. Рідина, що залишається в блоці 6 швидкого випаровування, повертається по лінії 7 назад, у реактор 3, у той час як пари із блока 6 по лінії 8 подаються в колону 9 (роздільник) відгону легких фракцій, де більшість низькокиплячих компонентів, включаючи йодистий метил, метилацетат і ацетальдегід, а також частина води видаляються через верх колони. Сирий водний розчин оцтової кислоти відбирається із колони 9 відгону легких фракцій по лінії 10 і спрямовується у пристрій відновлення оцтової кислоти (не показаний). Донна фракція, що містить деяку кількість оцтової кислоти і висококиплячі компоненти, відбирається із колони 9 відгону легких фракцій по лінії 11 і повертається назад, у реакційну секцію. Потік парів верхнього погону із колони відгону легких фракцій конденсується і спрямовується по лінії 12 на подальшу обробку у відповідності з відомими додатковими стадіями обробки. Частина цього потоку подальшої обробки (не показана), що містить йодистий метил, метилацетат і деяку кількість оцтової кислоти, повертається назад, у реактор або в секцію очистки.

У деяких хімічних процесах необхідно проводити моніторинг протікання хімічної реакції й у відповідності з його результатами регулювати постачання реагентів для забезпечення бажаного розвитку реакції. Одним з таких хімічних процесів є процес виробництва оцтової кислоти. В одному із його варіантів, де використовується карбонілювання метанолу або його похідних, таких, як метилацетат або йодистий метил, застосовується хімічна реакція, що ініціюється каталізатором, як описано вище. Карбонілювання стало найбільш визнаним шляхом виробництва оцтової кислоти. Проте, існують певні від'ємні фактори, що стають на перешкоді втіленню цього процесу в життя. По-перше, хімічне підґрунтя його реакцій є складним і включає у себе численні взаємозв'язані реакції, побічні продукти і рівноваги, і всі вони повинні бути правильно зрівноважені між собою для того, щоб процес набув практичної прийнятності і максимальної ефективності використання сировинних матеріалів. Крім того, потрібні для карбонілювання системи каталізу в загальному випадку є дорогими і вкрай чутливими до змін будь-якого із численних параметрів реакцій, що, у свою чергу, від'ємно впливає на стабільність і активність каталізатора.

Процес виробництва оцтової кислоти бажано здійснювати за низьких концентрацій води в реакційній суміші для надання йому більшої ефективності і продуктивності. Застосування низьких концентрацій води спрощує подальшу обробку карбоксилотного продукту з наданням йому кристалічної (тобто високочистої) форми. Відомо, що

вода є небажаним компонентом сирової оцтової кислоти, і чим більше її є в потоці сирового продукту, тим більшими є експлуатаційні витрати і необхідні капіталовкладення в технологічне устаткування з проведення реакцій і відновного очищення продукту. Забезпечення технологічного устаткування потрібним об'ємом, що займає вода, і видалення води у висоководному процесі можуть становити головні витрати капіталу й енергії, а також обмежувати потужність технологічної лінії. Проте було знайдено, що чим нижчою є концентрація води, тим нижчою в загальному випадку є швидкість карбонілювання. Наприклад, при наблизненні концентрації води до 5,0%(мас.) швидкість реакцій карбонілювання значно знижується, оскільки вона суттєво залежить від води в реакторі, і особливо при дуже низьких її концентраціях. При цьому стає дуже важливим підтримувати точний водний баланс навколо реакційного блоку і фактично всередині реакційної секції для підтримання високої активності реактора, а отже і високої продуктивності процесу.

Даним винаходом пропонується процес, у якому швидкість реакції підтримується на високому рівні, навіть коли вміст води в реакційній суміші становить менше 2,0%(мас). Запропонований процес забезпечує стабільні швидкості реакції з величиною STY принаймні 15г-моль/л/год. при концентрації води менше 2,0%(мас.) і концентраціях родію в каталітичних системах реакційної суміші принаймні 1000млн.ч. В одному з варіантів здійснення винаходу швидкість реакції, виражена величиною STY, складає приблизно 20-40г-моль/л/год., при вмісті води в реакційній суміші менше 2,0%(мас). В іншому варіанті здійснення винаходу величина STY лежить в межах приблизно від 25 до 40г-моль/л/год. при вмісті води в реакційній суміші менше 2,0%(мас). У ще одному варіанті величина STY при вмісті води в реакційній суміші менше 2,0%(мас.) у відповідності з даним винаходом лежить в межах приблизно від 35 до 40г-моль/л/год.

Даний винахід дозволяє отримувати до тих пір недосяжні швидкості реакції в умовах низьких концентрацій води завдяки об'єднанню оптимізації параметрів реакції, таких, як концентрація каталізатора, концентрація метилацетату, температура реакції і т. д., з підтриманням у вузькому інтервалі водного балансу в реакційній суміші. Було знайдено, що для досягнення таких високих швидкостей реакції можуть використовуватися високі концентрації каталізатора на основі родію разом з високими концентраціями метилацетату.

У загальному випадку чим більшою є концентрація родієвого каталізатора в реакційній суміші, тим більш високу можна отримувати швидкість реакції і, що важливо, при низьких концентраціях води. В одному з варіантів здійснення винаходу величина STY при концентрації води менше 2,0%(мас.) і концентрації родію-іридію принаймні 1000 млн. ч. лежить у межах приблизно від 15 до 20г-моль/л/год. В іншому варіанті здійснення винаходу величина STY при концентрації води менше 0,7%(мас.) і концентрації родію-іридію принаймні 1500 млн. ч. лежить у межах приблизно від 20 до

30 до г-моль/л/год. У ще одному варіанті здійснення винаходу величина STY при концентрації води менше 0,5%(мас.) і концентрації родію-іридію принаймні 1800 млн. ч. лежить у межах приблизно від 30 до 40г-моль/л/год.

Підходящі для застосування в даному винаході каталітичні системи на основі родію використовуються в комбінації зі стабілізатором каталізатора, наприклад, розчинним йодидом металу або четвертинною йодистою сіллю. Підходящим промотором каталізатора є йодистий метил у концентрації в межах приблизно від 2%(мас.) до 30%(мас). В одному з варіантів здійснення винаходу концентрація йодистого метилу лежить у межах приблизно від 5%(мас.) до 15%(мас). В іншому варіанті здійснення винаходу концентрація йодистого метилу лежить у межах приблизно від 5%(мас.) до 10%(мас).

Концентрація метилацетату в реакційній суміші в одному з варіантів здійснення винаходу складає приблизно від 1%(мас.) до 20%(мас). В іншому варіанті концентрація метилацетату лежить у межах приблизно від 2%(мас.) до 15%(мас). У ще одному варіанті концентрація метилацетату лежить у межах приблизно від 3%(мас.) до 10%(мас).

Важливим фактором для здійснення процесу з високою швидкістю реакції у відповідності з даним винаходом є здатність підтримувати стабільний склад реакційної суміші шляхом підтримання концентрації води у вузькому інтервалі її низьких величин. Було встановлено, що за певних умов при швидкостях реакції карбонілювання, що відповідають цілям даного винаходу, водний баланс реакційної системи може відхилятися від очікуваних механізмів водного зрівноважування. Для підтримання високих швидкостей реакції карбонілювання у відповідності з даним винаходом важливо правильно визначати те, якою є дана реакція в конкретних умовах її здійснення - водогенеруючою чи водовбирною. Як зазначалося у цитованому вище [патенті США №5,831,120], серед фахівців у даній галузі загальноприйнятою була думка, що родієві каталітичні системи при застосуванні їх в реакціях карбонілювання призводять до чистого поглинання води в каталізованій реакційній суміші. Для підтримання стабільної концентрації води в реакційній суміші з родієвим каталізатором до цих пір вважалося необхідним додавати в реакційну суміш воду, оскільки реакція конверсії водяного газу є більш потужною, ніж реакція метанізації. Проте було знайдено, що за певних умов каталітичні системи на основі родію ініціюють реакції карбонілювання, які є чистими генераторами води, оскільки реакція метанізації є більш потужною, ніж реакція конверсії водяного газу. В цих умовах для підтримання стабільної концентрації води в реакційній суміші і досягнення стабільної реакції вироблення корисного продукту необхідно надлишок води видаляти. Це може здійснюватися механічним, фізичним або хімічним шляхом видалення води із реакційної суміші або шляхом хімічного поглинання води

Для визначення того, коли розпочинається чисте генерування води, необхідно проводити моніторинг величини STY як стосовно двоокису вугле-

цю, так і стосовно метану в реакторі Моніторинг цих швидкостей генерування зазначених продуктів дає можливість оцінювати механізм чистого генерування води, що діє в даний момент у реакційній суміші В реакціях карбонілювання з родієвим каталізатором високої концентрації, з високими концентраціями метилацетату і низькими концентраціями води в реакторі продукування метану в цій реакції може перевищувати вироблення двоокису вуглецю, внаслідок чого реакційна система стає водогенеруючою, а не водовбирною Цей перехід усієї реакційної системи на водогенеруючий тип виявився досить несподіваним Його виникнення було зумовлено тим, що в певних умовах реакція метанізацм, що описується рівнянням  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , домінує (тобто є більш потужною) над реакцією конверсії водяного газу, що описується рівнянням  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Як зазначалося вище, ці нові, встановлені авторами факти суперечать результатам, отриманим у відповідності з [патентом США №5,831,120], де стверджується, що в загальному випадку в реакційних системах, каталізованих лише родієм, потребується додавати воду Було знайдено, що при варіюванні концентрацій води, метилацетату і родію реакції карбонілювання, які за своїм характером є водогенеруючими, можуть протікати в широкому діапазоні концентрацій води приблизно від 0,1%(мас) до 4%(мас)

#### Приклади

Нижче розглянуто типові приклади, що демонструють можливості здійснення реакцій карбонілювання у відповідності з даним винаходом, де швидкість реакції перевищує 15г-моль/л/год при концентраціях води менше 2,0%(мас ) Наведені тут дані були отримані на експериментальній установці, що працювала в стабільному режимі Умови експерименту подані в Табл І.

Таблиця І

Приклад	$\text{H}_2\text{O}$ %(мас )	$\text{MeOAc}$ %(мас )	Умови реакції			Швидкість процесу		
			$\text{MeI}$ %(мас )	$\text{Rh}$ Млн ч	$\text{H}_2$ Фунт-сила/кв дюйм	Кислота STY	$\text{CO}_2$ STY	$\text{CH}_4$ STY
1	0,4	3,7	6,4	1613	11	28	0,01	0,03
2	0,5	5,6	6,7	1897	12	40	0,01	0,01
3	0,7	5,8	6,1	1793	12	36	0,01	0,03
4	0,7	6,0	6,7	1387	14	24	0,01	0,02

1 Умови реактора у Прикладах 1-4 195°C надлишковий тиск 400 фунт-сила/кв дюйм

2 Усі значення величини STY подані в одиницях г-моль/л/год

3 Усі реакції у наведених прикладах проводилися з 10 %(мас) йодистого літію

У цих прикладах подані умови, в яких швидкість реакції метанізацм перевищує швидкість реакції конверсії водяного газу або ж ці швидкості є однаковими По величинах STY для  $\text{CH}_4$  і  $\text{CO}_2$  можна бачити, що у Прикладі 2 не спостерігається ні чистого генерування, ні чистого вбирання води в ході реакції, оскільки величина STY для  $\text{CO}_2$  дорівнює STY для  $\text{CH}_4$  Протилежну картину можна спостерігати у Прикладах 1, 3 і 4, де швидкість реакції метанізацм, тобто величина STY для  $\text{CH}_4$  перевищує швидкість реакції конверсії водяного газу, тобто величину STY для  $\text{CO}_2$  Слід пам'ятати, що залежно від концентрацій реакційної суміші при концентраціях води нижче 2%(мас) реакція може домінувати, впливаючи на концентрацію води в суміші, котра, у свою чергу, буде впливати на швидкості продукування оцтової кислоти в даному процесі У Прикладах 1, 3 і 4 спостерігається чисте генерування води в реакційній суміші, і отже ця вода повинна видалятися для підтримання її низької концентрації при високих швидкостях реакції у відповідності з даним винаходом.

Придушення реакції конверсії водяного газу на користь реакції метанізацм і, тим самим, встановлення точного балансу генерування води можуть відчуватися в широкому діапазоні концентрації

води, концентрації каталізатора на основі родію і концентрацій інших компонентів, таких, як метилацетат і йодистий метил Наприклад, чисте генерування води може мати місце в низьководних умовах реакції менше, ніж 2,0%(мас), при проведенні процесу зі швидкістю реакції принаймні 15г-моль/л/год і з концентраціями каталізатора на основі родію принаймні 1000млн ч Чисте генерування води з найбільшою очевидністю відбувається при концентраціях води менше 1,0%(мас), концентраціях каталізатора на основі родію принаймні 1200млн ч і швидкостях реакції принаймні 25г-моль/л/год. Ще більш очевидно, що чисте генерування води відбувається при концентраціях води менше, ніж приблизно 0,5%(мас), концентраціях каталізатора на основі родію принаймні 1500млн ч і швидкостях реакції принаймні 30г-моль/л/год.

При виробництві оцтової кислоти в умовах, в яких відбувається чисте генерування води, необхідно видаляти створений таким чином надлишок води для підтримання бажаної низької концентрації води в реакційній суміші У відповідності з даним винаходом ця вода може видалятися як механічним, так і хімічним шляхом При механічному видаленні води можуть застосовуватися найрізноманітніші методи і прийоми, відомі в даній галузі і застосовувані до реакційних систем, що працюють в умовах, відмінних від умов процесу згідно з даним винаходом Підходящими є, наприклад, методи видалення надлишків води, описані в [патентах США №4,008,131, №3,791,935, №3,769,117], а та-



кож інші методи, описані і на які є посилання в [патенті США №5,831,120].

Проте, методи механічного видалення води мають ряд недоліків, включаючи необхідність у додаткових капітальних витратах. Хоча застосування механічних методів видалення води також охоплюється об'ємом даного винаходу, було встановлено, що при високих швидкостях реакції в умовах низьких концентрацій води у відповідності з даним винаходом надлишок води може видалятися повністю хімічним шляхом. Комбінації механічних і хімічних методів видалення надлишків води також передбачені даним винаходом.

При застосуванні хімічного способу видалення води можна додавати в реакційну секцію метилацетат, диметиловий етер, оцтовий ангідрид або суміші цих сполук. Додавання будь-якої з цих сполук у реакційну секцію знижує концентрацію в ній води. Диметиловий етер і метилацетат при цьому піддаються карбонілюванню з утворенням оцтової кислоти при чистому споживанні води виробничим процесом. Додавання оцтового ангідриду зменшує концентрацію води в реакційній секції внаслідок реакції оцтового ангідриду з водою з утворенням 2 моль оцтової кислоти відповідно до вищенаведеного рівняння. Температура і природа каталітичного розчину в реакційній зоні і зоні швидкого випаровування є достатніми для швидкого гідролізу оцтового ангідриду.

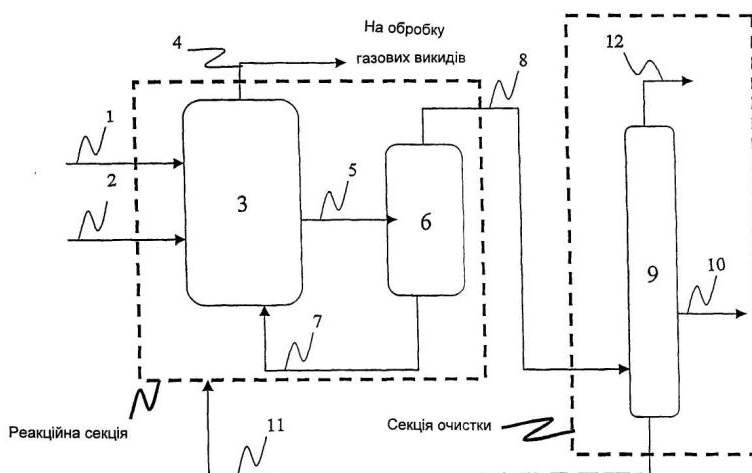
Кількість водовбирного агента, що додається в реакційну секцію, залежить від швидкості чистого генерування води, що визначається відносними швидкостями реакцій метанізації і конверсії водяного газу в реакційній зоні. Проте, в загальному випадку кількість водовбирного агента, що дода-

ється, повинна бути принаймні стехіометричною з водою, генерованою в реакції карбонілювання у відповідності з наведеними вище рівняннями. Водовбирний агент може вводиться на різних ділянках процесу. Наприклад, його введення може здійснюватися в зоні реактора, в зоні швидкого випарника або в зоні очистки, якщо він у разі потреби повертається по петлі рециркуляції в реактор. Проте, вводити водовбирний агент дуже вигідно також разом з потоком метанолу. Цілком зрозуміло, що введення водовбирного агента в реакційну секцію може здійснюватися шляхом добавлення його в різноманітні потоки цього процесу, які кінець кінцем повертаються на рециркуляцію в реакційну секцію, а також шляхом добавлення безпосередньо в реакційну зону або в зону швидкого випаровування.

Було знайдено, що добавлення водовбирних агентів у реакційну секцію у відповідності з даним винаходом є ефективним у випадку реакцій з каталізатором на основі родію при концентраціях води вище 2,0%(мас). Цей спосіб контролю водного балансу є цілком задовільним у реакційних системах, де використовуються родієві каталізatori при концентраціях води в реакційній суміші до 5,0%(мас).

Усі цитовані вище патенти і публікації включені тут в усій їхній повноті шляхом посилання.

Цілком зрозуміло, що описані тут в усіх деталях варіанти здійснення даного винаходу і його переваги не виключають різноманітних змін, доповнень і інших варіантів, що не виходять за рамки ідеї та об'єму, окреслені наведеною нижче Формулою винаходу.



Фіг. 1