



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C07C 51/44 (2006.01)
C07C 51/12 (2006.01)
C07C 51/48 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)
C07C 51/10 (2006.01)
C07C 51/42 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007144082/04, 06.04.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.04.2006

(30) Конвенционный приоритет:
28.04.2005 US 11/116,771

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2009

(45) Опубликовано: 27.11.2010 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6339171 B1, опубл. 15.01.2002. US
6143930 A, опубл. 07.11.2000. RU 2372321 C2,
опубл. 10.04.2008, дата
приоритета 02.03.2004. RU 2006134645 A,
опубл. 10.04.2008, дата приоритета 02.03.2004.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 28.11.2007

(86) Заявка РСТ:
US 2006/012822 (06.04.2006)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/115721 (02.11.2006)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

**ЗИНОБАЙЛ Реймонд Дж. (US),
СКЕЙТС Марк О. (US),
МАКЕЛКИ Джонатан А. (US),
САЛАДО Маньюэл (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**СЕЛЕНИЗ ИНТЕРНЭШНЛ
КОРПОРЕЙШН (US)**

(54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу уменьшения количества и/или удаления восстанавливающих перманганат соединений, образующихся при карбонилировании пригодного к карбонилированию реагента с целью получения продукта карбонилирования, содержащего уксусную кислоту, включающему стадии: (а) разделения продукта карбонилирования с получением газообразного верхнего погона, содержащего

уксусную кислоту, метанол, метилиодид, воду, метилацетат и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид, и менее летучей фракции катализатора; (b) дистилляции газообразного верхнего погона с получением очищенной уксусной кислоты и низкокипящего газообразного верхнего погона, содержащего метанол, метилиодид, воду, уксусную кислоту, метилацетат и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая

ацетальдегид; (с) конденсации низкокипящего газообразного верхнего погона и разделения его на сконденсированную тяжелую жидкую фракцию, содержащую метилиодид и метилацетат, и сконденсированную легкую жидкую фракцию, включающую воду, уксусную кислоту и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид; (d) дистилляции легкой жидкой фракции в отдельной ректификационной колонне с получением второго газообразного верхнего погона, включающего метилиодид и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид, и остатка, содержащего фракцию более высококипящей жидкости, содержащей метилацетат, воду и

уксусную кислоту, где второй газообразный верхний погон обогащен, относительно легкой жидкой фракции, восстанавливающими перманганат соединениями; (е) конденсации второго газообразного верхнего погона, включающего метилиодид и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид, и водной экстракции сконденсированного потока с получением потока водного раствора, содержащего восстанавливающие перманганат соединения, включая ацетальдегид, и рафината, содержащего метилиодид. Осуществление изобретения способствует селективному извлечению и/или уменьшению количества восстанавливающих перманганат соединений. 3 н. и 17 з.п. ф-лы, 1 ил.

RU 2 4 0 4 9 6 0 C 2

RU 2 4 0 4 9 6 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 51/44 (2006.01)
C07C 51/12 (2006.01)
C07C 51/48 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)
C07C 51/10 (2006.01)
C07C 51/42 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007144082/04, 06.04.2006**

(24) Effective date for property rights:
06.04.2006

(30) Priority:
28.04.2005 US 11/116,771

(43) Application published: **10.06.2009**

(45) Date of publication: **27.11.2010 Bull. 33**

(85) Commencement of national phase: **28.11.2007**

(86) PCT application:
US 2006/012822 (06.04.2006)

(87) PCT publication:
WO 2006/115721 (02.11.2006)

Mail address:
**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):
**ZINOBAJL Rejmond Dzh. (US),
SKEJTS Mark O. (US),
MAKELKI Dzhonatan A. (US),
SALADO Man'juehl (US)**

(73) Proprietor(s):
**SELANIZ INTERNEhShNL KORPOREJShN
(US)**

(54) ACETIC ACID PRODUCTION METHOD

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves the following steps: (a) separation of a carbonylation product to obtain a gaseous overhead fraction containing acetic acid, methanol, methyl iodide, water, methyl acetate and at least one permanganate reducing compound, including acetaldehyde and less volatile fractions of catalyst; (b) distillation of the gaseous overhead fraction to obtain purified acetic acid and a low-boiling gaseous overhead fraction containing methanol, methyl iodide, water, acetic acid, methyl acetate and at least one permanganate reducing compound, including acetaldehyde; (c) condensation of the low-boiling gaseous overhead fraction and its separation into a condensed heavy liquid fraction which contains methyl iodide and methyl acetate and a condensed light liquid fraction containing water, acetic acid and at least one permanganate reducing compound, including acetaldehyde; (d) distillation of

the light liquid fraction in a separate distillation column to obtain a second gaseous overhead fraction containing methyl iodide and at least one permanganate reducing compound, including acetaldehyde, and residue containing a fraction of high-boiling liquid containing methyl acetate, water and acetic acid, where the second gaseous overhead fraction is rich in permanganate reducing compounds relative the light liquid fraction; (e) condensation of the second gaseous overhead fraction containing methyl iodide and at least one permanganate reducing compound, including acetaldehyde, and aqueous extraction of the condensed stream to obtain a stream of an aqueous solution containing permanganate reducing compounds, including acetaldehyde, and a raffinate containing methyl iodide.

EFFECT: selective extraction and reduced amount of permanganate reducing compounds.

20 cl, 1 dwg

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу производства уксусной кислоты и, в частности, к усовершенствованному способу уменьшения количества и/или удаления восстанавливающих перманганат соединений, образующихся при производстве уксусной кислоты карбонилированием метанола в присутствии металлов VIII группы, являющихся катализаторам карбонилирования. Более конкретно, настоящее изобретение относится к усовершенствованному способу снижения количества и/или удаления восстанавливающих перманганат соединений или их предшественников из промежуточных потоков процесса получения уксусной кислоты указанным способом карбонилирования.

Уровень техники

Из широко используемых в настоящее время способов синтеза уксусной кислоты в промышленности чаще всего применяется каталитическое карбонилирование метанола монооксидом углерода, как описано в патенте США № 3769329, выданном Paulik и др. 30 октября 1973 г. Катализатор карбонилирования содержит родий, растворенный или диспергированный в жидкой реакционной среде или нанесенный на твердый инертный носитель, и галогенсодержащий промотор катализатора, примером которого является метилиодид. Родий может быть введен в реакционную систему в любой из множества возможных форм. Природа галоидного промотора также не является решающей. Патентообладатели описывают большое количество применимых промоторов, по большей части, органических иодидов. Наиболее типичным и удобным является осуществление реакции путем непрерывного барботирования газообразного монооксида углерода сквозь жидкую реакционную среду, в которой растворен катализатор.

Усовершенствование известных способов карбонилирования какого-либо спирта с получением карбоновой кислоты, имеющей на один атом больше, чем в исходном спирте, в присутствии родиевого катализатора предлагается в свободных переуступленных патентах США № 5001259, опубликованном 19 марта 1991 г., 5026908, опубликованном 25 января 1991 г., 5144068, опубликованном 1 сентября 1992 г., и европейском патенте № EP 0161874 B2, опубликованном 1 июля 1992 г. В них указано, что уксусную кислоту производят из метанола в реакционной среде, содержащей метилацетат, метилгалогенид, особенно метилиодид, в присутствии родия в каталитически эффективной концентрации. В этих патентах говорится, что стабильность катализатора и производительность реактора карбонилирования можно поддерживать на неожиданно высоком уровне, даже при очень низкой концентрации воды в реакционной среде, например 4 мас.% или менее (хотя обычно в промышленной практике концентрацию воды поддерживают равной приблизительно 14-15 мас.%, путем создания в реакционной среде, наряду с каталитически эффективной концентрацией родия и, по меньшей мере, малой концентрацией воды, заданной концентрации иодид-ионов помимо тех, которые присутствуют в виде иодоводорода. Эти иодид-ионы входят в простую соль, предпочтительно иодид лития. В патентах также указано, что концентрации метилацетата и иодидов являются важными параметрами, влияющими на скорость карбонилирования метанола с образованием уксусной кислоты, особенно при низкой концентрации воды в реакторе. Путем использования относительно высоких концентраций метилацетата и иодида удастся получить неожиданно высокую степень стабильности катализатора и производительность реактора, даже если вода содержится в жидкой реакционной среде в концентрации, примерно, 0,1 мас.%, такой

низкой, что ее определяют как «ничтожная концентрация» воды. Кроме того, в такой реакционной среде повышается стабильность родиевого катализатора, например стойкость катализатора к осаждению, особенно на стадиях извлечения продукта. На этих стадиях при дистилляции с целью извлечения уксусной кислоты как продукта
5
имеется тенденция удаления из катализатора монооксида углерода, который в условиях, поддерживаемых в реакционном сосуде, является лигандом, стабилизирующим родий. Патенты США № 5001259, 5026908 и 5144068 включаются в описание настоящего изобретения путем ссылки.

10
Было обнаружено, что хотя при проведении процесса карбонилирования с получением уксусной кислоты при низкой концентрации воды снижается образование таких побочных продуктов, как диоксид углерода, водород и пропионовая кислота, количество других примесей, присутствующих обычно в следовых количествах, может в этом случае возрасти, а качество уксусной кислоты вследствие попыток
15
увеличения производительности путем усовершенствования катализаторов или изменения условий реакции иногда ухудшается.

Наличие следовых количеств примесей отрицательно влияет на качество уксусной кислоты, особенно если они содержатся в рециркулируемом потоке, что, среди
20
прочего, может привести со временем к наращиванию их количества. Примеси уксусной кислоты, восстанавливающие перманганат - показатель, определяемый при испытании качества уксусной кислоты наиболее широко распространенным в промышленности методом - включают карбонильные соединения и ненасыщенные
25
карбонильные соединения. В настоящем документе под термином «карбонильные» понимаются соединения, содержащие альдегидные или кетонные функциональные группы, каковые соединения могут быть насыщенными или ненасыщенными. Более подробно о примесях в процессе карбонилирования см. *Catalysis of Organic Reaction* (Катализ органических реакций), 75, 369-380 (1998).

30
Настоящее изобретение направлено на уменьшение количества и/или удаление соединений, восстанавливающих перманганат, таких как ацетальдегид, ацетон, метилэтилкетон, масляный альдегид, кротоновый альдегид, 2-этилкротоновый альдегид, 2-этилмасляный альдегид и т.п. и продукты их альдольной конденсации. Применение настоящего изобретения также может привести к уменьшению
35
количества пропионовой кислоты.

Описанные выше карбонильные примеси, такие как ацетальдегид, могут вступать в реакцию с иодидными промоторами катализатора с образованием иодидов алкильных групп с несколькими атомами углерода, например этилиодида, пропилиодида,
40
бутилиодида, пентилиодида, гексилиодида и т.п. Желательно отделять такие алкилиодиды от продуктов реакции, поскольку даже небольшие количества этих примесей в готовой уксусной кислоте могут привести к отравлению катализатора, используемого при производстве винилацетата, соединения, часто получаемого из уксусной кислоты. Таким образом, настоящее изобретение также может
45
способствовать уменьшению количества или удалению алкилиодидов с несколькими атомами углерода, в частности C₂-C₁₂ алкилиодидов. Следовательно, поскольку источником многих примесей является ацетальдегид, для уменьшения содержания алкилиодидов с несколькими атомами углерода главное - это выведение из процесса
50
карбонильных примесей, особенно ацетальдегида.

Традиционные способы удаления таких примесей включают обработку потока продуктов, содержащих уксусную кислоту, окислителями, озоном, водой, метанолом, активированным углем, аминами и т.п. Такая обработка может быть или может не

быть объединена с дистилляцией уксусной кислоты. Чаще всего очистка включает многократную дистилляцию конечного продукта. Также известно об удалении карбонильных примесей из потоков органических веществ путем обработки этих потоков аминсоединениями, такими как гидроксилламин, который взаимодействует с карбонильными соединениями с образованием оксимов, с последующей дистилляцией с целью отделения очищенных органических продуктов от продуктов реакции образования оксимов. Однако дополнительная обработка конечного продукта увеличивает затраты на осуществления процесса, а дистилляция обработанной уксусной кислоты может привести к образованию других примесей.

Хотя возможно получить уксусную кислоту с относительно высокой степенью чистоты, уксусная кислота, образующаяся в результате описанных выше процесса карбонилирования с низкой концентрацией воды и последующей очистки, часто, из-за присутствия небольшой доли остаточных примесей, не соответствует требованиям в отношении перманганатной пробы. Поскольку величина перманганатной пробы является показателем важного промышленного испытания, требованиям которого должен удовлетворять продукт, который предполагается использовать в дальнейшем в различных целях, наличие примесей, восстанавливающих перманганат, нежелательно. Кроме того, до сих пор считалось неприемлемым с экономической или коммерческой точек зрения удалять из уксусной кислоты малые количества таких примесей путем дистилляции, поскольку температура кипения некоторых примесей близка к температуре кипения уксусной кислоты или галогенсодержащих промоторов катализаторов, таких как метилиодид.

Таким образом, назрела необходимость выявления экономически приемлемых способов удаления примесей при осуществлении карбонилирования, не ведущих к загрязнению конечного продукта или увеличению издержек. Так, был раскрыт способ производства уксусной кислоты с высокой степенью чистоты путем регулирования концентрации ацетальдегида в реакционном растворе и поддержания ее ниже определенного значения, например 1500 частей на миллион. Утверждается, что при поддержании концентрации ацетальдегида ниже этого порога возможно подавить образование примесей, так что для получения уксусной кислоты с высокой степенью чистоты требуется только дистиллировать неочищенный продукт.

Также сообщалось, что карбонильные примеси, присутствующие в потоке продуктов, содержащем уксусную кислоту, обычно концентрируются в верхнем погоне колонны легких фракций. Поэтому верхний погон колонны легких фракций обрабатывали аминсоединениями (такими, как гидроксилламин), которые взаимодействуют с карбонильными соединениями с образованием производных оксимов, которые, в свою очередь, можно отделить от оставшегося верхнего погона дистилляцией и, в итоге, получить уксусную кислоту с более высоким значением перманганатной пробы.

Известны описания других способов производства уксусной кислоты с высокой степенью чистоты, в которых утверждается, что концентрацию ацетальдегида, равную 400 частей на миллион или менее, поддерживают в реакторе путем удаления ацетальдегида при помощи дистилляции. Потоки, подлежащие обработке с целью удаления ацетальдегида, включают легкую фракцию, содержащую преимущественно воду, уксусную кислоту и метилацетат; тяжелую фракцию, содержащую преимущественно метилиодид, метилацетат и уксусную кислоту; верхний погон, содержащий преимущественно метилиодид и метилацетат; либо рециркулируемый поток, образованный соединением легкой и тяжелой фракций.

В свободных переуступленных патентах США №№ 6143930 и 6339171 сообщается, что возможно существенно снизить количество нежелательных примесей в уксусной кислоте путем многоступенчатой очистки верхнего погона колонны легких фракций. В этих патентах раскрывается способ очистки, в соответствии с которым верхний погон легких фракций подвергают дистилляции дважды, в обоих случаях отбирая верхний погон ацетальдегида и возвращая обогащенный метилиодидом остаток в реактор. Большую часть ацетальдегида из обогащенного ацетальдегидом дистиллята, полученного после двухступенчатой дистилляции, при необходимости экстрагируют водой и утилизируют, а рафинат со значительно более низкой концентрацией ацетальдегида возвращают в реактор. Патенты США № 6143930 и 6339171 включаются в описание настоящего изобретения путем ссылки.

Хотя описанные выше способы позволяют с успехом удалять карбонильные примеси из системы карбонилирования и, по большей части, регулировать концентрацию ацетальдегида и решать проблемы снижения перманганатной пробы готовой уксусной кислоты, они все же еще могут быть усовершенствованы. То есть остается необходимость в альтернативном способе, характеризующемся повышенной эффективностью удаления ацетальдегида. Настоящее изобретение является одним из вариантов альтернативного решения.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к способу производства уксусной кислоты и, в частности, к усовершенствованному способу уменьшения количества и/или удаления восстанавливающих перманганат соединений и алкилиодидов, образующихся при производстве уксусной кислоты карбонилированием метанола в присутствии металлов VIII группы, являющихся катализаторами карбонилирования. Более конкретно, настоящее изобретение относится к усовершенствованному способу снижения количества и/или удаления восстанавливающих перманганат соединений или их предшественников из промежуточных потоков процесса получения уксусной кислоты указанным способом карбонилирования.

В первом аспекте настоящим изобретением обеспечивается способ уменьшения количества и/или удаления восстанавливающих перманганат соединений, образующихся при карбонилировании пригодного к карбонилированию реагента с целью получения продукта карбонилирования, содержащего уксусную кислоту. Этот способ включает стадии: (а) разделения продукта карбонилирования с получением газообразного верхнего погона, содержащего уксусную кислоту, и менее летучей фракции катализатора; (b) дистилляции газообразного верхнего погона с получением очищенной уксусной кислоты и низкокипящего газообразного верхнего погона, содержащего метилиодид, воду, уксусную кислоту, метилацетат и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединения; (с) конденсации низкокипящего газообразного верхнего погона и разделения его на две жидкие фракции - тяжелую и легкую; (d) дистилляции легкой жидкой фракции в отдельной ректификационной колонне с получением второго газообразного верхнего погона и остатка, содержащего фракцию более высококипящей жидкости, где второй газообразный верхний погон обогащен, относительно легкой жидкой фракции, восстанавливающими перманганат соединениями; (е) конденсации второго газообразного верхнего погона и водной экстракции сконденсированного потока с получением потока водного раствора ацетальдегида, содержащего восстанавливающие перманганат соединения, и рафината, содержащего метилиодид. В некоторых вариантах данный способ может осуществляться с отведением из

ректификационной колонны стадии (d) бокового погона, содержащего метилацетат, или без такого отведения.

В другом аспекте настоящим изобретением обеспечивается способ уменьшения количества и/или удаления восстанавливающих перманганат соединений, образующихся при карбонилировании пригодного к карбонилированию реагента с целью получения продукта карбонилирования, содержащего уксусную кислоту. Этот способ включает стадии: (a) разделения продукта карбонилирования с получением газообразного верхнего погона, содержащего уксусную кислоту, и менее летучей фракции катализатора; (b) дистилляции газообразного верхнего погона с получением очищенной уксусной кислоты и низкокипящего газообразного верхнего погона, содержащего метилиодид, воду, уксусную кислоту, метилацетат и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение; (c) конденсации низкокипящего газообразного верхнего погона и разделения его на две жидкие фракции - тяжелую и легкую; (d) дистилляции легкой жидкой фракции в отдельной ректификационной колонне с получением второго газообразного верхнего погона и остатка, содержащего фракцию более высококипящей жидкости, где второй газообразный верхний погон обогащен, относительно легкой жидкой фракции, восстанавливающими перманганат соединениями и где остаток, содержащий фракцию более высококипящей жидкости, обогащен, относительно указанного второго газообразного верхнего погона, метилацетатом; (e) конденсации второго газообразного верхнего погона и водной экстракции сконденсированного потока с получением потока водного раствора ацетальдегида, содержащего восстанавливающие перманганат соединения, и рафината, содержащего метилиодид. В некоторых вариантах данный способ может осуществляться с отведением из ректификационной колонны стадии (d) бокового погона, содержащего метилацетат, или без такого отведения.

В третьем аспекте настоящим изобретением обеспечивается способ уменьшения количества и/или удаления восстанавливающих перманганат соединений, образующихся при карбонилировании пригодного к карбонилированию реагента с целью получения продукта карбонилирования, содержащего уксусную кислоту. Этот способ включает стадии: (a) разделения продукта карбонилирования с получением газообразного верхнего погона, содержащего уксусную кислоту, и менее летучей фракции катализатора; (b) дистилляции газообразного верхнего погона с получением очищенной уксусной кислоты и низкокипящего газообразного верхнего погона, содержащего метилиодид, воду, уксусную кислоту, метилацетат и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение; (c) конденсации низкокипящего газообразного верхнего погона и разделения его на две жидкие фракции - тяжелую и легкую; (d) дистилляции легкой жидкой фракции в отдельной ректификационной колонне с получением второго газообразного верхнего погона и остатка, содержащего фракцию более высококипящей жидкости, где второй газообразный верхний погон обогащен, относительно легкой жидкой фракции, восстанавливающими перманганат соединениями; (e) отведение бокового погона, содержащего метилацетат, из ректификационной колонны стадии (d), где остаток, содержащий фракцию более высококипящей жидкости, и указанный боковой погон обогащены, относительно указанного второго газообразного верхнего погона, накапливающимся в них метилацетатом; (f) конденсации второго газообразного верхнего погона и водной экстракции сконденсированного потока с получением потока водного раствора ацетальдегида, содержащего восстанавливающие

перманганат соединения, и рафината, содержащего метилиодид.

Краткое описание чертежа, который иллюстрирует различные варианты осуществления настоящего изобретения.

5 Хотя настоящее изобретение допускает различные модификации, конкретный вариант его осуществления показан на чертеже в качестве примера и далее будет описан подробно. Однако следует понимать, что настоящее изобретение не ограничивается отдельными описанными формами. Скорее, настоящее изобретение охватывает все модификации, эквиваленты и варианты, входящие в объем
10 изобретения, определенный его формулой.

Описание иллюстративных вариантов осуществления

Настоящее изобретение относится к способу производства уксусной кислоты и, в частности, к усовершенствованному способу уменьшения количества и/или удаления
15 восстанавливающих перманганат соединений, образующихся при производстве уксусной кислоты карбонилированием метанола в присутствии металлов VIII группы, являющихся катализаторами карбонилирования. Более конкретно, настоящее изобретение относится к усовершенствованному способу снижения количества и/или удаления восстанавливающих перманганат соединений или их предшественников из
20 промежуточных потоков процесса получения уксусной кислоты указанным способом карбонилирования.

В частности, настоящее изобретение относится к способу, в соответствии с которым сконденсированную легкую фракцию верхнего погона колонны легких фракций
25 подвергают однократной дистилляции с получением верхнего погона, который подвергают экстракции с целью селективного снижения количества и/или выведения восстанавливающих перманганат соединений из процесса. Помимо других преимуществ, настоящее изобретение позволяет уменьшить количество и/или удалить восстанавливающие перманганат соединения при помощи сочетания однократной
30 дистилляции и экстракции, в отличие от ранее предложенных способов, в которых для уменьшения количества или удаления восстанавливающих перманганат соединений из сконденсированной легкой фракции верхнего погона колонны легких фракций используется более одной ректификационной колонны, а также используется или не используется экстракция. Дополнительные преимущества включают, кроме прочего,
35 снижение энергопотребления, числа единиц оборудования и сопутствующих издержек.

Ниже описываются иллюстративные варианты осуществления настоящего изобретения. В этом описании в интересах ясности изложения показаны не все особенности фактической реализации способа. Конечно понятно, что при разработке
40 любого такого фактического варианта осуществления необходимо принять многочисленные конкретные решения, направленные на достижение конкретных целей разработчиков, таких как соответствие ограничениям, накладываемым особенностями системы и условиями бизнеса, которые отличаются для разных случаев внедрения способа. Более того, понятно, что такой процесс разработки сложен и
45 длителен, но тем не менее является обычной практикой для специалистов в данной области, для которых данное описание будет полезным.

Способ очистки, являющийся объектом настоящего изобретения, применим для любого варианта карбонилирования метанола (или другого пригодного к
50 карбонилированию реагента, включая, кроме прочего, метилацетат, метилформиат, диметилловый эфир или их смеси) в уксусную кислоту в присутствии металлов VIII группы, являющихся катализаторами карбонилирования, таких как родий, и галогенсодержащего промотора катализатора. Особенно удачным вариантом

данного процесса является катализируемое родием карбонилирование метанола в уксусную кислоту при низкой концентрации воды, описанное в патенте США № 5001259.

5 Обычно считается, что родиевый компонент каталитической системы присутствует в форме комплексного соединения родия с галогеном, обеспечивающим, по меньшей мере, один из лигандов в таком комплексном соединении. Кроме того, полагают, что кроме координационной связи с галогеном, существует координационная связь родия с монооксидом углерода. Родиевый компонент каталитической системы может быть
10 введен в реакционную зону в виде металлического родия, солей родия, таких как оксиды, ацетаты, иодиды, карбонаты, гидроксиды, хлориды и т.д., или других соединений, которые в результате позволяют получить в реакционной среде комплексное соединение родия.

15 Галогенсодержащий промотор данной каталитической системы состоит из галогенсодержащего соединения, представляющего собой галогенорганическое соединение. То есть могут быть использованы алкилгалогениды, арилы и замещенные алкилы или арилы. Предпочтительно галогенсодержащий промотор присутствует в виде алкилгалогенида. Еще более предпочтительно галогенсодержащий промотор
20 присутствует в виде алкилгалогенида, в котором алкильный радикал представляет собой алкильный радикал спирта, являющегося сырьем для карбонилирования. Так, при карбонилировании метанола в уксусную кислоту галогенсодержащим промотором будет метилгалогенид и, более предпочтительно, метилиодид.

25 Используемая жидкая реакционная среда может содержать любой растворитель, совместимый с данной каталитической системой, и может включать чистые спирты или смеси спирта, подаваемого в качестве сырья, и/или требуемой карбоновой кислоты и/или эфиров этих двух соединений. Предпочтительный растворитель и жидкая реакционная среда процесса карбонилирования при низкой концентрации
30 воды содержит требуемую карбоновую кислоту. Так, при карбонилировании метанола в уксусную кислоту предпочтительный растворитель содержит уксусную кислоту.

35 Вода присутствует в реакционной среде, однако желательна в концентрации, намного ниже той, которая до сих пор считалась целесообразной для достижения достаточной скорости реакции. Ранее полагали, например, как изложено в патенте США № 3769329, что в реакциях катализируемого родием карбонилирования того типа, который соответствует настоящему изобретению, добавление воды оказывает
40 положительное влияние на скорость реакции. Так, в промышленном масштабе данный процесс осуществляют при концентрации воды, по меньшей мере, около 14 мас.%. Поэтому стала неожиданностью возможность проведения процесса со скоростью, практически равной или превосходящей скорость реакции, получаемую при таких относительно высоких значениях концентрации воды, при концентрации воды менее 14 мас.% и даже около 0,1 мас.%.

45 В процессе карбонилирования, наиболее применимом для производства уксусной кислоты в соответствии с настоящим изобретением, требуемую скорость реакции получают даже при низких концентрациях воды путем поддержания в реакционной среде определенной концентрации сложного эфира производимой карбоновой
50 кислоты и спирта, желательна того спирта, который является сырьем для карбонилирования, и дополнительного количества иодид-ионов помимо тех, которые присутствуют в виде иодоводорода. Желательно, чтобы сложный эфир представлял собой метилацетат. Дополнительные иодид-ионы желательна вводятся в виде иодида,

предпочтительно иодида лития. Было обнаружено, например, как сообщается в патенте США № 5001259, что при низкой концентрации воды метилацетат и иодид лития увеличивают скорость реакции только тогда, когда оба присутствуют в относительно высоких концентрациях, и что промотирование выше, если оба этих компонента присутствуют одновременно. Считается, что концентрация иодид-ионов, поддерживаемая в реакционной среде предпочтительной реакционной системы карбонилирования, довольно высока по сравнению с тем, что известно об использовании галоидных солей в реакционных системах этого типа. Абсолютная концентрация иодид-ионов не является ограничением применимости настоящего изобретения.

Реакция карбонилирования метанола с получением уксусной кислоты может быть осуществлена путем приведения в соприкосновение метанола, подаваемого в качестве сырья, с газообразным монооксидом углерода, барботируемым сквозь реакционную среду на основе раствора уксусной кислоты, содержащую родиевый катализатор, промотор метилиодид, метилацетат и дополнительный растворимый иодид, при надлежащих для образования требуемого продукта карбонилирования условиях по температуре и давлению. Нет сомнений в том, что имеет значение именно концентрация в каталитической системе иодид-ионов, а не связанных с иодид-ионами катионов, и что при данной молярной концентрации иодид-ионов природа катиона не является столь же существенной, как влияние концентрации иодид-ионов. В реакционной среде может находиться иодид любого металла или любого органического катиона или четвертичного катиона, такого как четвертичный амин или фосфин, или неорганического катиона при условии, что эта соль достаточно растворима в реакционной среде для получения необходимой концентрации иодид-ионов. Когда иодид является солью металла, предпочтительно, чтобы этот металл входил в группу, состоящую из металлов групп IA и IIA периодической таблицы, приводимой в "Handbook of Chemistry and Physics" издательства CRC Press, Cleveland, Ohio, 2002-03 (83-е издание). В частности можно использовать иодиды щелочных металлов, а особенно подходящим является иодид лития. В процессе с низкой концентрацией воды, наиболее приемлемом с точки зрения настоящего изобретения, дополнительные иодид-ионы, помимо имеющихся в виде иодоводорода, обычно присутствуют в растворе катализатора в таких количествах, что общая концентрация иодид-ионов составляет от приблизительно 2 до приблизительно 20 мас.%, метилацетат обычно присутствует в количествах от приблизительно 0,5 до приблизительно 30 мас.%, метилиодид обычно присутствует в количествах от приблизительно 5 до приблизительно 20 мас.%; родиевый катализатор обычно присутствует в количествах от приблизительно 200 до приблизительно 2000 частей на миллион.

Типичные для карбонилирования температуры реакции составляют от приблизительно 150 до приблизительно 250°C, температурный диапазон от приблизительно 180 до приблизительно 220°C является предпочтительным. Парциальное давление монооксида углерода в реакторе может изменяться в широких пределах, однако обычно составляет от приблизительно 2 до приблизительно 30 атмосфер, предпочтительно от приблизительно 3 до приблизительно 10 атмосфер. С учетом парциального давления побочных продуктов и давления паров присутствующих жидкостей общее давление в реакторе составляет от приблизительно 15 до приблизительно 40 атмосфер.

Типичная установка для осуществления реакции и извлечения уксусной кислоты,

используемая для карбонилирования метанола в уксусную кислоту на родиевом катализаторе с иодидным промотором в соответствии с настоящим изобретением, показана на чертеже; она включает жидкофазный реактор, испаритель и колонну легких фракций метилиодида и уксусной кислоты («колонну легких фракций») 14. В
5 данном процессе полученный в реакторе продукт карбонилирования подают в испаритель, откуда отводят верхний погон летучих («газообразных») фракций, включающий уксусную кислоту, и менее летучую фракцию катализатора (раствор, содержащий катализатор). Верхний погон летучих фракций, содержащий уксусную
10 кислоту, в виде потока 26 подают в колонну легких фракций 14, где в результате дистилляции получают очищенную уксусную кислоту, которую отводят в виде бокового погона 17, и верхний погон дистиллята 28 (далее «низкокипящий газообразный верхний погон»). Уксусная кислота, отведенная в виде бокового
15 погона 17, может быть подвергнута дальнейшей очистке, например в колонне осушки с целью селективного отделения уксусной кислоты от воды.

Реактор и испаритель на чертеже не показаны. Они относятся к стандартному оборудованию, которое в настоящее время хорошо известно специалистам в области карбонилирования. Реактор карбонилирования обычно представляет собой сосуд с
20 механическим перемешиванием или барботажную колонну, в которых содержание реагентов в виде жидкости или суспензии поддерживается на постоянном уровне автоматически. В реактор непрерывно подают свежий метанол, монооксид углерода, воду в количестве, достаточном для поддержания, по меньшей мере, ничтожной
25 концентрации воды в реакционной среде. В реактор также вводят рециркулируемый раствор катализатора, например, из нижней части испарителя, рециркулируемую фракцию метилиодида, рециркулируемую фракцию метилацетата и рециркулируемую фракцию водного раствора уксусной кислоты. Рециркулируемая фракция может
30 содержать один или более упомянутых выше компонентов.

Используются такие системы дистилляции, которые обеспечивают извлечение неочищенной уксусной кислоты и рециркуляцию раствора катализатора, метилиодида, метилацетата и других компонентов системы в данном процессе. В типичном процессе карбонилирования в реактор карбонилирования непрерывно подают монооксид
35 углерода, желательнее ниже мешалки, перемешивающей содержимое реактора. Благодаря такому перемешиванию газообразное сырье полностью диспергируется в жидкой реакционной среде. Для предотвращения накопления в реакторе газообразных побочных продуктов и поддержания заданного парциального давления монооксида
40 углерода на уровне, соответствующем данному общему давлению в реакторе, реактор продувают потоком газа. Температуру в реакторе регулируют, а монооксид углерода подают с расходом, достаточным для поддержания заданного общего давления в реакторе.

Жидкий продукт отводят из реактора карбонилирования с таким расходом, чтобы уровень в реакторе оставался постоянным, отводимый поток направляют в
45 испаритель. Здесь содержащий катализатор раствор (фракцию катализатора) (преимущественно уксусную кислоту, содержащую родий и иодид, а также в меньших количествах - метилацетат, метилиодид и воду) отводят из нижней части этой колонны, а газообразный верхний погон, содержащий уксусную кислоту, отводят из
50 верхней части. Газообразный верхний погон, содержащий уксусную кислоту, также содержит метилиодид, метилацетат и воду. Растворенные газы, покинувшие реактор и поступившие в испаритель, содержат часть монооксида углерода и также могут
содержать газообразные побочные продукты, такие как метан, водород и диоксид

углерода. Эти растворенные газы покидают испаритель в составе верхнего погона. Верхний погон в виде потока 26 направляют в колонну легких фракций 14.

В патентах США № 6143930 и 6339171 сообщается, что низкокипящий газообразный верхний погон 28, выходящий из колонны 14, обычно содержит восстанавливающие перманганат соединения, и в особенности ацетальдегид, в более высокой концентрации, чем выходящий из этой колонны 14 высококипящий остаток. Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением низкокипящий газообразный верхний погон 28, содержащий восстанавливающие перманганат соединения, подвергают дополнительной обработке с целью уменьшения количества и/или удаления имеющихся восстанавливающих перманганат соединений. Следовательно, низкокипящий газообразный верхний погон 28 конденсируют и направляют в приемник-декантатор 16. Помимо восстанавливающих перманганат соединений низкокипящий газообразный верхний погон 28 обычно также содержит метилиодид, метилацетат, уксусную кислоту и воду. Условия процесса желательно поддерживают такими, чтобы низкокипящий газообразный верхний погон 28 в декантаторе 16 разделялся на легкую и тяжелую фракции. Как правило, низкокипящий газообразный верхний погон 28 охлаждают до температуры, достаточной для конденсации и отделения конденсирующихся метилиодида, метилацетата, ацетальдегида и других карбонильных соединений и воды в виде двух фаз. Часть потока 28 может включать неконденсирующиеся газы, такие как диоксид углерода, водород и т.п., которые можно продувать в виде потока 29, как показано на чертеже.

Собранная в декантаторе 16 сконденсированная легкая фракция обычно содержит воду, уксусную кислоту и восстанавливающие перманганат соединения, а также некоторые количества метилиодида и метилацетата. Полученная в декантаторе 16 сконденсированная тяжелая фракция обычно содержит метилиодид, метилацетат и восстанавливающие перманганат соединения.

В широком смысле настоящее изобретение можно рассматривать как усовершенствованный способ дистилляции для отделения восстанавливающих перманганат соединений, главным образом альдегидов, таких как ацетальдегид, от низкокипящего газообразного верхнего погона, в особенности сконденсированной легкой фракции низкокипящего газообразного верхнего погона, выходящего в виде потока 28 из колонны легких фракций 14. В соответствии с настоящим изобретением сконденсированную легкую фракцию низкокипящего газообразного верхнего погона, выходящего в виде потока 28 из колонны легких фракций 14, подвергают однократной дистилляции и затем - одноступенчатой или многоступенчатой экстракции с целью снижения количества и/или удаления восстанавливающих перманганат соединений.

Данный способ, такой как в вариантах осуществления настоящего изобретения, отраженных на чертеже, отличается от известных, таких как раскрываемые в патенте США № 6339171, включая способ, отраженный на фиг. 1 патента США № 6339171.

В соответствии с настоящим изобретением, раскрываемым со ссылкой на чертеже, низкокипящий газообразный верхний погон 28 содержит метилиодид, метилацетат, восстанавливающие перманганат соединения, такие как ацетальдегид, и необязательно другие карбонильные соединения. Низкокипящий газообразный верхний погон 28 также содержит воду и некоторое количество уксусной кислоты.

Низкокипящий газообразный верхний погон 28 затем конденсируют и разделяют (в резервуаре 16) на сконденсированную тяжелую фракцию, содержащую большую часть метилиодида, но также содержащую восстанавливающие перманганат соединения, и

сконденсированную легкую жидкую фракцию (отводимую в виде потока 30), содержащую заметные количества восстанавливающих перманганат соединений, воду, уксусную кислоту, но также обычно содержащую некоторое количество метилиодида и метилацетата.

5 Хотя любая из фракций верхнего погона колонны легких фракций, то есть низкокипящего газообразного верхнего погона 28, может быть затем подвергнута обработке с целью удаления из этого потока восстанавливающих перманганат соединений, главным образом ацетальдегида, в соответствии с настоящим
10 изобретением восстанавливающие перманганат соединения удаляют из сконденсированной легкой жидкой фракции 30.

Таким образом, сконденсированная в декантаторе 16 тяжелая жидкая фракция может быть без труда рециркулирована, непосредственно либо косвенно, в реактор (на чертеже не показан). Например, часть этой сконденсированной тяжелой жидкой
15 фракции может быть рециркулирована в реактор в виде части потока, обычно небольшого, например 25 об.%, предпочтительно менее чем приблизительно 20 об.% тяжелой жидкой фракции, направляемой на обработку карбонильных соединений. Эта часть потока тяжелой жидкой фракции может быть подвергнута обработке отдельно
20 или объединена со сконденсированной легкой жидкой фракцией 30 для последующей дистилляции и экстрагирования карбонильных примесей в соответствии с настоящим изобретением.

В соответствии с настоящим изобретением сконденсированную легкую жидкую фракцию 30 направляют в ректификационную колонну 18, в которой образуется
25 второй газообразный верхний погон 36, обогащенный восстанавливающими перманганат соединениями, особенно ацетальдегидом, но также содержащий метилиодид, поскольку температуры кипения метилиодида и ацетальдегида близки. Второй газообразный верхний погон 36 конденсируют и затем подвергают экстракции
30 водой с целью снижения количества и/или удаления восстанавливающих перманганат соединений, особенно ацетальдегида. Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения часть сконденсированного потока 36 используют для орошения ректификационной колонны 18. Как показано на чертеже, это может быть осуществлено путем подачи сконденсированного потока 36 в приемник верхнего
35 погона 20, из которого часть сконденсированного потока 36 может быть направлена на стадию экстракции (обычно обозначаемую 70) в виде потока 40, а другая часть сконденсированного потока 36 может быть подана для орошения ректификационной колонны 18 в виде потока 42.

40 Ацетальдегид экстрагируют водой с получением потока водного раствора ацетальдегида 72, который обычно обрабатывают как отходы. Получаемый при экстракции рафинат, содержащий заметные количества метилиодида, желателно вернуть в процесс карбонилирования в виде потока 74. В различных вариантах осуществления настоящего изобретения поток водного раствора ацетальдегида 72
45 может быть очищен от альдегида, далее обрабатываемого как отходы, а вода рециркулирована в процесс для использования, например для экстракции 70.

В настоящем изобретении основное внимание уделяется стадии экстракции, на которой ацетальдегид отделяют от метилиодида. На эффективность этого разделения
50 влияет главным образом относительная растворимость ацетальдегида и метилиодида в воде. Тогда как ацетальдегид смешивается с водой, метилиодид нет. Однако с увеличением концентраций метилацетата и/или метанола растворимость метилиодида в воде возрастает, что сопровождается убыванием количества метилиодида в системе.

При довольно высоких концентрациях метилацетата и/или метанола отделение фазы метилиодида при водной экстракции может не происходить. Отделение фазы метилиодида может также не происходить при достаточно высокой концентрации уксусной кислоты. Таким образом, желательно, чтобы общая концентрация метанола и метилацетата в дистилляте, который конденсируют и направляют на экстракцию, составляла менее чем приблизительно 10 мас.%, более желательно менее чем приблизительно 5 мас.%, еще более желательно менее чем приблизительно 2 мас.%, еще более желательно менее чем приблизительно 1,5 мас.%. Также желательно, чтобы дистиллят, который конденсируют и направляют на экстракцию, содержал менее чем приблизительно 3% (масс.) уксусной кислоты, более желательно менее чем приблизительно 1 мас.%, еще более желательно менее чем приблизительно 0,5 мас.%. Особенно желательно, чтобы концентрация уксусной кислоты стремилась к нулю (мас.%).

Таким образом, в способе, являющемся объектом настоящего изобретения, осуществляют однократную дистилляцию в ректификационной колонне 18 при условиях, предназначенных для регулирования, а именно снижения количеств метилацетата и уксусной кислоты во втором газообразном верхнем погоне 36. Минимизации количеств метилацетата и уксусной кислоты во втором газообразном верхнем погоне 36, желательно, достигают при одновременном поддержании во втором газообразном верхнем погоне 36 концентрации ацетальдегида выше, чем в остатке ректификационной колонны 18. Желательно, чтобы остаток ректификационной колонны 18 содержал менее чем приблизительно 0,3 мас.% ацетальдегида, более желательно менее чем приблизительно 0,2 мас.%, еще более желательно менее чем приблизительно 0,1 мас.%. Особенно желательно, чтобы концентрация ацетальдегида стремилась к нулю (мас.%).

В способах, относящихся к известному уровню техники, например, как показано на фиг. 1 в патенте США № 6339171, осуществляют две стадии дистилляции с целью получения конечного газообразного дистиллята, содержащего достаточно небольшие количества метилацетата, метанола и уксусной кислоты, с тем, чтобы этот дистиллят можно было подвергнуть экстракции водой для селективного отделения ацетальдегида от метилиодида. В таких способах, относящихся к известному уровню техники, воду и уксусную кислоту отделяют предпочтительно в виде остатка первой колонны, тогда метилацетат содержится в дистилляте. После этого метилацетат отделяют предпочтительно в виде остатка во второй колонне. В известном уровне техники не сообщается о том, что метилацетат, уксусную кислоту и воду можно с высокой эффективностью отводить в виде остатка колонны однократной дистилляции, при этом не происходит нежелательного накопления ацетальдегида в этом остатке. В известном уровне техники также не сообщается о том, что ацетальдегид может с высокой эффективностью концентрироваться в дистилляте колонны однократной дистилляции, при этом не происходит нежелательного накопления метилацетата в этом дистилляте. Авторами настоящего изобретения обнаружено, что указанное разделение можно осуществить путем однократной дистилляции, что позволяет повысить производительность обработки.

Таким образом, в соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения, показанного на чертеже, низкокипящий газообразный верхний погон 28 конденсируют в приемнике-декантаторе 16, где указанный поток разделяется на сконденсированную тяжелую жидкую фракцию и сконденсированную легкую жидкую фракцию 30. Сконденсированную легкую жидкую фракцию 30 направляют в

ректификационную колонну 18 в виде потока 30/32. В этом и других вариантах осуществления настоящего изобретения часть потока 30 может быть отведена в колонну легких фракций 14 для орошения в виде потока 34.

5 В ректификационной колонне 18 образуются второй газообразный верхний погон 36 и остаток более высококипящей жидкой фракции 38. Второй газообразный верхний погон 36 обогащен, по отношению к сконденсированной легкой жидкой фракции 30, восстанавливающими перманганат соединениями, особенно ацетальдегидом. Второй газообразный верхний погон 36 лишен, по отношению к
10 указанной сконденсированной легкой жидкой фракции 30, метилацетата, метанола и/или уксусной кислоты (желательно всех трех веществ). Остаток более высококипящей жидкой фракции 38 обогащен, по отношению к указанному второму газообразному верхнему погону 36, метилацетатом, метанолом и/или уксусной
15 кислотой (желательно, всеми тремя веществами). Желательно, чтобы второй газообразный верхний погон 36 был обогащен, по отношению к более высококипящей жидкой фракции 38, восстанавливающими перманганат соединениями, особенно ацетальдегидом. Остаток более высококипящей жидкой фракции 38 может быть оставлен и предпочтительно остается в процессе.

20 Специалисты в данной области, для которых представляет интерес настоящее описание, могут разработать и эксплуатировать ректификационную колонну, позволяющую получить предусматриваемые настоящим изобретением результаты. Эта работа, хотя, возможно, длительная и сложная, тем не менее является для специалистов обычной практикой. Следовательно, реализация настоящего
25 изобретения не может быть неизбежно ограничена конкретными параметрами отдельной ректификационной колонны или параметрами ее эксплуатации, такими как общее число тарелок, точка подачи сырья, флегмовое число, температура подаваемого сырья, температура флегмы, температурный профиль колонны и т.п.

30 Кроме того, в соответствии с первым вариантом осуществления настоящего изобретения второй газообразный верхний погон 36 подвергают экстракции водой (стадия обычно обозначается 70) для удаления и/или уменьшения количества восстанавливающих перманганат соединений, особенно ацетальдегида. Ацетальдегид экстрагируют водой с получением потока водного раствора ацетальдегида 72,
35 который обогащен восстанавливающими перманганат соединениями, особенно ацетальдегидом. Поток водного раствора ацетальдегида 72 затем, как правило, обрабатывается как отходы, хотя в некоторых вариантах осуществления изобретения ацетальдегид выделяют, а воду рециркулируют в процесс. Рафинат, содержащий,
40 главным образом, метилиодид, желательно вернуть в процесс карбонилирования в виде потока 74. Эффективность экстракции будет зависеть от числа ступеней экстракции и отношения количеств подаваемых воды и сырья.

В соответствии с первым или другими вариантами осуществления настоящего изобретения стадия экстракции водой 70 может осуществляться как одноступенчатая
45 или многоступенчатая экстракция на любом оборудовании, предназначенном для экстрагирования. Предпочтительной является многоступенчатая экстракция. Например, стадия экстракции 70 может быть осуществлена путем соединения потока 40 с водой с последующим направлением этого состава в мешалку и затем в
50 сепаратор. В случае многоступенчатой экстракции может быть использовано несколько последовательных мешалок и сепараторов. Необязательно, но желательно, многоступенчатую экстракцию осуществляют в одиночном резервуаре, снабженном комплектом тарелок. Этот резервуар может быть оборудован лопатками или другими

приспособлениями для перемешивания с целью повышения эффективности экстрагирования. В такой резервуар для многоступенчатой экстракции поток 40 желателно вводят с одной стороны резервуара, а воду - с другой стороны или таким образом, чтобы обеспечить противоток.

5 Взаимная растворимость двух фаз в ходе экстракции может возрастать при увеличении температуры. Следовательно, желателно проводить экстракцию при таком сочетании температуры и давления, чтобы содержимое экстрактора оставалось в жидком состоянии. Кроме того, желателно минимизировать температуру потока 40, 10 чтобы минимизировать вероятность реакций полимеризации и конденсации с участием ацетальдегида. Вода, используемая на стадии экстракции 70, желателно представляет собой внутренний поток, т.е. поддерживается водный баланс в реакционной системе. На стадии экстракции для улучшения отделения метилиодида, то есть для снижения потерь метилиодида с потоком водного раствора ацетальдегида 72, может быть 15 введен диметилловый эфир, который может быть подан извне или образовываться в процессе.

В соответствии со вторым вариантом осуществления настоящего изобретения, также отраженном на чертеже, низкокипящий газообразный верхний погон 28 20 конденсируют в декантаторе 16, где он разделяется на сконденсированную тяжелую жидкую фракцию и сконденсированную легкую жидкую фракцию 30. Легкую сконденсированную жидкую фракцию 30 направляют в ректификационную колонну 18 в виде потока 30/32. В этом и других вариантах осуществления настоящего изобретения часть потока 30 также может быть отведена в колонну легких фракций 14 25 для орошения в виде потока 34. В ректификационной колонне 18 образуются второй газообразный верхний погон 36 и остаток более высококипящей жидкой фракции 38. Также отводят боковой погон 80, содержащий метилацетат.

Благодаря отведению бокового погона 80 ректификационная колонна может 30 функционировать при условиях, благоприятных для получения более высокой концентрации ацетальдегида во втором газообразном верхнем погоне 36, одновременно обеспечивается механизм удаления метилацетата, который, иначе, может накапливаться в центре ректификационной колонны 18 или проталкиваться и попадать во второй газообразный верхний погон 36. Боковой погон 80, содержащий 35 метилацетат, предпочтительно оставляют в процессе.

Во втором варианте осуществления изобретения второй газообразный верхний погон 36 обогащен, по отношению к легкой сконденсированной жидкой фракции 30, восстанавливающими перманганат соединениями, особенно ацетальдегидом. Второй 40 газообразный верхний погон 36 лишен, по отношению к указанной легкой сконденсированной жидкой фракции 30, метилацетата, метанола и/или уксусной кислоты (желателно всех трех веществ). Второй газообразный верхний погон 36 лишен, по отношению к указанному боковому погону 80 и желателно также к более высококипящей жидкой фракции 38, метилацетата, метанола и/или уксусной кислоты 45 (желателно всех трех веществ). Желателно второй газообразный верхний погон 36 обогащен, по отношению и к боковому погону 80 и к более высококипящей жидкой фракции 38, восстанавливающими перманганат соединениями, особенно ацетальдегидом.

50 Кроме того, в соответствии со вторым вариантом осуществления настоящего изобретения второй газообразный верхний погон 36 подвергают экстракции водой (обычно стадия обозначается 70) с целью удаления оставшихся восстанавливающих перманганат соединений, особенно ацетальдегида. В соответствии со вторым

вариантом осуществления изобретения экстракцию осуществляют так же, как было описано в первом варианте осуществления.

При проведении процесса в соответствии с первым вариантом осуществления настоящего изобретения без отведения бокового погона были получены следующие результаты разделения в ректификационной колонне 18:

Компонент	мас.% в потоке 30/32	мас.% в потоке 36	мас.% в потоке 38
Метилиодид	1,5	74,5	<0,1
Метилацетат	6,0	1,4	6,1
Метанол	4,0	0,2	4,1
Уксусная кислота	15	<0,1	15,3
Вода	73	1,6	74,5
Ацетальдегид	0,5	22,2	0,1

Ожидается, что при проведении процесса в соответствии со вторым вариантом осуществления настоящего изобретения с отведением бокового погона могут быть получены следующие результаты разделения в ректификационной колонне 18:

Компонент	мас.% в потоке 30/32	мас.% в потоке 36	мас.% в потоке 38	мас.% в потоке 80
Метилиодид	1,5	46,8	<0,1	28,7
Метилацетат	4,0	0,4	1,7	60,4
Метанол	1,0	<0,1	1,0	0,5
Уксусная кислота	15	<0,1	15,7	0,5
Вода	78	0,8	81,6	7,4
Ацетальдегид	0,5	52	<0,1	2,5

В результате работы над изобретением удалось уменьшить количество и/или удалить из процесса восстанавливающие перманганат соединения и их предшественники, примеси алкилиодидов с несколькими атомами углерода в алкильной группе, пропионовую и другие, высшие, карбоновые кислоты. Также была показана возможность уменьшения количества и/или удаления существенных количеств ацетальдегида и его производных и, следовательно, поддержания концентрации пропионовой кислоты в готовой уксусной кислоте ниже приблизительно 500 частей на миллион по весу, предпочтительно ниже приблизительно 300 частей на миллион и наиболее предпочтительно ниже 250 частей на миллион.

В модификациях вариантов осуществления настоящего изобретения важно ингибировать образование в ректификационной колонне 18 различных полимеров и продуктов конденсации с участием альдегида. Ацетальдегид полимеризуется с образованием метальдегида и паральдегида. У этих полимеров обычно низкий молекулярный вес, меньше чем приблизительно 200. Также могут образовываться полимеры ацетальдегида с более высоким молекулярным весом. Такие полимеры с более высоким молекулярным весом (молекулярный вес более приблизительно 1000) образуются, как полагают, при обработке легкой фракции и являются вязкими и тиксотропными. Ацетальдегид также может участвовать в нежелательных реакциях альдольной конденсации.

Образование этих примесей, то есть метальдегида, паральдегида и полимеров ацетальдегида с более высоким молекулярным весом, может быть подавлено путем введения в ректификационную колонну 18 потока промывочной жидкости, содержащей, по меньшей мере, воду и/или уксусную кислоту.

Хотя настоящее изобретение было описано со ссылкой на предпочтительные

варианты его осуществления, возможны различные изменения и вариации, которые очевидны специалистам в данной области, для которых настоящее описание представляет интерес. Следовательно, подразумевается, что настоящее изобретение полностью охватывает все подобные изменения и модификации и что они не выходят за пределы объема приводимой ниже формулы изобретения или ее эквивалентов.

Формула изобретения

1. Способ уменьшения количества и/или удаления восстанавливающих перманганат соединений, образующихся при карбонилировании пригодного к карбонилированию реагента с целью получения продукта карбонилирования, содержащего уксусную кислоту, включающий стадии:

(a) разделения продукта карбонилирования с получением газообразного верхнего погона, содержащего уксусную кислоту, метанол, метилиодид, воду, метилацетат и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид, и менее летучей фракции катализатора;

(b) дистилляции газообразного верхнего погона с получением очищенной уксусной кислоты и низкокипящего газообразного верхнего погона, содержащего метанол, метилиодид, воду, уксусную кислоту, метилацетат и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид;

(c) конденсации низкокипящего газообразного верхнего погона и разделения его на сконденсированную тяжелую жидкую фракцию, содержащую метилиодид и метилацетат, и сконденсированную легкую жидкую фракцию, включающую воду, уксусную кислоту и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид;

(d) дистилляции легкой жидкой фракции в отдельной ректификационной колонне с получением второго газообразного верхнего погона, включающего метилиодид и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид, и остатка, содержащего фракцию более высококипящей жидкости, содержащей метилацетат, воду и уксусную кислоту, где второй газообразный верхний погон обогащен относительно легкой жидкой фракции восстанавливающими перманганат соединениями;

(e) конденсации второго газообразного верхнего погона, включающего метилиодид и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид, и водной экстракции сконденсированного потока с получением потока водного раствора, содержащего восстанавливающие перманганат соединения, включая ацетальдегид, и рафината, содержащего метилиодид.

2. Способ по п.1, в котором общая концентрация метилацетата и метанола во втором газообразном верхнем погоне составляет менее чем приблизительно 5 мас. %.

3. Способ по п.1, в котором концентрация ацетальдегида в остатке, содержащем фракцию более высококипящей жидкости, составляет менее чем приблизительно 0,3 мас. %.

4. Способ по п.1, в котором второй газообразный верхний погон подвергают экстракции в присутствии диметилового эфира.

5. Способ по п.1, в котором стадию (d) осуществляют без отведения из ректификационной колонны бокового погона, содержащего метилацетат, и где остаток, содержащий фракцию более высококипящей жидкости, обогащен по отношению к указанному второму газообразному верхнему погону метилацетатом.

6. Способ по п.5, в котором общая концентрация метилацетата и метанола во

втором газообразном верхнем погоне составляет менее чем приблизительно 5 мас. %.

7. Способ по п.5, в котором концентрация ацетальдегида в остатке, содержащем фракцию более высококипящей жидкости, составляет менее чем приблизительно 0,3 мас. %.

5 8. Способ по п.1, дополнительно включающий отведение из ректификационной колонны на стадии (d) бокового погона, содержащего метилацетат, где остаток, содержащий фракцию более высококипящей жидкости, и боковой погон обогащены по отношению к указанному второму газообразному верхнему погону
10 накапливающимся в них метилацетатом.

9. Способ по п.8, в котором общая концентрация метилацетата и метанола во втором газообразном верхнем погоне составляет менее чем приблизительно 5 мас. %.

15 10. Способ по п.8, в котором концентрация ацетальдегида в остатке, содержащем фракцию более высококипящей жидкости, составляет менее чем приблизительно 0,3 мас. %.

11. Способ уменьшения количества и/или удаления восстанавливающих перманганат соединений, образующихся при карбонилировании пригодного к карбонилированию реагента с целью получения продукта карбонилирования, содержащего уксусную кислоту, включающий стадии:

(a) разделения продукта карбонилирования с получением газообразного верхнего погона, содержащего уксусную кислоту, метанол, метилиодид, воду, метилацетат и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид, и менее летучей фракции катализатора;

25 (b) дистилляции газообразного верхнего погона с получением очищенной уксусной кислоты и низкокипящего газообразного верхнего погона, содержащего метанол, метилиодид, воду, уксусную кислоту, метилацетат и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид;

30 (c) конденсации низкокипящего газообразного верхнего погона и разделения его на сконденсированную тяжелую жидкую фракцию, содержащую метилиодид и метилацетат, и сконденсированную легкую жидкую фракцию, включающую воду, уксусную кислоту и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид;

35 (d) дистилляции легкой жидкой фракции в отдельной ректификационной колонне с получением второго газообразного верхнего погона, включающего метилиодид и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид, и остатка, содержащего фракцию более высококипящей жидкости, содержащей метилацетат, воду и уксусную кислоту, где второй газообразный верхний погон обогащен, относительно легкой жидкой фракции, восстанавливающими перманганат соединениями, включая ацетальдегид; и

40 (e) конденсации второго газообразного верхнего погона, включающего метилиодид и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид, и водной экстракции сконденсированного потока с получением потока водного раствора ацетальдегида, содержащего восстанавливающие перманганат соединения, включая ацетальдегид, и рафината, содержащего метилиодид.

50 12. Способ по п.11, в котором стадию (d) осуществляют без отведения из ректификационной колонны бокового погона, содержащего метилацетат.

13. Способ по п.12, в котором общая концентрация метилацетата и метанола во втором газообразном верхнем погоне составляет менее чем приблизительно 5 мас. %.

14. Способ по п.12, в котором концентрация ацетальдегида в остатке, содержащем

фракцию более высококипящей жидкости, составляет менее чем приблизительно 0,3 мас. %.

15. Способ по п.11, включающий дополнительную стадию отведения из ректификационной колонны стадии (d) бокового погона, содержащего метилацетат, где остаток, содержащий фракцию более высококипящей жидкости, и боковой погон обогащены по отношению ко второму газообразному верхнему погону накапливающимся в них метилацетатом.

16. Способ по п.15, в котором общая концентрация метилацетата и метанола во втором газообразном верхнем погоне составляет менее чем приблизительно 5 мас. %.

17. Способ по п.15, в котором концентрация ацетальдегида в остатке, содержащем фракцию более высококипящей жидкости, составляет менее чем приблизительно 0,3 мас. %.

18. Способ уменьшения количества и/или удаления восстанавливающих перманганат соединений, образующихся при карбонилировании пригодного к карбонилированию реагента с целью получения продукта карбонилирования, содержащего уксусную кислоту, включающий стадии:

(a) разделения продукта карбонилирования с получением газообразного верхнего погона, содержащего уксусную кислоту, метанол, метилиодид, воду, метилацетат и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид, и менее летучей фракции катализатора;

(b) дистилляции газообразного верхнего погона с получением очищенной уксусной кислоты и низкокипящего газообразного верхнего погона, содержащего метанол, метилиодид, воду, уксусную кислоту, метилацетат и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид;

(c) конденсации низкокипящего газообразного верхнего погона и разделения его на сконденсированную тяжелую жидкую фракцию, содержащую метилиодид и метилацетат, и сконденсированную легкую жидкую фракцию, включающую воду, уксусную кислоту и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид;

(d) дистилляции легкой жидкой фракции в отдельной ректификационной колонне с получением второго газообразного верхнего погона, включающего метилиодид и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид, и остатка, содержащего фракцию более высококипящей жидкости, содержащей метилацетат, воду и уксусную кислоту, где второй газообразный верхний погон обогащен относительно легкой жидкой фракции восстанавливающими перманганат соединениями;

(e) отведение бокового погона, содержащего метилацетат, из ректификационной колонны стадии (d), где остаток, содержащий фракцию более высококипящей жидкости, и боковой погон обогащены относительно указанного второго газообразного верхнего погона накапливающимся в них метилацетатом;

(f) конденсации второго газообразного верхнего погона, включающего метилиодид и, по меньшей мере, одно восстанавливающее перманганат соединение, включая ацетальдегид, и водной экстракции сконденсированного потока с получением потока водного раствора восстанавливающего перманганат соединения, включая ацетальдегид, и рафината, содержащего метилиодид.

19. Способ по п.18, в котором общая концентрация метилацетата и метанола во втором газообразном верхнем погоне составляет менее чем приблизительно 5 мас. %.

20. Способ по п.18, в котором концентрация ацетальдегида в остатке, содержащем

фракцию более высококипящей жидкости, составляет менее чем приблизительно 0,3 мас.%.
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

