



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 16 930 T2** 2008.07.17

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 494 986 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 16 930.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/07126**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 711 489.9**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/089397**
(86) PCT-Anmeldetag: **10.03.2003**
(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **30.10.2003**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.01.2005**
(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.10.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.07.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 51/12** (2006.01)
C07C 51/487 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
124200 16.04.2002 US

(73) Patentinhaber:
Celanese International Corp., Dallas, Tex., US

(74) Vertreter:
**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:
**BROUSSARD, Jerry A., Marietta, GA 30068, US;
CHEUNG, Hung-Cheun, Corpus Christi, TX 78413,
US; HOULISTON, Stephen Andrew, Ottumwa, IA
52501, US; HUCKMAN, Michael E., League City, TX
77573, US; KARNILAW, Michael L., Houston, TX
77059, US; MCKARNS MACATANGAY, Peggy,
League City, TX 77573, US; SINGH, Madan, Corpus
Christi, TX 78414, US; TORRENCE, G. Paull,
League City, TX 77573, US**

(54) Bezeichnung: **OXIDATIVE BEHANDLUNG VON EINEM ZURÜCKFÜHRUNGSSTROM IN DAS VERFAHREN VON
ESSIGSÄURE DURCH METHANOLCARBONYLIERUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Essigsäure durch eine Carbonylierung von Methanol.

Stand der Technik

[0002] Ein wichtiges Verfahren zur Herstellung von Essigsäure ist die Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid in einem flüssigen Reaktionsmedium. Die Reaktion wird im Allgemeinen in Gegenwart eines Katalysators, z. B. eines Katalysators eines Metalls der Gruppe VIII wie Rhodium, eines halogenhaltigen Katalysatorpromotors, z. B. Methyljodid, und Wasser durchgeführt. Ein ionischer Katalyse-Stabilisator/Copromotor wie Lithiumjodid kann auch vorhanden sein. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass zusätzlich zur erwünschten Essigsäure auch verschiedene Anteile an unerwünschten Verunreinigungen erzeugt werden, z. B. Permanganat reduzierende Verbindungen (PCR) einschließlich Carbonylverbindungen wie Acetaldehyd, ungesättigten Aldehyden wie Crotonaldehyd und 2-Ethylcrotonaldehyd, von Acetaldehyd verschiedenen gesättigten Aldehyden wie Butyraldehyd und 2-Ethylbutyraldehyd und Ketonen wie Aceton und Methylethylketon, die alle bei der Bestimmung der "Permanganatzeit" eine Rolle spielen, einem wichtigen kommerziellen Test, den das Essigsäure-Produkt für viele Endverwendungen bestehen muss. Andere unerwünschte Verunreinigungen, die beim Methanolcarbonylierungsverfahren erzeugt werden, sind Propionsäure, die bei der Herstellung von Produkten wie Vinylacetat ähnlich wie Essigsäure reagiert, oft aber eine nachteilige Auswirkung auf Eigenschaften solcher Produkte hat, und, wenn Methyljodid als Katalysatorpromotor verwendet wird, höhere Alkyljodide, z. B. C₂-C₁₂-Alkyljodide wie Ethyljodid und Hexyljodid, die mittels Destillation schwieriger als Methyljodid von Essigsäure zu entfernen sind und die neben anderen nachteiligen Auswirkungen die Katalysatoren vergiften, die gewöhnlich bei der Herstellung von Vinylacetat aus Essigsäure verwendet werden.

[0003] Es wird angenommen, dass das in der Reaktion gebildete Acetaldehyd zusätzlich dazu, dass es die Selektivität für Essigsäure des Methanolcarbonylierungsverfahrens vermindert, an der Bildung mehrerer der obigen Verunreinigungen dadurch maßgeblich beteiligt ist, dass es eine weitere Reaktion erfährt. Somit kann Acetaldehyd unter typischen Reaktionsbedingungen mittels Aldolkondensation und Aldol-Kreuzkondensation verschiedene Hydroxyaldehyde bilden, die dann dehydratisiert werden, wodurch ungesättigte Aldehyde wie Crotonaldehyd und 2-Ethylcrotonaldehyd gebildet werden. Darüber hinaus können aufgrund des Vorhandenseins von Wasserstoff im Reaktionsabschnitt aufgrund der Wassergas-Konvertierungsreaktion einige der Acetaldehyde zu Ethanol reduziert werden, das dann zu Propionsäure carbonyliert wird. Schließlich kann eine solche Verbindung, wenn Methyljodid als Katalysatorpromotor vorhanden ist und/oder ein ionisches Iodid wie Lithiumjodid als Katalysatorpromotor/-copromotor verwendet wird, mit Acetaldehyd oder einer Carbonylverbindung reagieren, die aus Acetaldehyd synthetisiert ist, wodurch ein oder mehrere C₂-C₁₂-Alkyljodide gebildet werden, die schwieriger als Methyljodid von Essigsäure abzutrennen sind.

[0004] Hinsichtlich der Verminderung der Selektivität zu Essigsäure, die durch die Bildung von Acetaldehyd bewirkt wird, und die nachteiligen Auswirkungen, die aus dem Vorhandensein sogar kleiner Mengen an Acetaldehyd und aus Acetaldehyd gebildeten Verbindungen im Essigsäureprodukt resultieren, die sowohl bei der Methanolcarbonylierungsreaktion als auch der Reinigung des Essigsäure-Produkts gebildet wurden, ist ein Verfahren zur Verminderung der Menge an Acetaldehyd in einem beliebigen Teil der Reaktion und/oder Reinigungsabschnitten des Systems wünschenswert.

[0005] Das U.S.-Patent Nr. 3,769,329 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure durch die Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid in Gegenwart eines Katalysatorsystems, umfassend Rhodium und eine Halogenkomponente, wobei das Halogen Iod oder Brom ist.

[0006] Die U.S.-Patente Nr. 5,001,259, 5,026,908 und 5,144,068 offenbaren Verfahren zur Herstellung von Essigsäure durch die Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid in einem flüssigen Medium, das einen mit einem Iodidsalz stabilisierten Rhodiumkatalysator zusammen mit einem Alkyljodid, einem Alkylacetat und einer ungewöhnlich niedrigen Wasserkonzentration enthält.

[0007] Verschiedene Verfahren zur Verminderung von Verunreinigungskonzentrationen bei Verfahren zur Herstellung von Essigsäure sind offenbart worden. Die U.S.-Patente Nr. 5,155,265, 5,155,266 und 5,202,481 offenbaren die Reinigung von Essigsäure, die durch eine Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid bei einer niedrigen Wasserkonzentration hergestellt wird und Iodid-, ungesättigte und Carbonylverunreinigungen

enthält, durch die Behandlung des Endprodukts mit Ozon.

[0008] Das U.S.-Patent Nr. 5,625,095 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure durch die Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid in Gegenwart eines Rhodiumkatalysators, von Iodidsalzen und Methyljodid, wobei die Acetaldehyd-Konzentration in der Reaktionsflüssigkeit auf 400 ppm oder weniger gehalten wird, indem die Flüssigkeit, die die Carbonylverunreinigungen enthält, mit Wasser in Kontakt gebracht wird, um solche Verunreinigungen abzutrennen und zu entfernen.

[0009] M. Gauss, A. Seidel, G. P. Torrence und P. Heymann, "Synthesis of Acetic Acid and Acetic Acid Anhydride from Methanol" in B. Cornils und W. A. Herrmann, Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Band 1, S. 104–138, (New York: VCH, 1996) ist eine Übersichtsbeschreibung des Verfahrens zur Synthesisierung von Essigsäure bzw. Essigsäureanhydrid durch die Carbonylierung von Methanol bzw. Methylacetat mit Kohlenmonoxid unter Verwendung von Metallkomplexen wie denjenigen von Rhodium und Kobalt als Katalysator und eines Metallhalogenids wie Methyljodid als Promotor. [Fig. 1](#) auf Seite 114 von Band 1 ist ein Fließdiagramm, in dem ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure unter Verwendung eines Rhodiumkatalysators veranschaulicht ist. Die Reaktorflüssigkeit wird zu einem Flasher geleitet, wo das Essigsäureprodukt und ein Großteil der Vorlaufkomponenten als Dampf von der Katalysatorlösung abgetrennt und dann einer Vorlauf-Destillationskolonne zugeführt werden, wo solche Vorlaufkomponenten weiter als Kopfprodukt von der Masse des Essigsäureprodukts abgetrennt werden, wobei ein solches Kopfprodukt in zwei Phasen kondensiert wird, von denen eine hauptsächlich wässrig und die andere hauptsächlich organisch ist.

[0010] Das U.S.-Patent Nr. 6,143,930 offenbart Verfahren zur Synthese von Essigsäure durch eine Carbonylierung von Methanol einschließlich des Schritts zur Entfernung des Acetaldehyds im System durch ein zweifaches Destillieren der wässrigen Phase, d. h. der leichteren flüssigen Phase des Kopfprodukts aus der Vorlauf-Destillationskolonne. Gegebenenfalls kann der Vorlauf aus der letzten Kolonne einer wässrigen Extraktion unterzogen werden, um restliches Methyljodid zur Rückführung zu isolieren, bevor das Acetaldehyd enthaltende Extrakt zur Abfallbehandlung geleitet wird.

[0011] EP 0 494 527 A beschreibt die Reinigung von Carbonsäuren, die durch eine Carbonylierung erzeugt werden, durch ein In-Kontakt-Bringen mit Wasserstoffperoxid und die Isolierung der gereinigten Säure mittels Destillation oder Verdampfen.

KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0012] Die vorliegende Erfindung macht ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure durch die katalytische Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid in einem System, das einen Reaktionsabschnitt und einen Reinigungsabschnitt umfasst, verfügbar, umfassend die Schritte des:

- (a) Erzeugens eines Stroms, der Essigsäure und Acetaldehyd umfasst,
- (b) Verminderns des Acetaldehyd-Gehalts wenigstens eines Teils des Stroms durch die Behandlung wenigstens eines Teils des Stroms in einem Oxidationsmittel und des
- (c) Leitens wenigstens eines Teils des behandelten Stroms zu einem Teil des Systems, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus dem Reaktionsabschnitt, dem Reinigungsabschnitt und sowohl dem Reaktionsabschnitt als auch dem Reinigungsabschnitt.

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure durch die katalytische Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid unter Erhalt eines Reaktionsprodukt-Stroms, der Essigsäure und eine kleinere Menge an Acetaldehyd umfasst. Das Acetaldehyd im Reaktionsprodukt-Strom wird durch eine Oxidation partiell in Essigsäure oder weiter zu CO₂ und H₂O umgewandelt. Der Strom kann dann zum Reinigungsabschnitt, zum Reaktionsabschnitt oder beiden geleitet werden, wodurch die nachteiligen Auswirkungen von Acetaldehyd vermindert werden. Bei herkömmlichen Systemen wird Acetaldehyd isoliert, um als Abfallstrom-Komponente entfernt zu werden. Einer der Vorteile der vorliegenden Erfindung gegenüber herkömmlichen Verfahren besteht in der Eliminierung wenigstens eines Abfallstroms oder der Verminderung der Menge an erzeugtem Abfall. Darüber hinaus wird durch die Umwandlung von Acetaldehyd in Essigsäure mittels des Oxidationsverfahrens die Effizienz des Gesamtverfahrens erhöht.

ZEICHNUNG

[0014] [Fig. 1](#) ist ein schematisches Diagramm einer Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0015] Verfahren zur Synthese von Essigsäure durch die katalytische Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid sind im Fachgebiet wohlbekannt, wie durch die Offenbarungen der oben aufgeführten Literaturstellen belegt ist. Methanol und CO werden in Gegenwart eines Katalysatorsystems umgesetzt, das beispielsweise ein metallisches Element der Gruppe VIII, insbesondere Rh, Ir, Co, Ni, Ru, Pd oder Pt und am häufigsten Rh oder Ir, einen Halogenpromotor, am häufigsten ein Hydrogenhalogenid oder ein organisches Halogenid, insbesondere ein Alkyljodid wie Methyljodid, einen Stabilisator/Copromotor, bei dem es sich um ein Salz eines Metalls der Gruppe IA oder IIA des Periodensystems oder ein quaternäres Ammonium- oder Phosphoniumsalz, insbesondere ein Iodid oder Acetatsalz oder am häufigsten Lithiumjodid oder Lithiumacetat, handelt, umfasst. Der aktive Katalysator kann ein Komplex des Metalls der Gruppe VIII sein und in einigen Fällen als vorgeformter Komplex statt als die beschriebenen einzelnen Katalysatorkomponenten zum Reaktionsabschnitt gegeben werden. Das Katalysatorsystem wird in einem flüssigen Medium aufgelöst oder dispergiert, das Methylacetat, Essigsäure, eine finite Menge an Wasser, z. B. wenigstens 0,1 Gew.-% und bis zu 15 Gew.-% oder mehr, und eine beliebige andere Lösungsmittelkomponente, die mit den anderen vorhandenen Verbindungen verträglich ist, umfasst.

[0016] Ein geeignetes Katalysatorsystem für das Verfahren umfasst Rhodium als Metall der Gruppe VIII, Methyljodid als Halogen-Katalysatorpromotor, Lithiumjodid als Katalysatorstabilisator/-copromotor, die alle in einem flüssigen Medium gelöst oder dispergiert sind, das Methylacetat, Essigsäure und eine relativ geringe Menge an Wasser im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktionsflüssigkeit, enthält.

[0017] Während einer Dauer der aktiven Reaktion werden Methanol und CO kontinuierlich einem Reaktor zugeführt, der eine Reaktionsflüssigkeit enthält, in der ein gewünschter CO-Partialdruck aufrecht erhalten wird. Wie oben erwähnt und hiernach diskutiert, kann die Reaktionsflüssigkeit kleine Mengen an unerwünschten Verunreinigungen zusätzlich zu den oben identifizierten, gewünschten Komponenten, z. B. Acetaldehyd und andere carbonylhaltige PRC und Propionsäure enthalten.

[0018] Um eine Akkumulation von Inertgasen zu vermeiden, wird ein gasförmiger Spülstrom an der Oberseite des Reaktors abgenommen und behandelt, um wertvolle kondensierbare Stoffe wie Methyljodid und Methylacetat zu isolieren. Die übrigen Gase werden zu einer Fackel geleitet. Reaktionsflüssigkeit wird vom Reaktor abgezogen und einem Flasher zugeführt, wo eine Druckverminderung zur Verdampfung der leichteren Komponenten von der Reaktionsmischung führt, wobei der Rest der Reaktionsmischung, die Essigsäure und den Katalysator des Metalls der Gruppe VIII umfasst, dem Reaktor wieder zugeführt werden kann. Die Dämpfe aus dem Flasher werden einer Vorlauf- oder Teilersäule zugeführt, aus der ein Essigsäure-Rohprodukt als seitlicher Flüssigkeitsabzug oder als Bodenprodukt abgezogen (gemäß der Beschreibung im U.S.-Patent Nr. 5,144,068) und zur weiteren Reinigung geleitet wird, und die Kopfdämpfe werden kondensiert und zu einer leichten wässrigen Phase und einer schweren organischen Phase getrennt. Die leichte wässrige Phase enthält hauptsächlich Wasser, eine kleinere, aber signifikante Menge an Essigsäure und viel kleinere Mengen an Methanol, Methyljodid und Methylacetat. Acetaldehyd und andere PCR, bei denen es sich um Nebenprodukte der anfänglichen Reaktion handelt oder die anschließend aus einer weiteren Reaktion von Acetaldehyd gebildet werden, sind auch vorhanden. Die schwere organische Phase enthält hauptsächlich Methyljodid mit etwas Methylacetat, eine kleinere Menge an Wasser und einen typischerweise kleineren Prozentwert an Acetaldehyd als die leichte wässrige Phase. Die schwere organische Phase wird entweder direkt zum Reaktionsabschnitt zurückgeführt oder nach einer Weiterverarbeitung einschließlich einer optionalen Bearbeitung mittels einer Oxidation zurückgeführt.

[0019] Die leichte wässrige Phase des Kopfkondensats der Vorlaufsäule wird typischerweise als Rückfluss verwendet, und ein Teil wird direkt in den Reaktionsabschnitt zurückgeführt. Der hier verwendete Begriff "Reaktionsabschnitt" bezieht sich zusammenfassend auf die Reaktor- und Flasher-Komponenten des Systems. Bei einigen Verfahren wird die leichte wässrige Phase zuerst einem System zur Entfernung von Acetaldehyd zugeführt, wie beispielsweise im oben zitierten U.S.-Patent Nr. 6,143,930 und im U.S.-Patent Nr. 3,769,329 offenbart ist. Bei einer Variation eines Systems zur Entfernung von Acetaldehyd wird die leichte wässrige Phase des Kopfkondensats der Vorlaufsäule einer ersten Destillationssäule zugeführt, die als "Acetaldehyd-Konzentrator" bezeichnet wird und dazu dient, den größten Teil des Acetaldehyds, Methyljodids und Methylacetats als Kopfprodukt von einer schwereren Fraktion abzutrennen, die Essigsäure und Wasser umfasst, die zum Reinigungsabschnitt zurückgeführt werden. Letzteres Kopfprodukt wird dann einer zweiten Destillationskolonne mit der Bezeichnung "Acetaldehyd-Abstreifer" zugeführt, die dazu dient, den größten Teil des Acetaldehyds in diesem Strom von einer schwereren Fraktion abzutrennen, die Methyljodid und Methylacetat umfasst, das zum

Reinigungsabschnitt zurückgeführt wird. Letzteres Kopfprodukt, das eine erhöhte Konzentration an Acetaldehyd und einigen schwereren Komponenten wie Methyljodid umfasst, wird dann einer Extraktion mit Wasser unterzogen, wodurch ein wässriges Extrakt erhalten wird, das den größten Teil des Acetaldehyds und ein organisches Raffinat umfasst, das die weniger wasserlöslichen Komponenten des Stroms wie Methyljodid umfasst, das zum Reinigungsabschnitt zurückgeführt wird. Der wässrige Acetaldehyd-Strom wird als Abfall entsorgt. Der hier verwendete Begriff "Reinigungsabschnitt" bezieht sich auf die Destillations- und Abscheidungs-/Dekantierkomponenten dieses Systems insgesamt.

[0020] Die vorliegende Erfindung macht ein Verfahren verfügbar, bei dem die Notwendigkeit zur Isolierung und Entsorgung von Acetaldehyd als Abfallstrom eliminiert wird. Es gilt jedoch als vereinbart, dass die vorliegende Erfindung zusammen mit einem Verfahren eingesetzt werden kann, das eine Isolierung und Entsorgung von Acetaldehyd als Abfall einschließt. In einer Ausführungsform der Erfindung wird wenigstens ein Teil des Acetaldehyds in der leichten wässrigen Phase des Kopfprodukts der Vorlaufsäule oxidiert, um Acetaldehyd zu Essigsäure oder weiter zu CO_2 und H_2O umzuwandeln, bevor es in den Reinigungsabschnitt zurückgeführt oder dem Reaktionsabschnitt zugeführt wird. Alternativ kann der oxidierte Teil des Stroms der leichten Phase aufgeteilt und sowohl dem Reaktionsabschnitt als auch dem Reinigungsabschnitt wieder zugeführt werden. Wenn hier angegeben ist, dass ein Strom dem Reaktionsabschnitt des Reinigungsabschnitts zugeführt wird, braucht der Weg zum Reaktionsabschnitt oder Reinigungsabschnitt nicht direkt zu sein, sondern er kann mittels eines Zwischenpunktes wie zur weiteren Reinigung oder Behandlung erfolgen, bevor die signifikanten Komponenten des Stroms tatsächlich in den Reaktionsabschnitt gelangen. Eine solche leichte wässrige Phase kann 0,05 bis 5 Gew.-% Acetaldehyd, 0,1 bis 5 Gew.-% Methyljodid, 0,1 bis 10 Gew.-% Methylacetat, 10 bis 45 Gew.-% Essigsäure enthalten, wobei der Rest Wasser ist. Typischerweise enthält die leichte wässrige Phase des Kopfprodukts der Vorlaufsäule 0,5 bis 2 Gew.-% Acetaldehyd, etwa 2 Gew.-% Methyljodid, etwa 6 Gew.-% Methylacetat, etwa 2 Gew.-% Methanol, etwa 20 Gew.-% Essigsäure, wobei der Rest Wasser ist.

[0021] In anderen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung können in Abhängigkeit von der Konfiguration der Verfahrenseinrichtung Ströme oder Teile von Strömen, die von der leichten wässrigen Phase verschieden sind, oxidiert werden, um den Acetaldehyd-Gehalt zu vermindern. In anderen Worten kann jeder Strom nach der Reaktion oder ein Teil davon, der Acetaldehyd enthält, oxidiert werden, um das Acetaldehyd in Essigsäure oder weiter in CO_2 und H_2O umzuwandeln. Ein Grund für die Umwandlung von Acetaldehyd in der leichten Phase besteht in der Eliminierung der Notwendigkeit zur Isolierung und Entsorgung des Acetaldehyds als Abfallprodukt. Ein weiterer Grund besteht in der Umwandlung von unerwünschtem Acetaldehyd zum gewünschten Produkt Essigsäure. Ein dritter Grund besteht in der Verhinderung der Bildung anderer unerwünschter Verunreinigungen aus einer weiteren Reaktion von Acetaldehyd.

[0022] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in der Oxidation der wässrigen Extraktion von Acetaldehyd aus dem Kopfstrom des Acetaldehyd-Abstreifers, bevor ein solcher Extrakt wieder dem Reaktionsabschnitt zugeführt wird. Ein solcher Extrakt enthält vor der Oxidation 20 bis 25 Gew.-% Acetaldehyd, 2 bis 5 Gew.-% Dimethylether, 65 bis 75 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 1 Gew.-% Methyljodid. Bei einem typischen Verfahren kann der wässrige Extrakt etwa 25 Gew.-% Acetaldehyd, etwa 3 Gew.-% Dimethylether, etwa 70 Gew.-% Wasser und etwa 1 Gew.-% Methyljodid enthalten. Der oxidierte Strom kann dann wieder dem Reinigungsabschnitt zugeführt oder dem Reaktionsabschnitt zugeführt werden.

[0023] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Strom, der der Oxidationsbehandlung unterzogen werden kann, der trockene organische Strom aus dem Kopfprodukt des Acetaldehyd-Abstreifers. Dieser Strom kann 45 bis 75 Gew.-% Acetaldehyd, 5 bis 15 Gew.-% Dimethylether und 20 bis 40 Gew.-% Methyljodid enthalten. Bei einem typischen Verfahren ist dieser Strom beispielsweise etwa 60 Gew.-% Acetaldehyd, etwa 10 Gew.-% Dimethylether und etwa 30 Gew.-% Methyljodid. Der oxidierte Strom kann dann zum Reinigungsabschnitt zurückgeführt oder dem Reaktionsabschnitt zugeführt werden, statt einer Extraktionsbehandlung unterzogen zu werden.

[0024] In einer anderen Ausführungsform wird der Überkopfstrom des Acetaldehyd-Konzentrators einer Oxidationsbehandlung gemäß der vorliegenden Erfindung unterzogen. Dieser Strom kann beispielsweise 5 bis 10 Gew.-% Acetaldehyd, 0,1 bis 40 Gew.-% Methyljodid, 45 bis 65 Gew.-% Methylacetat und 2 bis 5 Gew.-% Wasser enthalten. Bei einem typischen Verfahren kann dieser Strom eine Zusammensetzung von etwa 8 Gew.-% Acetaldehyd, etwa 35 Gew.-% Methyljodid, etwa 54 Gew.-% Methylacetat und etwa 4 Gew.-% Wasser haben. Der oxidierte Strom kann dann wieder dem Reinigungsabschnitt zugeführt oder dem Reaktionsabschnitt zugeführt werden, statt dem Acetaldehyd-Abstreifer zugeführt zu werden.

[0025] In noch einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, die in [Fig. 1](#) nicht veranschaulicht

ist, kann Acetaldehyd vom Recyclat der schweren Phase **20** in eine getrennte, zirkulierende wässrige Phase extrahiert werden. Diese getrennte wässrige Phase wird dem Oxidationsreaktor **15** zugeführt. Der Extraktor, in dem diese Ströme in Kontakt gebracht werden, dient einem doppelten Zweck. Zunächst ermöglicht er, das Acetaldehyd aus dem Recyclat **20** der schweren Phase in die zirkulierende wässrige Phase zu extrahieren. Zweitens ermöglicht er eine Extraktion von Oxidations-Reaktionsprodukten mittels des Recyclats der schweren Phase aus dem zirkulierenden wässrigen Strom und somit eine Rückführung zum Carbonylierungsreaktor **3**. Er kann auch wünschenswert sein, um die zirkulierende wässrige Phase so zu spülen, dass eine Akkumulation von Oxidationsreaktionsprodukten weiter minimiert wird. Als Quelle für eine solche Spülung kann ein wässriger Recyclatstrom innerhalb des Carbonylierungsverfahrens oder Wasser aus einer äußeren Quelle dienen.

[0026] Diese alternative Ausführungsform der Erfindung umfasst somit ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure durch die Carbonylierung von Methanol in einem System, das einen Reaktionsabschnitt und einen Reinigungsabschnitt umfasst, umfassend die Schritte des: (a) Herstellens eines Essigsäure, Acetaldehyd und Wasser umfassenden Reaktionsabschnitt-Produktstroms in einem Reaktionssystem, das einen Reaktor und einen Flasher umfasst, (b) Leitens wenigstens eines Teils des Reaktionsabschnitt-Produktstroms zu einem Reinigungsabschnitt, der eine Vorlaufkolonne umfasst, wodurch der Reaktionsabschnitt-Produktstrom zu Komponentenströmen getrennt wird, die einen Strom einer schweren Phase und einen Strom einer leichten Phase umfassen, wobei der Strom der schweren Phase aus Essigsäure, Acetaldehyd und Wasser besteht, (c) Leitens wenigstens eines Teils des Stroms der schweren Phase zu einer Extraktionseinrichtung, wodurch Acetaldehyd aus dem Strom der schweren Phase extrahiert wird und ein Strom einer wässrigen Phase gebildet wird, der etwas Acetaldehyd umfasst, (d) Leitens und Zirkulierenlassens wenigstens eines Teils des Stroms der wässrigen Phase zu einer Oxidationseinrichtung, wodurch wenigstens ein Teil des Stroms der wässrigen Phase oxidiert und ein oxidiertes Strom von ablaufender Flüssigkeit gebildet wird, (e) Zirkulierenlassens wenigstens eines Teil des Stroms von ablaufender Flüssigkeit zwischen einer Extraktionseinrichtung und der Oxidationseinrichtung, (f) Abziehens wenigstens eines Teils des Stroms der oxidierten wässrigen Phase von der Extraktionseinrichtung und Leitens des abgezogenen Teils des Stroms der oxidierten wässrigen Phase zu einem Teil des Systems, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus dem Reaktionsabschnitt, dem Reinigungsabschnitt und sowohl dem Reaktionsabschnitt als auch dem Reinigungsabschnitt.

[0027] Eine andere Option besteht in einer direkten Oxidation des Recyclats **20** der schweren Phase. Das Recyclat **20** der schweren Phase kann zum Oxidationsreaktor **15** geleitet werden, und die ablaufende Flüssigkeit kann zum Carbonylierungsreaktor **3** geleitet werden. Jedoch können sich Oxidationsreaktions-Nebenprodukte wie Iod bilden und verfahrenstechnisch problematisch sein.

[0028] Diese alternative Ausführungsform zur direkten Oxidation der schweren Phase umfasst ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure durch die Carbonylierung von Methanol in einem System, das einen Reaktionsabschnitt und einen Reinigungsabschnitt umfasst, umfassend die Schritte des: (a) Herstellens eines Reaktionsabschnitt-Produktstroms, der Essigsäure, Acetaldehyd und Wasser umfasst, in einem Reaktionssystem, das einen Reaktor und einen Flasher umfasst, (b) Leitens wenigstens eines Teils des Reaktionsabschnitt-Produktstroms zu einem Reinigungsabschnitt, der eine Vorlauf-Destillationssäule umfasst, um den Reaktionsabschnitt-Produktstrom in einem Komponentenstrom, der einen Strom einer schweren Phase und einen Strom einer leichten Phase umfasst, wobei der Strom der schweren Phase aus Essigsäure, Acetaldehyd und Wasser besteht, (c) Leitens wenigstens eines Teils des Stroms der schweren Phase zu einer Oxidationseinrichtung, wodurch wenigstens ein Teil des Stroms der schweren Phase oxidiert wird, und (d) Abziehens wenigstens eines Teils des oxidierten Stroms der schweren Phase aus der Oxidationseinrichtung und Leitens des abgezogenen Teils des oxidierten Stroms der schweren Phase zu einem Teil des Systems, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus dem Reaktionsabschnitt, dem Reinigungsabschnitt und sowohl dem Reaktionsabschnitt als auch dem Reinigungsabschnitt.

[0029] Die Oxidation des Acetaldehyds in einem beliebigen Strom, der gemäß dieser Erfindung zu behandeln ist, kann mit einem beliebigen Oxidationsmittel bewerkstelligt werden, das dazu fähig ist, Acetaldehyd in Essigsäure oder weiterhin in CO_2 und H_2O umzuwandeln.

[0030] Geeignete Oxidationsmittel können bei normaler Temperatur und normalem Druck ("NTP") gasförmig sein. Beispiele für solche Oxidationsmittel sind Luft oder reiner Sauerstoff. Alternativ ist Sauerstoff, der mit Luft verdünnt ist, oder ein Inertgas wie Stickstoff oder sogar Luft, die mit einem Inertgas wie Stickstoff verdünnt ist, geeignet. Andere Beispiele für geeignete Oxidationsmittel, die im NTP gasförmig sind, sind Ozon oder Ozon, das mit einem Inertgas wie Stickstoff oder Argon verdünnt ist.

[0031] Wenn ein gasförmiges Oxidationsmittel wie Ozon, Sauerstoff oder Luft verwendet wird, kann die Oxidation durchgeführt werden, indem das Oxidationsmittel durch ein Volumen des zu behandelnden Stroms perlen gelassen wird. Der Oxidationsschritt kann in Gegenwart von Oxidationskatalysatoren erfolgen, die mit einer beliebigen seiner Komponenten nicht nachteilig reagieren.

[0032] Geeignete Oxidationsmittel können im NTP auch flüssig sein. Eine Oxidation mit flüssigen Oxidationsmitteln wie Peressigsäure oder Wasserstoffperoxid kann durchgeführt werden, indem der behandelte Strom mit dem Oxidationsmittel in einem gerührten Reaktionsabschnitt behandelt wird. Das effektive Stoffmengenverhältnis der Oxidationsmittel zu Acetaldehyd im Oxidationsschritt liegt in einem weiten Bereich. Im Allgemeinen sind Stoffmengenverhältnisse von 0,5 bis 10 geeignet, wobei Verhältnisse von 0,5 bis 4 für die meisten Einrichtungen und Oxidationsmittel wahrscheinlicher sind.

[0033] Unabhängig davon, ob das Oxidationsmittel eine Flüssigkeit oder ein Gas ist, sind die Temperatur und der Druck der Oxidation nicht kritisch, solange die Flammbarkeits- oder Explosionsgrenzen nicht überschritten werden. In dieser Hinsicht muss bei der Verwendung von Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, das bei erhöhten Temperaturen explosiv sein kann, besonders vorsichtig vorgegangen werden. Im Allgemeinen finden Oxidationsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung bei Temperaturen im Bereich von 15°C bis 250°C und bei Drücken im Bereich von 100 kPa bis 2500 kPa (1 bar bis 25 bar) statt, wobei die meisten Verfahren bei einer Oxidationstemperatur im Bereich von 50°C bis 200°C und einem Druck im Bereich von 100 kPa bis 1000 kPa (1 bar bis 10 bar) erfolgen. Die Oxidation kann aber auch bei viel höheren Drücken, insbesondere bei der Verwendung von Oxidationsmitteln, die bei NTP gasförmig sind, erfolgen. Oxidationsdrücke von 7000 kPa (70 bar) oder mehr sind bei gasförmigen Oxidationsmitteln brauchbar, wobei Drücke bis zu 4000 kPa (40 bar) für die meisten Verfahrenseinrichtungen und Oxidationsmittel wahrscheinlicher sind. Die Temperatur und der Druck, bei denen die Oxidation erfolgt, hängen vom speziellen Oxidationsmittel ab. Im Allgemeinen liegen die Verweilzeiten für das Oxidationsverfahren im Bereich von 10 min bis 10 h, wobei die meisten Verfahren im Bereich von 1 h bis 3 h erfolgen.

[0034] Bei den meisten Verfahren und Einrichtungen, bei denen Peressigsäure und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel verwendet werden, fällt die Oxidationstemperatur in den Bereich von 15°C bis 75°C. Bei den meisten Verfahren und Einrichtungen, bei denen Sauerstoff und/oder Luft als Oxidationsmittel verwendet wird, beträgt der Bereich der Oxidationstemperaturen von 100°C bis 250°C. Wenn Ozon als Oxidationsmittel verwendet wird, reicht die Oxidationstemperatur bei den meisten Verfahren und Vorrichtungen von 15°C bis 75°C.

[0035] Die Oxidationsbehandlung dieser Erfindung kann im Wesentlichen für die gesamte Menge oder nur einen Teil des Acetaldehyds in einem der oben beschriebenen Ströme entweder durch das Oxidieren im Wesentlichen des gesamten Acetaldehyds in nur einem Teil des Stroms oder das Oxidieren nur eines Teils des Acetaldehyds im gesamten Strom oder eine Kombination der beiden Wege erfolgen. Darüber hinaus kann es in einigen Fällen wünschenswert sein, die Oxidationsbehandlung der Erfindung an mehr als einem der beschriebenen Acetaldehyd enthaltenden Ströme durchzuführen. Natürlich entfällt durch die Durchführung der Oxidationsbehandlung für einen beliebigen der beschriebenen Acetaldehyd enthaltenden Ströme in Abhängigkeit von der speziellen Konstruktion des Verfahrens im Allgemeinen die Notwendigkeit für Einheiten eines Systems zur Entfernung von Acetaldehyd stromabwärts von demjenigen Strom, der einer solchen Oxidationsbehandlung unterzogen wird, oder es wird eine verminderte Kapazität solcher Stromabwärts-Einheiten ermöglicht, wodurch ein Abfallstrom vermindert oder vollständig eliminiert wird. Das Oxidationsbehandlungsverfahren führt auch zu einer verbesserten Gesamteffizienz bei der Herstellung von Essigsäure durch die Umwandlung von Acetaldehyd zu Essigsäure.

[0036] Unter Bezugnahme auf [Fig. 1](#) werden jetzt kontinuierliche Ströme von Methanol und Kohlenmonoxid durch die Leitungen **1** bzw. **2** dem Rührreaktor **3** zugeführt, der eine Reaktionsflüssigkeit enthält, die eine Essigsäurelösung von Rhodium als Katalysator, Methylidid als Halogenpromotor, Lithiumiodid als Salzpromotor/Stabilisator, Wasser, nicht umgesetztes Methanol und Kohlenmonoxid und Verunreinigungen wie Acetaldehyd und andere PRC und höhere Alkylidide umfasst. Mengen von eintretenden Reaktandströmen und Katalysatorkomponenten im Reaktionsabschnitt sowie Verfahrensparameter wie Temperatur, Druck und Verweilzeit liegen innerhalb der Bereiche, die im Fachgebiet für die Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid zur Herstellung von Essigsäure wohlbekannt sind. Im Reaktionsabschnitt gebildete Gase werden durch die Leitung **4** abgezogen und Auslass-Rückgewinnung geleitet, um Komponenten abzutrennen, die zur Rückführung in die Reaktion geeignet sind. Reaktionsflüssigkeit wird durch die Leitung **5** kontinuierlich aus dem Reaktor **3** abgezogen und dem Flasher **6** zugeführt, wo eine Druckverminderung dazu führt, dass ein Teil der Essigsäure und die meisten niedriger siedenden Komponenten als Dampf abgezogen werden, wodurch eine Lösung der schwereren Komponenten des Katalysatorsystems verbleibt. Die im Flasher **6** verbleibende Flüssigkeit wird

durch die Leitung **7** wieder dem Reaktor **3** zugeführt, während die Dämpfe aus dem Flasher **6** durch die Leitung **8** der Vorlauf- oder "Splitter"-Säule **9** zugeführt werden, wo die meisten niedriger siedenden Komponenten einschließlich Methyljodid, Methylacetat und Acetaldehyd und ein Teil des Wassers über Kopf entfernt werden. Eine rohe wässrige Essigsäure-Lösung wird durch die Leitung **10** von der Vorlaufsäule **9** abgezogen und zu dem (nicht dargestellten) System zur Isolierung von Essigsäure geleitet. Eine Sumpfpunkt-Fraktion, die etwas Essigsäure und höher siedende Komponenten umfasst, wird durch die Leitung **11** von der Vorlaufsäule **9** abgeführt und zum Reaktionsabschnitt zurückgeführt. Der Kopfdampfstrom aus der Vorlaufsäule wird kondensiert und durch die Leitung **12** dem Abscheider/der Dekantiervorrichtung **13** zugeführt, wo das Kondensat in eine leichte wässrige Phase, die zum Großteil aus Wasser, einem wesentlichen, obwohl kleineren Anteil an Essigsäure und viel kleineren Mengen an Methyljodid, Methylacetat und Methanol besteht, und eine schwere organische Phase, in der eine kleinere Menge an Wasser, ein viel größerer Prozentwert an Methyljodid und ein kleinerer Prozentwert an Acetaldehyd als in der leichten wässrigen Phase vorhanden sind, aufgespalten wird. Die leichte wässrige Phase wird durch die Leitung **14** dem Oxidationsbehälter **15** zugeführt, dem durch die Leitung **16** auch ein Oxidationsmittel zugeführt wird, das den größten Teil des Acetaldehyds in der leichten wässrigen Phase zu Essigsäure oder weiter zu CO₂ und H₂O oxidiert. Der Oxidationsbehälter **15** kann aus einer Reihe von Typen von Reaktoren wie einem kontinuierlich gerührten Reaktor oder einem Parallelstrom- oder Gegenstromreaktor ausgewählt sein, wobei jeder davon mit einem Katalysator verwendet werden kann. Beim Reaktor kann es sich auch um einen Rührbehälter-Reaktor oder einen Parallelstrom- oder Gegenstromreaktor handeln, der ein Festbett des Oxidationskatalysators enthalten kann. Wenn das Oxidationsmittel als Gas zugeführt wird oder ein gasförmiges Nebenprodukt wie CO₂ erzeugt wird, kann das verbrauchte Gas durch die Leitung **17** abgezogen und gewaschen werden, um Verbindungen wie Methyljodid und Methylacrylat zu entfernen, die wieder dem Reinigungsabschnitt zugeführt oder zum Reaktionsabschnitt geleitet werden können, und ein Teil des zugeführten Gases wird abgelassen, um Inertgase wie Stickstoff und Kohlendioxid zu entfernen, und ein Teil kann mit zusätzlichem oxidierendem Gas zum Oxidationsbehälter **15** zurückgeführt werden. Die behandelte leichte wässrige Phase wird aus dem Oxidationsbehälter **15** abgezogen und durch die Leitung **19** wieder zum Reinigungsabschnitt geleitet oder durch die Leitung **18** zum Reaktionsabschnitt oder sowohl zum Reinigungsabschnitt und zum Reaktionsabschnitt geleitet, während die schwere organische Phase vom Abscheider/Dekanter **13** durch die Leitung **20** direkt zum Reaktionsabschnitt zurückgeführt wird.

[0037] Die folgenden ausführlichen Beispiele veranschaulichen die Praxis der vorliegenden Erfindung in verschiedenen Formen. Die Prinzipien der Erfindung und ihre Modifikationen sind mit Hinblick auf die folgenden Beispiele zu verstehen.

BEISPIELE 1–11

[0038] Beispiele 1–11 (Lauf Nr. 1–11), die in Tabelle I aufgeführt sind, demonstrieren Kontrollexperimente, bei denen Stickstoff verwendet wird, und die Verwendung von Luft als Oxidationsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung bei verschiedenen Temperaturen und Drücken. Insbesondere sind die Beispiele 1–2 Vergleichsbeispiele, die den niedrigen Grad des Acetaldehyd-Umsatzes beim Fehlen eines Oxidationsmittels demonstrieren, das gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird. Die Begriffe "Beispiel" und "Läufe" oder "Lauf Nr." und "Beispiel Nr." werden hier austauschbar verwendet.

[0039] Die Beispiele 1–11 sind Experimente, bei denen ein Chargenautoklav verwendet wird und die an Strömen der leichten Phase durchgeführt werden, die aus einem Abscheider/Dekanter **13** aus dem Kopfkondensat der in [Fig. 1](#) veranschaulichten Vorlaufsäule **9** entfernt sind und zur Reinigung des Produkts eines typischen Verfahrens zur Herstellung von Essigsäure durch die Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid verwendet werden, wobei ein Rhodiumkatalysator, Methyljodid als Halogenpromotor und Lithiumjodid als Salzstabilisator/Copromotor verwendet werden.

[0040] In Tabelle IV sind die Zusammensetzungen des Stroms der leichten Phase, der bei jedem Lauf verwendet wurde, und die Bedingungen (einschließlich der Temperatur, dem Druck und der Oxidationslaufzeit), unter denen jedes Experiment durchgeführt wurde, aufgeführt. In Tabelle I ist auch der Acetaldehyd-Umsatz als prozentuale Abnahme der Acetaldehyd-Konzentration im Strom der leichten Phase nach dem Oxidationsverfahren aufgeführt. Alle Zusammensetzungen wurden mittels GC-Analyse bestimmt.

Tabelle I

[0041] Ergebnisse von Kontrollläufen, bei denen Stickstoff verwendet wurde, und von Oxidationsläufen, bei denen Luft verwendet wurde

Lauf Nr.	Temp. (°C)	Druck (bar) kPa	Oxidationsmittel	Laufzeit (min)	Anfangs-Gew.-% Acetaldehyd	End-Gew.-% Acetaldehyd	% Acetaldehyd-Umsatz
1	150	1330 kPa (13,3)	N ₂	120	0,17	0,15	12
2	150	1330 kPa (13,3)	N ₂	120	0,17	0,13	23
3	150	1440 kPa (14,4)	Luft	120	0,17	0,003	99
4	150	1440 kPa (14,4)	Luft	60	0,39	0,21	46
5	150	1440 kPa (14,4)	Luft	120	0,39	0,02	95
6	175	1440 kPa (14,4)	Luft	60	0,39	0,07	82
7	175	1440 kPa (14,4)	Luft	120	0,39	0,03	92
8	175	3460 kPa (34,6)	Luft	120	0,39	0,004	99
9	125	3460 kPa (34,6)	Luft	180	0,58	0,10	83
10	175	3460 kPa (34,6)	Luft	90	0,58	0,02	97
11	200	6810 kPa (68,1)	Luft	60	0,58	0,01	98

[0042] Die Beispiele 1–2 sind Kontrollläufe, die den Umsatzgrad von Acetaldehyd ("AcH") beim Fehlen eines Oxidationsmittels zeigen. Bei diesen Läufen wurde Stickstoff statt Luft in den Reaktionsabschnitt des Chargenautoklaven geleitet.

[0043] Diese Experimente führten bei den Läufen 1 bzw. 2 zu Acetaldehyd-Umsätzen von 12% bzw. 23%

[0044] Die Beispiele 3–11 demonstrieren Acetaldehyd-Umsatzgrade, die von 46 bis 99% reichen, wenn Luft als Oxidationsmittel dem System bei den verschiedenen Temperaturen und Drücken gemäß der Angaben in Tabelle 1 zugeführt wird. Bei einem Luftdruck von 1440 kPa (14,4 bar), einer Temperatur von 150°C und einer Reaktionszeit von 1 h wurden 46% des Acetaldehyds in Beispiel 4 umgewandelt. In Beispiel 8 wurden bei einem Luftdruck von 3460 kPa (34,6 bar), einer Temperatur von 175°C und einer Reaktionszeit von 2 h 99% des Acetaldehyds umgewandelt.

BEISPIELE 12–23

[0045] Die in Tabelle II aufgeführten Beispiele 12–23 (Läufe 12–23) demonstrieren die Verwendung von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) als Oxidationsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen.

[0046] Die Läufe 12–23 sind Experimente, bei denen der Chargenautoklav eingesetzt wird und die wiederum an Strömen der leichten Phase durchgeführt werden, die aus einem Abscheider/Dekanter **13** aus dem Kopfkondensat einer in [Fig. 1](#) aufgeführten Vorlaufsäule **9** durchgeführt wurden, die zur Reinigung des Produkts eines typischen Verfahrens zur Herstellung von Essigsäure durch die Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid verwendet wurde, wobei ein Rhodium-Katalysator, Methyljodid als Halogenpromotor und Lithiumjodid als Salzstabilisator/copromotor verwendet wurden.

[0047] In Tabelle IV sind die Zusammensetzungen des Stroms der leichten Phase aufgeführt, die in jedem Lauf verwendet wurden. In Tabelle II sind die Bedingungen aufgeführt, unter denen jeder Lauf durchgeführt wurde. In Tabelle II ist auch der Acetaldehyd-Umsatz als prozentuale Abnahme der Acetaldehyd-Konzentration

im Strom der leichten Phase nach dem Oxidationsverfahren aufgeführt. Alle Zusammensetzungen wurden mittels GC-Analyse bestimmt.

Tabelle II

Ergebnisse von Oxidationsläufen unter Verwendung von Wasserstoffperoxid

Lauf Nr.	Temp. (°C)	Laufzeit (h)	H ₂ O ₂ mmol	Stoffmengenverhältnis H ₂ O ₂ : Acetaldehyd	% Acetaldehyd-Umsatz
12	25	< 1	0	0	0
13	25	24	0	0	7
14	60	24	0	0	7
15	25	< 1	3,2	0,6	0
16	25	24	3,2	0,6	22
17	60	24	3,2	0,6	41
18	25	< 1	6,3	1,1	0
19	25	24	6,3	1,1	46
20	60	24	6,3	1,1	54
21	25	< 1	12,4	2,6	0
22	25	24	12,4	2,6	28
23	60	24	12,4	2,6	62

[0048] Die Daten in Tabelle II demonstrieren, dass Wasserstoffperoxid effektiv ist, um Acetaldehyd in Prozessströmen zur Herstellung von Essigsäure umzuwandeln. Es ist zu sehen, dass der prozentuale Umsatz von Acetaldehyd im Allgemeinen mit einem steigenden Stoffmengenverhältnis Wasserstoffperoxid:AcH, der Reaktionszeit und der Temperatur steigt.

BEISPIELE 24–35

[0049] Die in Tabelle III aufgeführten Beispiele 24–35 (Läufe 24–35) demonstrieren die Verwendung von Peressigsäure ("AcO₂H") als Oxidationsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen.

[0050] Die Läufe 24–35 sind Experimente, bei denen wiederum der Chargenautoklav eingesetzt wird und die wiederum an Strömen der leichten Phase durchgeführt werden, die aus einem Abscheider/Dekanter **13** aus dem Kopfkondensat einer in [Fig. 1](#) aufgeführten Vorlaufsäule **9** durchgeführt wurden, die zur Reinigung des Produkts eines typischen Verfahrens zur Herstellung von Essigsäure durch die Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid verwendet wurde, wobei ein Rhodium-Katalysator, Methyljodid als Halogenpromotor und Lithiumjodid als Salzstabilisator/copromotor verwendet wurden. In Tabelle IV sind die Zusammensetzungen eines jeden Stroms der leichten Phase aufgeführt, die in jedem Lauf verwendet wurden.

[0051] In Tabelle III sind die Bedingungen aufgeführt, unter denen jeder Lauf durchgeführt wurde. In Tabelle III ist auch der Acetaldehyd-Umsatz als prozentuale Abnahme der Acetaldehyd-Konzentration im Strom der leichten Phase nach dem Oxidationsverfahren aufgeführt. Alle Zusammensetzungen wurden mittels GC-Analyse bestimmt.

Tabelle III

Ergebnisse von Oxidationsläufen unter Verwendung von Peressigsäure

Lauf Nr.	Temp. (°C)	Laufzeit (h)	AcO ₂ H mmol	Stoffmengenverhältnis AcO ₂ H:Acetaldehyd	% Acetaldehyd-Umsatz
24	25	< 1	0	0	0
25	25	24	0	0	4
26	60	24	0	0	9
27	25	< 1	5,0	2,1	74
28	25	24	5,0	2,1	77
29	60	24	5,0	2,1	99
30	25	< 1	10,0	4,1	100
31	25	24	10,0	4,1	100
32	60	24	10,0	4,1	100
33	25	< 1	20,5	8,5	100
34	75	24	20,5	8,5	100
35	60	24	20,5	8,5	100

Tabelle IV

Zusammensetzungen der leichten Phase

	Zusammensetzung der leichten Phase (Gew.-%)			
	Läufe 1–3	Läufe 4–8	Läufe 9–11	Läufe 12–35
Acetaldehyd	0,2	0,4	0,6	1,5
Methyliodid	1,4	2,2	1,2	2
Methylacetat	3,4	4,3	5,3	6
Methanol	2,6	3,3	3,4	2
Wasser und Essigsäure	92,4	89,8	89,5	89,5

[0052] Wie von den Daten in Tabelle III veranschaulicht wird, ist Peressigsäure unter bestimmten Bedingungen ein effektiveres flüssiges Oxidationsmittel von Acetaldehyd als Wasserstoffperoxid. Bei einem Stoffmengenverhältnis AcO₂H:AcH von 2,1 wird das meiste Acetaldehyd in Reaktionszeiten von weniger als 24 h bei 25°C umgesetzt, und im wesentlichen das gesamte Acetaldehyd wird bei 60°C umgesetzt. Bei Stoffmengenverhältnis AcO₂H:AcH von wenigstens 4,14 wurden 100% des Acetaldehyds unabhängig von der Temperatur in weniger als 24 h umgesetzt.

[0053] Die oben beschriebenen Beispiele demonstrieren, dass höhere Grade eines Acetaldehyd-Umsatzes im Allgemeinen erreicht werden können, indem die Oxidationsmittel-Konzentration, die Temperatur, der Gesamtdruck oder die Verweilzeit oder eine Kombination dieser vier Variablen erhöht werden. Beispielsweise demonstriert ein Vergleich der Beispiele 4 und 5 die Abhängigkeit des Acetaldehyd-Umsatzes von der Verweilzeit. Wenn alle Variablen mit Ausnahme der Verweilzeit konstant gehalten werden, erhöht sich der Prozentwert des Acetaldehyd-Umsatzes von 46% auf 95%, indem die Verweilzeit von 1 auf 2 h erhöht wird. Ein Vergleich der Beispiele 4 und 6 demonstriert eine Erhöhung des Acetaldehyd-Umsatzes von 46% auf 82 durch eine Erhöhung der Temperatur von 150°C auf 175°C. Bei einem Vergleich der Beispiele 7 und 8 wurde auf vergleichbare

Weise gefunden, dass eine Erhöhung des Acetaldehyd-Umsatzes von 92% auf 99% erreicht wurde, indem der Druck von 1440 kPa auf 3460 kPa (von 14,4 bar auf 34,6 bar) erhöht wurde.

[0054] Wie oben erwähnt ist, funktioniert das Verfahren der vorliegenden Erfindung über einen weiten Bereich von Temperaturen und Drücken. Durch eine Änderung der in Tabelle I aufgeführten Verfahrensparameter kann man den Acetaldehyd-Umsatz über diesen weiten Bereich von Temperaturen, Drücken und Verweilzeiten optimieren. Natürlich gilt als vereinbart, dass die meisten kommerziellen Verfahren so konstruiert sind, dass ein ökonomisch attraktives Gleichgewicht zwischen den Parametern erreicht wird. Darüber hinaus sollte bei der Verwendung von möglicherweise explosiven und entflammaren Oxidationsmitteln wie Sauerstoff und Peroxid mit beträchtlicher Vorsicht vorgegangen werden, wenn bei hohen Temperaturen und Drücken gearbeitet wird.

[0055] Die obige Offenbarung und Beschreibung der Erfindung sollen sie veranschaulichen und erläutern, und Variationen sind für die Fachleute offensichtlich und werden dahingehend aufgefasst, dass sie in den Rahmen der beanspruchten Erfindung fallen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Essigsäure durch die katalytische Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid in einem System, das einen Reaktionsabschnitt und einen Reinigungsabschnitt umfasst, umfassend die Schritte des:

- (a) Erzeugens eines Stroms, der Essigsäure und Acetaldehyd umfasst,
- (b) Verminderns des Acetaldehyd-Gehalts wenigstens eines Teils des Stroms durch die Behandlung wenigstens eines Teils des Stroms in einem Oxidationsmittel und des
- (c) Leitens wenigstens eines Teils des behandelten Stroms zu einem Teil des Systems, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus dem Reaktionsabschnitt, dem Reinigungsabschnitt und sowohl dem Reaktionsabschnitt als auch dem Reinigungsabschnitt.

2. Reaktion nach Anspruch 1, wobei:

der Reaktionsabschnitt einen Reaktor und einen Flasher umfasst und einen Reaktionsabschnitt-Produktstrom ergibt, der Essigsäure, Acetaldehyd und Wasser umfasst, der Reinigungsabschnitt eine Vorlauf-Destillationssäule umfasst, wobei wenigstens ein Teil des Reaktionsabschnitt-Produktstroms zum Reinigungsabschnitt geleitet wird, wodurch der Reaktionsabschnitt-Produktstrom in Komponentenströme aufgeteilt wird, die einen Strom mit einer schweren Phase und einen Strom mit einer leichten Phase umfassen, wobei der Strom mit der leichten Phase aus Essigsäure, Acetaldehyd und Wasser besteht, und wobei wenigstens ein Teil des Stroms mit der leichten Phase zu einer Oxidationsvorrichtung geleitet wird, wo er mit einem Oxidationsmittel behandelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei:

der Reaktionsabschnitt einen Reaktor und einen Flasher umfasst und einen Reaktionsabschnitt-Produktstrom ergibt, der Essigsäure, Acetaldehyd und Wasser umfasst, der Reinigungsabschnitt eine Vorlauf-Destillationssäule umfasst, wobei wenigstens ein Teil des Reaktionsabschnitt-Produktstroms zum Reinigungsabschnitt geleitet wird, um den Reaktionsabschnitt-Produktstrom in Komponentenströme aufzuteilen, die einen Strom mit einer schweren Phase und einen Strom mit einer leichten Phase umfassen, wobei der Strom mit der schweren Phase aus Essigsäure, Acetaldehyd und Wasser besteht, und wobei wenigstens ein Teil des Stroms mit der schweren Phase zu einer Oxidationsvorrichtung geleitet wird, wo er mit einem Oxidationsmittel behandelt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei:

wenigstens ein Teil des Stroms mit der schweren Phase zu einer Extraktionsvorrichtung geleitet wird, wodurch Acetaldehyd aus dem Strom mit der schweren Phase extrahiert wird und ein Strom mit einer wässrigen Phase gebildet wird, der etwas Acetaldehyd umfasst, wenigstens ein Teil des Stroms mit der wässrigen Phase zu einer Oxidationsvorrichtung geleitet und zirkuliert wird, wo er mit einem Oxidationsmittel behandelt wird, wodurch ein oxidiertes Ablaufstrom gebildet wird, wenigstens ein Teil des Ablaufstroms zwischen einer Extraktionsvorrichtung und der Oxidationsvorrichtung zirkuliert wird und wenigstens ein Teil des oxidierten Stroms mit der wässrigen Phase aus der Extraktionsvorrichtung abgezogen und zu einem Teil des Systems geleitet wird, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus dem Reaktionsabschnitt, dem Reinigungsabschnitt und sowohl dem Reaktionsabschnitt als auch dem Reinigungsab-

schnitt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, Anspruch 2, Anspruch 3 oder Anspruch 4, wobei die Behandlung mit dem Oxidationsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 15°C bis 250°C und bei einem Druck im Bereich von 100 kPa bis 7000 kPa (1 bar bis 70 bar) erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Luft und Mischungen davon.

7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Oxidationsmittel ein Peroxid ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Peroxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Peressigsäure, Wasserstoffperoxid und Mischungen davon.

9. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Oxidationsmittel Ozon ist.

10. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Oxidation in Gegenwart eines Oxidationskatalysators erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Oxidationsmittel eine Flüssigkeit ist und das Stoffmengenverhältnis vom flüssigen Oxidationsmittel zu Acetaldehyd von 0,5:1 bis 4:1 beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 4, wobei ein wässriger Strom mit der zirkulierenden wässrigen Phase in Kontakt gebracht und aus dem oxidierten Ablaufstrom entfernt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

