



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

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2006134637/04, 24.02.2005**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.02.2005

(30) Конвенционный приоритет:
02.03.2004 US 10/708,423

(43) Дата публикации заявки: **10.04.2008**

(45) Опубликовано: **20.06.2009** Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 5723660 A, 03.03.1998. US 5625095 A, 29.04.1997. RU 2132840 C1, 10.07.1999.**

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **02.10.2006**

(86) Заявка РСТ:
US 2005/006001 (24.02.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2005/085163 (15.09.2005)

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

(72) Автор(ы):

**СКЕЙТС Марк О. (US),
 ТРУЭБА Дэвид А. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

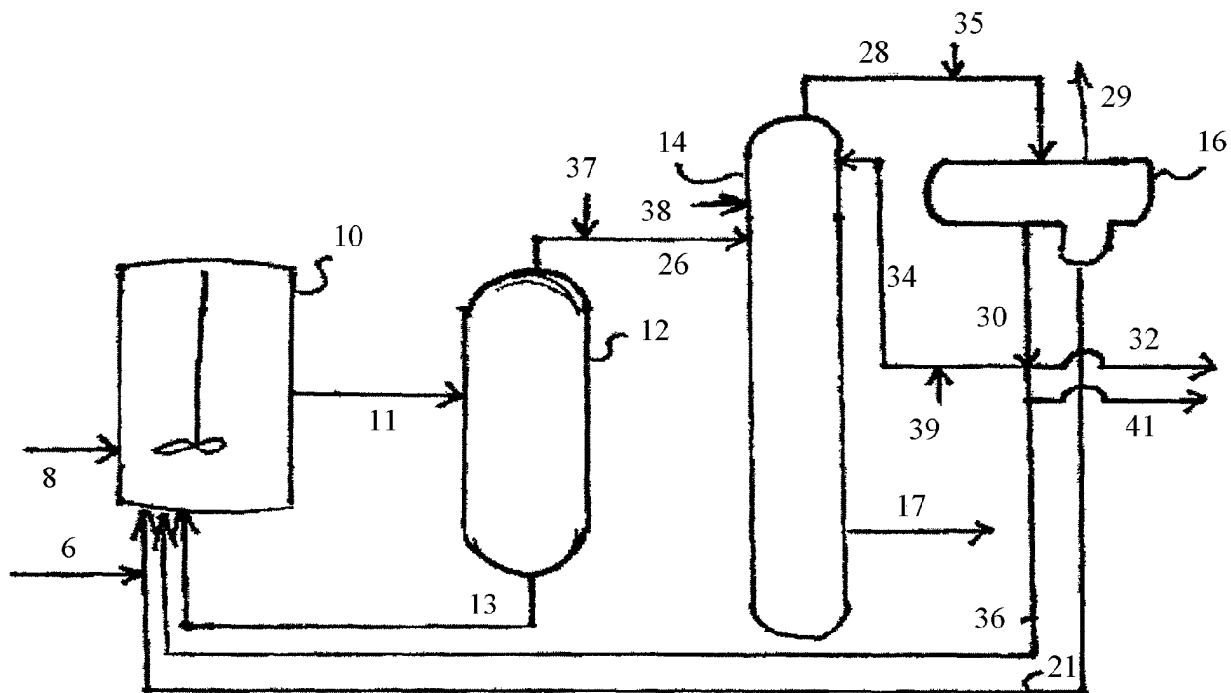
**СЕЛЕНИЗ ИНТЕРНЭШНЛ
 КОРПОРЕЙШН (US)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения уксусной кислоты, включающему следующие стадии: (а) взаимодействие монооксида углерода, по меньшей мере, с одним реагентом, выбранным из группы, состоящей из метанола, метилацетата, метилформиата и диметилового эфира и их смеси в реакционной среде, содержащей воду, йодистый метил и катализатор для получения реакционного продукта, содержащего уксусную кислоту; (б) осуществление газожидкостного разделения указанного реакционного продукта для получения легкоиспаряющейся фазы, содержащей уксусную кислоту, воду и йодистый

метил, и менее легкоиспаряющейся фазы, содержащей указанный катализатор; (с) перегонку указанной легкоиспаряющейся фазы для получения очищенного продукта уксусной кислоты и первого верхнего погона, содержащего воду, метилацетат и йодистый метил; (d) фазовое разделение указанного первого верхнего погона для получения первой жидкой фазы, содержащей воду, и второй жидкой фазы, содержащей йодистый метил и метилацетат; и (е) добавление диметилового эфира прямо или косвенно в декантатор легких фракций фазового разделения указанного первого верхнего погона в количестве, эффективном для увеличения разделения первого верхнего погона для образования



RU 2358966 C2

RU 2358966 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07C 51/12 (2006.01)*C07C 51/44* (2006.01)*C07C 53/08* (2006.01)*C07C 51/42* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006134637/04, 24.02.2005**(24) Effective date for property rights:
24.02.2005(30) Priority:
02.03.2004 US 10/708,423(43) Application published: **10.04.2008**(45) Date of publication: **20.06.2009 Bull. 17**(85) Commencement of national phase: **02.10.2006**(86) PCT application:
US 2005/006001 (24.02.2005)(87) PCT publication:
WO 2005/085163 (15.09.2005)

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

(72) Inventor(s):

**SKEJTS Mark O. (US),
TRUEhBA Dehvid A. (US)**

(73) Proprietor(s):

SELANIZ INTERNEhShNL KORPOREJShN (US)(54) **METHOD OF PRODUCING ACETIC ACID**

(57) Abstract:

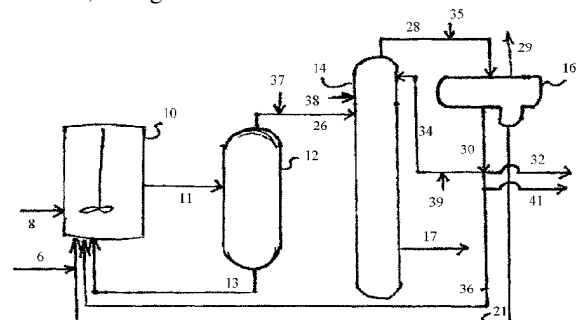
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: proposed method involves the following stages: (a) reaction of carbon monoxide with at least one reagent chosen from a group, consisting of methanol, methyl acetate, methyl formate and dimethyl ether and their mixture in a reaction medium, containing water, methyl iodide and catalyst for obtaining the reaction product, containing acetic acid; (b) gas-liquid separation of the said reaction product to obtain a volatile phase, containing acetic acid, water and methyl iodide and a less volatile phase, containing the said catalyst; (c) distillation of the above mentioned volatile phase to obtain a purified product of acetic acid and a first overhead fraction, containing water, methylacetate and methyl iodide; (d) phase separation of the above mentioned first overhead fraction to obtain the first liquid phase, containing water, and second liquid

phase, containing methyl iodide and methyl acetate; and (e) feeding dimethyl ether directly or indirectly into a decantation tank of light fractions for phase separation of the said first overhead fraction in a quantity, sufficient for increasing separation of the first overhead fraction to form the first and second liquid phases.

EFFECT: improvement of the method of producing acetic acid.

8 cl, 1 dwg



Характеристика известного уровня техники

1. Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение касается улучшенного способа получения уксусной кислоты карбонилированием метанола.

2. Предшествующий уровень техники

Среди используемых в настоящее время способов получения уксусной кислоты одним из наиболее коммерчески успешных является каталитическое карбонилирование метанола монооксидом углерода, как раскрыто в патенте США № 3769329, выданном Paulik et al. 30 октября 1973 г. Катализатор для осуществления карбонилирования содержит родий, или растворенный или иным способом диспергированный в жидкой реакционной среде или нанесенный на инертное твердое вещество, вместе с таким галоген-содержащим каталитическим промотором, как йодистый метил. Родий может быть введен в реакционную систему в любой из многочисленных форм, и точная природа родиевого компонента в активном каталитическом комплексе является неопределенной. Подобным образом природа галогенидного промотора не является критически важной. Патентообладатели раскрывают очень большое количество подходящих промоторов, большинство из которых являются органическими йодидами. Традиционно и результативно реакцию проводят с помощью непрерывно барботирующего газа монооксида углерода через жидкую реакционную среду, в которой растворяют катализатор.

В предшествующем уровне техники основное усовершенствование способа карбонилирования спирта с получением карбоновой кислоты, имеющей на один углеродный атом больше, чем спирт, в присутствии родиевого катализатора раскрыто с патенте США № 5001259 (выданном 19 марта 1991); 5026908 (выданным 25 июня 1991) и 5144068 (выданном 1 сентября 1992) и европейском патенте No EP 0161874 B2, опубликованном 1 июля 1992. В приведенных патентах раскрывают способ, в котором уксусную кислоту получают из метанола в реакционной среде, содержащей метилацетат, галоидный метил, особенно йодистый метил, и каталитически эффективную концентрацию родия. Указанные патентообладатели раскрыли, что каталитическая стабильность и производительность реактора карбонилирования может быть поддержана на удивительно высоких уровнях, даже при очень низких концентрациях воды, т.е. 4 мас.% или менее в реакционной среде (несмотря на общую промышленную практику поддержания примерно 14 мас.% или 15 мас.% воды), поддерживая в реакционной среде, наряду с каталитически эффективным количеством родия, по меньшей мере, ограниченную концентрацию воды, метилацетата и йодистого метила, заданную концентрацию йодид-ионов в дополнение к содержанию йодида, которое присутствует в виде йодистого метила или другого органического йодида. Йодид-ион присутствует в качестве простой соли, и йодистый литий является предпочтительным. В патентах установлено, что концентрации метилацетата и йодидных солей являются существенными параметрами, оказывающими влияние на скорость карбонилирования метанола при получении уксусной кислоты, особенно при низких концентрациях воды в реакторе. Используя относительно высокие концентрации метилацетата и йодидной соли, получена удивительная степень стабильности каталитической системы и производительности реактора, даже когда жидкая реакционная среда содержит воду с концентрациями, сниженными до примерно 0,1 мас.%, настолько небольшими, что она может быть определена просто

как «минимально-предельная концентрация» воды. Кроме того, использованная реакционная среда улучшает стабильность родиевого катализатора, т.е. его устойчивость по отношению к осаждению, особенно во время стадий извлечения продукта в технологическом процессе. Дистилляции проводятся в технологическом процессе для извлечения уксусной кислоты, обладающей способностью к выносу лигандов монооксида углерода из катализатора. Указанные лиганды обладают стабилизирующим воздействием на родий в среде, поддерживаемой в реакционном сосуде. Патенты США № 5001259, 5026908 и 5144068 включены в данное описание в качестве ссылки.

Также установлено, что, хотя способ карбонилирования с низким содержанием воды при производстве уксусной кислоты приводит к снижению таких побочных продуктов, как углекислый газ, водород и пропионовая кислота, количество других примесей, присутствующих обычно в следовых количествах, также возрастет, и качество уксусной кислоты иногда ухудшается, когда предпринимаются попытки увеличить скорость ее производства улучшением катализаторов или модифицированием условий реакций. Указанные следовые количества примесей влияют на качество продукта уксусной кислоты, особенно когда они рециркулируются во время процесса. См. Катализ органических реакций (Catalysis of Organic Reactions) 75, 369-380 (1998) для дальнейшего обсуждения роли примесей в системе с протеканием реакции карбонилирования.

Сырой продукт уксусной кислоты обычно перегоняют в одной или нескольких дистилляционных колоннах для удаления реакционных компонент низкокипящих фракций (обычно метилацетата и йодистого метила), воды и примесей высококипящих фракций. Ранее было установлено, что особенно важно избежать возвращения больших количеств йодистого метила обратно в колонну дистилляции низкокипящих фракций, потому что отделение низкокипящих реакционных фракций от уксусной кислоты значительно ухудшается, если есть возможность возврата йодистого метила в колонну дистилляции низкокипящих фракций. Обычно возврат йодистого метила предотвращают с помощью отделения большей части йодистого метила из верхнего погона низкокипящих фракций в виде отдельной фазы, но при определенных условиях верхний погон низкокипящих фракций может образовать единую жидкую фазу, которая включает в себя йодистый метил. Настоящее изобретение обеспечивает единый способ сохранения состояния указанной единой фазы в колонне низкокипящих фракций.

Сущность изобретения

В одном аспекте настоящего изобретения разработан способ получения уксусной кислоты, который включает в себя следующие стадии: взаимодействие монооксида углерода с таким веществом, способным к карбоксилированию, как метанол, метилацетат, метилформиат и диметиловый эфир или их смеси в реакционной среде, содержащей воду, йодистый метил и катализатор для получения продукта, содержащего уксусную кислоту; осуществление газожидкостного разделения реакционного продукта для получения легкоиспаряющейся фазы, содержащей уксусную кислоту, воду и йодистый метил, и менее легкоиспаряющейся фазы, содержащей катализатор; перегонку легкоиспаряющейся фазы для получения очищенной уксусной кислоты и первого верхнего погона, содержащего воду, метилацетат и йодистый метил; фазовое разделение первого верхнего погона для получения первой жидкой фазы, содержащей воду, и второй жидкой фазы, содержащей йодистый метил; и добавление диметилового эфира, по меньшей мере, к

одному реакционному продукту, легкоиспаряющейся фазе, первому верхнему погону, или потоку, связанному с перегонкой, для увеличения разделения первого верхнего погона с формированием первой и второй жидких фаз.

5 Другой аспект настоящего изобретения заключается в улучшенном способе перегонки смеси, содержащей уксусную кислоту, йодистый метил и воду, для
получения продукта очищенной уксусной кислоты, первой жидкой фазы,
содержащей воду, и второй жидкой фазы, содержащей йодистый метил. В
разработанном способе фракцию верхнего погона при дистилляции отделяют, чтобы
10 сформировать первую и вторую жидкие фазы, и часть первой жидкой фазы
возвращают на орошение в качестве флегмы при перегонке. Усовершенствование
включает в себя добавление диметилового эфира к смеси, к верхнему погону или к
флегме первой жидкой фазы в количестве, эффективном для увеличения фазового
разделения первой и второй жидких фаз.

15 **Краткое описание чертежей**

Чертеж является блок-схемой технологического процесса, характеризующей технологический процесс по настоящему изобретению.

Несмотря на то что изобретение допускает различные модификации и
20 альтернативные формы, конкретные варианты осуществления показаны в качестве
примера на чертежах и будут описаны подробно в данной публикации. Однако
следует понимать, что в изобретении не подразумевается наличие ограничений,
связанных с конкретными раскрытыми формами. Скорее, подразумевается, что
изобретение охватывает все модификации, эквиваленты и альтернативные варианты,
25 входящие в объем изобретения, который определен в прилагаемой формуле
изобретения.

Описание иллюстративных вариантов

Иллюстративный вариант настоящего изобретения описан ниже. В интересах
30 ясности не все особенности реального осуществления приведены в данном описании.
Конечно, будет понятно, что при разработке любого такого фактического варианта
необходимы многочисленные специфичные для осуществления решения, чтобы
достичь конкретных целей, стоящих перед разработчиком, таких как соответствие
ограничениям, связанным с системой и связанным с коммерческими интересами,
35 которые будут варьировать от одного варианта осуществления к другому. Кроме
того, будет понятно, что такие попытки разработки могут быть сложными и
трудоемкими, но, тем не менее, могут быть обычной практикой для специалистов в
данной области, использующих преимущества данного открытия.

40 Настоящее изобретение полезно в любом способе, использующем
карбонилирование метанола с образованием уксусной кислоты в присутствии
металлического катализатора VIII группы, такого как родий, и йодистый промотор.
В частности, полезным способом является родий-катализируемое
карбонилирование метанола в условиях низкого содержания воды с образованием
45 уксусной кислоты, как это проиллюстрировано упомянутым выше патентом США
№ 5001259. Родиевый компонент каталитической системы может быть обеспечен
введением родия в реакционную зону в форме металлического родия, таких солей
родия, как оксиды, ацетаты, йодиды и т.д., или других координационных соединений
50 родия.

Галоген-активирующий компонент каталитической системы включает органический галогенид. Таким образом, алкил-, арил- и замещенные алкил- или арил-галогениды, могут быть использованы. Предпочтительно галоидный промотор

присутствует в форме алкил-галогенида, в котором алкилированный радикал соответствует алкилированному радикалу вводимого спирта, который карбонируют. Таким образом, при карбонировании метанола с образованием уксусной кислоты галогенидный промотор будет галогенидом метила и более предпочтительно йодистым метилом.

Используемая жидкая реакционная среда может включать в себя любой растворитель, совместимый с каталитической системой, и может включать в себя чистые спирты или смеси спиртового сырья, и/или желаемой карбоновой кислоты, и/или сложных эфиров этих двух соединений. Предпочтительной растворяющей и жидкой реакционной средой в способе карбонирования с низким содержанием воды является продукт карбоновой кислоты как таковой. Таким образом, при карбонировании метанола с образованием уксусной кислоты предпочтительным растворителем является уксусная кислота.

Вода присутствует в реакционной среде при концентрациях, значительно меньших, чем те, которые первоначально практически предполагали для достижения значительных скоростей реакции. Ранее считали, что в родий-катализируемой реакции карбонирования типа описываемой в настоящем изобретении добавление воды оказывает благоприятный эффект на скорость реакции (патент США № 3769329). Таким образом, в большинстве случаев промышленная реализация способа осуществлялась при концентрациях воды, по меньшей мере, примерно 14 мас.%. Соответственно, было совершенно неожиданно, что скорости реакции, по существу равные и превышающие скорости реакции, полученные с такими высокими уровнями концентрации воды, могут быть достигнуты с концентрациями воды менее 14 мас.% и до таких низких значений, как примерно 0,1 мас.%.

В соответствии со способом карбонирования, наиболее эффективным для производства уксусной кислоты согласно настоящему изобретению, требуемые скорости реакции получают даже при низких концентрациях воды добавлением в реакционную среду метилацетата и дополнительного йодидного иона, который дополняет йодид, присутствующий в качестве каталитического промотора, например йодистого метила или другого органического йодида. Дополнительным йодистым промотором является соль йодида, предпочтительно йодистый литий. Установлено, что при низких концентрациях воды метилацетат и йодистый литий действуют как промоторы скорости только в случае, когда каждый из этих компонентов присутствует в относительно высоких концентрациях, и что активирование становится более высоким, когда присутствуют одновременно оба этих компонента (патент США № 5001259).

Реакция карбонирования метанола с образованием уксусной кислоты может быть проведена взаимодействием сырья метанола, которое находится обычно в жидкой фазе, с газообразным монооксидом углерода, барботируемым через жидкую уксусно-кислотную, растворяющую реакционную среду, содержащую родиевый катализатор, йодистый метил в качестве промотора, метилацетат и дополнительную растворимую соль йодида при температуре и давлении, подходящем для образования продукта карбонирования. Обычно считают, что важной является концентрация иона йодида в каталитической системе, а не катион, связанный с йодидом, и что при выбранной молярной концентрации йодида природа катиона не столь же существенна по сравнению с влиянием концентрации йодида. Следовательно, любая соль йодида металла, или любая соль йодида любого органического катиона, или такой четвертичный катион, как четвертичный амин или

фосфин, или неорганический катион могут быть использованы при условии, что соль достаточно растворима в реакционной среде, чтобы обеспечить желательный уровень йодида. Когда йодид добавляют как соль металла, предпочтительно, что она является солью йодида представителя группы, состоящей из металлов группы IA и группы IIА периодической таблицы, как приведено в справочнике Handbook of Chemistry and Physics published by CRC Press, Cleveland, Ohio, 2002-03 (83rd edition). В частности, пригодны йодиды щелочных металлов и предпочтителен йодистый литий. В способе карбонилирования с низким содержанием воды, наиболее пригодном в настоящем изобретении, добавляемый йодид дополняет органический йодидный промотор, присутствующий в растворе катализатора в количестве от примерно 2 до примерно 20 мас.%, метилацетат присутствует от примерно 0,5 мас.% до примерно 30 мас.% и йодистый литий присутствует от примерно 5 мас.% до примерно 20 мас.%. Родиевый катализатор составляет от примерно 200 частей до примерно 2000 частей в миллион по массе (промилль).

Типичные температуры реакции карбонилирования составляют от примерно 150°C до примерно 250°C, предпочтительно от примерно 180°C до примерно 220°C. Парциальное давление монооксида углерода в реакторе может варьироваться в широких пределах, но обычно составляет от примерно 2 атмосфер до примерно 30 атмосфер и предпочтительно от примерно 3 атмосфер до примерно 10 атмосфер. Вследствие парциального давления побочных продуктов и давления пара содержащихся жидкостей общее давление в реакторе будет находиться в пределах от примерно 15 атмосфер до примерно 40 атмосфер.

Типичная реакционная система и система извлечения уксусной кислоты, использованная для йодид-активированного родий-катализированного карбонилирования метанола с образованием уксусной кислоты, показана на чертеже. Реакционная система включает в себя реактор карбонилирования 10, испаритель 12 и колонну дистилляции низкокипящих фракций метилйодида/уксусной кислоты 14, в которой имеется боковой отвод потока уксусной кислоты 17, которая направляется на дальнейшую очистку. Как раскрыто в патенте США № 5416237, включенном здесь в качестве ссылки, в колонне дистилляции низкокипящих фракций 14 могут также осуществляться дополнительные стадии, которые облегчают разделение уксусной кислоты и воды, устраняя, таким образом, необходимость в отдельной колонне обезвоживания для осуществления этого разделения. Реактор карбонилирования 10 является обычно резервуаром с мешалкой или барботажной колонной, внутри которой уровни жидких реагирующих компонент поддерживаются автоматически. Внутри указанного реактора непрерывно вводят свежий метанол посредством потока 6, монооксид углерода посредством потока 8, достаточное количество воды, необходимое для поддержания, по меньшей мере, минимально предельной концентрации воды в реакционной среде, рециркулирующий каталитический раствор посредством потока 13 из нижней части испарителя 12, рециркулирующие фазы йодистого метила и метилацетата 21 и рециркулирующую водную фазу уксусной кислоты 36 из верхнего погона приемного отсека декантатора для низкокипящего йодистого метила и уксусной кислоты или разделительной колонны 14. Дистилляционные системы используют, чтобы обеспечивать извлечение сырой уксусной кислоты и рециркуляцию каталитического раствора, йодистого метила и метилацетата в реактор. В одном предпочтительном способе монооксид углерода непрерывно вводят в реактор карбонилирования с мешалкой несколько ниже мешалки, таким

образом полностью диспергируя монооксид углерода сквозь реакционную жидкость. Газообразный продувочный поток выпускают из реактора для предотвращения накопления газообразных побочных продуктов и для регулирования парциального давления монооксида углерода при заданном общем давлении в реакторе. Температуру реактора контролируют и сырье монооксида углерода вводят со скоростью, достаточной для поддержания требуемого общего давления в реакторе.

Жидкий продукт извлекают из реактора карбонилирования 10 со скоростью, достаточной для поддержания в нем постоянного уровня, и отправляют в испаритель 12. В испарителе каталитический раствор извлекают в качестве основного потока (преимущественно уксусной кислоты, содержащей родиевый катализатор и соль йодида наряду с небольшими количествами метилацетата, йодистого метила и воды), в то время как газовый поток верхнего погона испарителя содержит сырой продукт уксусной кислоты наряду с некоторыми количествами йодистого метила, метилацетата и воды. Поток 11, покидающий реактор и поступающий в испаритель, также содержит растворенные газы, включающие долю монооксида углерода наряду с газообразными побочными продуктами, такими как метан, водород и углекислый газ. Они выходят из испарителя в виде части газового потока верхнего погона 26, который направляют к колонне легких фракций или разделительной колонне 14.

Из верхней части колонны легких фракций или разделительной колонны 14 пары удаляют посредством потока 28, конденсируют и направляют к декантатору 16. Поток 28 содержит способную к конденсации воду, йодистый метил, метилацетат, ацетальдегид и другие карбонильные компоненты, а также и такие не способные к конденсации газы, как диоксид углерода, водород, и подобные, которые могут быть выпущены в потоке 29, как показано на чертеже. Способные к конденсации пары предпочтительно охлаждают до температуры, достаточной для этого, и разделяют способные к конденсации йодистый метил, метилацетат, ацетальдегид и другие карбонильные компоненты и воду на две жидкие фазы. По меньшей мере, часть потока 30 направляют обратно в колонну с легкими фракциями 14 как поток флегмы 34; в предпочтительном варианте осуществления изобретения другую часть потока 30 отводят как боковой поток 32 и обрабатывают с целью удаления ацетальдегида и других перманганатных восстановленных соединений (ПВС) до того, как он будет возвращен в реакционную систему или колонну легких фракций. Несколько способов обработки известны в области техники удаления ацетальдегида и других ПВС; примеры таких способов раскрыты в патенте США № 5625095, 5783731, 6143930 и 6339171, каждый из которых включен здесь в качестве ссылки в полном объеме. С целью сохранения водного баланса во время технологического процесса другая оставшаяся часть 41 из легкой фазы 30 может быть выпущена из системы или обработана с целью удаления дополнительной воды прежде, чем она будет возвращена к реакционную систему.

Тяжелую фазу 21 потока 28, покидающую верхний погон приемного отсека декантатора 16, обычно рециркулируют в реактор, но часть потока, обычно небольшое количество, например 25 об.%, предпочтительно менее чем примерно 20 об.%, тяжелой фазы может также быть направлено для осуществления способа удаления ПВС и остаток рециркулируют в реактор или реакторную систему. Указанная часть потока тяжелой фазы может быть обработана отдельно или объединена с легкой фазой в потоке 30 для дальнейшей дистилляции и извлечения

карбонильных примесей.

Как объяснялось ранее, особенно желательно поддерживать низкую концентрацию воды, например ниже 8% и предпочтительно намного ниже, в реакционной среде карбонилирования, по меньшей мере, по двум причинам: во-первых, поддержание низкой концентрации воды позволяет контролировать количество диоксида углерода, образующегося в качестве побочного продукта в реакторе в результате реакции сдвига равновесия фаз вода-газ. Во-вторых, что более важно, низкие концентрации воды также помогают контролировать количество пропионовой кислоты, образующейся в качестве побочного продукта. Хотя концентрация воды в реакционной среде понижена, паровая нагрузка на колонну 14 возрастает. Такая увеличенная паровая нагрузка вызывает недопустимо высокий перенос уксусной кислоты в декантатор 16 с верхней части колонны легких фракций 14. Растворение уксусной кислоты как в йодистом метиле, так и в водных фазах вызывает ухудшение фазового разделения, что в конечном счете приводит к единственной жидкой фазе в декантаторе. Когда такой режим имеет место, флегма в колонне 14 включает в себя йодистый метил в высокой концентрации. Присутствие указанного дополнительного йодистого метила в значительной степени ограничивает способность колонны 14 к точному отделению вещества легких фракций, таких как метилацетат, из продукта уксусной кислоты 17. В такой ситуации часто требуется, чтобы реакционная система в целом прекратила работу до тех пор, пока проблема сможет быть устранена. (По этой причине только легкую фазу 30, которая содержит относительно небольшие количества йодистого метила, обычно используют в качестве флегмы колонны 14.)

Ввиду указанной возможной проблемы, чрезвычайно важно поддерживать фазовое разделение в декантаторе 16, даже не смотря на то, что это более трудно сделать из-за условий протекания реакции в условиях с низким содержанием воды и из-за тенденции метилацетата с высокой концентрацией создавать высокие паровые нагрузки в колонне легких фракций, которые активизируют образование единственной фазы, как упомянуто выше. Хотя эта проблема была признана в некоторой степени в патенте США № 5723660, раскрытие которого включено здесь в качестве ссылки, предложенные там решения вовлекают такие дорогостоящие стадии, как дистиллирование верхнего погона легких фракций для удаления метилацетата или значительное понижение температуры, до которой следует охладить верхнюю часть легких фракций прежде, чем она поступит в декантатор. Третье предложенное решение - осуществлять периодическую подачу воды в колонну легких фракций с целью гарантированного поддержания концентрации метилацетата ниже 40 мас.%, что приведет, вероятно, к значительному изменению водного баланса во всем технологическом процессе при каждом добавлении воды.

Авторы настоящего изобретения обнаружили другой эффективный способ обеспечить фазовое разделение верхнего погона легких фракций декантатора 16 без использования каких-либо сложных стадий, предложенных в патенте США № 5723660, и без значительного изменения водного баланса в технологическом процессе. В более простой формулировке авторы изобретения обнаружили, что подходящее фазовое разделение в декантаторе может быть обеспечено добавлением компонента, который (а) является несмешивающимся с водой; (б) совместимым с химией технологических процессов и (с) противодействует эффекту уксусной кислоты по активированию одной фазы. В частности, авторы изобретения нашли, что добавлением диметилового эфира (ДМЭ) к легким фракциям верхнего погона,

легким фракциям сырья колонны или другому потоку, связанному с колонной легких фракций 14, жидкое содержимое декантатора 16 может быть предохранено от образования одной фазы.

5 Кроме того, являясь почти несмешивающимся с водой, ДМЭ совместим с химией технологических процессов. Как объяснено выше, органическую (обогащенную йодистым метилом) тяжелую фазу, образовавшуюся в декантаторе 16, возвращают в реактор карбонилирования 10. ДМЭ реагирует с водой и монооксидом углерода в условиях протекания реакции карбонилирования с образованием уксусной кислоты.

10 Кроме того, как было раскрыто в патенте США № 5831120, поскольку карбонилирование ДМЭ сопровождается потреблением воды, то ДМЭ также благоприятен для осуществления контроля за накоплением воды в технологическом процессе. Например, дополнительная вода, использованная при карбонилировании ДМЭ, может делать ненужным продувку или обработку части 36 легкой фазы 30,

15 которая возвращается в реактор для удаления дополнительной воды. Наконец, присутствие ДМЭ в боковом потоке 32 легкой фазы 30, который далее обрабатывают с целью удаления ацетальдегида, приводит к определенным благоприятным эффектам. Что особо касается случая, как раскрыто более подробно

20 в совместно рассматриваемых заявках на выдачу патентов США 10/708420 и 10/708421, поданных там одновременно, когда достаточно ДМЭ присутствует в боковом потоке 32 легкой фазы или образовавшейся непосредственно на месте в системе удаления ацетальдегида, нежелательные потери йодистого метила во время технологического процесса удаления ацетальдегида значительно снижены.

25 Было принято во внимание, что в таких технологических процессах получения уксусной кислоты, как описано выше, несколько потоков рециркулируют в пределах области очистки или от области очистки до реакционной системы. Следовательно, ДМЭ может быть добавлен где угодно в технологических процессах при условии,

30 что достаточное количество ДМЭ накапливается в декантаторе легких фракций 16 для достижения там желательного эффекта увеличения фазового разделения. Например, ДМЭ может быть введен (через поток 37) в верхнюю часть испарителя 26, который осуществляет подачу в колонну легких фракций 14, или может быть отдельно подан в колонну (через поток 38). Альтернативно ДМЭ может быть введен

35 в колонну легких фракций через поток флегмы 34. Однако в настоящее время полагают, что подача дополнительного ДМЭ через колонну легких фракций 14 может внести сверх меры вклад в паровую нагрузку в колонне. Соответственно, предпочтительно добавлять ДМЭ прямо или косвенно к декантатору легких фракций 16 через поток или ряд потоков, которые не проходят через колонну легких фракций 14. Например, ДМЭ может быть добавлен непосредственно к потоку

40 верхнего погона легких фракций 28 (как поток 35). Альтернативно, в некоторых вариантах осуществления технология удаления ацетальдегида раскрыта в патенте США № 6143930 и в совместно рассматриваемых заявках на выдачу патентов

45 США 10/708420 и 10/708421, поданных там одновременно, весь или часть возвращенного потока из системы удаления ацетальдегида возвращают к декантатору 16 или в колонну легких фракций 14. К тому же ДМЭ можно было бы добавить к такому возвращенному потоку (например, поток 46 на фигуре 1 патента

50 США № 6143930) или к потоку в другом месте в пределах системы удаления ацетальдегида так, что возвращенный поток содержит достаточно ДМЭ, чтобы увеличить фазовое разделение в декантаторе 16.

Хотя изобретение описано со ссылкой на предпочтительные варианты, очевидные

модификации и изменения могут быть осуществлены специалистами в данной области. Поэтому предполагается, что изобретение включает все такие модификации и изменения в полной мере, как они вошли в объем следующей далее формулы изобретения или в ее эквиваленты.

5

Формула изобретения

1. Способ получения уксусной кислоты, включающий следующие стадии:

10 (a) взаимодействие монооксида углерода, по меньшей мере, с одним реагентом, выбранным из группы, состоящей из метанола, метилацетата, метилформиата и диметилового эфира и их смеси в реакционной среде, содержащей воду, йодистый метил и катализатор для получения реакционного продукта, содержащего уксусную кислоту;

15 (b) осуществление газожидкостного разделения указанного реакционного продукта для получения легкоиспаряющейся фазы, содержащей уксусную кислоту, воду и йодистый метил и менее легкоиспаряющейся фазы, содержащей указанный катализатор;

20 (c) перегонку указанной легкоиспаряющейся фазы для получения очищенного продукта уксусной кислоты и первого верхнего погона, содержащего воду, метилацетат и йодистый метил;

(d) фазовое разделение указанного первого верхнего погона для получения первой жидкой фазы, содержащей воду, и второй жидкой фазы, содержащей йодистый метил и метилацетат; и

25 (e) добавление диметилового эфира прямо или косвенно в декантатор легких фракций фазового разделения указанного первого верхнего погона в количестве, эффективном для увеличения разделения первого верхнего погона для образования первой и второй жидких фаз.

30 2. Способ по п.1, далее включающий стадию удаления ацетальдегида, по меньшей мере, от одной из указанных первой и второй жидких фаз, и в котором диметиловый эфир добавляют к потоку, связанному со стадией удаления ацетальдегида.

3. Способ по п.2, в котором диметиловый эфир добавляют в возвращаемый поток из системы удаления ацетальдегида.

35 4. Способ по п.2, в котором стадия удаления ацетальдегида включает извлечение ацетальдегида из смеси, включающей в себя йодистый метил, и в котором часть диметилового эфира оказывается эффективной для снижения количества йодистого метила, извлеченного из указанной смеси с ацетальдегидом.

40 5. Способ по п.1, в котором, по меньшей мере, часть первой жидкой фазы используют в качестве потока флегмы при дистилляции легкоиспаряющейся фазы.

6. Способ по п.1, в котором вторую жидкую фазу рециркулируют для создания части реакционной среды.

45 7. Способ по п.6, в котором большую часть добавленного диметилового эфира рециркулируют в реакционную среду во второй жидкой фазе.

8. Способ по п.7, в котором, по меньшей мере, часть рециркулированного диметилового эфира преобразуют в уксусную кислоту в реакционной среде.

50