

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

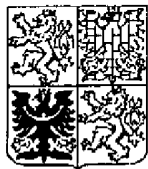
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 3173-97

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22. 03. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 07.04.95

(31) Číslo prioritní přihlášky: 95/418333

(33) Země priority: US

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 02. 98**  
(Věstník č. 2/98)

(86) PCT číslo: **PCT/US96/03836**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/31456**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

C 07 C	51/493
C 07 C	51/12
C 07 C	67/08
C 07 C	53/08
C 07 C	69/14

(71) Přihlášovatel:

HOECHST CELANESE CORPORATION,  
Somerville, NJ, US;

(72) Původce:

Scates Mark O., Friendswood, TX, US;  
Parker Steven E., Seabrook, TX, US;  
Lacy Jennifer B., Houston, TX, US;  
Gibbs Russell K., Houston, TX, US;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,  
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob získávání kyseliny octové ze zře-  
děných vodných proudů, vytvořených  
během procesu karbonylace**

(57) Anotace:

Postup zlepšení kvality recyklování některých zbytků modifikováním dělení alkanů a látek podobných alkanům, a nečistot, obsahujících karbonylovou část, z recyklovaných proudů při výrobě kyseliny octové karbonylací methanolu. Zlepšení procesu je dosaženo rozdělením zbytků přidávkem vody, získané z vodných proudů, obsahujících až 50 % hmotnostních kyseliny octové a zpracovaných v jednotce katalytické destilace, kde reaguje kyselina octová s methanolem na recyklovatelný methylacetát a vodu a kde se voda odděluje od organických složek destilací.

CZ 3173-97 A3

## Způsob získávání kyseliny octové ze zředěných vodných proudů, vytvořených během procesu karbonylace

### Oblast techniky

Vynález se týká nového způsobu získávání kyseliny octové ze zředěných vodných proudů. Zejména se tento vynález týká postupu oddělování kyseliny octové ze zředěných vodných proudů, které vznikly během karbonylace methanolu nebo methylacetátu na kyselinu octovou v přítomnosti karbonylačního katalyzátoru obsahujícího kov z VIII. skupiny, a při jejím čištění. Konkrétně je možno uvést, že se tento vynález vztahuje k novému způsobu oddělování kyseliny octové ze zředěných vodných proudů a k využití takto vyčištěných vodných proudů z procesu čištění kyseliny octové, jako je například odstraňování alkanových nečistot vyskytujících se v produkované kyselině octové, která je vyrobená karbonylačním procesem za použití kovu z VIII. skupiny jako katalyzátoru.

### Dosavadní stav techniky

Z běžně používaných procesů pro syntézu kyseliny octové je komerčně nejvhodnějším proces katalyzované karbonylace methanolu oxidem uhelnatým, který je například popsán v patentu Spojených států amerických č. 3 769 329, vydaném dne 30. října 1973 (autor Paulik a kol.). Ke karbonylačním katalyzátorům patří rhodium, které je buď v rozpuštěné formě, nebo jinak dispergované v reakčním prostředí, nebo nanesené na inertním nosičovém materiálu spolu s halogenidovým promotorem, například s methyljodidem. Rhodium se může zavádět do reakčního systému v kterékoliv

z mnoha forem, přičemž není důležité, pokud je to vůbec možné, identifikovat přesnou povahu podílu rhodia v tomto komplexu aktivního katalyzátoru. Podobně není důležitá povaha halogenidového promotoru. Z patentové literatury je znám velmi značný počet vhodných promotorů, z nichž většinu tvoří organické jodidy. Nejobvykleji a nejvhodněji se reakce provádí za použití katalyzátoru, který je rozpuštěný v kapalném reakčním prostředí, tímto prostředím je kontinuálně probubláván oxid uhelnatý.

Zdokonalení dřívějšího procesu karbonylace alkoholu za účelem výroby karboxylové kyseliny, která má o jeden atom uhlíku více než alkohol, v přítomnosti rhodiového katalyzátoru je popsáno v patentu Spojených států amerických č. 5 001 259, vydaném 25. června 1991 a v evropském patentu 161 874, publikovaném 21. listopadu 1985. V tomto patentu je uvedeno, že kyselinu octovou je možno vyrobit z methanolu v reakčním prostředí obsahujícím methylacetát, methylhalogenid, zejména methyljodid, a rhodium, přítomné v katalyticky účinné koncentraci. Tento vynález primárně spočívá v objevu, že stabilita katalyzátoru a produktivita karbonylačního reaktoru se může udržovat na překvapivě vysoké úrovni i při velmi nízké koncentraci vody, například 12 % hmotnostních a méně, v reakčním prostředí (přesto, že běžnou průmyslovou praxí je udržování koncentrace vody na přibližně 14 % nebo 15 % hmotnostních), tím, že se udržuje v reakčním prostředí spolu s katalyticky účinným množstvím rhodia, alespoň omezené koncentrace vody, methylacetátu a methyljodidu, specifická koncentrace jodidových iontů, kromě obsahu uvedeného jodidu a nad obsah tohoto jodidu, který je přítomný jako methyljodid nebo jiný organický jodid. Jodidový ion je přítomen jako jednoduchá sůl, přičemž ve výhodném provedení je tento jodidový ion přítomen jako

jodid lithný. Tento patent ukazuje, že koncentrace methylacetátu a jodidových solí jsou významnými parametry v ovlivňování rychlosti karbonylace methanolu při výrobě kyseliny octové, zvláště při nízkých koncentracích vody v reaktoru. Použitím relativně vysokých koncentrací methylacetátu a jodidových solí se získává překvapivě vysoký stupeň stability katalyzátoru a produktivity reaktoru, i v případech, kdy kapalně reakční prostředí obsahuje vodu v nízké koncentraci, jako je například koncentrace asi 0,1 % hmotnostní, to znamená v tak nízké koncentraci, že může být tato koncentrace zhruba definována jako "omezená koncentrace" vody. Navíc použité reakční prostředí zlepšuje stabilitu rhodiového katalyzátoru, to znamená jeho odolnost proti srážení, zejména během stupně získávání produktu, kde destilace za účelem získání produktu kyseliny octové má sklon k odstranění oxidu uhelnatého z katalyzátoru, který je v prostředí udržovaném v reakční nádobě, ligandem se stabilizačním účinkem na rhodium. Tento patent Spojených států amerických č. 5 001 259 zde slouží jako odkazový materiál.

Kyselina octová, která vzniká karbonylací methanolu, se převádí na produkt o vysoké čistotě běžným způsobem, jako je například řada postupně prováděných destilačních procesů. Během destilace, prováděné za účelem vyčištění produkované kyseliny octové, se získávají vodné toky, které obsahují menší množství kyseliny octové, organického jodidu jako kokatalyzátoru a methylacetátu, které se recyklují do karbonylačního reaktoru. Protože je výhodné, alespoň pokud se týče zvýšení výroby kyseliny octové, snížit obsah vody v karbonylačním reaktoru dosti pod 12 %, a ve výhodném provedení přibližně na koncentraci 3 % až 4 % hmotnostní vody, recyklování těchto vodných proudů z procesu čištění

způsobuje, že kontrolování úrovně vody v reaktoru je problematické. Není efektivní tyto vodné proudy jednoduše vypouštět do okolního prostředí, protože by se vypouštěl cenný produkt, to znamená kyselina octová, stejně jako nezbytná činidla, která by se musela doplnit novými a nákladnějšími dodávkami.

Z dosavadního stavu techniky je známo, že při čištění kyseliny octové, vyrobené výše uvedenou karbonylací, je možno použít vodných proudů, které napomáhají při odstraňování nečistot z kyseliny octové jako produktu procesu. Tímto způsobem bylo zjištěno, že za karbonylačních podmínek s nízkým obsahem vody, má vyrobená kyselina octová nízké manganistanové číslo. Mezi nečistoty, které snižují manganistanové číslo kyseliny octové, patří karbonylové sloučeniny a organické jodidy. V evropském patentu EPO 487 284, publikovaném 5. května 1992, se uvádí proces sloužící k minimalizaci množství látek, obsahujících karbonylové sloučeniny a nenasycené sloučeniny, cirkulujících v karbonylační reakční směsi, což vede ke snadnějšímu čištění kyseliny octové. Při tomto procesu karbonylové nečistoty reagují s aminovou sloučeninou na oximy, přičemž tyto oximy se odstraňují destilací, zahrnující přidání vody k extraktu nebo jinou metodu solvatování oximů ve vodné fázi.

Jiný proces čištění, který zahrnuje odstranění nečistot z vyrobené kyseliny octové, zahrnuje odstranění alkanů ze surového produktu kyseliny octové. Vznik alkanů zjistil Price. Jeho vynález, popsáný a nárokovaný v patentu Spojených států amerických č. 4 102 922, zahrnuje odstraňování alkanů strippingem těkavých složek vznikajících při této reakci a jejich oddělování od alkanů po odstranění

katalyzátoru. Reakční směs se zavádí do zařízení, která se označuje jako mžiková odpařovací kolona, kde se produkty odpaří a oddělí od zbytku katalyzátoru. Katalyzátor se potom recykluje do reaktoru. Odpařený produkt, obsahující methyljodid, vodu, kyselinu octovou a alkany, se vede do rozdělovací kolony a ponechá se oddělit na alespoň dvě kapalné fáze, kde jedna fáze obsahuje kyselinu octovou a vodu, která se vrací do reaktoru, přičemž druhá fáze je označována jako fáze těžká. Pro oddělení alkanů se dílčí proud těžké fáze z dělicí kolony stripuje ve stripovací koloně pomocí oxidu uhelnatého, který je použit jako stripovací plyn, přičemž tímto způsobem se oddělí alkany, které se odstraňují z procesu jako proud ze spodku později provedené destilace.

V patentu Spojených států amerických č. 5 371 286 se popisuje postup, podle kterého se alkany odstraňují. Priceovou metodou, avšak s neočekávaným přínosem spočívajícím v provedení, podle kterého se získá kyselina octová ze zbytku, který by se podle dřívějšího způsobu vypouštěl do odpadu. Ve výhodném provedení postupu podle tohoto vynálezu se odstraňování alkanů provádí za podmínek nízkého obsahu vody, přičemž se v reakčním systému udržuje rovnováha vody.

Jak bylo uvedeno ve shora uvedeném textu, karbonylace methanolu, dimethyletheru, methylacetátu nebo jejich směsí, probíhá v přítomnosti kovu z VIII. skupiny periodického systému jako karbonylačního katalyzátoru. Tyto karbonylační reakce zahrnují katalytickou reakci za použití oxidu uhelnatého, která je prováděna v přítomnosti halogenidového promotoru, jako je například organický halogenid, jak bylo uvedeno v patentu Spojených států amerických č. 3 769 329,

nebo za podmínek nízkého obsahu vody, jak je uvedeno ve výše zmíněném patentu Spojených států amerických č. 5 001 259, kde roztok katalyzátoru obsahuje nejen kovový katalyzátor z VIII. skupiny a organický halogenid jako promotor, ale též další jodidovou sůl. V těchto procesech je nástřik methanolu, dimethyletheru, methylacetátu nebo jejich směsi podroben karboxylaci v karboxylačním reaktoru pracujícím s kapalnou fází. Oddělení produktů se docíluje odvedením obsahu reaktoru do mžikové odpařovací kolony, ze které se roztok katalyzátoru odtahuje jako spodní proud a recykluje se do reaktoru, zatímco proud z horního prostoru, který obsahuje hlavně vyrobenou kyselinu octovou spolu s methyljodidem, methylacetátem a vodou, se vede do kolony, ve které se provádí oddělování methyljodidu a kyseliny octové. Podíl odtahovaný z horní části dělicí kolony obsahuje hlavně methyljodid a methylacetát, zatímco ze spodní části nebo z boku dělicí kolony se odtahuje vyrobená kyselina octová, která se obvykle vede k dalšímu čištění dokončovací destilací. Těžká fáze, která je součástí odtahovaného podílu z horní části kolony, obsahuje většinu alkanů, které se odstraňují popsáním způsobem podle tohoto vynálezu. Tímto způsobem se těžká fáze odtahovaná z horní části dělicí kolony destiluje v refluxní koloně při refluxním poměru od asi 0,5 do asi 5. Proud z horní části této refluxní kolony, který obsahuje methyljodid, methylacetát a karboxylové nečistoty, se odebírá a vrací do reaktoru, nebo se dále zpracovává k odstranění karboxylových nečistot. Zbytek z této kolony se vede do dekantéru, kde se fáze oddělují přidávkem vody. Spodní fáze, kterou je v podstatě voda a kyselina octová, se vrací do reaktoru. Horní fáze, obsahující v podstatě všechny alkany, je odpadem a může se odstraňovat nástřikem do spalovacího zařízení nebo zpracovat podobným jiným způsobem. Ve výhodném provedení

postupu podle tohoto vynálezu, popsaném v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 052 429, se vyvolá oddělení fází přidávkem dílčího proudu z horní části kolony na sušení kyseliny octové, která je zařazena dále v řetězu čištění. Proud z horní části sušicí kolony se nejprve destiluje, aby se oddělil methylacetát a methyljodid od vodného spodního proudu. Vodný spodní proud, pocházející z destilování horního proudu ze sušicí kolony, se použije jako voda pro oddělení fází a k udržení vodní rovnováhy v karbonylačním reakčním systému.

Naneštěstí dílčí proud odváděný z horní části sušicí kolony, který je využit shora uvedeným způsobem, může obsahovat až 20 % hmotnostních kyseliny octové, která zůstává ve vodné spodní fázi během destilace, a slouží k odstranění ethylacetátu a methyljodidu. Odstraněním kyseliny octové z tohoto toku se zvýší jeho účinnost ve fázi oddělování alkanů z vodné fáze. Kromě toho je třeba uvést, že je-li v systému přítomno příliš mnoho vody, potom čištění tohoto vodného proudu bez účinného odstranění kyseliny octové z něj není efektivní, protože cenná vyrobená kyselina octová se vylévá do odpadu. Způsoby oddělování kyseliny octové z vodné fáze například destilací, nebo rozpouštědlovou extrakcí, nejsou pokud se týče vynaložených nákladů efektivní, přičemž je třeba vzít v úvahu náklady na energii použité při destilaci a potřeby vysokých kapitálových investic, pokud se použije rozpouštědlová extrakce.

Současně je při provádění tohoto postupu potřeba regulovat úroveň vody v karbonylačním systému, což platí zejména v případech, kdy se má koncentrace vody v karbonylačním reaktoru udržovat pod úrovní asi 12 %



hmotnostních.

Dále je zde potřeba zpracovat další zředěné kyselé vodné proudy vzniklé v procesu dělení po karbonylaci a v procesu čištění, aby se oddělila kyselina octová z vodné fáze efektivním způsobem, pokud se týče vynaložených nákladů. Tak například lehká fáze ze stripovací kolony, obsahující kyselinu octovou a vodu, se může použít k vyvolání separace fází, což je popsáno ve shora uvedeném textu, pokud jsou kyselina octová a voda odděleny. Recyklace vody se pak může snadněji kontrolovat bez současných ztrát kyseliny octové.

Podle předmětného vynálezu bylo zjištěno, že současně s tím, jak se koncentrace vody v reaktoru sníží na méně než 12 % hmotnostních, zde dochází v procesu čištění k nutnosti zpracování zředěných kyselých vodných proudů, což je nutno provést za účelem oddělení kyseliny octové ze zředěných vodných roztoků aby se zabránilo vypouštění kyseliny octové s vodou do odpadu a aby se získaly kontrolovanější vyčištěné vodné proudy, které se mohou recyklovat nebo efektivně využívat během čištění vyrobené kyseliny octové.

#### Podstata vynálezu

Postup podle tohoto vynálezu je zaměřen na zpracování zředěných vodných proudů kyseliny octové, které vznikají během karbonylace methanolu, dimethyletheru, methylacetátu nebo jejich směsí v přítomnosti karbonylačního katalyzátoru na bázi kovu z VIII. skupiny periodického systému, a zejména na zpracování těchto proudů takovým způsobem, aby se účinně a efektivně, pokud se týče vynaložených nákladů, oddělila kyselina octová z vodné fáze. Oddělení kyseliny octové



z vodné fáze umožňuje použití takto získané vodná fáze při čištění kyseliny octové, jako je tomu například při odstranění karbonylových sloučenin, což je popsáno v evropském patentu EPO 487 284, a/nebo pro odstranění alkanů, jak je popsáno v patentu Spojených států amerických č. 5 371 286. Rovněž je důležité, že vodné proudy, které jsou nyní zbaveny relativně malých množství v nich obsažené kyseliny octové, se mohou podle potřeby recyklovat, nebo čistit bez vypouštění cenného produktu, což poskytuje zlepšený způsob kontroly obsahu vody během celého procesu karbonylace. Tato skutečnost je zvláště užitečná v případech, kdy je obsah vody v karbonylačním reaktoru značně snížen, například pod 12 % hmotnostních nebo pod 5 % hmotnostních. Při předchozích postupech podle dosavadního stavu techniky, při kterých se recyklovaly vodné proudy obsahující reakční činidla, kokatalyzátory a vodu, se přidávala voda přímo do prostoru reaktoru. Tyto proudy není možno vypouštět do okolního prostředí jednoduchým způsobem, neboť dochází ke značným ztrátám způsobeným vypouštěním cenných výchozích látek a vyrobené kyseliny octové, které jsou přítomny v těchto vodných proudech.

Podle předmětného vynálezu se zředěné kyselé vodné proudy z procesu čištění kyseliny octové, jako je například zředěná kyselá lehká fáze z dělicí kolony a/nebo alespoň dílčí proud z horní části sušicí kolony kyseliny octové, které obsahují vodu a malá množství kyseliny octové, methyljodidu a methylacetátu, zpracovávají pomocí přídavku methanolu za podmínek, které vyvolají reakci methanolu s kyselinou octovou za vzniku níže vroucího methylacetátu a vody, přičemž tento methylacetát, methyljodid a případně nezreagovaný methanol se z vodné fáze oddělují destilací.

Zpracování proudu z horní části sušicí kolony se provádí katalytickou destilací, prováděnou v přítomnosti kyselého katalyzátoru. Do katalytického pásma katalytické destilační jednotky se zavádí proud z horní části sušicí kolony a methanol. Vzniklý methylacetát se odvádí z jednotky jako destilát a vyčištěná vodná fáze odchází jako produkt ze spodní části této jednotky. Podle předmětného vynálezu bylo zjištěno, že se alespoň 90 % kyseliny octové z proudu z horní části sušicí kolony může přeměnit na methylacetát a odvést jako destilát, který se pak recykluje do karbonylačního procesu. Vodná fáze ze spodní části se může použít jako pomocná látka při oddělování alkanů, a/nebo karbonylových sloučenin, z vyrobené kyseliny octové, jak bylo výše popsáno. V případě potřeby se může z hlediska zachování rovnováhy vody část spodní vodné fáze vyčistit aniž by došlo k vypouštění cenných látek. Navíc se může značně zlepšit účinnost extrakce během fázového oddělení alkanů a/nebo karbonylových sloučenin z kyseliny octové což snižuje objem odpadu.

Postup zpracovávání zředěných vodných toků kyseliny octové podle předmětného vynálezu je možno popsat ve spojení s procesem čištění, který slouží k získávání čisté kyseliny octové jako produktu postupu, vyrobené karbonylačním postupem. Zejména se může vhodně způsob zpracování podle tohoto vynálezu zařadit do procesu oddělování alkanů z produktu kyseliny octové

Postup čištění podle tohoto vynálezu je využitelný v kterémkoliv procesu použitém ke karbonylaci methanolu, dimethyletheru, methylacetátu a jejich směsí má kyselinu octovou v přítomnosti karbonylačního katalyzátoru na bázi kovu z VIII. skupiny periodického systému, a jodidu jako

promotoru. Zvláště vhodným procesem v tomto směru je rhodiem katalyzovaná karbonylace methanolu na kyselinu octovou při nízkém obsahu vody, jak je uvedeno ve výše zmíněném patentu Spojených států amerických č. 5 001 259. Obecně je možno uvést, že se předpokládá, že rhodiová složka katalytického systému je přítomna ve formě koordinační sloučeniny rhodia s halogenidovou složkou, která poskytuje alespoň jeden z ligandů této koordinační sloučeniny. Vedle koordinační sloučeniny rhodia a halogenidu se rovněž předpokládá, že ligandy oxidu uhelnatého vytvářejí koordinační sloučeniny nebo komplexy s rhodiem. Rhodiová složka katalytického systému se může dodávat zaváděním rhodia do reakčního pásma, přičemž je rhodium přítomno ve formě kovového rhodia, solí nebo oxidů rhodia, organických sloučenin rhodia, koordinačních sloučenin rhodia a podobně.

Promotorová komponenta tohoto katalytického systému, obsahující halogenid, je tvořena sloučeninou halogenu obsahující organický halogenid. V daném případě je tedy možno použít alkyhalogenidové sloučeniny, arylhalogenidové sloučeniny a substituované alkyhalogenidové nebo arylhalogenidové sloučeniny. Halogenidový promotor je ve výhodném provedení přítomen ve formě alkyhalogenidu, ve kterém alkylová skupina odpovídá alkylové skupině ve výchozím nastříkovaném alkoholu, který se podrobuje karbonylaci. Při karbonylaci methanolu na kyselinu octovou bude tedy halogenidový promotor obsahovat methylhalogenid a výhodněji metyljodid.

Použité kapalně reakční prostředí může obsahovat libovolné rozpouštědlo, které je kompatibilní s použitým katalytickým systémem, přičemž do skupiny těchto sloučenin je možno zařadit čisté alkoholy nebo směsi nastříkovaného

alkoholu a/nebo požadovanou karboxylovou kyselinu a/nebo estery těchto dvou sloučenin. Výhodným rozpouštědlem a kapalným reakčním prostředím je v případě procesu karbonylace s nízkým obsahem vody vyrobená karboxylová kyselina. Při karbonylaci methanolu na kyselinu octovou je tedy výhodným rozpouštědlem kyselina octová.

Z dosavadního stavu techniky je známo, že při karbonylačních reakcích katalyzovaných rhodiem, má přídavek vody blahodárny účinek na reakční rychlost (viz patent Spojených států amerických č. 3 769 329). Vzhledem k výše uvedenému známému poznatku tedy průmyslové provozy pracují s koncentrací vody alespoň 14 % hmotnostních (viz. evropský patent č. EP 055618). Z tohoto důvodu je zcela neočekávatelné, že je možno dosáhnout reakčních rychlostí, které jsou v podstatě stejné anebo vyšší než rychlost reakce, získaná s výše uvedenými vysokými koncentracemi vody, i při provádění postupů, při kterých se používá koncentrací vody pohybujících se pod 14 % hmotnostních a i při tak nízkých koncentrací vody, jako například 0,1 % hmotnostní.

Při provádění karbonylačního procesu, který je nejvhodnější pro výrobu kyseliny octové, se požadované reakční rychlosti docilují i při nízkých koncentracích vody tím, že se do reakčního prostředí přidá methyljodid a další jodidový ion mimo jodid, který je přítomen jako promotor katalyzátoru, jako je například methyljodid nebo jiný organický jodid. Dodatečným jodidovým promotorem je jodidová sůl, přičemž ve výhodném provedení je tímto promotorem jodid lithný. Podle předmětného vynálezu bylo zjištěno, že při nízkých koncentracích vody působí methylacetát a jodid lithný jako promotory rychlosti jen v případě přítomnosti

vysokých koncentracích každé z těchto látek, a že úroveň promotování je vyšší, když jsou současně přítomny obě tyto složky. Ke stabilizaci katalyzátoru a k promotování reakce může být vhodná koncentrace jodidového iontu pohybující se v rozmezí od 2 do 20 % hmotnostních. Tato skutečnost nebyla známa z dosavadního stavu techniky při provádění těchto postupů před podáním patentu Spojených států amerických č. 5 001 259. Předpokládá se, že koncentrace jodidu lithného, použitá v reakčním prostředí ve výhodném provedení karbonylačního reakčního procesu, by měla být dosti vysoká ve srovnání s koncentracemi, jaké byly používány při provozování dřívějších postupů, při kterých se používalo halogenidových solí v reakčních systémech tohoto druhu.

Karbonylační reakce, při které se jako výchozí látky používá methanol a jako produkt se získává kyselina octová, se může provádět tak, že se do intenzivního kontaktu uvádí nastříkovaný podíl methanolu, který je v kapalně fázi, s plynným oxidem uhelnatým, který probublává tímto kapalným reakčním prostředím, obsahujícím rhodiový katalyzátor, methyljodid jako promotor, methylacetát a další jodidovou sůl jako promotor, za podmínek teploty a tlaku, vhodných pro vznik karbonylovaného produktu. Všeobecně je možno uvést, že v katalytickém systému je důležitá koncentrace jodidového iontu a nikoliv kation spojený s jodidem, takže při dané molární koncentraci jodidu není povaha kationtu tak významná, jako je vliv koncentrace jodidu. Při provádění tohoto postupu podle vynálezu je možno použít libovolnou kovovou jodidovou sůl nebo libovolnou jodidovou sůl organického kationtu, ovšem za předpokladu, že tato sůl je dostatečně rozpustná v reakčním prostředí, aby bylo dosaženo požadované hladiny jodidu. Touto jodidovou solí může být kvarterní sůl organického kationtu nebo jodidová sůl

anorganického kationtu. Výhodnou je jodidová sůl prvku ze skupiny zahrnující kovy skupiny Ia a IIa periodické tabulky, jak je uvedeno v "*Handbook of Chemistry and Physics*", CRC Press, Cleveland, Ohio, 1975-1976 (56.ed.). Zejména jsou vhodné jodidy alkalických kovů, a ve výhodném provedení podle vynálezu se používá jodid lithný. Při karbonylaci, prováděné v systému s nízkým obsahem vody, což je nejvhodnější varianta tohoto postupu podle vynálezu, je v roztoku katalyzátoru přítomen dodatečný jodid kromě organického jodidu jako promotoru, v množství pohybujícím se v rozmezí od asi 2 do asi 20 % hmotnostních, ve výhodném provedení v rozmezí od 5 do 15 % hmotnostních, methylacetát je přítomen v množstvích pohybujících se v rozmezí od asi 0,5 % do asi 30 % hmotnostních, ve výhodném provedení v rozmezí od 2 do 5 % hmotnostních, a methyljodid je přítomen v množstvích v rozmezí od asi 5 % do asi 20 % hmotnostních, ve výhodném provedení v rozmezí od 10 do 16 % hmotnostních, a nejvýhodněji v rozmezí od 12 % do 15 % hmotnostních. Rhodiový katalyzátor je přítomen v množstvích pohybujících se v rozmezí od 200 do 1000 ppm a ve výhodném provedení v rozmezí od 300 do 600 ppm.

Obvyklé reakční teploty pro karbonylaci se pohybují přibližně v rozmezí od 150 do 250 °C, přičemž ve výhodném provedení se toto teplotní rozmezí pohybuje v rozmezí od asi 180 do 220 °C. Parciální tlak oxidu uhelnatého se může pohybovat v širokých rozmezích, obvykle se však pohybuje v rozmezí od 200 do 3000 kPa a ve výhodném provedení v rozmezí od 300 do 1000 kPa. Vzhledem k parciálním tlakům vedlejších produktů a k tlaku par přítomných kapalin se celkový tlak v reaktoru pohybuje v rozmezí od asi 1,5 MPa do 4 MPa.

### Popis obrázků

Na přiložených obrázcích je blíže ilustrován postup podle předmětného vynálezu, přičemž :

na obr. 1 je znázorněno reakční schema postupu karbonylace methanolu a oddělování kyseliny octové,

a na obr. 2 je znázorněn první stupeň, týkající se postupu odstraňování alkanu.

Na obr. 1 je znázorněn typický reakční systém a obvykle používaná soustava pro oddělování kyseliny octové, které se mohou použít pro karbonylaci methanolu na kyselinu octovou, přičemž při tomto postupu se jako katalyzátoru používá rhodia a jako promotoru se používá jodidu. Toto zařízení tvoří karbonylační reaktor 10 s kapalnou fází, mžiková destilační kolona 12, dělicí kolona 14 pro oddělování methyljodidu a kyseliny octové a sušicí kolona 22 pro kyselinu octovou. Tento karbonylační reaktor je obvykle tvořen nádobou s míchacím zařízením, v níž je obsah reagujících kapalin udržován automaticky na konstantní výšce. Do tohoto reaktoru se kontinuálně zavádí čerstvý methanol, voda podle potřeby k udržování alespoň nepatrné koncentrace vody v reakčním prostředí, recyklovaný roztok katalyzátoru přiváděný ze spodní části odtlakovací nádoby, recyklovaná fáze methyljodidu a methylacetátu a vodná fáze kyseliny octové odtahovaná z horní části dělicí kolony 14 na methyljodid a kyselinu octovou. Rovněž je možno použít i jiných alternativních destilačních systémů, pokud tyto systémy mají prostředky pro získávání surové kyseliny octové a prostředky k recyklování roztoku katalyzátoru, methyljodidu a methylacetátu do reaktoru. Ve výhodném provedení tohoto procesu se oxid uhelnatý kontinuálně zavádí do karbonylačního reaktoru 10 bezprostředně pod míchací



zařízení, které se používá k promíchání obsahu reakční nádoby. Prívod plynu je tímto způsobem v reagující kapalině pomocí tohoto prostředku pečlivě rozptylován. Z reaktoru se odvádí proud odpadního plynu, což slouží k tomu aby se zabránilo nahromadění plyných vedlejších produktů a aby se udržoval nastavený parciální tlak oxidu uhelnatého v daném celkovém tlaku v reaktoru. Teplota v reaktoru se reguluje automaticky a oxid uhelnatý se přivádí rychlostí, postačující k udržení požadovaného celkového tlaku v reaktoru.

Kapalný produkt se odtahuje z karbonylačního reaktoru 10 v takovém množství, které je dostatečné k udržování konstantní hladiny tohoto produktu v uvedeném reaktoru, a tento podíl se odvádí do mžikové destilační kolony 12 prostřednictvím potrubí 11. Z mžikové destilační kolony 12 se roztok katalyzátoru odebírá jako spodní proud 13 (převážně obsahující kyselinu octovou, obsahující rhodium a jodidovou sůl spolu s menšími množstvími methylacetátu, methyljodidu a vody), zatímco proud 15 z horní části mžikové destilační kolony obsahuje hlavně vyrobenou kyselinu octovou, spolu s methyljodidem, methylacetátem a vodou. Plyny, rozpuštěné v proudu vedeném potrubím 11, tvořené částí oxidu uhelnatého spolu s vedlejšími produkty, jako je například methan, vodík a oxid uhličitý, se odvádí z mžikové destilační kolony jako proud 15 a tento podíl se odvádí do dělicí kolony 14, tedy do sběrače 35 pro shromažďování horního podílu odváděného z dělicí kolony a systém opouštějí odventilováním ze sběrače 35 horního podílu odváděného z dělicí kolony. Proud 20 z horní části dělicí kolony na rozdělávání methyljodidu od kyseliny octové, obsahující hlavně methyljodid a methylacetát spolu s malým množstvím vody a kyseliny octové a s těkavými látkami, se normálně

recykluje potrubím 21 do karbonylačního reaktoru 10.

Vyrobená kyselina octová, odebíraná z boku poblíž spodní části dělicí kolony 14 na rozdělování methyljodidu a kyseliny octové (může se odebírat rovněž jako spodní proud), se vede potrubím 17 do sušicí kolony 22 ke konečnému čištění, jako je například odstranění vody destilací.

Při provádění karbonylačního procesu podle Price, (viz výše uváděná citace), bylo zjištěno, že alkanové nečistoty, které se hromadí v proudu 20 z horní části rozdělovací kolony, se z tohoto proudu odstraňují z tohoto důvodu, aby se zabránilo zvyšování množství alkanu v reaktoru, čímž se zlepšuje kvalita vyrobené kyseliny octové. Podle Price se odstraňování alkanů provádí stripováním látek obsažených v proudu 30 proudem oxidu uhelnatého. Zbytek z tohoto procesu se po vychladnutí rozděluje na dvě fáze, jak bude ukázáno ve srovnávacím příkladu níže. Horní vrstva obsahuje alkany a alkyljodidy, zatímco spodní vrstva obsahuje převážně kyselinu octovou, kyselinu propionovou a vodu.

Pokud se proud 20 z horní části dělicí kolony zcondenzuje za použití postupu podle tohoto vynálezu, potom se rozdělí, pokud je přítomno dostatečné množství vody, na dvě kapalně fáze v dekantéru 35. Těžká fáze 30 je tvořena hlavně methyljodidem s malým obsahem methylacetátu a kyseliny octové, jakož i alkanovými a karbonylovými nečistotami. Lehká fáze 32 je tvořena hlavně vodou a kyselinou octovou s malým obsahem methylacetátu a karbonylových nečistot. Těžká fáze 30 z procesu dělení na methyljodid a kyselinu octovou je podrobena zpracování podle tohoto vynálezu, přičemž se odvádí jako proud 40, nebo se recykluje jako proud 21.

Jak bylo uvedeno výše, podle předmětného vynálezu bylo zjištěno, že dělení proudu 20 na těžkou fázi 30 a lehkou fázi 32 v dekantéru 35, umožňuje, aby se lehká fáze použila jako nástřík do katalytického destilačního systému 50 (viz obr. 2), a aby bylo možno tuto těžkou fázi destilovat prostou destilací v refluxní koloně při refluxním poměru asi 0,5 až asi 5, výhodně od asi 1 do asi 3, přičemž se proud ze spodní části této kolony odvádí do dekantéru 45. Přídavkem vody do dekantéru 45 ze stripovací sekce 54 katalytické destilační kolony 50 je možno dosáhnout toho, že se proud odváděný ze spodní části této kolony, který se běžně nedělí na dvě fáze, na tyto dvě fáze rozdělí, přičemž dělení proběhne tak, že do horní vrstvy přechází více alkanů a do vodné spodní vrstvy přechází více kyseliny, než je tomu v porovnání postupu podle předmětného vynálezu s Priceovou metodou. Při tomto zdokonalené dělení se získá spodní vodná vrstva, která obsahuje další získatelnou kyselinu octovou. Tato kyselina octová se nejvýhodněji recykluje do procesu, místo toho, aby byla podle Priceovy metody pro systém ztracena.

Při provádění postupu zpracovávání podle tohoto vynálezu se voda, použitá pro dělení, může získávat z různých proudů tohoto procesu čištění, a to nejspíše ze sušicí kolony 22 na kyselinu octovou nebo z dělicí kolony 14. Při provádění postupu podle vynálezu se alespoň dílčí proud 26 z horní části sušicí kolony 22, a/nebo lehká fáze 32 z dělicí kolony 14, které obsahují převážně vodu s malým množstvím kyseliny octové, methyljodidu a methylacetátu, nechají reagovat s methanolem, aby se kyselina octová převedla na methylacetát a vodu, a lehké organické sloučeniny, obsahující methyljodid, methylacetát

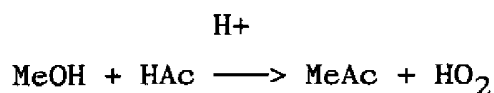
a nezreagovaný methanol, se recyklují do procesu se zůstatkovým podílem vody, která se pak použije k tomu, aby vyvolala dělení podílů odebíraných ze spodní části věže 40 v nádobě 45. Proud 26 z horní části sušicí kolony 22 obsahuje běžně 5 % až 20 % hmotnostních kyseliny octové. Lehká fáze z dělicí kolony 14 běžně obsahuje 20 % až 30 % hmotnostních kyseliny octové. V procesu, popsáném ve výše zmíněném patentu Spojených států amerických č. 5 371 429 se proud 26 z horní části sušicí kolony destiluje, aby se odstranil methyljodid a methylacetát z vodné fáze, obsahující kyselinu octovou. Vodná fáze se zředěnou kyselinou octovou se použije při dělení. Jak bylo uvedeno dříve, odstranění alkanů se podstatně nezlepší, je-li přítomno větší množství kyseliny octové. Vypouštění vodného toku do odpadu rovněž není příliš efektivní, pokud se týče vynaložených nákladů, protože se takto vypouští kyselina octová.

V prvním stupni procesu odstraňování alkanů, viz postup zobrazený na obrázku 2, se proud těžké fáze 30, který obsahuje alkanové a karbonylové nečistoty, zavádí do refluxní kolony 40, v níž se udržuje poměr refluxu od asi 1 do asi 50 pomocí regulování proudů 42 a 43. Proud odváděný z horní části této refluxní kolony se buď recykluje do procesu, nebo se dále zpracovává za účelem odstranění karbonylových nečistot, například metodou podle souběžné patentové přihlášky, která má naše označení Docket c-7046 nebo evropského patentu EPO 487 284, přičemž potom se recykluje.

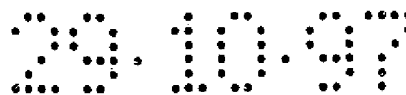
Zbytek odváděný z kolony 40 se zavádí jako proud 44 do dekantéru 45. Do tohoto dekantéru se rovněž přidává vodný proud 46 postupující do dekantéru společně s proudem 44, což

vyvolá rozdělení zbytku na dvě fáze. Horní organická fáze, označená jako proud 47 obsahuje alkany, které se zneškodňují ekologicky vhodným způsobem, a spodní vodná fáze označená jako proud 48 obsahuje vodu a kyselinu octovou, přičemž tento proud se buď recykluje do reaktoru 10, do mžikové destilační kolony 12, do dělicí kolony 14, do sušicí kolony 22, nebo do dekantéru 35.

Při provádění postupu podle tohoto vynálezu pochází alespoň část vodného proudu 46, pokud ne všechn, vedeného do dekantéru 45 k oddělení alkanů od vodné fáze, z vodného horního proudu 26 ze sušicí kolony 22. Nyní se může podle obrázku 2 podrobněji popsat zpracování tohoto proudu z horní části sušicí kolony 26 pomocí reakce a oddělení kyseliny octové (jako methylacetátu) z vody. Proud 26 z horní části sušicí kolony se vede do katalytické destilační kolony 50, kde se za přídavku methanolu (MeOH) kyselina octová (HAc) esterifikuje v přítomnosti kyselého katalyzátoru na methylacetát (MeAc) a vodu takto :



Postupem podle tohoto vynálezu reaguje methanol a kyselina octová v jediné kontinuální katalytické destilační jednotce 50, která poskytuje dostatečnou dobu zdržení, aby se docílila vysoká konverze reagujících látek na methylacetát. Podle vynálezu bylo zjištěno, že se může dosáhnout přeměny více než 90 % kyseliny octové, obsažené v proudu 26 odváděném z horní části sušicí kolony, na methylacetát.



Tato vysoká konverze methanolu a kyseliny octové na methylacetát se dociluje protiproudým tokem reagujících látek a současným odstraňováním produktů. Při provádění postupu podle tohoto obrázku 2 se proud 26 odváděný z horní části sušicí kolony, obsahující vodu, asi 5 % až 20 % hmotnostních kyseliny octové a malá množství methyljodidu a methylacetátu, vede do horní části katalytické oblasti 52, umístěné v jednotce 50, zatímco methanol se přivádí do spodní části katalytické oblasti 52. Podmínky v celé jednotce 50 jsou takové, aby reagující složky protékaly protiproudě katalytickou oblastí 52 a reagovaly na methylacetát a vodu. Methylacetát, který má nižší teplotu varu než voda, se oddestilovává horem a může se vracet do karbonylačního systému. Většina vody, která vzniká v této koloně, se vede dolů kolonou 50 a vytváří zbytkový tok, který se odvádí ze spodní části této kolony 52 jako vodný proud 62, jehož část (nebo veškerý podíl) může tvořit vodný proud 46.

Esterifikace kyseliny octové methanolem je rovnovážná reakce, při níž za podmínek vsázkového procesu normálně probíhá zpětná reakce, při které dochází k hydrolyze methylacetátu na methanol a kyselinu octovou. Kontinuálním prováděním reakce methanolu s kyselinou octovou, která je obsažena v proudu 26 odváděném z horní části sušicí kolony, a/nebo v lehké fázi 32 z dělicí kolony, a oddestilováváním vytvářeného methylacetátu je reakce vedena k tvorbě methylacetátu a vody a poskytuje vysoce čistý vodný proud ze spodní části odváděné z jednotky 50.

Nyní je možné přistoupit k podrobnějšímu popisu katalytické destilační jednotky 50 a podmínek udržovaných v této jednotce. Nastříkovaný proud 28 do této jednotky je

tvořen různými proudy obsahujícími zředěnou kyselinu octovou, a sice proudem 32a, což je dílčí proud z proudu 32, který se skládá z lehké fáze odváděné z dekantéru dělicí kolony 35, proudem 26a, což je dílčí proud z proudu 26, to znamená proud odváděného z horní části sušicí kolony, a proudem 27a, což je dílčí proud spojeného proudu odváděného z horní části sušicí kolony a lehké fáze z dekantéru dělicí kolony 35. Jednotka katalytické destilace je uspořádána a provozována tak, aby byl v této jednotce vytvořen intenzivní kontakt mezi reagujícími činidly, to znamená kyselinou mezi octovou a methanolem, a intenzivní kontakt reagujících činidel, to znamená kyseliny octové a methanolu, s katalyzátorem. Používaným katalyzátorem je ve výhodném provedení silně kyselý katalyzátor. Tento katalyzátor se výhodně používá v pevné formě a tvoří pevné lože, které je uloženo v koloně 50 pomocí pater nebo náplně. Kyselým katalyzátorem je výhodně kationtová iontoměničová látka obsahující skupiny kyseliny sulfonové. Jako zvláště vhodné pro katalyzování reakce methanolu s kyselinou octovou, který je obsažena v proudu 26 odváděném z horní části sušicí kolony 26, a/nebo v proudu lehké fáze 32, byly shledány Amberlyst 15, Amberlyst 35 a Amberlyst 36. Pevné lože katalyzátoru tvoří katalytické pásmo 52. I když by bylo možné použít katalyzátor v kapalně formě, jako je například kyselina sírová, bylo by potom nutné oddělit tento katalyzátor od proudu odváděného ze spodní části této kolony, než se tento proud použije k oddělování alkanů. Ve výhodném uspořádání pevného lože je pro uložení pevného lože katalyzátoru použitelná při provádění postupu podle vynálezu jakákoliv známá konstrukce pater nebo náplně v katalytické destilační jednotce 50. Zvláště vhodným prostředkem pro uložení pevného lože katalyzátoru v jednotce 50 je náplň Koch Katamax.

Reagující methanol se může do jednotky 50 dodávat ve stechiometrických množstvích ve vztahu ke kyselině octové, obsažené ve vstupujícím proudu 28. Molový poměr methanolu ke kyselině octové by měl být alespoň 1 : 1, přičemž při tomto poměru se zajistí převedení veškeré kyseliny octové na methylacetát. Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se používá přebytek methanolu. V této souvislosti je třeba poznamenat, že není specifikován žádný zvláštní maximální přebytek methanolu, protože každý přebytek methanolu se jednoduše oddestiluje z jednotky 50 a vrací se jako nástrík do karbonylačního reaktoru 10 potrubím 60 vedeným z horní části jednotky 50. Obvykle se ovšem molový poměr methanolu ke kyselině octové pohybuje v rozmezí od asi 1 : 1 do asi 10 : 1, ve výhodném provedení v rozmezí od asi 2 : 1 do 5 : 1 a podle nejvýhodnějšího provedení v rozmezí od asi 3 : 1 do 5 : 1.

Pod katalytickým pásmem 52 v jednotce 50 je stripovací pásmo 54 methanolu. Toto stripovací pásmo 54 pracuje tak, aby se oddělily níže vroucí methylacetát a methanol od výše vroucí vody a kyseliny octové, které klesají do spodní části jednotky 50. Spodní stripovací pásmo 54 jednotky 50 je obvykle zahříváno na teplotu souvisící s tlakovými podmínkami v této jednotce pomocí páry tak, aby se vydestiloval methanol z vody. Současně s tím, jak methanol stoupá touto jednotkou, dostává se do kontaktu s katalytickým pásmem 52 a s protiproudě stékající kyselinou octovou, a tímto způsobem dochází k reakci za vzniku methylacetátu a vody.

Stripovací pásmo 54 může být tvořeno jakýmkoliv běžnými destilačními patry, které jsou přizpůsobeny pro



protiproudý kontakt par s kapalinou, přičemž mezi tato patra je možno zahrnout síťová patra, probublávací kloboučková patra, klapková patra, propouštěcí kloboučková patra a pod. Vedle toho může stripovací pásmo obsahovat inertní náplň, jako jsou například Berlova sedélka, Raschigovy kroužky, zapadající sedélka, náplně s různou strukturou a pod. Ve stripovacím pásmu 54 se mohou použít jak destilační patra, tak náplňové sekce.

Pásmo 56 nad katalytickým pásmem 52 v katalytické destilační jednotce 50 může být uspořádáno různě. V jednom uspořádání je pásmo 56 pásmem rektifikačním, výhodně pracujícím v refluxním režimu, v němž jsou obsaženy běžná destilační patra nebo náplně, jak byly právě popsány výše, přičemž tímto způsobem se zlepší oddělení vzniklého methylacetátu a dalších níže vroucích organických látek, jako je například methyljodid a methanol, od vody. Methylacetát, methyljodid a nezreagovaný methanol se oddestilovávají v horní části jednotky 50 a odvádějí se potrubím 60 k recyklaci do procesu karbonylace. Voda, která zůstává v koloně 50, klesá kolonou dolů a tvoří zbytkový proud 62. Rektifikační pásmo může pracovat s refluxem nebo bez něj. Použití rektifikačního pásma 56 v jednotce 50 není nutno použít, podle vynálezu však bylo zjištěno, že toto pásmo značně snižuje množství vody, destilující z vrchu jednotky 50, a podobně snižuje procentuální podíl kyseliny octové ve spodním vodném proudu. Na druhé straně bez rektifikace je koncentrace vody, obsažené v destilátu odváděné z jednotky 50 v potrubí 60, značně vyšší, než když se rektifikace použije. Avšak celkový hmotnostní průtok vody, která se oddestilovává z horní části kolony a odvádí se prostřednictvím proudu 60 je podstatně nižší, než hmotnostní průtok vody, dodávané do jednotky 50 a přítomné

v proudu 26 odváděném z horní části sušicí kolony, nebo v proudu lehké fáze 32. Jestliže se tedy destilát z jednotky 50 všechen recykluje do reaktoru 10, potom je hmotnostní průtok vody, přítomné v proudu v potrubí 60 podstatně nižší, než hmotnostní průtok v proudech 26 nebo 32, čímž se voda může odvádět ze systému, i když destilát tvořící proud 60 obsahuje až 40 % hmotnostních vody.

Proud ze spodní části destilační kolony, neboli zbytkový tok 62, který obsahuje 2 % hmotnostní nebo méně kyseliny octové, která se dodávala do jednotky 50, se nyní může efektivně použít v různých stupních čištění celkového katalyzovaného procesu karbonylace methanolu, nebo je možno celý tento proud 62 nebo jeho část odvést do odpadu, což se provádí prostřednictvím proudu 64, a tímto způsobem se dosáhne v případě potřeby snížení koncentrace vody v karbonylačním katalyzátoru.

Podle obrázku 2 se alespoň část vodného zbytku 62 vede jako proud 46 do dekantéru 45, přičemž dochází ke spojení proudu 46 s proudem 44, což je zbytek z kolony 40. V alternativním provedení se proud 46 může vést přímo do dekantéru 45 jako boční přívod do tohoto dekantéru, což je místo nejvýhodnější pro vyvolání oddělení fází v dekantéru. V alternativním provedení se voda obsažená v proudu 62 odstraňuje ze systému jako čistá voda odváděná proudem 64.

Výhodou přidávání zpracovávací vody ze sušicí kolony do dekantéru místo přiváděné vnější vody je minimalizace množství vody, která se případně musí z reakčního systému odstranit. Stejně tak je důležité, že se zbytkový vodný proud 62 může odvádět z procesu karbonylace, a tím je možno regulovat a snižovat jakékoliv nadbytečné množství vody,

cirkulující v celém procesu karbonylace. Jak je patrné z obrázku 2, vodný proud 62 odváděný ze spodní části destilační kolony se může vypouštět potrubím 64. V tomto případě je důležité, že odpadní proud 64 je v podstatě čistá voda a je v ní obsažen pouze velmi malý podíl kyseliny octové, která se vypouští do odpadu. Využitím vodné fáze, neboli proudu 26, odváděné z horní části sušicí kolony a jejím použitím v procesu čištění a získáním proudu v podstatě čisté vody, která se může vypouštět do odpadu bez vypouštění cenných reagujících látek nebo produktu, je možné lépe kontrolovat hospodaření s vodou v karbonylačním procesu pro přeměnu methanolu, methylacetátu, nebo dimethyletheru na kyselinu octovou. To je zvláště důležité, protože obsah vody v karbonylačním reaktoru má být minimalizován, aby se tak zvýšila výroba kyseliny octové. Pokud se má úroveň vody v karbonylačním reaktoru 10 udržovat pod 12 % hmotnostními a spíše pod 5 % hmotnostními, potom systém hospodaření s vodou, který poskytuje katalytická destilační jednotka 50, se stává přínosnou součástí celého karbonylačního procesu.

Zatímco vodný zbytkový proud 62 byl popisován vzhledem k odstraňování alkanů z proudu odebíraného z horní části dělicí kolony a zejména z těžké fáze, obsahující methyljodid, odváděné jako proud z horní části z dělicí kolony 20, je v dané souvislosti zdůraznit, že vodný zbytek 62 se může použít v dalších čisticích procesech, které byly vyvinuty pro zlepšení kvality produktu odváděného z procesu karbonylace methanolu, methylacetátu, nebo dimethyletheru na kyselinu octovou. Jeden z těchto procesů zahrnuje odstraňování karbonylových sloučenin z těžké fáze, jak je popsáno v evropské patentové přihlášce EP 487 284 a v současně podané přihlášce (naše značka:C-7112). V každém

z těchto procesů se k těžké fázi přidává aminová sůl, aby reagovala s karbonylovými sloučeninami na oximy. Přídavek vody napomáhá solvatování oximů do vodné fáze a slouží k oddělení od níže vroucích organických látek, které se mohou vracet do procesu karbonylace.

Dále je třeba poznamenat, že zatímco vodný proud, obsahující kyselinu octovou, který se má zpracovat, je ve shora uvedeném textu specifikován jako proud získaný z horní části sušicí kolony a z lehké fáze z dělicí kolony, resp. z procesu dělení, existují další vodné toky, obsahující kyselinu octovou, vzniklé během procesu karbonylace, které se mohou zpracovat pomocí katalytické destilace postupem podle tohoto vynálezu. Ve všech případech je způsob podle tohoto vynálezu využitelný k regenerování kyseliny octové obsažené v těchto vodných proudech ve formě methylacetátu, dále ke snížení nákladů na energii, použitou při oddělování kyseliny octové z vody, a k získání čistších vodných toků, které se mohou použít ke kontrolování obsahu vody v celém procesu karbonylace. Odborníci pracující v daném oboru mohou velice snadno rozpoznat o které takové proudy se jedná při provádění procesu oddělování a čištění kyseliny octové z karbonylačního procesu na v podstatě bezvodou kyselinu octovou. Předpokládá se tedy, že kterýkoliv vodný proud, vzniklý během katalyzované karbonylace methanolu, methylacetátu a dimethyletheru, na kyselinu octovou, nebo během jejího čištění, který obsahuje až 50 % hmotnostních kyseliny octové, se může zpracovat pomocí katalytického způsobu destilace, uvedeného výše.

Příklady provedení vynálezu

Postup získávání kyseliny octové ze zředěných vodných proudů, vytvořených během procesu karbonylace a tento karbonylační postup budou v dalším blíže vysvětleny s pomocí konkrétních příkladů provedení, které jsou pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu.

**Srovnávací příklad 1**

Zbytek z alkanové stripovací kolony, pracující metodou podle Price, vznikající ve výrobě kyseliny octové, provozované způsobem podle patentu Spojených států amerických č. 5 001 259, se ponechá rozdělit na dvě fáze. Složení fází bylo analyzováno a vyjádřeno v hmotnostních procentech, pokud není uvedeno jinak, přičemž tato množství jsou uvedena v tabulce I.

Tabulka I

Složka	Horní	Dolní	Celkové složení
Alkany	90,8	11,0	43,0
Kyselina octová	9,0	88,4	56,6
Kyselina propionová	0,05	0,1	0,1
Voda	0,05	0,3	0,2
Jiné látky	0,1	0,2	0,2
Jodidy celkem (ppm)	1.480	430	850

**P ř í k l a d 1**

Podle tohoto provedení byl vzorek stejného materiálu, jako je uvedeno výše, dobře smíšen se stejným objemem vody a ponechán k rozdělení na dvě vrstvy. Složení vrstev bylo analyzováno a vyjádřeno v hmotnostních procentech, pokud není uvedeno jinak, v tabulce II.

Tabulka II

Složka	Horní	Dolní	Celkové složení
Alkany	98,5	0,1	45,4
Kyselina octová	0,4	46,5	53,6
Kyselina propionová	0,02	0,2	0,4
Voda	<0,5	53,0	0,3
Jiné látky	0,2	0,2	0,3
Jodidy celkem (ppm)	2020	<10	930

**Srovnávací příklad 2**

Postup podle dosavadního stavu techniky

Podle tohoto provedení byly vzorky získány z průmyslové výroby kyseliny octové, prováděné postupem, který popsal Price v patentu Spojených států amerických č. 4 202 922, přičemž podle tohoto příkladu se analyzoval průtok nástřiku a zbytku ze stripovací operace. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce (všechna hodnoty jsou

vedeny v % hmotnostních, pokud nejsou uvedeny ppm v této tabulce III.)

Tabulka III

Složka	Nástřik	Zbytek
Methyloidid	82,4	0,61 (jako MeI+MeOAc)
Methylacetát	9,7	-
Acetaldehyd	0,210	5,6 ppm
Methanol	0,170	54 ppm
Butyraldehyd	0,038	62 ppm
Ethyljodid	0,250	143 ppm
2-ethylkrotonaldehyd	<10 ppm	7,1 ppm

**P ř í k l a d 2**

Proces refluxování v koloně 40

Podle tohoto provedení byla použita kolona 40 se simulovaným provozem, přičemž proces v této koloně probíhal následujícím způsobem se stejným nástřikem jako ve srovnávacím příkladu 2:

Refluxní poměr: 2

Poměr proudu z horní části k nástřiku : 0,93

Tlak: 0,1 MPa

Teplota: 102,3 °C na spodku

41,4 °C na vrchu

Nástřík, proud z horní části kolony a zbytek se analyzovaly a výsledky jsou uvedeny v tabulce IV. (Všechny údaje jsou uvedeny v % hmotnostních, pokud není uvedeno jinak).

Tabulka IV

Složka	Nástřík	Horní konec	Zbytek
Methyljodid	82,4	90,4	<200 ppm (jako MeI+MeOAc)
Methylacetát	9,7	8,9	-
Acetaldehyd	0,210	0,195	-
Methanol	0,170	0,190	-
Butyraldehyd	0,038	nezj.	-
Ethyljodid	0,250	<100 ppm	3,7
Krotonaldehyd	7 ppm	nezj.	-
Alkany	2,0	100 ppm	21,2
Voda	0,4	0,08	0,12
2-ethylkrotonaldehyd	<10 ppm	nezj.	-

nezj. - nebylo nalezeno

### P ř í k l a d 3

V tomto příkladu se prováděla katalytická destilace vodného proudu, obsahujícího malé množství kyseliny octové, pomocí laboratorní kolony (50,8 milimetru), obsahující pevné lože Amberlystu 36, což je makroporézní katalyzátor na bázi pryskyřice obsahující kyselinu sulfonovou, od fy. Rohm



a Haas. Tato kolona byla tvořena třemi pásmy : spodním stripovacím pásmem, které mělo 20 pater, katalytickým pásmem, obsahujícím pevné lože katalyzátoru, a horním rektifikačním pásmem s 10 patry. Nástřík do kolony tvořil vodný proud obsahující 20 % hmotnostních kyseliny octové, který se přiváděl do horního prostoru pevného lože katalyzátoru. Přímo pod pevné lože katalyzátoru se do kolony přiváděl 100 % methanol. Molární poměr methanolu ke kyselině octové činil 4,3. Destilát z kolony se podrobil zahřívání při teplotě varu pod zpětným chladičem (refluxování) při refluxním poměru 1,5. Kolona pracovala při atmosférickém tlaku (0,1 Mpa) a při teplotě na horním konci kolony 64 °C a na spodku kolony 103 °C. Nástřík vodného proudu kyseliny octové a toku methanolu činil 14,1, případně 6,55 gramu/minutu.

Při katalytické destilaci bylo dosaženo 98,9 %-ní regenerace kyseliny octové ve formě methylacetátu. Destilát měl toto složení: 35,6 % methylacetátu, 3,2 % vody a 60,1 % methanolu (vše v % hmotnostních). Zbytkový tok měl toho složení: 0,27 % kyseliny octové, 98,3 % vody, <10 ppm methanolu a <10 ppm methylacetátu (vše v % hmotnostních).

#### P ř í k l a d 4

Podle tohoto provedení byl opakován stejný postup jako je uveden příkladu 3 s tím rozdílem, že vodný nástřík obsahoval 5 % kyseliny octové, refluxní poměr byl 1,25, molární poměr methanolu ke kyselině octové byl 4,4, kolona pracovala při teplotě 57 °C v horní části a při teplotě 103 °C ve spodní části. Množství nástříku vodné kyseliny octové činilo 14,35 gramu/minutu a methanolu

1,64 gramu/minutu.

Při katalytické destilaci bylo dosaženo 96,7 %-ní regenerace kyseliny octové ve formě methylacetátu. Destilát obsahoval 39,1 % methylacetátu, 60,4 % methanolu, 5,4 % vody a žádnou kyselinu octovou (vše hmotnostně). Zbytkový tok obsahoval 0,152 % kyseliny octové, 99,6 % vody, <10 ppm methanolu a <10 ppm methylacetátu (vše hmotnostní procenta nebo ppm).

#### P ř í k l a d 5

V tomto příkladu byla použita stejná laboratorní kolona jako je popsána v příkladu 3, s tím rozdílem, že tato kolona neobsahovala nad pevným ložem katalyzátoru destilační patra, takže nedocházelo v koloně nad katalyzátorem k rektifikaci nebo refluxu. Katalyzátorem byl opět Amberlyst 36, který byl smíchán s laboratorní náplní. Provedlo se osm pokusů, v nichž se měnily podíly kyseliny octové ve vodném nástřiku, poměry methanolu ke kyselině octové, a mírně se měnila teplota ve spodní části kolony. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce V. Zjistilo se, že při vyšší teplotě ve spodní části kolony bylo dosaženo zlepšení odstranění methanolu ze zbytku, ale rovněž se zvýšilo množství vody v proudu odváděném z horní části kolony. Teplota ve spodní části kolony se pohybovala v rozmezí od 95 °C do 105 °C. Molární poměr methanolu ke kyselině octové se pohyboval v rozmezí od 2 do 5,6 a přítok zředěné kyseliny octové se měnil s ohledem na koncentraci kyseliny od 10,4 do 20,9 %.

Z podílu vody, který se přiváděl do kolony, se procentuální obsah, který byl odventilován z horního konce

29.10.97

kolony, pohyboval v rozmezí od 22 do 36 % hmotnostních. To znamená, že asi 64 až 88 % z podílu přiváděné vody bylo odváděno ze spodní části kolony, přičemž bylo dosaženo 78 % až 98 %-ní regenerace obsažené kyseliny octové, přítomné v destilátu jako methylacetát.

Tabulka V/1

Pokus	Teplota	Nástřik (gramy/minutu)			Molový poměr
		č.	°C	%HAc	množství
1	105	10,8	30,2	8,43	4,8
2	101	10,4	29,0	8,95	5,6
3	97	20	17,65	8,6	4,6
4	103	20	18,48	9,2	4,6
5	103	20,9	29,56	7,5	2,3
6	95	17	40,10	8,7	2,4
7	100	18,3	16,24	6,05	3,9
8	105	18,3	32,28	6,05	2

Tabulka V/2

Pokus	Teplota	Složení na vrchu % hmot.				Odběr z vrchu průtočné množství g/m
		č.	°C	HAc	H <sub>2</sub> O	
1	105	1,9	41,3	42	16	19,67
2	101	1,8	38,8	43,6	17,7	19,14
3	97	2,3	30,5	45	22,8	16,65
4	103	2,5	30,2	41,4	23,2	17,13
5	103	3,5	35,8	29,1	34,8	19,06
6	95	4,2	34,7	22,7	40,3	20,54
7	100	2,4	36,8	33,4	28	12,31
8	105	3,7	39,5	17,6	39	15,07

Tabulka V/3

Pokus č.	Teplota °C	Složení zbytku % hmot.			Průtok zbytku	% Konverze
		HAc	H <sub>2</sub> O	MeOH	g/m	
1	105	1,2	98,7	0	20,29	78
2	101	1,3	97	0,0028	21,24	91
3	97	0,7	98,1	0,58	10,27	87
4	103	0,8	97,8	0,099	9,65	87
5	103	2,6	93,9	0,23	19,37	87
6	95	5,4	91,5	4,49	30,43	98
7	100	0,4	96,2	0,58	9,43	94
8	105	3,2	95,8	0	20,27	81

HAc = kyselina octová, MeOH - methanol, MeAc = methylacetát

Dr. Miloš Vsetecka v.r.

Za správnost:

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Způsob karbonylace jedné nebo více sloučenin, vybraných ze skupiny zahrnující methanol, dimethylether, nebo methylacetát, na kyselinu octovou, vyznačující se tím, že zahrnuje karbonylaci uvedeného methanolu, dimethyletheru, nebo methylacetátu v reakčním prostředí, které dále obsahuje karbonylační katalyzátor na bázi kovu z VIII. skupiny, methyljodid a vodu, za vzniku reakčního produktu obsahujícího kyselinu octovou a vodu, dále oddělování a čištění tohoto reakčního produktu na v podstatě bezvodou kyselinu octovou a jeden nebo více vodných proudů obsahujících asi 1 až asi 30 % hmotnostních kyseliny octové, přičemž při tomto postupu reaguje přinejmenším podíl přinejmenším jednoho z uvedených vodných proudů ze sušící kolony, nebo z dělicí kolony s methanolem v přítomnosti druhého katalyzátoru za vzniku methylacetátu a vody, a dále se odděluje methylacetát z vody a recykluje se tento methylacetát do reaktoru.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedeným druhým katalyzátorem je kyselý katalyzátor.

3. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že tento kyselý katalyzátor obsahuje kationtovýměnnou pryskyřici obsahující skupiny kyseliny sulfonové.

4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že reakce uvedeného vodného proudu se provádí kontaktováním uvedeného vodného proudu protiproudým způsobem s methanolem během kontaktování uvedeného vodného proudu a methanolu

s uvedeným druhým katalyzátorem.

5. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že alespoň část vody, oddělené z methylacetátu, se podrobí čištění.

6. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedené reakční prostředí obsahuje omezené množství až asi 12 % hmotnostních vody.

7. Způsob podle nároku 6, vyznačující se tím, že uvedené reakční prostředí obsahuje méně než 5 % hmotnostních vody.

8. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že koncentrace kyseliny octové v uvedených vodných prouděch je v rozmezí od asi 5 až 20 % hmotnostních.

... stupně :  
... 10. 11. 12. ...