



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 893126

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 10.08.76 (21) 2388317/23-04

(23) Приоритет - (32) 11.08.75

(31) 603825 (33) США

(51) М. Кл.³

С 07 С 51/42
С 07 С 53/08

Опубликовано 23.12.81. Бюллетень № 47

(53) УДК 661.731.
.07(088.8)

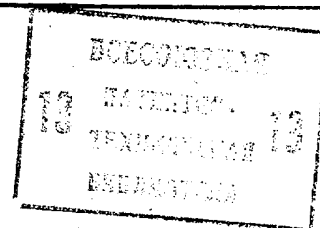
Дата опубликования описания 31.05.82

(72) Автор
изобретения

Иностранец
Рой Томас Эби
(США)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Монсанто Компани"
(США)



(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

1

Изобретение относится к способу очистки уксусной кислоты, полученной реакцией метанола и (или) метилацетата с окисью углерода в присутствии катализатора (смесь соединений Rh или Ir и метилйодида) от примесей воды йодистого метила и йодистого водорода.

Известен способ очистки уксусной кислоты от воды и галоидсодержащих загрязняющих примесей (например йода, йодистого метила и йодистого водорода).

Уксусную кислоту, содержащую в качестве загрязняющих примесей воду и галоидированные вещества, вводят в первую зону перегонки. Содержащийся йодистый метил наряду с определенным количеством воды удаляют в виде верхнего погона, а основное количество йодистого водорода удаляют в виде нижнего погона. Поток из средней части первой перегонки зоны вводят во вторую зону перегонки, где в виде верхнего погона удаляют остающееся количество содержащейся воды. Поток

2

из средней части второй перегонной зоны вводят обратно в первую зону перегонки и из куба второй перегонной зоны удаляют поток уксусной кислоты, сухой и очищенный от галоидных компонентов [1].

Однако при осуществлении этого способа очистки уксусной кислоты имеют место некоторые недостатки, особенно при длительных периодах работы. Оказывается трудным выдерживать устойчивость колонны во второй зоне перегонки. Боковой поток из второй зоны перегонки отбирается с тарелки в средней части зоны таким образом, чтобы концентрация йодистого водорода была близкой (а лучше равнялась) к наивысшей концентрации всей зоны на этой тарелке, поскольку назначением этого вводимого обратно в цикл потока кислоты и воды является удаление всех количеств содержащегося во второй зоне перегонки йодистого водорода. Таким образом, требуется специальная технология контроля этой зоны.

Он не может быть осуществлен при помощи обычных средств контроля перегонки верхних и/или нижних составов.

Кроме того, необходимость захвата бокового потока требует более высоких температур, чем обычно, что вместе с высокой концентрацией йодистого водорода приводит к коррозии аппаратуры.

Кроме того, удаление воды описанным способом не может проводиться без одновременного удаления йодистого метила, поскольку последний не остается в жидкой фазе ни в кислоте, ни в воде и удаляется сверху с водой. Так как экономические соображения требуют повторного использования йодистого метила, поток воды из йодистого метила вводят обратно в реактор. Удаление воды на указанных уровнях также требует удаления кислоты, при этом отношении кислоты к воде составляет около 1:1. Этот поток также должен вводиться обратно в цикл для восстановления кислотных величин. Однако это приводит к повышению количества воды в системе из-за недостаточности реакции, равно как утечек, вызывающих наличие избыточных количеств воды в питании сушильной колонны, что вызывает зазоры и помехи в процессе сушки и приводит к снижению скорости и эффективности производства. Простым способом снижения количества воды при питании является ее сброс с верхнего потока, однако это означает также и сброс йодистого метила, что обуславливает проблему складирования (хранения) и отсутствие возможности ввести йодистый метил обратно в процесс.

Все это приводит к существенному усложнению технологии процесса очистки уксусной кислоты.

Целью изобретения является упрощение технологии процесса.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу очистки уксусной кислоты, полученной реакцией метанола и (или) метилацетата с окисью углерода в присутствии в качестве катализатора смеси соединений Rh или Ig и йодистого метила, от примесей воды, йодистого метила и йодистого водорода проводят путем ректификации в двух последовательно работающих колоннах, в первую из ко-

торых подают кислоту-сырец и отбирают сверху колонны йодистый метил и частично воду, а снизу - йодистый водород, а во вторую колонну вводят боковой поток из средней части первой колонны и отбирают сверху второй колонны воду, а снизу - очищенную уксусную кислоту, вводят метанол в нижнюю часть второй колонны для удаления остатков йодистого водорода.

Предпочтительно метанол вводят в нижнюю часть второй колонны в 1-20-кратном весовом избытке по отношению к йодистому водороду, содержащемуся во второй колонне. При введении метанола в нижнюю часть второй колонны и при его взаимодействии с галоидводородом (йодистый водород) образуется йодистый метил, который отгоняется в верхнюю часть колонны вместе с водой, йодистым метилом, поступающим в эту колонну с питанием и кислотой. Таким образом, введение метанола снимает необходимость бокового отбора из второй колонны и рецикла его в первую колонну.

Данный способ дает возможность в целях удаления избыточного количества воды во время перегонки сырого уксуснокислотного продукта удалять из него воду и йодистый метил без потерь йодистого метила.

На чертеже представлена технологическая схема, реализующая способ.

Поток уксусной кислоты, подлежащий очистке и содержащий воду, йодистый метил и йодоводород, в жидком или газообразном состоянии вводят по линии 1 в колонну 2 в точке, расположенной в нижней половине колонны 2. Кубовой остаток, содержащий немного воды и в основном весь йодоводород, удаляют по линии 3. Поток верхнего погона удаляют по линии 4, конденсируют в конденсаторе 5 и пропускают по линии 6 в сепаратор 7. В сепараторе 7 несконденсированные летучие вещества, содержащие в основном CO с небольшим количеством испарившегося йодистого метила, либо выбрасывают в атмосферу, либо возвращают в процесс синтеза кислоты через линию 8. Полученную в сепараторе 7 жидкость разделяют на более легкую водную фазу, содержащую меньшее количество уксусной кислоты и очень незначительные количества конденсированного йодистого метила, и на более тяжелую фазу, содержащую

весь йодистый метил и только небольшое количество воды, метилацетата и уксусной кислоты. Более тяжелую фазу концентрируют в нижней части сепаратора 7 и возвращают через линию 9 для введения в ступень синтеза кислоты. Часть более легкой, преимущественно водной фазы вводят в виде флегмы обратно в колонну 2 через линию 10, а оставшуюся, обычно меньшую часть этой легкой водной фазы вводят обратно в процесс синтеза кислоты через линию 11.

Поток, преимущественно состоящий из уксусной кислоты и воды, но также содержащий небольшое количество йодистого метила и йодоводорода, отводят из средней части колонны 2 и через линию 12 подают во вторую колонну 13. В случае необходимости для выдерживания жидкой дефлегмации и минимального содержания воды в колонне 2 предусмотрено сообщение для обратного ввода части питающего потока в колонну 13 через линию 14 ниже тарелки, с которой был отобран погон. Питающий поток, поступающий в колонну 13 по линии 12 вводят выше средней точки колонны 13. В колонну 13 через линии 15 в нижней части колонны вводят поток метанола. Метанол, введенный в колонну через линию 15, взаимодействует с присутствующим йодистым водородом, образовавшийся йодистый метил удаляют сверху из колонны по линии 16 вместе с имеющимся в колонне йодистым метилом, всем метилацетатом, образовавшимся путем добавления избытка метанола, и водой. Верхний погон конденсируют в конденсаторе 17 и пропускают через линию 18 в сепаратор 19. В сепараторе 19 все летучие (обычно только СО) либо выбрасывают в атмосферу, либо обратно вводят в цикл синтеза кислоты через линию 20. Разбавленный раствор жидкой уксусной кислоты из сепаратора 19 разделяют на два потока: для обратного холодильника для колонны 13 через линию 21 и на поток, отводимый по линии 22, для использования (обратного ввода в цикл синтеза уксусной кислоты).

Если требуется уменьшить содержание воды в питающем колонну 13 потоке, от колонны отводят жидкий боковой погон через линию 23, содержащий меньшее количество воды, чем в питающем потоке, меньшее количест-

во кислоты и в основном не содержащий йодистого метила или йодистого водорода. Этот поток вводят в колонну 24, где кислоту отделяют в виде кубового остатка, после чего этот поток возвращают через линию 25 в колонну 13. Верхний погон из колонны 24, состоящий в основном из воды, отводят через линию 26, конденсируют в конденсаторе 27 и направляют по линии 28, причем небольшое количество конденсата возвращается через линию 29 в виде флегмы в колонну 24. В случае необходимости жидкий боковой погон 23 может не подвергаться ректификации.

В колонне 13 отбирают очищенную уксусную кислоту. В случае отсутствия содержания металлических загрязнений или наличия их в малом количестве, очищенную уксусную кислоту непосредственно отводят с низа колонны 13 через клапан 30 и линию 31. Если система содержит галоидированные металлы, их собирают в кипятильнике у основания колонны 13, с целью регенерации потока уксусной кислоты, свободной от металлических загрязнений такого рода. Такой поток удаляют в парообразном состоянии прямо над уровнем жидкости, имеющейся в кипятильнике. Боковой погон удаляют прямо над низшей тарелкой в колонне 13 через клапан 32 и линию 33. При отводе потока очищенной кислоты любой галоидированный металл, собранный в кипятильнике колонны 13, может быть отведен через клапан 30 в линию 31, причем этот поток кислоты с содержанием галоидированных металлов может быть отброшен, сохранен или обратно введен в цикл производства. Поток кислоты, регенерированный либо через линию 31, либо 33, представляет собой сухую уксусную кислоту, не содержащую ни йодистого водорода, ни йодистого метила, в отличие от кислоты-сырца, загруженной в систему через линию 1.

Ввод метанола в колонну приводит к удалению йодистого водорода химическим путем и устраняет необходимость организации бокового погона. Это приводит к сокращению энергетических затрат (пара).

Для осуществления предлагаемого способа используют любые перегонные колонны, применяемые для разделения и очистки, насадочные или тарельчатые

колонны, а также колонны комбинированного насадочно-тарельчатого типа.

Колонна 2 - тарельчатая колонна с 2-25 тарелками (предпочтительно с 5-20 тарелками). Обычно работают с ситчатыми тарелками, хотя применение могут найти и тарелки иного типа (колпачковые и др.).

Колонна 13 - колонна тарельчатого типа с 10-100 тарелками (предпочтительно с 20-80). Обычно используют ситчатые тарелки.

Ректификационная колонна 24 представляет собой насадочную колонну с 2-20 теоретическими тарелками (предпочтительно с 4-10 теоретическими тарелками).

Давление в колоннах от 1 до 10 кг/см² (преимущественно от 1 до 5-25 кг/см²). Температура в колоннах колеблется между точкой кипения уксусной кислоты и точкой кипения воды при заданном давлении в колонне.

Пример 1. Поток уксусной кислоты, содержащий воду, йодистый водород и йодистый метил, полученный взаимодействием метанола с СО при контактировании с каталитической системой, включающей родиевую и йодовую компоненты, очищают от примесей в системе очистки и регенерации (фиг.1). Первая перегонная колонна содержит 14 тарелок, 5 клапанных тарелок, одну тарелку, с которой производится полный отбор жидкости, и 8 ситчатых тарелок. Вторая колонна содержит 47 ситчатых тарелок. Поток кислоты, содержащий примерно 0,6% СО, 34% йодистого метила, 14% воды, 2% метилацетата, 200 ч. на миллион йодистого водорода (остальное - кислота), вводят в первую колонну между второй и третьей тарелками, считая снизу, со скоростью около 1740 ч./ч. Колонна работает при 125°C и 3 кг/см².

С низа первой колонны отбирают поток, содержащий около 92% уксусной кислоты, 7% воды и 1% йодистого водорода, со скоростью около 18 ч./ч и возвращают обратно в процесс синтеза кислоты. Парообразный верхний погон конденсируют и пропускают через сепаратор, где неконденсированные СО и небольшое количество йодистого метила сбрасывают в атмосферу. Конденсированный материал разделяют на более легкую, содержащую около 50,6% воды, 36,1% уксусной кислоты, 5,5% метилацетата, 7,2% йодистого метила

и 0,5% метанола и более тяжелую, содержащую 93,7% йодистого метила и 0,2% воды, 3,1% уксусной кислоты и 3,1% метилацетата, фазы. Около 415 ч./ч более легкой фазы возвращают обратно в колонну в виде флегмы, а остаток отводят обратно для ввода в стадию синтеза кислоты. Более тяжелую фазу удаляют со скоростью около 650 ч./ч и возвращают обратно на стадию синтеза кислоты.

Поток, состоящий из 82,8% уксусной кислоты, 14,1% воды, 2,2% йодистого метила, 1% метилацетата и 2500 ч. на миллион йодистого водорода, отбирают с тарелки с первой колонны со скоростью около 740 ч./ч и вводят во вторую колонну на 30-ю снизу тарелку. Во вторую колонну вводят поток метанола на 8-ю тарелку со скоростью 12,5 ч./ч при 40°C и давлении 4-5 кг/см². Парообразный верхний погон колонны с температурой 113°C и давлением 4-5 кг/см² конденсируют и пропускают через сепаратор. Все оставшиеся летучие, в большинстве СО, удаляют, с целью обратного ввода, в стадию синтеза кислоты. Конденсат, содержащий около 33,4% уксусной кислоты, 57% воды, 5,6% йодистого метила и 4% метилацетата, разделяют на 270 ч./ч и возвращают обратно в колонну в виде флегмы, а 220 ч./ч отбирают в целях возвращения в стадию синтеза кислоты.

Поток уксусной кислоты удаляют с низа второй колонны со скоростью около 530 ч./ч. Полученная таким образом уксусная кислота имеет состав: 99,96% уксусной кислоты, 0,03% воды и 100 ч. йодистого водорода на миллиард частей кислоты.

Пример 2. (сравнительный). Процесс проводят также, как и в примере 1. В течение определенного отрезка времени водный баланс оказывается таким, что питание этой колонны надо сократить на 1% за 1ч. Параметры этого периода процесса приведены в таблице, пункт А. В соответствии с этим требованием с 42-ой тарелки колонны 13 (линия 25 на фиг.1) отводят жидкий боковой погон. Этот прием повторяют непрерывно в течение 1 ч, выбрасывая жидкий боковой погон из системы. Параметры для этого периода процесса приведены в таблице, пункт Б.

Через час отбор жидкого бокового погона прекращают, колонну переводят обратно на режим, соответствующий пункту А. Параметры для этого периода приведены в таблице, пункт В. Параметры всех трех периодов процесса по-

казывают, что при одной и той же скорости производства перегонная колонна обрабатывает только 97% первоначально подаваемой кислоты-сырца после работы с применением жидкого водного бокового погона около верха второй колонны

	Питание	Верхний погон	Кубовой остаток	Боковой погон
А. Работа без жидкого бокового погона				
Вода	15	14,9	0,1	0
Уксусная кислота	84,7	14,8	69,9	0
	0,3	0,3	0	0
Итого	100	30	70	0
Б. Начало бокового погона в момент 0				
Вода	15	13,5	0,1	1,4
Уксусная кислота	84,7	14,8	66,7	3,2
	0,3	0,3		0
Итого	100	28,6	66,8	4,6
В. Прекращение бокового погона через 1 ч				
Вода	13,6	13,5	0,1	0
Уксусная кислота	83,1	13,2	69,9	0
	0,3	0,3		0
Итого	97,0	27,0	70,0	0

Формула изобретения

1. Способ очистки уксусной кислоты, полученной реакцией метанола и (или) метилацетата с окисью углерода в присутствии в качестве катализатора смеси соединений Rh или Ir и йодистого метила, от примесей воды, йодистого метила и йодистого водорода путем ректификации в двух последовательно работающих колоннах, в первую

из которых подают кислоту-сырец и отбирают сверху колонны йодистый метил и частично воду, а снизу - йодистый водород, а во вторую колонну вводят боковой поток, представляющий собой частично очищенную уксусную кислоту из средней части первой колонны и отбирают сверху второй колонны воду, а снизу - очищенную уксусную кислоту, отличающийся тем, что, с целью упрощения тех-

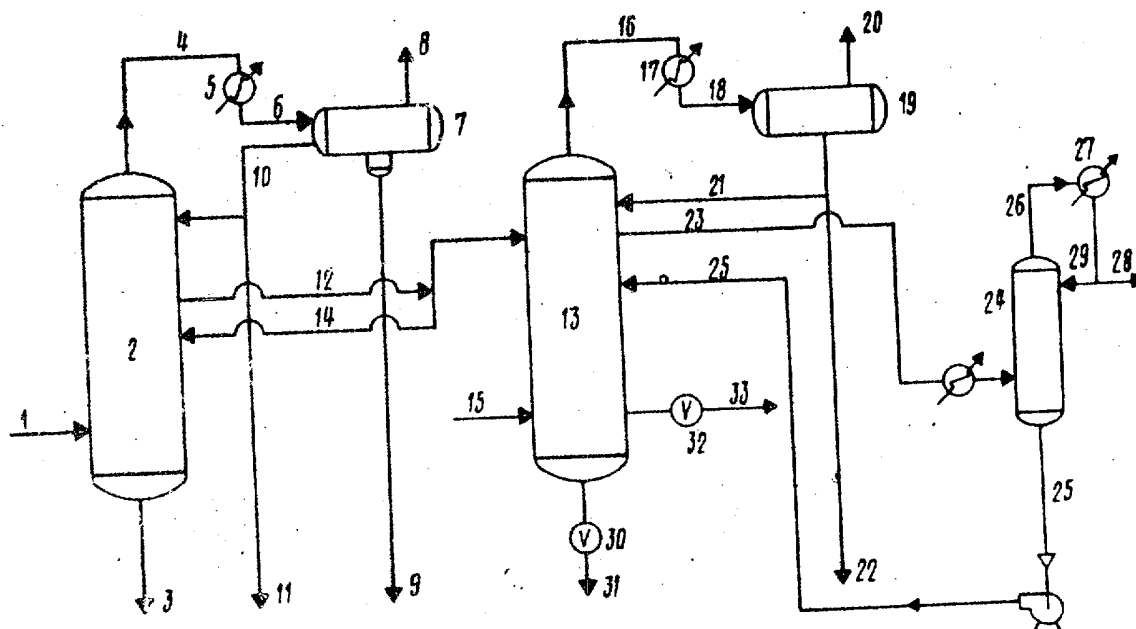
нологии процесса, в нижнюю часть второй колонны вводят метанол для удаления остатков йодистого водорода.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что, метанол вводят в нижнюю часть второй колонны в 1-20-кратном весовом избытке по отно-

шению к йодистому водороду, содержащемуся во второй колонне.

Источники информации,

5 принятые во внимание при экспертизе
1. Патент США № 3791935,
кл. С 07 С 53/08, 1971 (прототип).



Составитель А.Артемов

Редактор Л.Гратилло Техред М. Рейвес

Корректор М.Демчик

Заказ 4895

Тираж 446

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4