



(19) **UA** (11) **66 352** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 53/08, 51/10**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 99074390, 29.07.1999

(24) Дата начала действия патента: 17.05.2004

(30) Приоритет: 29.07.1998 GB 9816385.0.3

(46) Дата публикации: 15.05.2004

(72) Изобретатель:

Маскетт Майкл Джеймс, GB

(73) Патентовладелец:

БП Кемикэлс Лимитед, GB

(54) СПОСОБ НЕПРЕРЫВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Способ получения уксусной кислоты карбонилированием метанола и/или его реакционноспособного производного в присутствии благородного металла VIII группы как катализатора карбонилирования, метилиодидного сокатализатора в концентрации по меньшей мере 2 % по массе, воды в по меньшей мере ограниченной концентрации, метилацетата в концентрации по меньшей мере 8 % по массе и получаемой уксусной кислоты, при осуществлении которого распределение верхнего (водного) и нижнего (органического) прослоек в декантаторе

колонны легких фракций достигается поддержкой концентрации уксусной кислоты в сконденсированной паровой главной фракции, которая направляется в декантатор, на уровне или ниже 8 % по массе.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2004, N 5, 15.05.2004. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **66 352** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07C 53/08, 51/10**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 99074390, 29.07.1999

(24) Effective date for property rights: 17.05.2004

(30) Priority: 29.07.1998 GB 9816385.0.3

(46) Publication date: 15.05.2004

(72) Inventor:

Maskett Michael James, GB

(73) Proprietor:

BP Chemicals Limited, GB

(54) **a process for the continuous production of acetic acid**

(57) Abstract:

In a process for the production of acetic acid by carbonylation of methanol and/or a reactive derivative in the presence of a Group VIII noble metal carbonylation catalyst, methyl iodide co-catalyst at a concentration of at least 2 wt%, optionally at least one promoter at least a finite concentration of water, methyl acetate at a concentration of at least 8% w/w and acetic acid product, the separability of an upper (aqueous) layer and a lower (organic) layer in

the decanter of the light ends column is achieved by maintaining the concentration of acetic acid in the condensed overhead vapour fraction passed to the decanter at or below 8 wt%.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2004, N 5, 15.05.2004. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **66 352** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 53/08, 51/10**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
99074390, 29.07.1999

(24) Дата набуття чинності: 17.05.2004

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 29.07.1998 GB 9816385.0.3

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.05.2004

(72) Винахідник(и):

Маскетт Майкл Джеймс, GB

(73) Власник(и):

БП Кемікелс Лімітед, GB

(54) СПОСІБ БЕЗПЕРЕРВНОГО ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

(57) Реферат:

Спосіб одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу і/або його реакційноздатного похідного в присутності благородного металу VIII групи як каталізатора карбонілювання, метилйодидного співкаталізатора в концентрації щонайменше 2 % мас., води в щонайменше обмеженій концентрації,

метилацетату в концентрації щонайменше 8 % мас. і оцтової кислоти, що одержується, при здійсненні якого розподіл верхнього (водяного) і нижнього (органічного) прошарків в декантаторі колони легких погонів досягається підтримкою концентрації оцтової кислоти в сконденсованій паровій головній фракції, що спрямовується до декантатора, на рівні або нижче 8 % мас.

Опис винаходу

Цей винахід стосується способу одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу і/або його реакційноздатного похідного в присутності благородного металу групи VIII як каталізатора і гідрокарбілгалогеніду в якості співкаталізатора.

Способи одержання оцтової кислоти карбонілюванням спиртів і/або їх реакційноздатних похідних благородним металом групи VIII, що каталізується, і гідрокарбілгалогенідом, що співкаталізується, в цій галузі техніки добре відомі. В якості типових прикладів поширеного застосування в цій технічній галузі родію як каталітичного благородного металу групи VIII можна згадати, зокрема, US 3772380, GB 1468940, GB 1538783 і EP 0087070. В якості типових прикладів поширеного застосування в цій технічній галузі іридію як каталітичного благородного металу групи VIII можна згадати, зокрема, GB 1234121, US 3772380, DE 1767150, EP 0616997, EP 0618184, EP 0618183 і EP 0657386.

У ході проведення безперервних рідкофазових процесів одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу і/або його реакційноздатного похідного в присутності благородного металу групи VIII оцтову кислоту, що одержується, виділяють з рідкої реакційної суміші і сушать, а інші компоненти реакційної суміші повертають до реактора для підтримки в ньому їх концентрації.

У Howard та ін. в *Catalysis Today*, 18(1993р.), 325-354, описується карбонілювання метанолу з перетворенням в оцтову кислоту, що каталізується родієм і іридієм. В цій публікації говориться, що спосіб безперервного гомогенного карбонілювання метанолу, що каталізується родієм, включає три основні зони; реакційну, очищення й опрацювання газів, що відходять. Реакційна зона включає реактор з мішалкою, що працює при підвищених температурі і тиску, і установку одноразового рівноважного випарування. Рідку реакційну суміш з реактора відводять і спрямовують через клапан одноразового рівноважного випарування до установки одноразового рівноважного випарування, в якій більшість більш легких компонентів рідкої реакційної суміші (метилйодид, метилацетат і вода) випаровують разом з оцтовою кислотою, що одержується. Парову фракцію далі спрямовують до зони очищення, у той час, як рідку фракцію (що включає родієвий каталізатор в оцтовій кислоті) повертають до реактора (як показано на мал.2 в роботі Howard та ін.). Відзначено, що до зони очищення входить перша ректифікаційна колона (колона легких погонів), друга ректифікаційна колона (сушильна колона) і третя ректифікаційна колона (колона важких погонів) (як показано на мал.3 в роботі Howard та ін.). З колони легких погонів у вигляді верхнього погону видаляють метилйодид і метилацетат разом з певною кількістю води і оцтової кислоти. Пар конденсують і в декантаторі дають розділитися на дві фази, причому обидві фази повертають до реактора. Мокру оцтову кислоту з колони легких погонів, як правило, видаляють у вигляді бічної фракції і спрямовують до сушильної колони, з якої у вигляді верхнього погону видаляють воду, а з основи цієї ректифікаційної колони відводять потік практично сухої оцтової кислоти. На мал.3 в роботі Howard та ін. показано, що потік води, що відводиться у вигляді верхнього погону з сушильної колони, повертають до реакційної зони. Важкі рідкі побічні продукти видаляють з основи колони важких погонів, причому оцтову кислоту, що одержується, відводять у вигляді бічної фракції.

На практиці верхній прошарок (водяний) з декантатора у вигляді флегми цілком або частково повертають до колони легких погонів, а нижній прошарок (органічний) з декантатора повертають до реактора. З технологічних причин фази в декантаторі необхідно підтримувати в розділеному стані. Стабільність в декантаторі має першорядне значення для успішного проведення безперервного процесу карбонілювання. Якщо в декантаторі утворюється одна фаза, зміна кінцевого складу обумовлює тенденцію до підвищення вмісту води в реакторі, що, у свою чергу, помітно впливає на реакційну активність карбонілювання, що каталізується іридієм.

В EP 0768295 описується один зі способів підтримки роздільними двома фазами у реакторі за рахунок зниження концентрації води, що міститься в рідкій реакційній суміші при карбонілюванні, або підвищення концентрації метилацетату, що міститься в рідкій реакційній суміші. Так, в EP 0768295 описується спосіб одержання оцтової кислоти безперервною реакцією щонайменше одного з продуктів, обраних з метанолу, метилацетату і диметилового ефіру, з монооксидом вуглецю в присутності каталізатора, що містить метал групи VIII, метилйодиду і води, що включає (а) стадію, на якій сиру реакційну суміш видаляють зі стадії карбонілювання і вводять до зони одноразового рівноважного випарування, а рециркулю рідину, що містить каталітичний компонент, що не випаровується в зоні одноразового рівноважного випарування, повертають до реактора для карбонілювання, (б) стадію, на якій парову фракцію, отриману в зоні одноразового рівноважного випару, у вигляді пару або рідини спрямовують до першої ректифікаційної колони, (в) стадію, на якій з верхньої частини першої ректифікаційної колони відводять рециркулюючий потік низькокиплячих продуктів, що містить воду, метилацетат, метилйодид і оцтову кислоту, і (г) стадію, на якій з основи або у вигляді бічної фракції поблизу основи першої ректифікаційної колони відводять сиру оцтову кислоту. Цей спосіб відрізняється тим, що стан розшарування рідини в декантаторі при верхній частині першої ректифікаційної колони підтримують додаванням у першу ректифікаційну колону води, що знижує температуру охолодження в головній частині цієї першої ректифікаційної колони або знижує концентрацію метилацетату, який міститься в рідині, що спрямовується до декантатора при верхній частині першої ректифікаційної колони.

В EP 0768295 говориться, що коли рідина в декантаторі не утворює дві фази, і цю рідину, яка не розшаровується, повертають до реактора, в оцтовій кислоті, що одержується, відбувається накопичення до неприпустимого рівня карбонільних сполук, що як побічні продукти, такі, як ацетальдегід, кротоновий альдегід і 2-етилкротоновий альдегід, а також органічних сполук йоду, таких, як гексидйодид.

В EP 0573189-A1 описується спосіб одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу в присутності

родієвого каталізатора карбонілювання. В цій публікації говориться, що концентрація метилацетату в рідкій реакційній суміші складає щонайменше 2мас.%, переважно 2-15мас.%, більш переважно 3-10мас.%. Хоча в прикладах 4 і 5 приведена розрахункова концентрація оцтової кислоти в об'єднаних потоках головних погонів, що утворюють рециклові легкі погони, складала 0,96-1,33мас.%, концентрація метилацетату в реакторах дорівнювала всього 3,1-7,3мас.%.
5

При створенні цього винаходу було встановлено, що у випадку високої концентрації метилацетату, звичайно 8мас.% або вище, в рідкій реакційній суміші, що знаходиться в реакторі для карбонілювання, зокрема за низьким вмістом води і метилйодиду, що, як правило, поєднують із застосуванням іридію в якості каталізатора карбонілювання, одержання двох розділених фаз в декантаторі поєднується з технологічними труднощами, а це, в свою чергу, може привести до виникнення з якістю продукту проблем такого типу, про які йде мова в ЕР 0768295, і проблем з продуктивністю установки, значною мірою обумовлених гідравлічними обмеженнями як регульовальних клапанів, так і насосів.
10

В процесі створення цього винаходу було встановлено, що вирішити проблему зберігання роздільності двох фаз рідини в декантаторі безперервної дії можна за рахунок регулювання концентрації оцтової кислоти в головній фракції, яку спрямовують з колони легких погонів до декантатора. В ЕР 0768295 будь-які згадки про концентрацію оцтової кислоти в головній фракції і її вплив на цілість двох фаз відсутні. У ході експериментів, що проводились за автономних умов при створенні цього винаходу, було встановлено, що типовий матеріал, який спрямовується до декантатора, при наявності приблизно 14мас.% або більше оцтової кислоти, звичайно утворює єдину фазу. Проте в декантаторі безперервної дії для підтримки стабільності процесу необхідно домагатися більш низького вмісту оцтової кислоти (8мас.% або менше). Це обумовлено підвищенням вмісту води в органічній фазі, що збільшує головні фракції колони легких погонів на воду внаслідок її повернення безпосередньо до реактора. Це викликає падіння концентрації води, і розподіл на фази стає більш проблематичним. В цьому випадку механізм повернення до процесу починає превалювати, а декантатор стає однофазним.
20
25

Таким чином, в цьому винаході пропонується спосіб безперервного одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу і/або його реакційноздібного похідного, до якого входять такі стадії:

(I) подача метанолу і/або його реакційноздібного похідного до реактора для карбонілювання, в якому метанол і/або його реакційноздібне похідне в рідкій реакційній суміші взаємодіє з монооксидом вуглецю, причому ця рідка реакційна суміш містить у якості каталізатора карбонілювання благородний метал групи VIII, метилйодидний співкаталізатор в концентрації щонайменше 2мас.%, щонайменше один промотор (необов'язково), воду в щонайменше обмеженій концентрації, метилацетат в концентрації щонайменше 8мас.% і оцтову кислоту, що одержується,
30

(II) відвід рідкої реакційної суміші з реактора для карбонілювання і подачу відведеної рідкої реакційної суміші з додаванням або без додавання тепла до принаймні однієї зони розподілу одноразовим рівноважним випаруванням з одержанням парової фракції, що містить воду, оцтову кислоту, що одержується, метилацетат і метилйодид, і рідкої фракції, що містить в якості каталізатора карбонілювання благородний метал групи VIII і щонайменше один промотор (необов'язково),
35

(III) повернення рідкої фракції зі стадії (II) до реактора для карбонілювання,

(IV) уведення парової фракції зі стадії (II) до ректифікаційної колони легких погонів,

(V) відвід з ректифікаційної колони легких погонів технологічного потоку, який містить оцтову кислоту, що одержується,
40

(VI) відвід з голівки ректифікаційної колони легких погонів парової фракції, що містить метилацетат, метилйодид, воду і оцтову кислоту,

(VII) конденсація парової головної фракції зі стадії (VI),
45

(VIII) подача сконденсованої парової головної фракції зі стадії (VII) до декантатора, в якому ця фракція розділяється на верхній прошарок (водяний) і нижній прошарок (органічний),

(IX) повернення усього або частини верхнього (водяного) прошарку, виділеного на стадії (VIII), у вигляді флегми до ректифікаційної колони легких погонів і усього або частини нижнього (органічного) прошарку, виділеного на стадії (VIII), до реактора. Цей спосіб відрізняється тим, що розподіл верхнього (водяного) і нижнього (органічного) прошарків в декантаторі на стадії (VIII) досягається підтримкою концентрації оцтової кислоти в сконденсованій паровій головній фракції, що спрямовується до декантатора, на рівні або нижче 8мас.%.
50

У найкращому варіанті концентрацію оцтової кислоти в сконденсованій паровій фракції, що спрямовується до декантатора, підтримують на рівні нижче 8мас.%, переважно 6мас.%, більш переважно нижче 5мас.%. Підтримка концентрації оцтової кислоти в сконденсованій паровій фракції в зазначених інтервалах значною мірою забезпечується відповідним робочим режимом ректифікаційної колони легких погонів. Так, наприклад, коефіцієнт зворотного потоку в колоні і/або число теоретичних ступенів у цій колоні вибирають таким чином, щоб концентрація оцтової кислоти в сконденсованій паровій фракції складала 8мас.% або нижче. Як правило, ректифікаційна колона легких фракцій включає відносно невелике число теоретичних ступенів (усього приблизно 10). Було встановлено, що для практичного зберігання двох рідких фаз у промисловій установці, що працює з приблизно 10 теоретичними ступенями вище точки уводу вихідного матеріалу, до колони в якості флегми необхідно зворотно повертати усю водяну фазу. У найкращому варіанті колона легких фракцій вище точки уводу вихідного матеріалу має більше 10, переважно 15 або більше теоретичних ступенів. Збільшення числа теоретичних ступенів дозволяє зменшити коефіцієнти зворотного потоку, які необхідно використовувати, що надає перевагу у відношенні ефективності видалення води і, отже, зменшує витрати на очищення. Інша
55
60
65

модифікація, що дозволяє підтримувати в декантаторі концентрацію оцтової кислоти у вищенаведених межах, складається в наданні всім рецикловим потокам, що мають високий вміст оцтової кислоти, які інакше (у початковому варіанті) могли б подаватися на конденсацію і, таким чином, потрапляти безпосередньо до декантатора, нового напрямку, до ректифікаційної колони легких фракцій, до якої вони надходять в точці, близької до точки уводу парової фракції зі стадії (II), завдяки чому створюється можливість для виділення оцтової кислоти, що міститься в рецикловому потоку, з цього потоку на ступенях, які знаходяться вище точки уводу вихідного матеріалу. Таким рецикловим потоком може служити, наприклад, зворотний потік парів з зони опрацювання газів, що відходять у цьому процесі.

Що стосується власне декантатора, то в звичайній конструкції установок для карбонілювання метанолу передбачена наявність ковпачка, що приймає форму короткої вертикальної циліндричної секції, яка залежить від горизонтальної циліндричної секції. Це складає стандартну конструкційну особливість систем, які мають або низьку об'ємну витрату важкої фази, або дуже високу щільність важкої фази, і тому кількість важкої фази необхідно звести до мінімальної. Було встановлено, що в умовах високої концентрації метилацетату, які превалюють при здійсненні цього винаходу, застосування ковпачка, що звичайно передбачається в конструкції декантатора, можна уникнути. Перевага видалення цього ковпачка з декантатора полягає в зниженні капітальних витрат завдяки спрощенню технології виготовлення декантатора. Це також виключає можливість погіршеного розподілу, обумовленого турбулентністю в ковпачку, що виливається великою об'ємною витратою.

У найкращому варіанті до декантатора додатково входить блок сепараторних пластин, які існують в продажі (наприклад, поставляються фірмою Natco, Талса, шт. Оклахома), що необхідно для підвищення швидкості розподілу на фази. Цей блок сепараторних пластин звичайно включає комплекти похилих рифлених пластин, що ініціюють коалесценцію і скорочують необхідний час перебування в декантаторі. Перевага установки блока сепараторних пластин полягає в тому, що він дозволяє використовувати більш малогабаритні декантатори. У свою чергу, це обумовлює перевагу, яка полягає в тому, що, якщо декантатор стає однофазним, небажаний вплив підвищення вмісту води в реакторі, про що мова йшла вище, зводиться до мінімального.

На стадії (I) способу за цим винаходом до реактора для карбонілювання уводять метанол і/або його реакційноздібне похідне. Припустимі реакційноздібні похідні метанолу включають метилацетат і диметилловий ефір.

В рідкій реакційній суміші в реакторі для карбонілювання метанол і/або його реакційноздібне похідне взаємодіє з монооксидом вуглецю. Можна використовувати практично чистий монооксид вуглецю або той, що містить інертні домішки, такі, як діоксид вуглецю, метан, азот, інертні гази, воду і парафінові C₁-C₄ вуглеводні. У найкращому варіанті концентрацію водню, що міститься у вихідному монооксиді вуглецю і виділяється in situ в результаті реакції конверсії водяного газу, підтримують на низькому рівні, оскільки його присутність може призвести до утворення продуктів гідрогенізації. Таким чином, переважна кількість водню в монооксиді вуглецю як реагенті складає менше 1 мол.%, переважніше менше 0,5 мол.% і найкраще менше 0,3 мол.% і/або переважний парціальний тиск водню в реакторі для карбонілювання складає менше 1 бар, переважніше менше 0,5 бар і найкраще менше 0,3 бар. Припустимий парціальний тиск монооксиду вуглецю в реакторі знаходиться в інтервалі від більше 0 до 40 бар, як правило, 4-30 бар.

Рідка реакційна суміш в реакторі включає благородний метал групи VHI як каталізатор карбонілювання, метилйодидний співкаталізатор, щонайменше один промотор (необов'язково), воду в принаймні обмеженій концентрації, метилацетат в концентрації не менше 8 мас.% і оцтову кислоту, що отримується.

З благородних металів групи VIII кращі родій та іридій. Каталізатор на основі благородного металу може включати будь-яку металовмісну сполуку, розчинну в рідкій реакційній суміші. Металовмісний каталізатор можна увести до рідкої реакційної суміші у будь-якій припустимій формі, у якій він розчиняється в рідкій реакційній суміші або спроможний переходити в ній в розчинну форму. Припустимі сполуки описані у вищезгаданих патентних публікаціях стосовно процесів карбонілювання, що каталізуються іридиєм та родієм. Як правило, можна застосовувати карбонільні комплекси, галогенідні солі та ацетатні солі цих металів. Родій може міститись в кількості 50-5000 част./млн, переважно 100-1500 част./млн. Іридій може міститись в кількості 100-6000 част./млн, переважно 400-3000 част./млн.

В якості співкаталізатора використовують метилйодид. Припустимий вміст метилйодиду в рідкій реакційній суміші може знаходитись в інтервалі 2-20 мас.%, переважно 4-16 мас.%.

Вибір промотору, коли він є присутнім в рідкій реакційній суміші, тією чи іншою мірою залежить від природи каталізатора на основі благородного металу групи VIII. У випадку використання іридія в якості каталізатора карбонілювання, припустимий необов'язковий промотор являє собою метал, обраний з групи, що включає рутеній, осмій, кадмій, реній, ртуть, галій, індій, вольфрам і їхні суміші, переважно рутеній або осмій. Припустиме молярне співвідношення промотор/іридій складає [0,5-15]:1. Коли в якості каталізатора карбонілювання використовують родій, припустимий необов'язковий промотор вибирають з групи, що включає йодидні солі лужних і луго-земельних металів, наприклад, йодид літію, йодиди четвертинного амонію і йодиди четвертинного фосфонію. Припустимий необов'язковий промотор може міститись в кількості аж до межі його розчинності.

Незалежно від благородного металу групи VIII, що використовується в якості каталізатора карбонілювання, рідка реакційна суміш у реакторі для карбонілювання містить воду в щонайменше обмеженої концентрації. Проте вміст води може варіювати в залежності від благородного металу групи VIII, що використовується в якості каталізатора карбонілювання. Звичайно у випадку родію вода може міститись в кількості 0,1-30 мас.%, переважно 1-15 мас.%. У випадку іридія вода може міститись в кількості 0,1-10 мас.%, переважно 1-6,5 мас.%.

Незалежно від того, уводять або не уводять метилацетат до реактора для карбонілювання, він неминуче є

присутнім в рідкій реакційній суміші як слідство взаємодії метанолу і/або його реакційноздібного похідного з оцтовою кислотою, яка одержується як продукт карбонілювання, і/або з розчинником для карбонілювання. Відповідно до обсягу цього винаходу, метилацетат є присутнім в рідкій реакційній суміші в кількості 8мас.% або більше, звичайно 8-50мас.%, переважно 8-35мас.%. Як правило, ці інтервали концентрації метилацетату пов'язані з іридієм як благородним металом групи VIII у якості каталізатора, а концентрація метилацетату при застосуванні родієвого каталізатора звичайно, але необов'язково, складає якнайбільше 5мас.%, як правило, менш приблизно 3мас.%.

Частина рідкої реакційної суміші, що залишається, включає оцтову кислоту.

У ході проведення реакції карбонілювання припустима температура знаходиться в інтервалі 100-300°C, переважно 150-220°C. Загальний припустимий манометричний тиск у реакторі для карбонілювання знаходиться в інтервалі 10-200бар, переважно 15-100, найкраще 15-50бар.

На стадії (II) способу за цим винаходом з реактора для карбонілювання відводять рідку реакційну суміш і з додаванням або без додавання тепла уводять до щонайменше однієї зони одноразового рівноважного випарування з одержанням парової фракції, яка містить воду, оцтову кислоту, що одержується, метилацетат і метилйодид, і рідкої фракції, у якості каталізатора карбонілювання благородний метал групи VIII і щонайменше один промотор (необов'язково). У випадку єдиної стадії одноразового рівноважного випарування манометричний тиск, що утворюється, може складати 0-3бар, а припустима температура може знаходитися в інтервалі 100-150°C. У випадку двостадійного одноразового рівноважного випарування припустимий манометричний тиск у першій зоні може знаходитися в інтервалі 1-10бар, а манометричний тиск у другій зоні може складати 0-5бар.

На стадії (III) способу рідку фракцію, виділену з зони одноразового рівноважного випарування на стадії (II), повертають до реактора для карбонілювання.

На стадії (IV) способу парову фракцію, виділену з зони одноразового рівноважного випарування на стадії (II), уводять до ректифікаційної колони легких погонів. Припустима ректифікаційна колона легких погонів має до 40 теоретичних ступенів. Ця колона може працювати під будь-яким припустимим тиском, наприклад, під манометричним тиском в голівці приблизно 1,2бар і під манометричним тиском в основі приблизно 1,5бар. Робоча температура в ректифікаційній колоні легких погонів звичайно залежить від цілого ряду чинників, у тому числі складу сировини, головних і кінцевих фракцій і робочого тиску. Типова температура в основі може знаходитися в інтервалі 125-140°C, а типова температура в голівці може дорівнювати 105-115°C.

На стадії (V) способу з ректифікаційної колони легких погонів відводять потік, який містить оцтову кислоту, що одержується. Цей технологічний потік можна відводити в будь-який припустимий точці, наприклад, в точці, що знаходиться вище або нижче точки входу вихідного матеріалу, або у вигляді рідини або пару з основи колони. Далі технологічний потік, який відводиться з ректифікаційної колони легких погонів і містить оцтову кислоту, що одержується, можна сушити, наприклад, у сушильній ректифікаційній колоні, причому виділену воду доцільно повернути до реактора для карбонілювання або видалити з процесу. Потім висушену оцтову кислоту можна спрямовувати до ректифікаційної колони важких погонів, у якій з сухої оцтової кислоти виділяють пропіонову кислоту як побічний продукт.

На стадії (VI) способу з голівки ректифікаційної колони легких погонів відводять парову фракцію, що містить метилацетат, метилйодид, воду і оцтову кислоту.

На стадії (VII) способу конденсують паровий головний погон зі стадії (VI).

На стадії (VIII) способу сконденсований головний погон, що відводиться зі стадії (VII), спрямовують до декантатора, де ця фракція розділяється на верхній прошарок (водяний) і нижній прошарок (органічний).

На завершення, на стадії (IX) способу верхній (водяний) прошарок, виділений на стадії (VIII), цілком або частково повертають у вигляді флегми до ректифікаційної колони легких погонів, а нижній (органічний) прошарок, виділений на стадії (VIII), цілком або частково, переважно цілком, повертають до реактора. Верхній (водяний) прошарок доцільно, при витраті потоку від приблизно 0,1 до приблизно 0,7 від витрати потоку парової фракції, що відводиться з голівки ректифікаційної колони легких погонів, частково повернути до ректифікаційної колони легких погонів у вигляді флегми.

Нижче винахід додатково проілюстровано з посиланням на приклад і креслення, де на фіг.1 приведено графік концентрації компонентів в верхній (водяній) фазі легких головних погонів декантатора у ході проведення безперервного процесу карбонілювання, а на фіг.2 приведено графік відповідної швидкості карбонілювання.

Приклад

Метанол безперервно подавали до реактора для карбонілювання, у якому підтримували певний склад рідкої реакційної суміші, що включала іридієвий каталізатор карбонілювання, 5мас.% води, 7мас.% метилйодиду, 15мас.% метилацетату і, як решту цієї суміші, оцтову кислоту. До реактора вводили також монооксид вуглецю. Швидкість карбонілювання дорівнювала приблизно 17,5мол./л/г.

Рідку реакційну суміш відводили з реактора для карбонілювання і уводили до зони розподілу одноразовим рівноважним випаруванням, де одержували парову фракцію, яка містила воду, оцтову кислоту, що одержувалась, метилацетат і метилйодид, а також рідку фракцію, що містила іридієвий каталізатор карбонілювання.

Рідку фракцію, що відводилася з зони розподілу одноразовим рівноважним випаруванням, повертали до реактора для карбонілювання.

Парову фракцію з зони розподілу одноразовим рівноважним випаруванням уводили до комбінованої колони легких погонів/сушіння. З голівки цієї комбінованої колони відводили парову фракцію, що містила метилацетат, метилйодид, воду і оцтову кислоту. Парову фракцію конденсували і спрямовували до декантатора. Комбінована колона працювала таким чином, що оцтова кислота, яка знаходилася в сконденсованій паровій головній фракції,

надходила до декантатора в концентрації 8мас.% або нижче.

В декантаторі ця сконденсована парова головна фракція розділялася на верхній прошарок (водяний) і нижній прошарок (органічний). Верхній (водяний) прошарок з декантатора видаляли і у вигляді флегми повертали до комбінованої колони. Нижній (органічний) прошарок відводили з декантатора і повертали до реактора.

З комбінованої колони легких погонів/сушіння відводили також технологічний потік, який містив оцтову кислоту, що одержувалася.

Роботу в описаному вище режимі підтримували протягом приблизно 18г. Протягом цього періоду досягали стабільної роботи декантатора, як показано на фіг.1, де продемонстрована залежність складу верхнього (водяного) прошарку в декантаторі від часу. Протягом цього періоду підтримували досить постійну швидкість карбонілювання з середнім значенням приблизно 17,5моль/л/г, як показано на фіг.2, де проілюстрована залежність швидкості карбонілювання від часу.

Порівняльне випробування

Як минули приблизно 18г, режим роботи колони легких погонів/сушіння змінювали таким чином, щоб концентрація оцтової кислоти в сконденсованій паровій головній фракції, що спрямовується до декантатора, перевищувала 8мас.%. Це викликало швидкий перехід режиму роботи декантатора в однофазний з таким впливом на концентрацію компонентів рідини в декантаторі, як показано на фіг.1. Очевидно, що концентрація води різко падала при відповідному підвищенні концентрації оцтової кислоти, що також справедливо і для концентрації метилйодиду і метилацетату.

В результаті зміни робочих умов в декантаторі і колоні в рідкій реакційній суміші в реакторі для карбонілювання концентрація води зростала до приблизно 11мас.%, а концентрація метилйодиду знижувалася до приблизно 3мас.%. Ці зміни супроводжувалися помітним зниженням швидкості карбонілювання до середнього значення приблизно 8моль/л/г зі зберіганням концентрації метилацетату на рівні 15мас.%, як показано на фіг.2.

Цей приклад не відповідає цьому винаходу і включений в опис тільки в порівняльних цілях.

Формула винаходу

1. Спосіб безперервного одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу і/або його реакційноздатного похідного, до якого входять такі стадії:

(I) подання метанолу і/або його реакційноздатного похідного до реактора для карбонілювання, у якому метанол і/або його реакційноздатне похідне в рідкій реакційній суміші взаємодіє з монооксидом вуглецю, причому ця рідка реакційна суміш містить як каталізатор карбонілювання благородний метал групи VIII, метилйодидний співкаталізатор в концентрації щонайменше 2 % мас., воду в щонайменше обмеженій концентрації, метилацетат в концентрації щонайменше 8 % мас. і оцтову кислоту, що одержують,

(II) відвід рідкої реакційної суміші з реактора для карбонілювання і подачу відведеної рідкої реакційної суміші з додаванням або без додавання тепла до принаймні однієї зони розподілу одноразовим рівноважним випаруванням з одержанням парової фракції, яка містить воду, оцтову кислоту, що одержують, метилацетат і метилйодид, а також рідкої фракції, що містить як каталізатор карбонілювання благородний метал групи VIII,

(III) повернення рідкої фракції зі стадії (II) до реактора для карбонілювання,

(IV) уведення парової фракції зі стадії (II) до ректифікаційної колони легких погонів,

(V) відвід з ректифікаційної колони легких погонів технологічного потоку, який містить оцтову кислоту, що одержують,

(VI) відвід з головки ректифікаційної колони легких погонів парової фракції, що містить метилацетат, метилйодид, воду і оцтову кислоту,

(VII) конденсація парової головної фракції зі стадії (VI),

(VIII) подання сконденсованої парової головної фракції зі стадії (VII) до декантатора, у якому цю фракцію розділяють на верхній прошарок (водяний) і нижній прошарок (органічний),

(IX) повернення усього або частини верхнього (водяного) прошарку, який виділено на стадії (VIII), у вигляді флегми до ректифікаційної колони легких погонів і усього або частини нижнього (органічного) прошарку, виділеного на стадії (VIII), до реактора,

який відрізняється тим, що розподіл верхнього (водяного) і нижнього (органічного) прошарків в декантаторі на стадії (VIII) досягають підтримкою концентрації оцтової кислоти в сконденсованій паровій головній фракції, що спрямовують до декантатора, на рівні або нижче 8 % мас.

2. Спосіб згідно з п. 1, у якому рідка реакційна суміш додатково містить промотор.

3. Спосіб згідно з пп. 1 або 2, який відрізняється тим, що каталізатором карбонілювання на основі благородного металу групи VIII є іридієвий каталізатор карбонілювання.

4. Спосіб згідно з п. 3, який відрізняється тим, що промотор вибирають з групи, що включає рутеній, осмій, кадмій, реній, ртуть, галій, індій, вольфрам і їхні суміші.

5. Спосіб згідно з пп. 3 або 4, який відрізняється тим, що концентрація метилацетату в рідкій реакційній суміші складає 8-50 % мас., переважно 8-35 % мас.

6. Спосіб згідно з будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що концентрація метилйодиду в рідкій реакційній суміші складає 2-20 % мас., переважно 4-16 % мас.

7. Спосіб згідно з будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що ректифікаційна колона легких фракцій має більше 10, переважно 15 або більше, теоретичних ступенів вище точки уводу сировини.

8. Спосіб згідно з будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що рециклові потоки з значним

вмістом оцтової кислоти вводять до ректифікаційної колони легких фракцій в точці, що знаходиться поблизу точки уводу парової фракції зі стадії (II).

9. Спосіб згідно з будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що як декантатор застосовують безковпачковий апарат.

10. Спосіб згідно з будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що декантатор містить блок сепараторних пластин.

U A

6 6 3 5 2

C 2

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

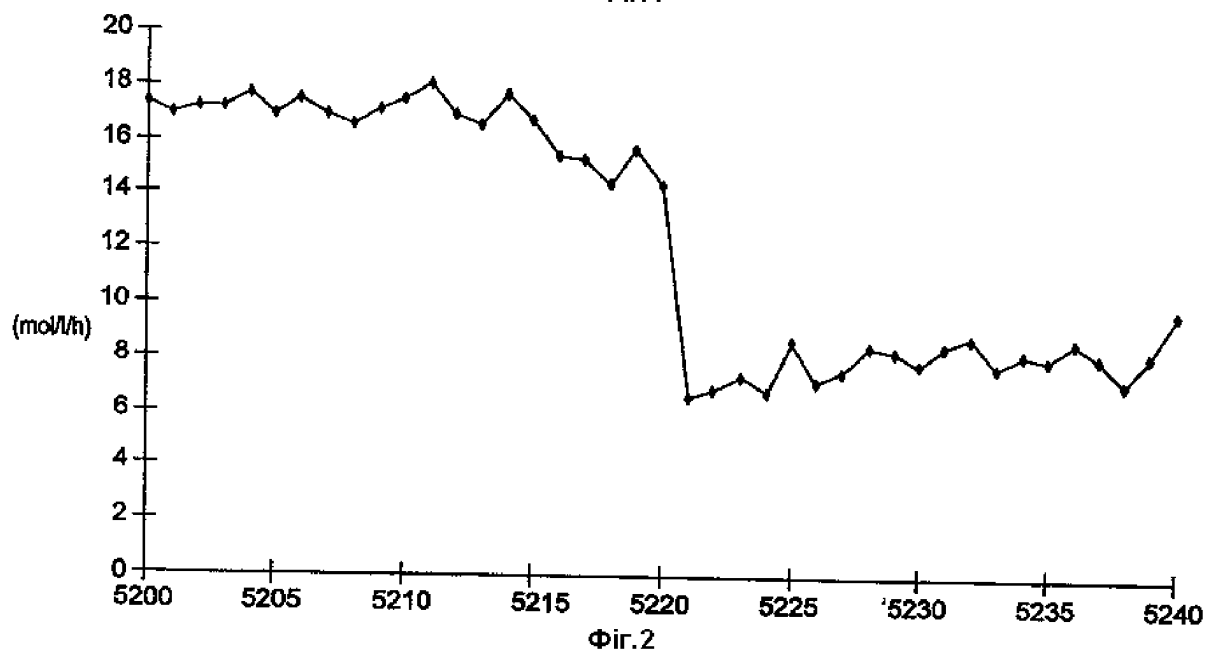
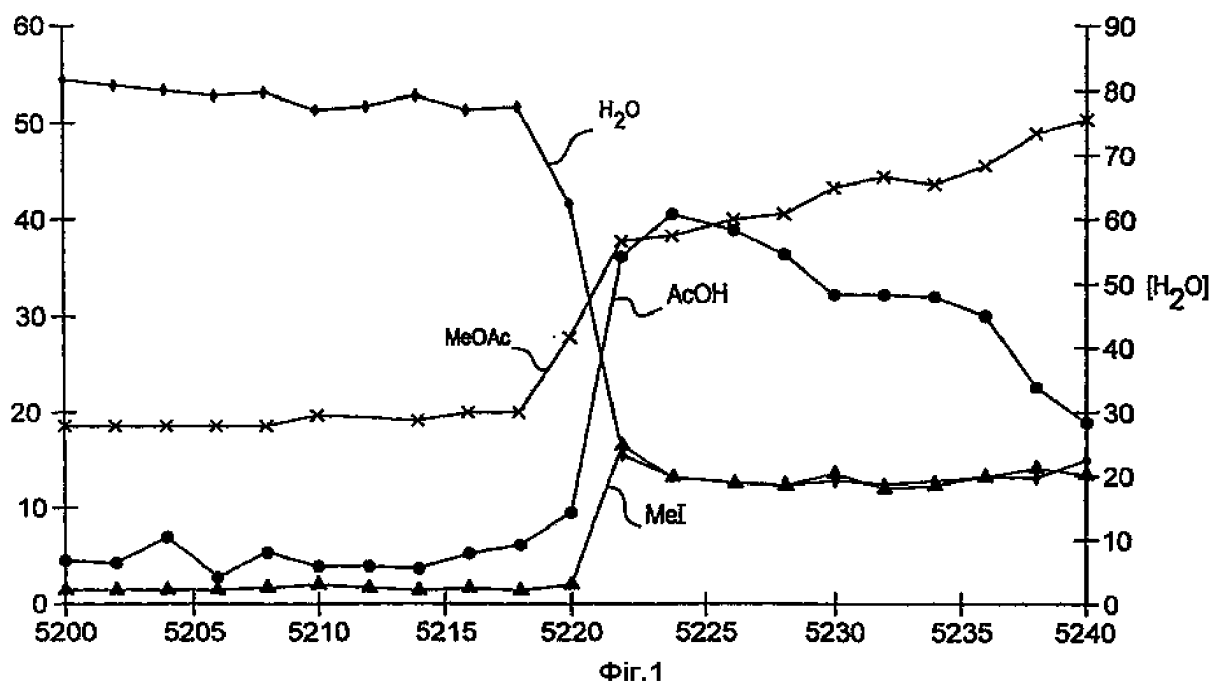
60

65

C 2

6 6 3 5 2

U A



Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2004, N 5, 15.05.2004. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.