

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 036428

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента

2020.11.10

(21) Номер заявки

201990731

(22) Дата подачи заявки

2017.09.15

(51) Int. Cl. C07C 51/09 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 59/06 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 67/54 (2006.01)

C07C 69/675 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

(31) 1615762.0

(56) US-A1-2004138409

(32) 2016.09.16

US-A-4824997

(33) GB

US-A-3859349

(43) 2019.08.30

US-A-4431486

(86) PCT/GB2017/052740

(87) WO 2018/051115 2018.03.22

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ДЖОНСОН МЭТТИ ДЭЙВИ
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (GB)

(72) Изобретатель:

Робертс Дена, Уотсон Дэвид Джон,
Синни Джон (GB)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

036428 B1

(57) Способ получения гликолевой кислоты или ее производного включает взаимодействие формальдегида с монооксидом углерода и водой в реакторе карбонилирования в присутствии серного катализатора, при этом указанный реактор работает в подходящих условиях, в которых происходит образование гликолевой кислоты; выделение первого потока продукта, включающего гликолевую кислоту, примеси и соединения серы, в реакторе карбонилирования; прохождение первого потока продукта в реактор этерификации, где его подвергают этерификации с образованием алкилгликолята и где этерификация катализируется соединениями серы, выделенными в первом потоке продукта; извлечение второго потока продукта, включающего алкилгликолят, соединения серы и примеси, из реактора этерификации; отделение соединений серы от второго потока продукта и направление в повторный цикл в реактор карбонилирования на стадию (а) с образованием обедненного серой второго потока продукта; отделение алкилгликолята от обедненного серой второго потока продукта в зоне дистилляции; и извлечение алкилгликолята и преобразование алкилгликолята в гликолевую кислоту.

B1

036428

Изобретение относится к способу получения гидроксикислоты, более конкретно гликолевой кислоты, или ее производных. Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу получения гидроксикислоты, такой как гликолевая кислота, или ее производных, имеющих чистоту, которая составляет по меньшей мере около 70%.

Реакция с образованием гликолевой кислоты путем карбонилирования формальдегида с монооксидом углерода с использованием сильных кислотных катализаторов хорошо известна. Основной процесс был впервые раскрыт DuPont в US 2152852. Способ включал получение гликолевой кислоты в жидкой фазе путем взаимодействия формальдегида, воды и монооксида углерода в присутствии гомогенного кислотного катализатора при температурах между 50 и 350°C и при давлении между 5 и 1500 атм. В качестве подходящих катализаторов описаны серная кислота, хлористоводородная кислота, фосфорная кислота, фторид бора, муравьиная кислота и гликолевая кислота.

В дальнейшем компанией DuPont были получены следующие патенты на получение гликолевой кислоты, такие как US 2285444, который раскрывает непрерывный способ гидрирования гликолевой кислоты до этиленгликоля, и US 2443482, который раскрывает непрерывный способ карбонилирования формальдегида.

Способ получения этиленгликоля был реализован в промышленном масштабе и использовался компанией DuPont до конца 1960-х годов, когда этот путь к получению этиленгликоля стал неконкуреноспособным. Затем установку эксплуатировали для производства гликолевой кислоты, где в качестве катализатора использовали серную кислоту при температуре 200°C и при давлении от 400 до 700 бар.

Способы, описанные в этих начальных ранних случаях, имели целый ряд проблем. Эти проблемы включали необходимость работать при очень высоком давлении. Кроме того, селективность была очень низкой. Также приходилось иметь дело с сильно коррозийной реакционной смесью и трудностью удаления гомогенного кислотного катализатора, такого как серная кислота, из продукта реакции.

Выдвигались различные предложения для решения некоторых или всех этих проблем. Например, в US 3859349 предлагается решить проблемы, связанные с отделением сернокислотного катализатора, и предлагается использование ионообменных смол в качестве альтернативы нейтрализации карбонатом кальция, как было в предыдущем подходе. Однако ионообменные смолы имеют ограниченную термическую стабильность в водных средах, что приводит к потере кислотных групп.

Другое предложение было описано в US 4431486, в котором была предложена азеотропная дистилляция неочищенной гликолевой кислоты в качестве средства снижения содержания воды в рециркулирующем потоке, поступающем в реакторы карбонилирования, тем самым сводя к минимуму образование побочных продуктов и увеличивая выход из исходного формальдегидного сырья.

Другой подход включал рассмотрение альтернативных каталитических систем как средства снижения рабочего давления реактора. Фторводород был предложен в качестве подходящего катализатора в US 3911003, US 4016208, US 4087470, US 4136112 и US 4188494. Предложены способы, в которых вместо серной кислоты в качестве катализатора используют фторводород, позволяющие использовать рабочее давление от 1 до 275 бар.

Еще один альтернативный способ раскрыт в US 4052452, в котором соли Cu (I) или Ag в концентрированной серной кислоте предложены в качестве средства повышения растворимости монооксида углерода, и предполагается, что это позволит снизить рабочее давление до 0,1-30 атм. Хотя это может решить проблемы с рабочим давлением, такие системы чрезвычайно чувствительны к отравлению водой, и отделение и рецикл металлического катализатора затруднены.

GB1595231 описывает способ для реакции формальдегида или одного из его линейных или циклических полимеров с монооксидом углерода в присутствии спирта с получением гликолевой кислоты с использованием сульфокислотного катализатора. Однако проблема этерификации *in situ* заключается в том, что система неэффективна из-за чрезмерного образования побочного продукта. Например, когда спирт представляет собой метанол, образуется метоксикускусная кислота.

Еще один способ *in situ* описан в US 2013/261328, в котором используют монооксид углерода, водный формальдегид, гомогенный кислотный катализатор и карбоновую кислоту, включающую от 3 до 6 атомов углерода. И в этом случае присутствие карбоновой кислоты может привести к проблемам образования побочного продукта.

В US 6376723 предлагается осуществлять реакцию с кислотным катализатором, имеющим значение *pKa* менее 1, в присутствии сульфона в качестве средства смягчения условий реакции. Также предполагается возможность использования гетерогенных катализаторов.

US 4140866 рассматривает проблемы, связанные с удалением сернокислотного катализатора из гликолевой кислоты, получаемой карбонилированием формальдегида. Предложено решение сначала обработать реакционную смесь гидроксидом щелочного металла для образования растворенной сульфатной соли, с последующим ее осаждением при этерификации гликолевой кислоты этилендиоксидом и удалением воды.

Широко применяемая стратегия преодоления проблем, связанных с отделением гомогенных катализаторов от реакционных смесей, заключается в замене гомогенных катализаторов гетерогенными катализаторами, которые можно легко механически отделить. Некоторые твердые кислотные материалы бы-

ли предложены в качестве подходящих катализаторов для использования в реакциях карбонилирования формальдегида. К ним относятся сульфокислотные ионообменные смолы, алюмосиликатные цеолиты, полиоксометалатные соли и алкилсульфокислотные полисилоксаны.

Использование кислотных катализаторов в виде твердых нерастворимых частиц, имеющих обменную способность водородных ионов, превышающую 0,1 миллиэквивалента на грамм (мэкв./г), впервые было описано в GB 1499245. Ионообменные смолы на основе сульфоновых кислот, кислые глины и цеолиты перечислены в качестве подходящих катализаторов для карбонилирования формальдегида. К ним относятся сульфокислотные ионообменные смолы, алюмосиликатные цеолиты, полиоксометалатные соли и алкилсульфокислотные полисилоксаны.

Использование кислотных катализаторов в виде твердых нерастворимых частиц, имеющих обменную способность водородных ионов, превышающую 0,1 мэкв./г, впервые было описано в GB 1499245. Ионообменные смолы на основе сульфоновых кислот, кислые глины и цеолиты перечислены в качестве подходящих катализаторов. JP 56073042A2 предлагает сильнокислотные катионообменные смолы в реакционном растворителе, таком как уксусная кислота, а EP 0114657 предлагает использование цеолитов типа FZ-1 и ZSM.

Альтернативный способ получения гликолевой кислоты или ее сложных эфиров раскрыт в DE3133353C2. В этом способе формальдегид подвергают взаимодействию сmonoоксидом углерода и водой или спиртом в инертном разбавителе в двухстадийной реакции. На первой стадии формальдегид подвергают взаимодействию сmonoоксидом углерода с использованием кислотного твердого нерастворимого тонкодисперсного катализатора при отношении обменной способности водородных ионов катализатора к молярному количеству формальдегида от 1:1 до 5:1, температуре от 30 до 200°C и давлении от 10 до 325 бар. На второй стадии добавляют воду или спирт, содержащий от 1 до 20 атомов углерода, при температуре от 20 до 200°C и давлении от 1 до 325 бар. Катализатор затем механически отделяют от реакционной среды.

KR19950013078B1 относится к способу получения гликолевой кислоты, в котором формальдегид и monoоксид углерода подвергают взаимодействию в присутствии воды или смеси вода-метанол с использованием гетерогенного твердого катализатора, который представляет собой полимерный сильнокислотный катализатор, где происходит его ионный обмен на 5-40 мас.% с одновалентным металлом Группы IB в водорастворимом инертном растворителе. Диоксан используют в качестве водорастворимого инертного растворителя.

Аналогичный способ описан в KR19950013079B1, в котором формальдегид и monoоксид углерода подвергают взаимодействию в присутствии воды или смеси вода-метанол с использованием полимерного сильнокислотного катализатора в водорастворимом инертном растворителе.

В KR19950009480B1A описан непрерывный способ получения метилгликолята из формальдегида, оксида углерода и метанола, в котором используют реактор проточного типа, заполненный полимерным сильнокислотным катализатором. Смесь взаимодействующих веществ формальдегида, воды и инертного растворителя и оксида углерода подают в верхнюю часть реактора, а метанол подают в нижнюю часть. В верхней части реактора в результате кислотного катализа образуется гликолевая кислота. В нижней части реактора получают метилгликолят из метанола и образовавшейся гликолевой кислоты. Давление monoоксида углерода составляет от 500 до 6000 фунт/дюйм² (от 35,15 до 421,9 кг/см²) и температура составляет от 80 до 200°C. Предполагаемая селективность для этой одностадийной процедуры является относительно высокой.

KR0124821B1 относится к выделению метилгликолята из раствора кислоты. В этом случае реакционный раствор, образованный путем реакции карбонилирования и реакции этерификации, содержит метилгликолят, диоксан, воду, метанол и ион водорода. Этот реакционный раствор направляют в реактор нейтрализации и нейтрализуют путем добавления щелочи с получением соли. Реакционный раствор, содержащий соль, подвергают перегонке для отделения метанола, воды и диоксана от метилгликолята, соли и диоксана. Метанол, отделенный от диоксана, поступает путем рецикла в реактор карбонилирования. Раствор, который отделяется из нижней части перегонной колонны, содержит метилгликолят, соль и диоксан. Этую смесь направляют в сепаратор жидкой и твердой фаз для отделения метилгликолята от растворителя.

Еще один способ получения метилгликолята описан в KR19950011114B1. В этом способе формальдегид подвергают взаимодействию с monoоксидом углерода с получением гликолевой кислоты. Затем гликолевую кислоту подвергают взаимодействию с метанолом с получением метилгликолята. Остаточный формальдегид затем взаимодействует с метанолом с образованием метилаля. Метилгликолят и метилаль затем разделяют путем перегонки. Метилаль подвергают взаимодействию с Fe-Mo катализатором для обратного преобразования его в формальдегид, который затем извлекают и концентрируют перед повторным возвращением в цикл.

Альтернативный гетерогенный кислотный катализатор для реакции карбонилирования формальдегида описан в US 6376723. Ионообменные смолы на основе сульфоновой кислоты, такие как Amberlyst 38W и Nafion SAC13, указаны в качестве подходящих коммерчески доступных катализаторов. Deloxan ASP 1/9, алкилсульфокислотный полисилоксан, также указан в качестве подходящего катализатора. Это

вещество получают путем сополиконденсации пропил(3-сульфоновой кислоты)силоксана и SiO_2 .

He et al., *Catalysis Today*, 51 (1999), 127-134, раскрывает применение гетерополикислот в качестве гомогенных катализаторов для конденсации формальдегида и метилформиата.

Еще один способ раскрыт в JP2503178. В этом способе гликолевая кислота образуется в результате гидролиза полигликолида, полученного из формальдегида и монооксида углерода в присутствии твердой гетерополикислоты.

WO 2009/140787, WO 2009/140788 и WO 2009/140850 относятся к способам, использующим нерастворимые полиоксометаллатные соединения. Эти соединения либо обладают специфическими кислотными свойствами, либо являются инкапсулированными в цеолитных каркасах в качестве твердых кислотных катализаторов для получения гликолевой кислоты из монооксида углерода и формальдегида. Однако соли металлов склонны к выщелачиванию металлического компонента, что будет уменьшать количество активных кислотных центров. В случае цеолита, пропитанного полиоксометаллатными солями, кислотное выщелачивание будет действовать как на цеолитный субстрат, так и на сами соли.

Есть также ряд случаев, относящихся к различным замещенным органополисилоксановым соединениям и их применению. Эти случаи можно сгруппировать в пять семейств, которые охватывают различные классы полисилоксанных соединений. Примеры этих пяти группировок можно найти в EP 1360222, EP 1786850, WO 2006/013080, WO 2007/090676 и US 2010/0290962, которые раскрывают различные семейства соединений. Эти документы подтверждают, что соединения могут быть полезны для реакций карбонилирования, но нет подробного указания о том, как эти соединения можно использовать в реакциях карбонилирования в целом, и могут ли они или каким образом использоваться в карбонилировании формальдегида.

Было высказано предположение, что использование гетерогенных катализаторов уменьшит коррозию реакционной системы. Ни один из гетерогенных катализаторов, предложенных в предшествующем уровне техники, не нашел коммерческого применения.

Хотя существуют многочисленные патенты и публикации, касающиеся получения этиленгликоля из гликолевой кислоты, которая образуется путем карбонилирования формальдегида, остается потребность в улучшенном способе, который может экономически конкурировать с установленным промышленным способом получения.

Различные подходы к решению проблем, связанных с реакцией, можно обобщенно представить в виде двух категорий. Первая относится к исследованию гомогенных катализитических систем, которые работают при более низком давлении и более низкой концентрации кислоты, чем это было достижимо ранее.

Вторая категория относится к исследованию гетерогенных твердых кислотных катализаторов, поскольку они имеют такое преимущество, как более легкое отделение катализатора и уменьшение коррозии реактора. Однако твердые катализаторы, предложенные на сегодняшний день, также имеют ряд недостатков и не были приняты для коммерческого производства. Этим катализаторам обычно не хватает термической и химической стабильности, необходимой, чтобы выдерживать тяжелые условия реакции.

Например, алюмосиликатные цеолиты нестабильны в высококислотных условиях, так как алюминий выщелачивается из структуры, вызывая ее разрушение. Это приводит к потере активности и в конечном итоге к полному распаду катализатора (Pan et al., 1994, *Studies in Surface Science and Catalysis*). Чтобы избежать этой проблемы, в EP 0114657 предлагается, что реакцию следует осуществлять таким образом, чтобы количество образующейся кислоты было ограниченным, но это снижает эффективность реактора и усугубляет проблемы разделения.

Хорошо известно, что ионообменные смолы на основе сульфоновых кислот имеют ограниченную термостабильность в водных средах, приводящую к потере кислотных групп. Кроме того, было обнаружено агрессивное действие формальдегида на ароматические кольца в смолах на основе стирола/дивинилбензола, вызывающее набухание и дальнейшую потерю кислотных групп.

Было показано, что можно использовать замещенные органополисилоксанные соединения, такие как Deloxan ASP 1/9, QuadraSil - SA и Silicycle (SCX-2), и алкилсульфокислотные полисилоксаны, но было обнаружено, что они быстро теряют каталитическую активность при эффективных условиях процесса. Это объясняется потерей связанных органических кислотных групп в результате гидролиза.

Поэтому остается необходимость обеспечить способ получения гликолевой кислоты, который является экономически жизнеспособным.

При исследовании проблемы стабильности твердого кислотного катализатора в среде карбонилирования формальдегида было испытано большое количество веществ. В ходе этого испытания было замечено, что начальная активность функционализированного катализитического материала на основе диоксида кремния со временем снижается. Под "функционализированным" мы подразумеваем, что материал на основе диоксида кремния содержит кислотные группы, например, группы алкилсульфоновой кислоты, связанные с носителем из диоксида кремния. Было обнаружено, что снижение активности является функцией удаления связанных функциональных групп.

Альтернативный катализатор и способ для карбонилирования альдегида с образованием карбоновой кислоты или ее производного описан в WO 2016/162663. Катализатор, раскрытый в этой заявке,

включает гомогенный кислотный компонент катализатора и пористый твердый компонент.

Альтернативный улучшенный способ получения гликолевой кислоты описан в WO 2016/162662. Этот способ относится к открытию, что когда реакцию осуществляют в присутствии небольшого количества гомогенной алкилсилансульфоновой кислоты, то снижение активности кремниевого материала можно избежать или восстановить активность. В некоторых ситуациях можно достичь повышенной активности. Таким образом, WO 2016/162662 относится к способу получения гликолевой кислоты или ее производных из формальдегида, включающему взаимодействие формальдегида с монооксидом углерода и водой в присутствии катализатора на основе диоксида кремния, где в реакцию подают отколо 200 до около 1000 м.д. алкилсилансульфоновой кислоты.

Какой бы способ ни использовали для получения кислот, таких как гликолевая кислота, в конечный продукт попадают примеси. Например, гликолевая кислота, полученная карбонилированием формальдегида в воде в присутствии кислотного катализатора, содержит димеры и/или олигомеры гликолевой кислоты, образованные путем дегидроконденсации гликолевой кислоты с образованием сложного эфира. Дигликолевая кислота также может присутствовать. Кроме того, обычно присутствуют остатки катализатора.

Отделение нужной гликолевой кислоты от этих примесей затруднено, поскольку кислота нелетучая и не может быть легко отогнана дистилляцией, даже при пониженном давлении. Также нежелательно нагревать гликолевую кислоту, поскольку при более высоких температурах может происходить реакция самоэтерификации, приводящая к образованию полигликолида и воды.

Обычно любые образовавшиеся поликислоты можно удалить гидролизом, достигаемым путем разбавления 70% гликолевой кислоты водой до примерно 20% или менее и кипячением с обратным холодильником. Эта скорость гидролиза может быть улучшена добавлением щелочи. Хотя эту процедуру разбавления можно использовать для превращения димера гликолевой кислоты в мономер, другие примеси все еще будут присутствовать.

Поэтому остается необходимость в обеспечении способа получения гликолевой кислоты или ее производных с улучшенной чистотой, который является экономически выгодным и который предпочтительно можно использовать коммерчески в большом масштабе. Способ также должен быть подходящим для получения других кислот или их производных путем реакций карбонилирования и решать соответствующие проблемы, связанные с этими реакциями.

Как обсуждалось в WO 2016/162662, некоторые классы кислотных полисилоксанов, используемых в качестве катализаторов для реакции гидроксикарбонилирования, являются нестабильными в отношении потери функциональных групп. Частицы, высвобождаемые с поверхности катализатора, представляют собой сульфоновую кислоту с тригидроксисилильной группой, присоединенной к углеродной цепи. Считается, что эта дезактивация может катализироваться водой.

К настоящему времени обнаружено, что эта потеря соединений серы в реакции карбонилирования может дать преимущества, связанные с катализированием последующей реакции этерификации. Соединения серы можно извлечь из реактора этерификации и рециклировать в реактор карбонилирования. Образование сложного эфира обеспечивает продукт, который легче отделить от примесей, поскольку проблемы, связанные с отделением кислоты, не относятся к сложному эфиру и, таким образом, отделение от примесей может более легко достигаться. Когда желаемые продукты могут представлять собой сложные эфиры, желаемый продукт может быть легко получен. Однако в обстоятельствах, когда желаемый продукт представляет собой кислоту, которая может быть гликолевой кислотой, отделенный и, таким образом, очищенный сложный эфир можно легко гидролизовать до кислоты с получением кислоты, имеющей желаемый уровень чистоты.

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением, обеспечивается способ получения гликолевой кислоты или ее производного, включающий:

(a) взаимодействие формальдегида с монооксидом углерода и водой в реакторе карбонилирования в присутствии серного катализатора, при этом указанный реактор работает в подходящих условиях, чтобы происходило образование гликолевой кислоты;

(b) выделение первого потока продукта, включающего гликолевую кислоту, примеси и соединения серы, в реакторе карбонилирования;

(c) направление первого потока продукта в реактор этерификации, где его подвергают этерификации с образованием алкилгликолята и где этерификация катализируется соединениями серы, выделенными в первом потоке продукта;

(d) извлечение второго потока продукта, включающего алкилгликолят, соединения серы и примеси, из реактора этерификации;

(e) отделение соединений серы от второго потока продукта и направление в повторный цикл в реактор карбонилирования на стадию (a) с образованием обедненного серой второго потока продукта;

(f) отделение алкилгликолята от обедненного серой второго потока продукта в зоне дистилляции; и

(g) извлечение алкилгликолята и преобразование алкилгликолята в гликолевую кислоту.

Преобразование алкилгликолята в гликолевую кислоту предпочтительно осуществляют в реакторе гидролиза.

Образование алкилгликолятного сложного эфира из гликоловой кислоты в настоящем изобретении позволяет осуществлять дистилляцию для отделения сложного эфира от примесей, таким образом, эффективное разделение может быть достигнуто без недостатков, связанных с отделением гликоловой кислоты от примесей. В частности, поскольку гидроксильная группа гликоловой кислоты защищена путем этерификации, способность образовывать димеры или олигомеры в процессе дистилляции устраняется.

Поскольку реакция этерификации катализируется соединениями серы из реакции карбонилирования на стадии (а), нет необходимости добавлять дополнительный катализатор и, таким образом, избегают связанных с этим расходов.

После осуществления реакции этерификации соединения серы можно легко отделить от сложного эфира и вернуть в реактор карбонилирования и, таким образом, использование соединений серы при этерификации не представляет потери для системы. Возврат соединений серы в первый реактор карбонилирования позволяет поддерживать или даже повышать активность используемого в нем катализатора.

Поскольку спирты и карбоновые кислоты не присутствуют на стадии (а), устраняются проблемы, связанные с образованием побочных продуктов на стадии карбонилирования.

Реакцию формальдегида с монооксидом углерода и водой на стадии (а) можно осуществить любым подходящим способом.

Вода может присутствовать в любом подходящем количестве. Например, воду можно использовать в количестве от стехиометрического до молярного соотношения вода:формальдегид примерно 4:1.

Вода может дополнительно действовать как растворитель для реакции карбонилирования. Когда в качестве растворителя используется вода, ее обычно используют в количестве, превышающем указанное выше соотношение. Воду можно подавать в зону реакции карбонилирования отдельно или, альтернативно, можно подавать с подачей формальдегида и/или с другим растворителем.

Альтернативно, вода может присутствовать в количестве, достаточном для реакции, и можно использовать отдельный растворитель.

Если требуется использовать растворитель, это может быть гликоловая кислота, образованная в реакции, или это может быть отдельный растворитель. Подходящие отдельные растворители включают карбоновые кислоты или сульфоны. Подходящие растворители включают пропионовую кислоту или сульфон. Подходящим сульфоном может быть 2,3,4,5-тетрагидротиофен-1,1-диоксид.

Формальдегид может подаваться в виде раствора в воде, или он может быть образован *in situ* в зоне реакции карбонилирования. Например, в одном варианте можно использовать параформальдегид в качестве взаимодействующего вещества. Параформальдегид представляет собой полимер формальдегида, который возвращается в исходный мономерный формальдегид в присутствии полярных молекул, таких как вода или спиртовые растворители.

Монооксид углерода может представлять собой чистый источник монооксида углерода, необязательно содержащий небольшие количества примесей, таких как один или несколько из легких алканов, диоксида углерода или водорода. Альтернативно, источником монооксида углерода может быть компонент газовой смеси, например синтез-газ (сингаз), который представляет собой смесь водорода и монооксида углерода.

Можно использовать любой подходящий серный катализатор. Катализатор может быть гомогенным или гетерогенным. Когда катализатор является гетерогенным катализатором, соединения серы, присутствующие в первом потоке продукта, могут быть соединениями серы, образованными в результате разложения катализатора.

В одном примере серный катализатор может представлять собой серную кислоту.

В альтернативном варианте можно использовать кислотный полисилоксановый катализатор. Подходящие катализаторы включают катализаторы, подробно описанные в заявках EP1360222, EP1786850, WO 2006/013080, WO 2007/090676 и US 2010/0290962, содержание которых включено в настоящую заявку посредством ссылки. Можно использовать замещенные органополисилоксановые соединения, такие как Deloxan ASP 1/9, QuadraSil - SA и Silicycle (SCX-2), и алкилсульфокислотные полисилоксаны.

Полисилоксановый катализатор можно использовать отдельно или в комбинации с другими соединениями, которые сами могут служить в качестве катализаторов для реакции карбонилирования или которые могут присутствовать, чтобы помочь стабилизировать полисилоксановый катализатор. В одном варианте серную кислоту дополнительно можно использовать в качестве сокатализатора.

В другом варианте катализатором может быть каталитическая система, описанная в WO 2016/162663, содержание которой включено в настоящую заявку посредством ссылки. В частности, каталитическая система может включать гомогенный кислотный каталитический компонент и пористый твердый компонент.

Любой подходящий гомогенный кислотный катализатор можно использовать в этой системе в качестве компонента каталитической системы. Примеры включают серную кислоту, трифторметансульфоновую кислоту, сульфоновые кислоты, такие как метилсульфоновая кислота, этансульфоновая кислота, пара-толуолсульфоновая кислота и перфтороктансульфоновая кислота, и кислоты на основе фосфора, такие как фосфоновая кислота и этилфосфокислота. Кроме того, можно использовать композиции, модифицированные группами для усиления взаимодействия с твердым компонентом. Примеры включают

тригидроксисилилпропансульфоновую кислоту, алкилфосфокислоту и тригидроксисилилэтилсульфокислоту. В другом варианте можно использовать муравьиную кислоту.

В катализитической системе можно использовать любой подходящий твердый компонент при условии, что он является пористым и устойчивым к реакционной среде. Можно использовать любой подходящий размер пор. В одном варианте он может иметь площадь поверхности от около 250 до около 900 м²/г. Можно использовать площадь поверхности от около 400 до около 750 м²/г или от около 500 до около 600 м²/г. Катализитическая система может иметь объем пор от около 0,2 до 1,2 см³/г. В одном варианте можно использовать объем пор от около 0,5 до около 1,0 см³/г.

Хотя твердый компонент может быть выбран таким образом, чтобы он обладал некоторой катализитической активностью в отсутствие гомогенного компонента, объединенный катализитический эффект твердого компонента и гомогенного катализатора неожиданно будет выше, чем ожидаемый от компонентов в отдельности.

В одном варианте этой системы, твердый компонент может быть нефункционализированным. Под "нефункционализированным" авторы изобретения подразумевают, что поверхность не была специально модифицирована для добавления активных катализитических фрагментов к поверхности. В одном варианте нефункционализированный твердый компонент может иметь гидроксильные группы, расположенные на его поверхности.

В альтернативном варианте этой системы твердый компонент может быть функционализированным материалом. Под "функционализированным" авторы изобретения подразумевают, что материал был модифицирован для повышения активности. В одном варианте функционализация может заключаться в добавлении групп алкилсульфоновой кислоты, гидроксильных групп, или и групп алкилсульфоновой кислоты и гидроксильных групп, на поверхность материала, в поры твердого компонента или и на поверхность и в поры.

Примеры подходящих твердых компонентов включают диоксиды кремния, активированный уголь, упорядоченный мезопористый углерод, нанопористый углерод, некоторые диоксиды титана и диоксид циркония. Диоксиды кремния могут быть из серии Johnson Matthey QuadraSil, включая SA, TA, AP или MP или QuadraSil PHI, доступные от Sigma Aldrich. Другие подходящие носители включают синтезированные упорядоченные мезопористые (или нанопористые) углероды, имеющие упорядоченные кремневые каркасы, такие как MCM-41, MCM-48, SBA-51, KIT- и ПТМ-56, в качестве матриц.

В катализитической системе может присутствовать любое подходящее количество гомогенного кислотного катализитического компонента. В одном варианте оно может составлять: от около 10 млн.д. до около 25 мас.%; от около 50 млн.д. до около 20 мас.%; от около 1 до около 15 мас.%; или от около 2 до около 10 мас.%. Млн.д. в растворе представляет собой млн.д. массы кислоты.

Альтернативная катализитическая система, которую можно использовать, представляет собой катализатор, описанный в WO 2016/162662, содержание которой включено в настоящую заявку посредством ссылки. В этом варианте реакцию осуществляют в присутствии катализатора на основе диоксида кремния и от около 200 до около 5000 млн.д. алкилсилилсульфоновой кислоты.

В этой катализитической системе можно использовать любой подходящий катализатор на основе диоксида кремния. Он может быть непористым или пористым. В одном варианте, где катализатор является пористым, он может иметь площадь поверхности от около 250 до около 500 м²/г и объем пор от около 0,2 до 1,2 см³/г. Можно использовать объем пор от около 0,5 до около 1,0 см³/г. При подаче в реактор он может быть функционализирован или нефункционализирован. Примеры подходящих диоксидов кремния включают варианты из серии Johnson Matthey QuadraSil, включая SA, TA, AP или MP или QuadraSil PHI, доступные от Sigma Aldrich.

В одном варианте этой системы твердый компонент может быть нефункционализированным. Под "нефункционализированным" авторы изобретения имеют в виду, что поверхность не была специально модифицирована для добавления активных катализитических фрагментов к поверхности.

Во втором варианте этой системы твердый компонент может быть функционализированным материалом. Под "функционализированным" авторы изобретения подразумевают, что материал был модифицирован для повышения активности. В одном варианте функционализация может заключаться в добавлении групп алкилсилилсульфоновой кислоты, гидроксильных групп, или и групп алкилсилилсульфоновой кислоты и гидроксильных групп, на поверхность материала.

В этой катализитической системе можно использовать любую подходящую алкилсилилсульфоновую кислоту. Подходящие кислоты включают тригидроксисилилалкилсульфоновые кислоты, такие как тригидроксисилилпропилсульфоновая кислота или тригидроксисилилэтилсульфоновая кислота.

Алкилсилилсульфоновая кислота может представлять собой свежую алкилсилилсульфоновую кислоту, или ее добавление можно осуществить путем рециркуляции части потока продукта, извлеченного из реактора, который будет включать алкилсилилсульфоновую кислоту.

Реактор карбонилирования обычно будет работать при температуре в диапазоне от около 50 до около 400°C, например в диапазоне от около 100 до около 250°C. Реактор обычно будет работать при давлении в диапазоне от около 1 до около 1000 бар (от около 0,1 до около 100 МПа), таком как в диапазоне от 10 до 200 бар (от около 0,1 до около 20 МПа).

Реакцию карбонилирования можно осуществить любым подходящим способом. В одном варианте ее можно осуществить в режиме непрерывного потока, в котором монооксид углерода, воду, формальдегид и необязательный растворитель, либо предварительно смешанный, либо отдельно, вводят в реактор карбонилирования в реактор с неподвижным слоем или суспензионный реактор, содержащий кислотный полисилоксановый катализатор, так, чтобы образующуюся гликолевую кислоту можно было непрерывно извлекать из реактора. Реакцию можно осуществлять в одном или нескольких реакторах, которые могут быть разных типов. Реакторы могут быть расположены последовательно или параллельно. Одно или несколько исходных веществ можно добавлять в одной точке или последовательно по ходу реакции.

В одном альтернативном варианте реакцию можно осуществлять периодическим способом. Это включает суспенсирование и перемешивание катализатора в жидкой реакционной композиции, включающей растворитель и формальдегид, при этом в реактор под давлением подают монооксид углерода. Полученную композицию продукта затем можно периодически удалять из реактора в виде первого потока продукта.

Как бы она ни образовывалась, образовавшуюся гликолевую кислоту следует удалять из реактора карбонилирования в первом потоке продукта. Этот первый поток продукта можно затем обработать для отделения одной или нескольких так называемых "легких фракций". "Легкие фракции" представляют собой соединения, температура кипения которых ниже, чем у гликолевой кислоты. Эти легкие фракции могут включать один или несколько из растворителей, непрореагировавшего формальдегида и непрореагировавшего монооксида углерода. Таким образом, в одном варианте первый поток продукта можно направить в зону разделения легких фракций. Другие примеси, такие как алкилформиат, например метилформиат, и диалкоксиметан, такой как диметоксиметан, который также известен как метилаль, можно удалить таким способом разделения.

Первый поток продукта также дополнительно будет включать соединения серы вместе с одной или несколькими так называемыми "тяжелыми фракциями". Они представляют собой соединения, температура кипения которых выше, чем у гликолевой кислоты. Любые димеры и олигомеры гликолевой кислоты, которые могут образоваться в реакторе карбонилирования, будут включены в эти тяжелые фракции.

Как обсуждается более подробно ниже, поток, извлеченный после этерификации, можно направить в повторный цикл в реактор карбонилирования. Хотя этот рецикл, как правило, по существу включает соединения серы, он также может включать небольшое количество сложного эфира гликолевой кислоты и/или тяжелые фракции, образованные в реакторе карбонилирования, и продукты их реакции, если такие имеются, которые могут образовываться в реакторе этерификации. Сложный эфир и любые продукты реакции этерификации затем удаляются из реактора карбонилирования в первом потоке продукта и образуют часть тяжелых фракций.

Разделение легких фракций можно осуществить любым подходящим способом, но зоной разделения легких фракций, как правило, будет колонна для отгона легких фракций. Поскольку отделяют только легкие компоненты, температуры зоны разделения легких фракций можно поддерживать на достаточно низком уровне, чтобы не возникали недостатки, связанные с дистилляцией гликолевой кислоты, которые обсуждались выше.

Зона отделения легких фракций будет работать при любой подходящей температуре, при которой достигается результат. В одном варианте зона отделения легких фракций может работать при температуре ребойлера от около 140 до около 160°C или около 150°C и температуре в верхней части колонны от около 75 до около 85°C или около 80°C и давлении от около 1,8 до около 2,2 бар или около 2 бар. В этих условиях можно избежать значительных потерь воды в продуктах в верхней части колонны.

Первый поток продукта можно подавать в любое подходящее место в зоне разделения легких фракций. Если зона разделения легких фракций включает колонну для отгона легких фракций, первый поток продукта может быть подан в верхнюю секцию колонны для отгона легких фракций.

Низкокипящий алканол, такой как метанол, можно подавать в зону разделения легких фракций для облегчения разделения. Алканол можно использовать от границы установки. Его можно подавать в любое подходящее место в зоне разделения легких фракций. Когда зона разделения легких фракций включает колонну для отгона легких фракций, алканол обычно подают в нижнюю секцию колонны.

Основной функцией этой колонны является выделение непрореагировавшего формальдегида и побочного продукта муравьиной кислоты из первого потока продукта. Алканол, такой как метанол, взаимодействует с формальдегидом с образованием диалкоксиметана, такого как диметоксиметан, а муравьиная кислота взаимодействует с алканолом, таким как метанол, с образованием алкилформиата, такого как метилформиат.

Легкие фракции удаляют с верха колонны из зоны разделения легких фракций, и они могут содержать алкилформиат, алканол и диалкоксиметан. Таким образом, когда алканол представляет собой метанол, продукты, отбираемые с верха колонны из зоны разделения легких фракций, могут включать в основном метилформиат, метанол и диалкоксиметан. Хотя зона разделения легких фракций функционирует для предотвращения значительных потерь воды в отбираемых с верха колонны продуктах, некоторое количество воды все же может присутствовать в отбираемом с верха колонны потоке. Этот отбираемый с верха колонны поток поэтому можно направить в зону отделения воды, которая обычно пред-

ставляет собой колонну для отделения воды, в которой присутствующая вода отделяется в виде нижнего продукта.

Верхние продукты из колонны для отделения воды, как правило, включают алкилформиат, алканол и диалкоксиметан. Таким образом, в случае, когда алканол представляет собой метанол, продукты, отбираемые с верха колонны, будут включать метилформиат, метанол и диметоксиметан. Отбираемые с верха колонны для отделения воды продукты можно подавать в колонну для отделения формальдегида. В этой колонне алкилформиат, алканол и диалкоксиметан отделяются в верхней части колонны, тогда как алканол выделяют в нижней части. Поток, отбираемый сверху колонны, как правило, подают в виде потока исходного сырья в установку для продукции формальдегида, в то время поток алканола из нижней части колонны можно использовать в качестве алканольного сырья, подаваемого в реактор этерификации, где для этерификации используют алканол.

В одном альтернативном варианте поток из верхней части колонны можно обработать так, чтобы один или оба из алкилформиата и диалкоксиметана можно было отделить и извлечь.

Возможно, что некоторая часть гликолевой кислоты в зоне разделения легких фракций может взаимодействовать с алканолом с образованием сложного алкилового эфира, например метилгликолята. Зона разделения легких фракций поэтому, как правило, должна содержать достаточно ступеней для предотвращения потери метилгликолята в верхней части колонны.

Там, где присутствует зона разделения легких фракций, обедненный легкими фракциями первый поток продукта извлекают из зоны разделения легких фракций. Это извлечение может происходить в любом подходящем месте в зоне разделения легких фракций, но, как правило, поток отбирают из донной части или вблизи нее, в частности, где зона разделения легких фракций представляет собой колонну для отгона легких фракций.

Первый поток продукта или обедненный легкими фракциями первый поток продукта в случае, когда первый поток продукта пропускают через зону разделения легких фракций, направляют в реактор этерификации, где он взаимодействует таким образом, что образуется сложный эфир гликолевой кислоты.

Обычно поток, подаваемый в реактор этерификации, контактирует с алканолом для осуществления этерификации. Для этерификации можно использовать любой подходящий алканол. Подходящие алканолы включают этианол, пропанол или бутанол. Однако обычно используют метанол.

В одном альтернативном варианте поток, подаваемый в реактор этерификации, контактирует с диолом. Для этерификации можно использовать любой подходящий диол. Один подходящий диол представляет собой этиленгликоль.

Алканол или диол, подаваемый в реактор этерификации, обычно подают в достаточном количестве, в расчете на моли, чтобы по существу полностью этерифицировать гликолевую кислоту с образованием алкилгликолята. Кроме того, можно обеспечить достаточное количество алканола или диола для дополнительной этерификации любой муравьиной кислоты, которая может присутствовать в первом потоке продукта и которую не удаляют в зоне разделения легких фракций. Кроме того, обычно обеспечивают достаточное количество алканола или диола для взаимодействия с любым остаточным формальдегидом, который может присутствовать в сырье, подаваемом в реактор этерификации, с образованием диалкоксиметана.

Этерификацию можно осуществить в любом подходящем реакторе. Однако обычно используют реактор идеального вытеснения, хотя можно использовать реактор с мешалкой или реакционную колонну. Эта этерификация катализируется соединениями серы, выделяемыми в первом потоке продукта. Должно быть понятно, что в реакции этерификации также образуется вода.

Этерификацию можно осуществить при любых подходящих температуре и давлении. В одном варианте реакция происходит при температуре от около 90 до около 150°C, от около 100 до около 140°C, от около 115 до около 130°C или от около 120 до около 125°C. Реактор этерификации может работать при давлении от около 3 до около 7 бар, или от около 4 до около 6 бар, и давление может быть около 5 бар.

В дополнение к желаемой этерификации для образования алкилгликолята, могут также происходить дальнейшие реакции этерификации и трансэтерификации с образованием более тяжелых эфиров.

Поскольку реакции, которые происходят в реакторе этерификации, являются равновесными реакциями, второй поток продукта, как правило, включает алкилгликолят, другие сложные эфиры, гликолевую кислоту и воду в дополнение к соединениям серы и другим примесям. Второй поток продукта также будет включать любой непрореагировавший агент этерификации. Таким образом, когда этерификацию осуществляют с алканолом, второй поток продукта будет включать алканол. Аналогичным образом, если этерификацию осуществляют с диолом, второй поток продукта будет включать диол.

Второй поток продукта затем обрабатывают для удаления соединений серы. В одном варианте соединения серы можно отделить одновременно с выделением алкилгликолята. В альтернативном варианте соединения серы можно удалить до обработки обедненного соединениями серы второго потока продукта для выделения алкилгликолята.

Если соединения серы нужно отделить до выделения алкилгликолята, можно использовать любые подходящие средства разделения. В одном варианте средством отделения соединений серы является ис-

парительный барабан для этерификации. Испарительный барабан для этерификации может работать при любых подходящих условиях. В одном варианте испарительный барабан будет работать при давлении чуть выше атмосферного. Например, он может работать при температуре от около 140 до около 160°C, или от около 145 до около 155°C, или около 150°C, и при давлении от около 1,5 до около 2,0 бар, или от около 1,7 до около 1,8 бар.

Соединения серы, как правило, извлекают из основания или вблизи основания испарительного барабана для этерификации и направляют в повторный цикл в реактор карбонилирования. Поток, извлеченный из основания испарительного барабана для этерификации, может включать некоторые тяжелые гликолятные соединения.

Этот поток соединений серы можно направлять в колонну рециркуляции. Целью рециркуляционной колонны является предотвращение рециркуляции алканола, такого как метанол, в виде алкилгликолята в реактор карбонилирования. Когда присутствует колонна рециркуляции, можно добавлять воду близко к донной части колонны рециркуляции. Воду используют для гидролиза любого алкилгликолята в алканол и гликолевую кислоту и предотвращения олигомеризации гликолевой кислоты и превращения ее в вязкую или твердую. Любую гликолевую кислоту, отделенную в колонне рециркуляции, можно извлечь. Отбираемый сверху колонны рециркуляции поток, который будет включать преимущественно алканол, такой как метанол, можно возвратить в колонну для отделения воды, если она присутствует. Поток из нижней части колонны рециркуляции, который будет содержать некоторое количество гликолевой кислоты, воду и соединения серы, можно направить в повторный цикл в реактор, в котором происходит карбонилирование.

Второй поток продукта, или обедненный серой второй поток продукта, где соединения серы были удалены, поступает в колонну дистилляции сложного эфира. Дистилляцию можно осуществить при любых подходящих температуре и давлении. Однако должно быть понятно, что можно использовать температуры, которые выше тех, которые можно использовать для дистилляции гликолевой кислоты. В одном варианте можно использовать реактивную вакуумную дистилляцию при давлении от около 0,2 до около 0,4 бар или около 0,3 бар. В этом варианте температура в верхней части колонны может составлять около 60 до около 65°C или около 62°C, а температура в нижней части может составлять от около 130°C до около 140°C или от около 134 до около 135°C. В колонне для дистилляции сложного эфира разделяют второй поток продукта. Желаемый алкилгликолят, такой как метилгликолят, можно извлечь в виде бокового погона из донной части или близко к ней колонны для дистилляции сложного эфира. Тяжелые примеси, которые имеют более высокую температуру кипения, чем алкилгликолят, такие как диалкилдигликолят, как правило, удаляют из донной части или вблизи донной части колонны для дистилляции сложного эфира, при условии, что эта часть находится ниже бокового погона для удаления алкилгликолята. Легкие примеси, которые имеют более низкую температуру кипения, чем алкилгликолят, такие как вода, алканол и другие легкие побочные продукты, как правило, удаляют из верхней части или вблизи верхней части колонны для дистилляции сложного эфира.

Хотя алкилгликолят можно выделить в качестве продукта для использования или для последующего преобразования в гликолевую кислоту, его можно преобразовать в гликолевую кислоту, направляя его в реактор гидролиза. Можно использовать любой подходящий реактор гидролиза. Обычно алкилгликолят контактирует с водой, чтобы подвергнуть его гидролизу. Воду, как правило, подают в виде отдельного потока. После осуществления гидролиза гликолевую кислоту обычно отделяют от воды и образующегося алканола.

В одном варианте реактором гидролиза может быть реакционная дистилляционная колонна. В этом варианте гликолевую кислоту можно извлечь в виде продукта, отбираемого с низа колонны, а воду и алканол можно удалить в виде легких фракций из верхней части колонны. Поток легких фракций из верхней части колонны можно направить в повторный цикл на предыдущие технологические стадии.

Когда для гидролиза используют реакционную дистилляционную колонну, она может работать при любых подходящих условиях. В одном варианте колонна будет работать при давлении от около 1,0 до около 1,5 бар, или около 1,2 бар. В этом варианте температура в верхней части колонны может составлять от около 75 до около 85°C или от около 79 до около 80°C, а температура в нижней части может составлять от около 130 до около 140°C или от около 134 до около 135°C.

При осуществлении гидролиза в реакционной дистилляционной колонне может потребоваться катализатор. В одном варианте гликолевая кислота может действовать в качестве катализатора. Однако можно использовать дополнительный катализатор. Если используют катализатор, это может быть гомогенный катализатор, такой как серная кислота, или подходящий твердый катализатор, который будет находиться на тарелках внутри колонны. Если используют гомогенный катализатор, его необходимо удалить из продукта гликолевой кислоты.

В одном альтернативном варианте реакцию гидролиза можно осуществлять в реакторе ионного обмена. Можно использовать любой подходящий аппарат или ионообменный материал.

Гликолевая кислота может иметь желаемый уровень чистоты около 70 мас.%. Необходимо, гликолевая кислота, извлеченная из реактора гидролиза, может быть дополнительным очищена, например, путем пропускания через систему ионообменной очистки для удаления любой остаточной серной кисло-

ты. Если гидролиз осуществляют путем ионного обмена, эта дополнительная стадия очистки может не потребоваться.

Настоящее изобретение будет описано посредством примера со ссылкой на прилагаемый чертеж, на котором:

фиг. 1 представляет схематическую иллюстрацию способа по настоящему изобретению; и

фиг. 2 представляет схематическую иллюстрацию альтернативного варианта настоящего изобретения.

Специалистам в данной области техники будет понятно, что чертежи являются схематичными и что для коммерческой установки может потребоваться дополнительное оборудование, такое как барабаны для сырья, насосы, вакуумные насосы, компрессоры, компрессоры для рециркуляции газа, датчики температуры, датчики давления, предохранительные клапаны, регулирующие клапаны, регуляторы потока, регуляторы уровня, накопительные резервуары, резервуары для хранения и т.п. Обеспечение такого вспомогательного оборудования не является частью настоящего изобретения, и это находится в соответствии с обычной практикой в области химической технологии.

Настоящее изобретение будет описано конкретно со ссылкой на образование метилгликолята. Однако должно быть понятно, что можно использовать другие алкиловые эфиры.

Как показано на фиг. 1, формальдегид, такой как 55 мас.% водный раствор формальдегида, подают по линии 1 в смеситель 2, где его смешивают с серным катализатором, добавляемым по линии 3. Смешанный формальдегид подают по линии 4 в реактор карбонилирования 5, где он взаимодействует сmonoоксидом углерода, который подают в реактор по линии 6.

Первый поток продукта извлекают по линии 7. Этот поток будет содержать гликолевую кислоту, соединения серы и примеси, которые могут быть выбраны из метилформиата, муравьиной кислоты, метилаля, метанола и формальдегида. Его пропускают в зону разделения легких фракций 8, где легкие фракции, которые могут включать метилформиат, метилаль, метанол и формальдегид, удаляют по линии 9. Метанол можно добавлять по линии 10 для облегчения разделения.

Поток, включающий гликолевую кислоту, отбирают в нижней части или близи нее по линии 11. Обычно его отбирают ниже положения подачи метанола. Затем поток поступает в реактор этерификации 12, где он контактирует с метанолом, добавляемым по линии 13. Реактор этерификации может представлять собой реактор идеального вытеснения. Второй поток продукта, содержащий метилгликолят, соединения серы и примеси, извлекают из реактора по линии 14 и направляют в испарительный барабан для этерификации 15, где отделяют соединения серы.

Соединения серы извлекают по линии 16. Насос 17 облегчает возврат соединений серы, и любой тяжелый рециркулирующий продукт может быть возвращен в реактор карбонилирования 5. Тяжелый рециркулирующий продукт может быть подан непосредственно в реактор или он может быть подан на линию 4.

Метилгликолят извлекают во втором потоке продукта по линии 18. Этот поток также будет включать воду и примеси. Этот поток подают в колонну для отделения сложного эфира 19, где легкие примеси, такие как вода, метанол и легкие побочные продукты, удаляют в виде отогнанных продуктов 20, а тяжелые примеси, такие как диметилдигликолят, извлекают по линии 21.

Метилгликолят может быть выделен в виде боковой фракции по линии 22. Обычно это осуществляют ниже того места, куда добавляют сырье. Когда целевой продукт представляет собой гликолевую кислоту, извлеченный метилгликолят можно направить в реактор гидролиза 23. Метилгликолят, необязательно, можно извлечь в виде отвода по линии 24. Воду подают в реактор гидролиза 23 по линии 25. Также может быть необходимо добавить катализатор в реактор гидролиза 23. Если катализатор является гетерогенным катализатором, его подают на тарелки внутри реактора 23. Если катализатор является гомогенным катализатором, его можно добавлять на линию 22 перед подачей метилгликолята в реактор гидролиза. Гликолевую кислоту удаляют из реактора гидролиза 23 по линии 26, где она необязательно может проходить через ионообменный очиститель 27 перед ее извлечением по линии 28. Метанол и воду извлекают из реактора гидролиза в виде отогнанного продукта по линии 29. В одном альтернативном варианте реактор гидролиза заменяют ионообменной системой.

Альтернативный вариант проиллюстрирован на фиг. 2. Большая часть этого устройства такая же, как фиг. 1. В этом варианте поток, извлекаемый из нижней части испарительного барабана для этерификации 15, подают по линии 30 в колонну рециркуляции 31. Воду можно добавлять в колонну рециркуляции по линии 38. Нижний поток из рециркуляционной колонны 31 подают по линии 16 в реактор карбонилирования 5.

Продукты, отбираемые с верха колонны рециркуляции 31, подают по линии 32 в колонну для отделения воды 33. Поток отогнанного продукта 9 из зоны разделения легких фракций 8 также можно направить в колонну для отделения воды 33. Его можно подавать отдельно или объединить с потоком 32 перед подачей в колонну для отделения воды 33. Воду удаляют из нижней части колонны для отделения воды по линии 34.

Погон из верхней части колонны для отделения воды подают по линии 35 в колонну для отделения формальдегида 36. Метанол выделяют по линии 38. Верхний погон, как правило, извлекают по линии 37

и направляют в установку для получения формальдегида.

Настоящее изобретение будет описано со ссылкой на следующий пример.

Пример 1.

Для моделирования колонн этерификации и гидролиза использовали платформу моделирования Aspen Plus V8.8. Физические свойства, использованные в моделировании, получали с использованием комбинации банков данных Aspen plus и методов оценки свойств.

Условия процесса для колонн отделения эфира и гидролиза, которые представляют собой реакционные дистилляционные колонны, были следующими:

	Колонна для отделения сложного эфира	Колонна гидролиза
Давление в верхней части колонны (бар)	0,3	1,2
Температура в верхней части колонны (°C)	61,9	79,2
Основание колонны T (°C)	133,8	134,0

Реакции, включенные в моделирование процесса, включают в основном этерификацию гликолевой кислоты (GA), метоксикусной кислоты (MAA), дигликолевой кислоты (DGA) с метанолом, а также гидролиз получаемых сложных эфиров, а именно метилгликолята (MG), метилметоксицетата (MMA), метилдигликолята (M-DG) и диметилдигликолята (M-DG-M). Для реакции этерификации в качестве катализатора использовали H_2SO_4 .

Композиции потоков, полученные при моделировании, приведены в таблице ниже. Номера потоков соответствуют потокам, указанным на фиг. 1.

Композиция масс%	18	20	21	22	Катализатор, подаваемый на линию 22	25	29	26	28
легкие фракции	0,271	0,492	0	0	0	0	0	0	0
Вода	25,415	46,626	0	0	7,0	100,0	15,508	25,005	25,161
GA	0,926	0	13,25	0,507	0	0	0	73,999	74,46
MeOH	25,056	46,013	0	0	0	0	84,387	0,007	0,007
DGA	0	0	0	0	0	0	0	0,203	0,21
MG	43,921	0,1	76,852	99,077	0	0	0,104	0,052	0,052
MAA	0,165	0	2,276	0,095	0	0	0	0,109	0,11
MMA	3,703	6,77	0,001	0,034	0	0	0,001	0	0
M-DG	0,006	0	0,083	0,003	0	0	0	0	0
M-DG-M	0,535	0	7,509	0,283	0	0	0	0	0
Серная кислота	0,002	0	0,028	0,001	93,0	0	0	0,618	0
Массовый расход (кг/час)	6501	3542	365	2594	20	1419	1086	2947	2928

Легкие фракции состоят из формальдегида, муравьиной кислоты, метилформиата и метилаля.

В представленном примере скорость гидролиза метилгликолята повышают путем добавления гомогенного катализатора (H_2SO_4) в подаваемое в реактор гидролиза сырье. Это также может достигаться при помощи гетерогенного катализа и/или при работе колонны при более высоком давлении.

Должно быть понятно, что катализатор необходим в некоторых частях схемы технологического процесса. Если используют гомогенный катализатор, такой как серная кислота, катализатор проходит через последовательность технологических операций, и поэтому можно использовать один и тот же катализатор. Однако для конечного гидролиза продукта обычно требуется отдельный катализатор.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения гликолевой кислоты или ее производного, включающий:

(а) взаимодействие формальдегида с монооксидом углерода и водой в реакторе карбонилирования в присутствии серного катализатора, при этом указанный реактор работает в подходящих условиях, в которых образуется гликолевая кислота;

(б) извлечение первого потока продукта, включающего гликолевую кислоту, примеси и соединения серы, в реакторе карбонилирования;

(с) прохождение первого потока продукта в реактор этерификации, где его подвергают этерификации с образованием алкилгликолята и где этерификация катализируется соединениями серы, выделенными в первом потоке продукта;

(д) извлечение второго потока продукта, включающего алкилгликолят, соединения серы и примеси, из реактора этерификации;

отделение соединений серы и алкилгликолята от второго потока продукта, рециркуляцию соединений серы в реактор карбонилирования на стадию (а); и

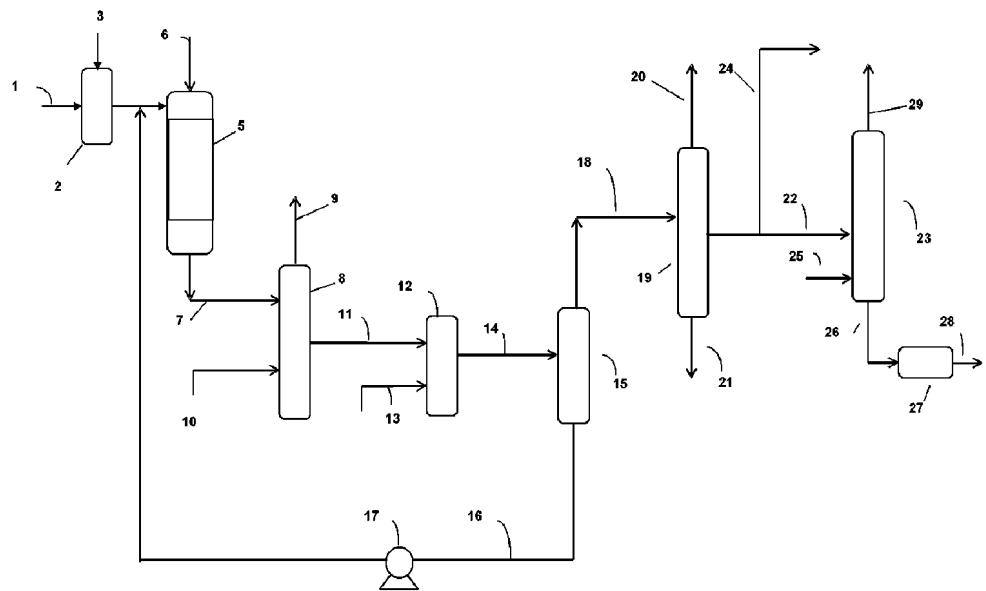
(е) преобразование алкилгликолята в гликолевую кислоту.

2. Способ по п.1, в котором молярное соотношение вода:формальдегид составляет около 4:1.

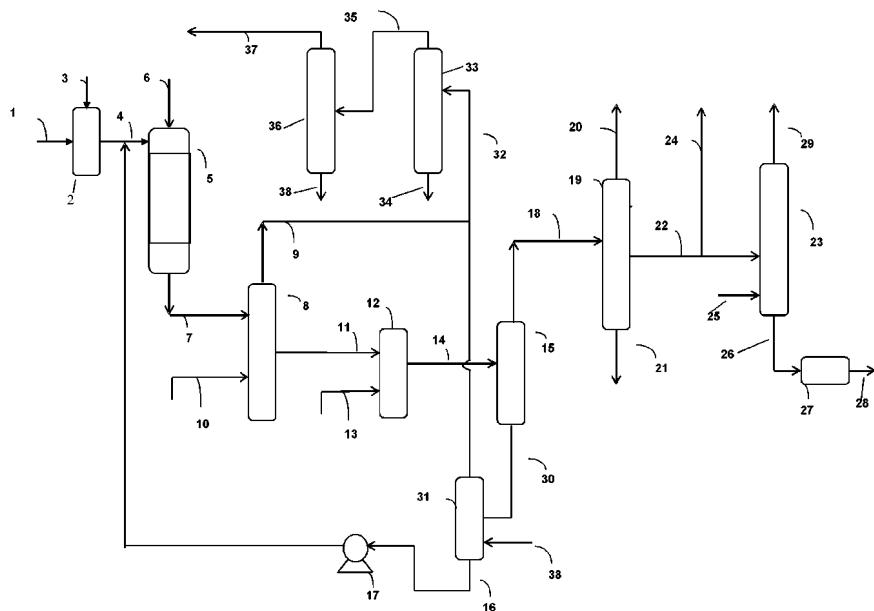
3. Способ по любому одному из пп.1, 2, в котором растворитель используют в реакторе карбонили-

рования.

4. Способ по п.3, в котором растворитель представляет собой пропионовую кислоту или сульфон.
5. Способ по п.4, в котором растворитель представляет собой 2,3,4,5-тетрагидрофен-1,1-диоксид.
6. Способ по любому одному из пп.1-5, в котором реактор карбонилирования работает при температуре в диапазоне от 50 до 400°C и при давлении в диапазоне от 1 до 1000 бар (от 0,1 до 100 МПа).
7. Способ по любому одному из пп.1-6, в котором первый поток продукта поступает в зону разделения легких фракций.
8. Способ по п.7, в котором зона разделения легкой фракции работает при температуре ребойлера от 140 до 160°C, температуре верха колонны от 75 до 85°C и давлении от 1,8 до 2,2 бар.
9. Способ по п.7 или 8, в котором низкокипящий алканол подают в зону разделения легких фракций.
10. Способ по любому одному из пп.7-9, в котором верхний погон, извлекаемый из зоны разделения легких фракций, поступает в зону отделения воды.
11. Способ по п.10, в котором верхний погон из зоны отделения воды подают в колонну для отделения формальдегида.
12. Способ по любому одному из пп.1-11, в котором этерификацию осуществляют при температуре от 90 до 150°C.
13. Способ по любому одному из пп.1-12, в котором реактор этерификации работает при давлении от 3 до 7 бар.
14. Способ по любому одному из пп.1-13, в котором соединения серы удаляют до извлечения алкилгликолята.
15. Способ по любому одному из пп.1-14, в котором соединения серы разделяют в испарительном барабане для этерификации и выделяют в потоке соединений серы.
16. Способ по п.15, в котором испарительный барабан для этерификации работает при температуре от 140 до 160°C и при давлении от 1,5 до 2,0 бар.
17. Способ по п.15 или 16, в котором соединения серы направляют в повторный цикл в реактор карбонилирования.
18. Способ по любому одному из пп.15-17, в котором поток соединений серы поступает в колонну рециркуляции.
19. Способ по п.18, в котором воду добавляют в нижнюю часть колонны рециркуляции.
20. Способ по любому одному из пп.1-19, в котором алкилгликолят удаляют в колонне для дистилляции сложного эфира.
21. Способ по п.20, в котором колонна для дистилляции сложного эфира работает при давлении от 0,2 до 0,4 бар.
22. Способ по п.20 или 21, в котором температура в верхней части колонны для дистилляции сложного эфира составляет от 60 до 65°C и температура в нижней части колонны составляет от 130 до 140°C.
23. Способ по любому одному из пп.1-22, в котором алкилгликолят преобразовывают в гликолевую кислоту в реакторе гидролиза.
24. Способ по п.23, в котором реактор гидролиза представляет собой реакционную дистилляционную колонну.
25. Способ по п.23 или 24, в котором катализатор добавляют в реакционную дистилляционную колонну.
26. Способ по любому одному из пп.1-22, в котором алкилгликолят преобразовывают в гликолевую кислоту путем ионного обмена.



ФИГ. 1



ФИГ. 2

