



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C07C 29/151 (2006.01)

C07C 31/04 (2006.01)

C07C 67/37 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

C07C 51/09 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

B01J 29/18 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C07C 29/151 (2019.02); C07C 67/37 (2019.02); C07C 51/09 (2019.02); B01J 29/18 (2019.02)

(21) (22) Заявка: 2015129636, 19.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.12.2013Дата регистрации:
30.04.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
21.12.2012 EP 12199082.4

(43) Дата публикации заявки: 26.01.2017 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 30.04.2019 Бюл. № 13

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 21.07.2015(86) Заявка РСТ:
EP 2013/077477 (19.12.2013)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/096249 (26.06.2014)Адрес для переписки:
105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр. 1,
секция 1, этаж 3, ЕВРОМАРКПАТ

(72) Автор(ы):

БРИСТОУ Тимоти Криспин (GB)

(73) Патентообладатель(и):

БП КЕМИКЭЛЗ ЛИМИТЕД (GB)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: GB 1306863 A, 14.02.1973. US 2006/
252959 A1, 09.11.2006. US 2010/0121098 A1,
13.05.2010. RU 2193551 C2, 27.11.2002. US
5502243 A, 26.03.1996. WO 03/097523 A2,
27.11.2003. EP 0566370 A2, 20.10.1993.

(54) ОБЪЕДИНЕННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА И МЕТИЛАЦЕТАТА

(57) Реферат:

В изобретении описан объединенный способ получения метилацетата и метанола при карбонилировании диметилового эфира синтез-газом, при извлечении метилацетата и непрореагировавшего синтез-газа и при подаче непрореагировавшего синтез-газа и свежего синтез-газа для синтеза метанола. Объединенный способ получения метилацетата и метанола включает следующие стадии: (I) подача первого синтез-газа и диметилового эфира в реакционную зону карбонилирования и взаимодействие в ней диметилового эфира с синтез-газом в присутствии катализатора карбонилирования, с образованием газообразного продукта реакции

карбонилирования, включающего метилацетат и обогащенный водородом синтез-газ, (II) отведение продукта реакции карбонилирования из реакционной зоны карбонилирования и извлечение из него обогащенного метилацетатом жидкого потока и потока синтез-газа и (III) подача по крайней мере части синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, и второго синтез-газа в зону синтеза метанола и контактирование в ней синтез-газа с катализатором синтеза метанола, с образованием продукта синтеза метанола, включающего метанол и непрореагировавший синтез-газ. 2 н. и 29 з.п. ф-лы, 3 ил., 6 табл., 6 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(19) **RU** (11)

2 686 701 ⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.

C07C 29/151 (2006.01)

C07C 31/04 (2006.01)

C07C 67/37 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

C07C 51/09 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

B01J 29/18 (2006.01)

(52) CPC

C07C 29/151 (2019.02); *C07C 67/37* (2019.02); *C07C 51/09* (2019.02); *B01J 29/18* (2019.02)

(21) (22) Application: **2015129636**, **19.12.2013**

(24) Effective date for property rights:
19.12.2013

Registration date:
30.04.2019

Priority:

(30) Convention priority:
21.12.2012 EP 12199082.4

(43) Application published: **26.01.2017** Bull. № 3

(45) Date of publication: **30.04.2019** Bull. № 13

(85) Commencement of national phase: **21.07.2015**

(86) PCT application:
EP 2013/077477 (19.12.2013)

(87) PCT publication:
WO 2014/096249 (26.06.2014)

Mail address:
**105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str. 1,
sektiya 1, etazh 3, EVROMARKPAT**

(72) Inventor(s):

BRISTOU Timoti Krispin (GB)

(73) Proprietor(s):

BP KEMIKELZ LIMITED (GB)

(54) **COMBINED METHOD OF PRODUCING METHANOL AND METHYL LANETTE**

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry.

SUBSTANCE: invention describes a combined method of producing methyl acetate and methanol in carbonylation of dimethyl ether with synthesis gas when extracting methyl acetate and unreacted synthesis gas and feeding unreacted synthesis gas and fresh synthesis gas for synthesis of methanol. Combined method of producing methyl acetate and methanol involves the following steps: (I) feeding the first synthesis gas and dimethyl ether into the carbonylation reaction zone and reacting dimethyl ether with synthesis gas in the presence of a carbonylation catalyst to form a gaseous carbonylation reaction product which includes methyl acetate and hydrogen-enriched synthesis gas, (II)

withdrawing the carbonylation reaction product from the carbonylation reaction zone and recovering the liquid stream and the synthesis gas stream enriched with the methyl acetate and (III) feeding at least a portion of synthesis gas recovered from the carbonylation reaction product and the second synthesis gas to the methanol synthesis zone and contacting the synthesis gas with the methanol synthesis catalyst to form a methanol synthesis product comprising methanol and unreacted synthesis gas.

EFFECT: described is a combined method of producing methyl acetate and methanol.

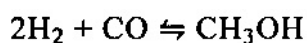
31 cl, 3 dwg, 6 ex, 6 tbl

Настоящее изобретение относится к объединенному способу получения метилацетата и метанола из синтез-газа и диметилового эфира.

Метанол, прежде всего, используют для получения формальдегида, метилового трет-бутилового эфира (МТБЭ) и уксусной кислоты, причем небольшие количества используют для получения диметилтерефталата (ДМТ), метилметакрилата (ММА), хлорметанов, метиламинов, метиловых эфиров гликолей и топлива. Метанол также используют во множестве областей в качестве основного растворителя и для получения антифризов, например, в качестве компонента раствора для удаления краски, соединений для омывателя ветрового стекла автомобиля и антиобледенителя для трубопроводов природного газа.

Метилацетат в основном используют в качестве низко токсичного растворителя для клеев, красок и во множестве областей применения при получении покрытий, типографских красок и смол. Метилацетат также используют в качестве сырья для получения ангидрида уксусной кислоты.

Метанол можно получать в промышленном масштабе при конверсии синтез-газа, содержащего монооксид углерода, водород и необязательно диоксид углерода, над пригодным катализатором по следующей общей реакции:



Широко распространенные катализаторы для синтеза метанола из синтез-газа основаны на меди.

В заявке WO 03/097523 описана заводская установка, а также способ получения метанола и уксусной кислоты главным образом в стехиометрических условиях, который заключается в том, что получают некорректированный синтез-газ, характеризующийся соотношением R менее 2,0. Весь или часть некорректированного синтез-газа направляют в установку разделения, при этом извлекают CO₂, CO и водород. По крайней мере часть любого одного извлеченного компонента или комбинации извлеченных CO₂, CO и водорода добавляют в любой оставшийся необработанный таким способом синтез-газ или, в другом варианте, объединяют в отсутствие любого оставшегося некорректированного синтез-газа, при этом получают корректированный синтез-газ с соотношением R, равным от 2,0 до 2,9, который используют для получения метанола. Любой извлеченный CO₂, не использованный для коррекции соотношения R некорректированного синтез-газа, можно направлять в установку для реформинга, при этом увеличивают выход CO. По крайней мере, часть извлеченного CO взаимодействует в реакторе синтеза уксусной кислоты, по крайней мере, с частью полученного метанола, при этом стандартным способом получают уксусную кислоту или предшественник уксусной кислоты.

Метилацетат можно получать объединенным способом, как описано в патенте EP-A-0529868, который заключается в том, что метанол и уксусная кислота взаимодействуют в реакторе этерификации, при этом метилацетат извлекают дистилляцией, а воду отделяют азеотропной перегонкой, и указанный процесс проводят в режиме «ожидания», перекрывая поступление питающих потоков метанола и уксусной кислоты в реактор этерификации и возвращая метилацетат и воду через рециркуляционную систему в реактор этерификации, таким образом чтобы быстро повторно запустить процесс.

Метилацетат можно получать, например, как описано в заявке WO 2006/121778, при карбонилировании диметилового эфира монооксидом углерода в присутствии катализатора карбонилирования на основе цеолита, такого как морденит семейства

цеолитов.

Получение метилацетата при карбонилировании диметилового эфира можно также проводить с использованием смесей монооксида углерода и водорода, как описано, например, в заявке WO 2008/132438. Согласно заявке WO 2008/132438, молярное соотношение монооксид углерода/водород для применения на стадии карбонилирования составляет величину в интервале от 1:3 до 15:1, например, от 1:1 до 10:1, например, от 1:1 до 4:1.

В заявке WO 01/07393 описан способ каталитической конверсии сырья, содержащего монооксид углерода и водород, при этом получают, по крайней мере, один из следующих продуктов: спирт, простой эфир и их смеси, и при взаимодействии монооксида углерода, по крайней мере, с одним из следующих соединений: спирт, простой эфир или их смеси, в присутствии катализатора, выбранного из твердых сверхкислот, гетерополикислот, глины, цеолитов и молекулярных сит, в отсутствие галогенидного активатора, при температуре и давлении, достаточных для образования, по крайней мере, одного из следующих соединений: сложный эфир, кислота, ангидрид кислоты и их смеси.

В патенте GB 1306863 описан способ получения уксусной кислоты, который включает следующие стадии: (а) взаимодействие газообразной смеси монооксида углерода и водорода при молярном соотношении 1/не более 0,5 с метанолом в газовой фазе в присутствии катализатора на основе переходных металлов и со-катализатора на основе галоген-содержащего соединения до потребления не более половины монооксида углерода, (б) охлаждение реакционного газа, полученного на стадии (а), разделение охлажденного газа на жидкий компонент, содержащий уксусную кислоту, и на газообразный компонент, содержащий непрореагировавшие монооксид углерода и водород, и отведение уксусной кислоты из реакционной системы, (в) промывка газообразного компонента, полученного на стадии (б), охлажденным метанолом и (г) взаимодействие промытого газообразного компонента, полученного на стадии (в), в присутствии медь-содержащего катализатора, при этом получают метанол и указанный метанол направляют на стадию (а).

В патенте US 5286900 описан способ получения продукта уксусной кислоты, выбранного из уксусной кислоты, метилацетата, ангидрида уксусной кислоты и их смесей, в условиях конверсии синтез-газа, включающего водород и оксиды углерода, причем указанный способ включает следующие стадии: (I) подача синтез-газа в первый реактор при давлении 5-200 бар и при температуре 150-400°C и каталитическая конверсия синтез-газа в метанол и диметиловый эфир и (II) карбонилирование метанола и диметилового эфира, полученных на стадии (I), при подаче всего выходящего из первого реактора потока во второй реактор и проведение в нем карбонилирования метанола и диметилового эфира при давлении 1-800 бар и при температуре 100-500°C в присутствии катализатора, при этом получают продукт уксусной кислоты.

В патенте EP-A-0801050 описан способ получения уксусной кислоты, который включает стадию каталитической конверсии водорода и монооксида углерода, то есть синтез-газа, при этом получают смешанный технологический поток, содержащий метанол и диметиловый эфир, и стадию карбонилирования метанола и диметилового эфира, образующих технологический поток, при этом получают уксусную кислоту.

В патенте US 5502243 описан способ, который заключается в том, что кислород-содержащие ацетилпроизводные соединения - этилиденацетат, уксусную кислоту, ангидрид уксусной кислоты, ацетальдегид и метилацетат получают напрямую из синтез-газа, а диметиловый эфир получают в катализируемой жидкофазной реакционной системе. Добавление выбранных количеств диоксида углерода в синтез-газ повышает

общий выход кислород-содержащих ацетилпроизводных, которые получают из реагента-диметилового эфира. При добавлении метанола в питающий поток реактора, добавление диоксида углерода значительно увеличивает молярную селективность образования этилидендиацетата.

В патенте EP-A-0566370 описан способ получения этилидендиацетата, уксусной кислоты, ангидрида уксусной кислоты и метилацетата напрямую из синтез-газа с образованием потока промежуточного продукта, содержащего диметиловый эфир. Диметиловый эфир образуется из синтез-газа в первом жидкофазном реакторе, и выходящий из реактора поток, содержащий диметиловый эфир, метанол и непрореагировавший синтез-газ, направляют во второй жидкофазный реактор, содержащий уксусную кислоту, в котором происходит каталитический синтез кислород-содержащих ацетилпроизводных. В отдельной системе реакторов необязательно происходит пиролиз этилидендиацетата с образованием винилацетата и дополнительного количества уксусной кислоты. Синтез-газ предпочтительно получают при частичном окислении углеводородного сырья, такого как природный газ. Необязательно часть уксусной кислоты, которая является побочным продуктом реакции, возвращают через рециркуляционную систему в реактор частичного окисления для конверсии в дополнительный синтез-газ.

Синтез-газ включает монооксид углерода и водород. Необязательно может присутствовать диоксид углерода. Соотношение компонентов в синтез-газе или стехиометрическое число (СЧ) состава синтез-газа обычно рассчитывают по формуле:

$$\text{СЧ} = (\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2),$$

где H_2 , CO и CO_2 означают молярное содержание в синтез-газе.

Желательно, чтобы оптимальное СЧ синтез-газа, предназначенного для получения метанола, составляло 2,05. Однако, в процессах получения метилацетата при карбонилировании диметилового эфира синтез-газом, как правило, используют синтез-газ со стехиометрическим избытком монооксида углерода. Таким образом, основным недостатком объединенных процессов карбонилирования и синтеза метанола заключается в том, что требуемое для синтеза метанола соотношение водород/монооксид углерода значительно выше соотношений, требуемых для карбонилирования.

Другой недостаток процессов карбонилирования диметилового эфира заключается в необходимости удаления продувочного газа из процесса, чтобы предотвратить достижение в реакторе неприемлемых уровней компонентов в рециркуляционной системе. Обычно продувочные газы утилизируют при сжигании. Продувочный газ из процесса карбонилирования содержит монооксид углерода и всегда некоторое количество диметилового эфира и метилацетата. Следовательно, удаление этих компонентов при продувке приводит к потере ценных веществ и к снижению общей производительности процесса.

Как описано выше, в способах карбонилирования диметилового эфира синтез-газом обычно используют синтез-газ со стехиометрическим избытком монооксида углерода. Такой избыток приводит к удалению непотребленного монооксида углерода (вместе с водородом, который в основном остается в процессе непотребленным) из процесса в виде части потока продукта карбонилирования. Обычно, чтобы исключить потерю монооксида углерода из процесса, его направляют через рециркуляционную систему в реактор карбонилирования вместе с непотребленным водородом. Недостатком такой операции является накопление водорода в реакторе и нежелательное снижение скорости реакции карбонилирования.

Еще один недостаток заключается в том, что в настоящее время установлено, что

добавление потоков синтез-газа, содержащих метилацетат, в процессы синтеза метанола приводит к нежелательным побочным реакциям и/или к образованию нежелательных побочных продуктов, таких как этанол и уксусная кислота, что в результате приводит к снижению срока службы катализатора и/или к снижению производительности синтеза метанола.

В настоящее время было установлено, что указанные выше проблемы можно преодолеть или, по крайней мере, свести к минимуму за счет объединения процесса получения метилацетата при карбонилировании диметилового эфира с процессом синтеза метанола, при этом процессы карбонилирования и синтеза метанола осуществляют с использованием свежих питающих потоков синтез-газа, отличающихся по СЧ, причем синтез-газ, отведенный из процесса карбонилирования, эффективно используют в качестве питающего потока для синтеза метанола.

Соответственно, в настоящем изобретении предлагается объединенный способ получения метилацетата и метанола, включающий следующие стадии:

(I) подача первого синтез-газа и диметилового эфира в реакционную зону карбонилирования и взаимодействие в ней диметилового эфира и синтез-газа в присутствии катализатора карбонилирования с образованием газообразного продукта реакции карбонилирования, включающего метилацетат и обогащенный водородом синтез-газ,

(II) отведение продукта реакции карбонилирования из реакционной зоны карбонилирования и извлечение из него обогащенного метилацетатом жидкого потока и потока синтез-газа и

(III) подача, по крайней мере, части синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, и второго синтез-газа в зону синтеза метанола и контактирование в ней синтез-газа с катализатором синтеза метанола, при этом образуется продукт синтеза метанола, включающий метанол и непрореагировавший синтез-газ.

Преимущество настоящего изобретения заключается в разработке способа получения обоих продуктов - метилацетата и метанола, из синтез-газа при одновременном сведении к минимуму потерь ценного монооксида углерода при получении метилацетата.

Непрореагировавшие монооксид углерода и водород, присутствующие в продукте реакции карбонилирования, эффективно превращают в метанол в зоне синтеза метанола.

Преимущество настоящего изобретения заключается в разработке способа, который позволяет снизить или полностью исключить необходимость в утилизации продувочного газа, который удаляют из процесса карбонилирования диметилового эфира монооксидом углерода в присутствии катализатора, при этом получают метилацетат.

Преимущество настоящего изобретения заключается в разработке способа, который позволяет повысить время службы цеолитового катализатора карбонилирования и/или эффективность катализатора благодаря сведению к минимуму накопления рециркуляционного водорода.

Кроме того, в настоящем изобретении предлагается получение метанола, при котором можно исключить или свести к минимуму необходимость подачи поставляемого диоксида углерода и тем самым снизить затраты на осуществление способа синтеза метанола.

Прилагаемые фигуры, которые включены в описание настоящего изобретения и составляют его часть, представлены для иллюстрации вариантов осуществления настоящего изобретения и вместе с описанием служат для объяснения признаков, преимуществ и принципов настоящего изобретения. На фигурах представлены следующие варианты осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 1 представлена схема одного варианта осуществления настоящего изобретения, то есть объединенного способа получения метилацетата и метанола.

На фиг. 2 представлена схема варианта осуществления настоящего изобретения, то есть объединенного способа получения метилацетата и метанола, включающего
5 извлечение продукта синтеза метанола.

На фиг. 3 представлена схема варианта осуществления настоящего изобретения, то есть объединенного способа получения метилацетата и метанола, включающего газообразный питающий поток свежего синтез-газа для синтеза метанола, скрубберную очистку синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, и синтез-
10 газ, извлеченный из продукта синтеза метанола.

Как было описано выше, синтез-газ содержит монооксид углерода и водород. Необязательно синтез-газ может также содержать диоксид углерода. Обычно синтез-газ может также содержать небольшие количества инертных газов, таких как азот и метан. Стандартные способы конверсии углеводородных источников в синтез-газ
15 включают паровой реформинг и частичное окисление. Примеры углеводородных источников, используемых для получения синтез-газа, включают биомассу, природный газ, метан, C_2 - C_5 углеводороды, бензино-лигроиновую фракцию, уголь и тяжелые нефтяные масла.

Паровой реформинг в основном включает контактирование углеводорода с паром, при этом образуется синтез-газ. Способ предпочтительно включает применение
20 катализатора, такого как катализаторы на основе никеля.

Частичное окисление в основном включает контактирование углеводорода с кислородом или кислород-содержащим газом, таким как воздух, при этом получают синтез-газ. Частичное окисление обычно происходит в присутствии или отсутствии
25 катализатора, такого как катализаторы на основе родия, платины или палладия.

В зависимости от природы используемого углеводородного источника и конкретного используемого способа получения синтез-газа, $СЧ$ получаемого синтез-газа может изменяться в определенном интервале. Обычно синтез-газ, полученный паровым
30 реформингом и частичным окислением природного газа или метана, характеризуется $СЧ$, равным, по крайней мере, 1,5, и указанное $СЧ$ является более высоким по сравнению, например, с $СЧ$ синтез-газа, полученного газификацией угля, которое может составлять 0,1 или менее. Во многих случаях в установке для синтез-газа получают синтез-газ с различными $СЧ$.

Согласно настоящему изобретению диметиловый эфир и первый синтез-газ, включающий монооксид углерода и водород, взаимодействуют в реакционной зоне
35 карбонилирования в присутствии пригодного катализатора карбонилирования с образованием газообразного продукта реакции карбонилирования, включающего метилацетат и обогащенный водородом синтез-газ. Питающий поток второго синтез-газа вместе с синтез-газом, извлеченным из продукта реакции карбонилирования,
40 контактирует с катализатором синтеза метанола, при этом получают продукт синтеза метанола, включающий метанол и непрореагировавший синтез-газ.

Преимущество настоящего изобретения заключается в том, что первый синтез-газ, предназначенный для использования в реакции карбонилирования, характеризуется
45 низким стехиометрическим числом ($СЧ$). Предпочтительно, первый синтез-газ характеризуется $СЧ$, равным 1,1 или менее, например, составляет величину в интервале от 0,05 до 1,1, например, в интервале от 1,0 до 1,1 (включая любые рециркуляционные потоки). Состав второго синтез-газа обеспечивает более высокое $СЧ$ комбинации второго синтез-газа и синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования,

по сравнению с СЧ первого синтез-газа. Соответственно, СЧ комбинации второго синтез-газа и синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, составляет величину в интервале от 1,5 до 2,5, предпочтительно в интервале от 2,0 до 2,1, более предпочтительно 2,05.

5 Соответственно, по крайней мере, один из первого и второго синтез-газа содержит диоксид углерода. Диоксид углерода может присутствовать в каждом из первого и второго синтез-газа в количестве не более 50 мол.%, например, в интервале от 0,5 мол.% до 12 мол.%.

10 Соответственно, первый синтез-газ охлаждают перед его подачей в зону реакции карбонилирования. Предпочтительно охлаждать синтез-газ таким образом, чтобы конденсировалась, по крайней мере, часть водяного пара, образующегося в процессе получения синтез-газа.

Первый синтез-газ, подаваемый в реакционную зону карбонилирования, предпочтительно представляет собой сухой синтез-газ. Удалять воду из синтез-газа
15 можно с использованием любых пригодных средств, например, молекулярных сит.

Первый синтез-газ может представлять собой свежий синтез-газ. Согласно настоящему изобретению, свежий синтез-газ включает синтез-газ из газохранилищ. Соответственно, первый синтез-газ содержит в основном свежий синтез-газ, который не содержит синтез-газ из любой рециркуляционной системы. Предпочтительно, свежий
20 синтез-газ содержит диоксид углерода. Первый синтез-газ, подаваемый в реакционную зону карбонилирования, может также включать рециркуляционный синтез-газ. Рециркуляционные потоки синтез-газа могут представлять собой один или более газообразных или жидких потоков, включающих монооксид углерода, водород и необязательно диоксид углерода, которые извлекают из любого участка,
25 расположенного вниз по потоку процесса реакции карбонилирования. Пригодные рециркуляционные потоки синтез-газа включают синтез-газ, извлеченный из продукта реакции карбонилирования.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения первый синтез-газ включает смесь свежего синтез-газа и синтез-газа, извлеченного из продукта реакции
30 карбонилирования.

Первый синтез-газ можно направлять в реакционную зону карбонилирования в виде одного или более питающих потоков. Один или более питающих потоков может представлять собой либо свежий синтез-газ, либо смесь свежего синтез-газа и рециркуляционного синтез-газа.

35 Предпочтительно перед применением в реакции карбонилирования первый синтез-газ (либо свежий синтез-газ, либо смесь свежего и рециркуляционного синтез-газов) нагревают, например, в одном или более теплообменников до требуемой температуры реакции карбонилирования.

Парциальное давление монооксида углерода в реакционной зоне карбонилирования
40 должно составлять достаточную величину для обеспечения получения метилацетата. Таким образом, соответственно, парциальное давление монооксида углерода находится в интервале от 0,1 бар изб. до 100 бар изб. (от 10 кПа до 10000 кПа), например, от 10 бар изб. до 65 бар изб. (от 1000 кПа до 6500 кПа).

Соответственно, парциальное давление водорода в реакционной зоне карбонилирования находится в интервале от 1 бар изб. до 100 бар изб. (от 100 кПа до 10000 кПа), предпочтительно, от 10 бар изб. до 75 бар изб. (от 1000 кПа до 7500 кПа).

Диметиловый эфир, предназначенный для использования в реакции карбонилирования, может представлять собой свежий диметиловый эфир или смесь

свежего и рециркуляционного диметилового эфира. Соответственно, рециркуляционные потоки, подаваемые в реакционную зону карбонилирования и включающие диметиловый эфир, можно получать в любом участке, расположенном вниз по потоку процесса реакции карбонилирования, включая, например, синтез-газ, извлеченный из продукта реакции карбонилирования.

Диметиловый эфир можно подавать в зону реакции карбонилирования в виде одного или более потоков свежего диметилового эфира или в виде одного или более потоков, включающих смесь свежего и рециркуляционного диметилового эфира.

Диметиловый эфир и первый синтез-газ можно подавать в реакционную зону карбонилирования в виде одного или более отдельных потоков, но предпочтительно их подают в виде одного или более смешанных потоков синтез-газа и диметилового эфира.

В одном варианте диметиловый эфир и первый синтез-газ подают в реакционную зону карбонилирования в виде смешанного потока, который перед применением в реакционной зоне карбонилирования нагревают до требуемой температуры реакции карбонилирования, например, в одном или более теплообменников.

На практике в промышленном масштабе диметиловый эфир получают при каталитической конверсии метанола над катализаторами дегидратации метанола. Такая каталитическая конверсия приводит к образованию продукта, который в основном представляет собой диметиловый эфир, но может содержать низкие уровни метанола и/или воды. Присутствие значительных количеств воды в процессе катализируемого цеолитом карбонилирования диметилового эфира способствует ингибированию образования продукта метилацетата. Кроме того, вода может образовываться в реакции карбонилирования в результате побочных реакций. Однако, диметиловый эфир, предназначенный для применения в реакции карбонилирования по настоящему изобретению, может содержать небольшие количества одной или более примесей - воды и метанола, при условии, что общее количество метанола и воды не настолько велико, чтобы в значительной степени ингибировать образование метилацетата. Соответственно, диметиловый эфир (включая рециркуляционные потоки) может содержать воду и метанол в суммарном количестве в интервале от 1 част./млн до 10 мол.%, например, от 1 част./млн до 2 мол.%, например, от 1 част./млн до 1 мол.%, предпочтительно в интервале от 1 част./млн до 0,5 мол.%.

Предпочтительно высушивать питающий поток диметилового эфира (свежего и рециркуляционного) перед применением в реакции карбонилирования.

Концентрация диметилового эфира может находиться в интервале от 1 мол.% до 20 мол.%, предпочтительно в интервале от 1,5 мол.% до 15 мол.%, например, от 5 мол.% до 15 мол.%, например, от 2,5 мол.% до 12 мол.%, например, от 2,5 мол.% до 7,5 мол.% в расчете на общее количество всех потоков, подаваемых в реакционную зону карбонилирования.

Молярное соотношение монооксид углерода/диметиловый эфир в реакционной зоне карбонилирования предпочтительно находится в интервале от 1:1 до 99:1, например, от 1:1 до 25:1, например, от 2:1 до 25:1.

Диоксид углерода взаимодействует с водородом с образованием воды и монооксида углерода. Эту реакцию обычно называют обратимой реакцией конверсии водяного газа. Таким образом, если требуется утилизировать синтез-газ, включающий диоксид углерода, то для сведения к минимуму влияния воды на реакцию карбонилирования предпочтительно, чтобы катализатор карбонилирования не проявлял активность в обратимой реакции конверсии водяного газа или в реакции образования метанола.

Предпочтительно, катализатор карбонилирования включает алюмосиликат семейства цеолитов.

Цеолиты включают систему каналов, которые могут представлять собой пространство, взаимосвязанное с другими системами каналов или пустот, таких как боковые карманы или полости. Системы каналов сформированы в виде кольцевых структур, которые могут включать, например, 8, 10 или 12 элементов. Информация о цеолитах, типах их каркасной структуры и системах каналов опубликована в справочнике Atlas of Zeolite Framework Types, C.H. Baerlocher, L.B. McCusker and D.H. Olson, 6-е обновл. изд., Elsevier, Амстердам (2007), а также доступна на вебсайте Международной ассоциации по цеолитам (International Zeolite Association) www.iza-online.org.

Соответственно, в качестве катализатора карбонилирования используют алюмосиликат семейства цеолитов, который включает, по крайней мере, один канал, сформированный 8-членным кольцом. Размеры отверстий в системе каналов цеолита, сформированной 8-членным кольцом, должны обеспечивать свободную диффузию молекул взаимодействующих диметилового эфира и монооксида углерода внутрь каркаса цеолита и из него. Соответственно, размеры отверстий в 8-членной кольцевой системе каналов цеолита составляют по крайней мере 2,5×3,6 Å. Предпочтительно канал, сформированный 8-членным кольцом, взаимосвязан по крайней мере с одним каналом, сформированным 10 или 12 элементами.

Не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры алюмосиликатов семейства цеолитов, включающие, по крайней мере, один канал, который сформирован 8-членным кольцом, включают цеолиты со структурой каркаса следующего типа: MOR (например, морденит), FER (например, ферриерит), OFF (например, оффретит) и GME (например, гмелинит).

Предпочтительным катализатором карбонилирования является морденит семейства цеолитов.

Катализатором карбонилирования может являться цеолит в водородной форме. Предпочтительно катализатором карбонилирования является морденит в его водородной форме.

Катализатор карбонилирования может представлять собой цеолит, полностью или частично нагруженный одним или более металлов. Пригодные металлы для связывания с цеолитом включают медь, серебро, никель, иридий, родий, платину, палладий или кобальт и их комбинации, предпочтительно медь, серебро и их комбинации. Металл для связывания с цеолитом можно получить по технологиям, таким как ионообмен или пропитывание. Эти технологии широко известны и обычно включают обмен катионов водорода или предшественника водорода (такого как катионы аммония) цеолита на катионы металлов.

Катализатором карбонилирования может являться алюмосиликат семейства цеолитов, в каркасной структуре которого, кроме алюминия и кремния, содержатся один или более других металлов, таких как трехвалентные металлы, выбранные, по крайней мере, из одного элемента: галлия, бора и железа. Соответственно, катализатором карбонилирования может являться цеолит, содержащий галлий в качестве элемента каркасной структуры. Более предпочтительно, катализатором карбонилирования является морденит, содержащий галлий в качестве элемента каркасной структуры, наиболее предпочтительно катализатором карбонилирования является морденит в его водородной форме, содержащий галлий в качестве элемента каркасной структуры.

Катализатор карбонилирования может представлять собой композитный цеолит,

который смешан, по крайней мере, с одним связующим агентом. Специалистам в данной области техники известно, что связующий агент выбирают таким образом, чтобы катализатор сохранял достаточную активность и стабильность в условиях реакции карбонилирования. Примеры пригодных связующих агентов включают неорганические оксиды, такие как оксиды кремния, оксиды алюминия, алюмосиликаты, силикаты магния, силикаты магния-алюминия, оксиды титана и циркония. Предпочтительные связующие агенты включают оксиды алюминия, алюмосиликаты и оксиды кремния, например, оксид алюминия типа бемита.

Относительные количества цеолита и связующего агента могут изменяться в широких пределах, но, соответственно, связующий агент может присутствовать в композите в количестве в интервале от 10 мас. % до 90 мас. % в расчете на массу композита, предпочтительно в интервале от 10 мас. % до 65 мас. % в расчете на массу композита.

Из порошкообразных цеолитов можно также сформировать частицы без применения связующего агента. Типичные частицы катализатора на основе цеолита включают экструдаты, которые в поперечном сечении представляют собой круг или множество дугообразных лепестков, выступающих с внешней стороны центральной части частиц катализатора.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатором карбонилирования является цеолит, такой как морденит, который образует композит, по крайней мере, с одним связующим агентом на основе неорганического оксида, который соответственно выбирают из оксидов алюминия, оксидов кремния и алюмосиликатов и используют в определенной форме, такой как экструдат. Прежде всего, катализатором карбонилирования является композит морденита с оксидом алюминия, такой как бемит. Морденит в виде композита с оксидом алюминия может содержать галлий в качестве каркасного элемента.

Молярное соотношение оксиды кремния/оксиды алюминия в цеолите, предназначенном для применения в качестве катализаторов карбонилирования по настоящему изобретению, представляет собой объемное или общее соотношение. Его можно определять с использованием одного из методов химического анализа. Такие методы включают рентгенофлуоресцентный анализ, атомно-абсорбционный анализ и анализ с использованием индуктивно-сопряженной плазмы (ИСП). С использованием всех этих методов анализа получают в основном идентичные значения молярного соотношения оксиды кремния/оксиды алюминия.

Объемное молярное соотношение оксидов кремния и оксидов алюминия (в данном контексте КАО) синтетических цеолитов может изменяться в определенном интервале. Например, КАО цеолита, такого как морденит, может находиться в интервале от 5 до 90.

КАО цеолита для применения в качестве катализатора карбонилирования по настоящему изобретению может, соответственно, находиться в интервале от 10:1 до 90:1, например, от 20:1 до 60:1.

Предпочтительно активировать катализатор карбонилирования на основе цеолита непосредственно перед применением, обычно при нагревании его при повышенной температуре в течение, по крайней мере, одного часа в потоке азота, монооксида углерода, водорода или их смесей.

Предпочтительно проводить реакцию карбонилирования в основном безводных условиях. Следовательно, как описано выше, соответственно, ограничивать присутствие воды в реакции карбонилирования, то есть все реагенты, включая свежий первый синтез-газ, свежий диметилвый эфир, любые их рециркуляционные потоки, и катализатор

карбонилирования высушивать перед применением в реакции карбонилирования. Соответственно, суммарное количество воды и метанола (источник воды), присутствующих в реакции карбонилирования, ограничивают до величины в интервале от 1 част./млн до 0,5 мол.%, предпочтительно в интервале от 1 част./млн до 0,1 мол.%, и наиболее предпочтительно в интервале от 1 част./млн до 0,05 мол.%. Желательно, чтобы суммарное количество воды и метанола, подаваемых в реакционную зону карбонилирования, не превышало 0,5 мол.%, например, находилось в интервале от 0 до 0,5 мол.%, например, от 1 част./млн до 0,5 мол.%.

Катализатор карбонилирования можно использовать в реакционной зоне карбонилирования в фиксированном слое, например, в форме трубок или палочек, при этом потоки диметилового эфира и синтез-газа, обычно в газообразной форме, пропускают над катализатором карбонилирования или через него.

Реакцию карбонилирования проводят в паровой фазе.

Первый синтез-газ и диметиловый эфир взаимодействуют в присутствии катализатора карбонилирования в условиях реакции, достаточных для образования газообразного продукта реакции карбонилирования, включающего метилацетат.

Предпочтительно реакцию карбонилирования проводят при температуре в интервале от 100°C до 350°C, например, в интервале от 250°C до 350°C.

Предпочтительно реакцию карбонилирования проводят при суммарном давлении в интервале от 1 бар изб. до 200 бар изб. (от 100 кПа до 20000 кПа), например, от 10 бар изб. до 100 бар изб. (от 1000 кПа до 10000 кПа), например, от 50 бар изб. до 100 бар изб. (от 5000 кПа до 10000 кПа).

В одном варианте реакцию карбонилирования проводят при температурах в интервале от 250°C до 350°C и суммарном давлении в интервале от 50 бар изб. до 100 бар изб. (от 5000 кПа до 10000 кПа).

В предпочтительном варианте первый синтез-газ и диметиловый эфир, предпочтительно содержащий воду и метанол в суммарном количестве, не превышающем интервал от 1 част./млн до 10 мол.%, взаимодействуют в присутствии катализатора карбонилирования, таком как алюмосиликат семейства цеолитов, включающего, по крайней мере, один канал, сформированный 8-членным кольцом, например, морденит, предпочтительно морденит в его водородной форме, при температуре в интервале от 100°C до 350°C и суммарном давлении в интервале от 10 бар изб. до 100 бар изб. (от 1000 кПа до 10000 кПа), при этом образуется газообразный продукт реакции карбонилирования, включающий метилацетат и обогащенный водородом синтез-газ.

Диметиловый эфир и первый синтез-газ (необязательно содержащий диоксид углерода и любые рециркуляционные потоки), соответственно можно подавать в реакционную зону карбонилирования через слой катализатора при объемной скорости подачи газа (ОСПГ) в интервале от 500 ч⁻¹ до 40000 ч⁻¹, например, от 200 ч⁻¹ до 20000 ч⁻¹.

Предпочтительно реакцию карбонилирования проводят в основном в отсутствие галогенидов, таких как иодид. Термин «в основном» означает, что содержание галогенида, например, общее содержание иодида в питающих потоках, подаваемых в реакционную зону карбонилирования, составляет менее 500 част./млн, предпочтительно менее 100 част./млн.

Водород, присутствующий в первом синтез-газе, в основном не проявляет активность в реакции карбонилирования и, таким образом, синтез-газ, отведенный из реакционной зоны карбонилирования, обогащается водородом по сравнению с содержанием водорода в первом синтез-газе.

Газообразный продукт реакции карбонилирования, отведенный из реакционной зоны карбонилирования, включает метилацетат и обогащенный водородом синтез-газ. Обычно продукт реакции карбонилирования включает дополнительные компоненты, например, одну или более следующих примесей: непрореагировавший диметиловый эфир, вода, метанол и уксусная кислота.

Диоксид углерода, присутствующий в синтез-газе, который подают в реакционную зону карбонилирования, в основном не потребляется в реакции карбонилирования, и, следовательно, продукт реакции карбонилирования также включает диоксид углерода.

Продукт реакции карбонилирования отводят из реакционной зоны карбонилирования в газообразной форме.

Согласно настоящему изобретению обогащенный метилацетатом жидкий поток, включающий метилацетат, и поток синтез-газа извлекают из продукта реакции карбонилирования.

Соответственно, продукт реакции карбонилирования отводят из реакционной зоны карбонилирования, охлаждают и разделяют для получения обогащенного метилацетатом жидкого потока и потока синтез-газа. Охлаждение продукта реакции карбонилирования можно осуществлять с использованием одного или более теплообменных средств, таких как обычные теплообменники, при этом продукт реакции карбонилирования охлаждают, например, до температуры в интервале 50°C или ниже, например, до температуры в интервале от 40°C до 50°C. Охлажденный продукт реакции карбонилирования можно разделять, например, в одном или более газожидкостных сепараторов, таких как барабанный сепаратор или газосепаратор с тангенциальным вводом, при этом извлекают обогащенный метилацетатом жидкий поток и поток синтез-газа.

Обогащенный метилацетатом жидкий поток в основном включает метилацетат, но может также включать некоторое количество одной или более следующих примесей: непрореагировавший диметиловый эфир, уксусная кислота и растворенный синтез-газ.

Метилацетат можно извлекать из обогащенного метилацетатом жидкого потока, например, с использованием дистилляции и поставлять на рынок сам по себе или использовать в качестве сырья в расположенных вниз по потоку химических процессах.

В одном варианте метилацетат извлекают, по крайней мере, из части обогащенного метилацетатом жидкого потока, и извлеченный метилацетат превращают в уксусную кислоту, предпочтительно в условиях гидролиза. Гидролиз извлеченного метилацетата можно проводить по известным технологиям, таким как процессы каталитической дистилляции. Обычно для гидролиза метилацетата используют процессы каталитической дистилляции, то есть метилацетат гидролизуют в воде в реакторе с фиксированным слоем кислотного катализатора, такого как кислотная ионообменная смола или цеолит, при этом получают смесь, содержащую уксусную кислоту и метанол, которую можно разделить на уксусную кислоту и метанол с использованием дистилляции с одной или более ступеней дистилляции.

Поток синтез-газа, извлеченный из продукта реакции карбонилирования, может включать дополнительные компоненты, такие как одна или более следующих примесей: непрореагировавший диметиловый эфир, диоксид углерода, уксусная кислота и метилацетат.

Предпочтительно, по крайней мере часть синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, возвращают через рециркуляционную систему в реакционную зону карбонилирования.

Соответственно, синтез-газ, извлеченный из продукта реакции карбонилирования, разделяют на две части, причем первую часть синтез-газа направляют в зону синтеза

метанола и, по крайней мере, одну другую часть, которая, например, идентична первой части, возвращают через рециркуляционную систему в реакционную зону карбонилирования. Однако, предпочтительно разделять синтез-газ, извлеченный из продукта реакции карбонилирования, на основную часть и небольшую часть. Более

5 предпочтительно синтез-газ разделяют на основную часть и небольшую часть, причем основную часть возвращают через рециркуляционную систему в реакционную зону карбонилирования, а небольшую часть направляют в зону синтеза метанола.

Соответственно, основная часть составляет по крайней мере 50 мол.% синтез-газа, например, находится в интервале от 75 мол.% до 99 мол.%, например, от 95 мол.% до

10 98 мол.%. Соответственно, небольшая часть составляет менее 50 мол.%, например, находится в интервале от 1 мол.% до 25 мол.%, например, от 2 мол.% до 5 мол.%.

В одном варианте от 80 мол.% до 99 мол.%, предпочтительно от 95 мол.% до 98 мол.% синтез-газа возвращают через рециркуляционную систему в реакционную зону карбонилирования, а от 1 мол.% до 20 мол.%, предпочтительно от 2 мол.% до 5 мол.%

15 синтез-газа направляют в зону синтеза метанола.

Соответственно, синтез-газ, извлеченный из продукта реакции карбонилирования, можно сжать в одном или более компрессоров перед подачей через рециркуляционную систему в реакционную зону карбонилирования.

При необходимости, часть синтез-газа из продукта реакции карбонилирования можно

20 удалить в виде продувочного газа, но предпочтительно, в основном весь извлеченный синтез-газ направляют в зону синтеза метанола или возвращают через рециркуляционную систему в реакционную зону карбонилирования или используют комбинацию обеих операций.

Как описано выше, синтез-газ, извлеченный из продукта реакции карбонилирования, обычно содержит остаточные количества метилацетата. Присутствие метилацетата при синтезе метанола нежелательно, так как это может привести к образованию

25 нежелательных побочных продуктов, таких как одно или более следующих соединений: этанол и уксусная кислота. В связи с этим, желательно снижать содержание метилацетата в синтез-газе, направляемом в зону синтеза метанола.

Количество метилацетата, присутствующего в синтез-газе, изменяется в определенном интервале, но, как правило, синтез-газ включает метилацетат в количестве в интервале

30 от 0,1 мол.% до 5 мол.%, например, от 0,5 мол.% до 5 мол.%, таком как от 0,5 мол.% до 2 мол.%, например, от 0,5 мол.% до 1 мол.%.

В связи с этим, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения,

35 по крайней мере, часть синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, направляют на скрубберную установку и промывают очищающим растворителем (для скрубберной очистки), при этом снижают содержание метилацетата в синтез-газе. При необходимости можно подвергать скрубберной очистке весь синтез-газ.

Соответственно, скрубберную очистку синтез-газа с целью снижения в нем содержания метилацетата проводят в зоне скрубберной очистки, которая может

40 включать одну или более скрубберных установок стандартной конструкции, например, в виде колонны или башни, внутри которой расположены материалы с высокой площадью поверхности, такие как тарелки или насадки, которые расположены таким образом, чтобы обеспечить эффективный контакт синтез-газа с очищающим

45 растворителем, а также чтобы обеспечить эффективный массоперенос между газовой и жидкой фазами. Желательно проводить скрубберную очистку в режиме противотока синтез-газа и очищающего растворителя, при этом синтез-газ подается снизу

поднимается вверх колонны или башни, а очищающий растворитель подается сверху и стекает вниз колонны или башни.

Соответственно, жидкий поток, включающий очищающий растворитель и метилацетат, отводят из нижней части скрубберной установки.

5 Синтез-газ со сниженным содержанием метилацетата соответственно удаляют из верхней части скрубберной установки.

Синтез-газ можно подвергать многочисленным скрубберным обработкам. Каждую скрубберную очистку можно проводить с использованием одного и того же или другого очищающего растворителя.

10 Если синтез-газ подвергают одной или более скрубберной очистке, например, двум скрубберным очисткам, то синтез-газ можно подвергать первой скрубберной очистке при контактировании синтез-газа с очищающим растворителем, при этом получают жидкий поток растворителя, включающий метилацетат и синтез-газ с пониженным содержанием метилацетата. Синтез-газ с пониженным содержанием метилацетата
15 подвергают второй скрубберной очистке при контактировании синтез-газа с пониженным содержанием метилацетата со вторым жидким очищающим растворителем, при этом получают жидкий поток растворителя, содержащий метилацетат, и синтез-газ с дополнительно пониженным содержанием метилацетата.

Многочисленные скрубберные очистки синтез-газа могут приводить и обычно
20 приводят после каждой промывки к получению жидких потоков растворителя различного состава. Например, если очищающий растворитель включает метанол, основная часть метилацетата, присутствующего в синтез-газе, предназначенном для скрубберной очистки, абсорбируется очищающим растворителем в ходе первой скрубберной очистки, при этом жидкий поток метанола, полученный после первой
25 скрубберной очистки, содержит более высокие количества метилацетата по сравнению с жидкими потоками метанола, полученными после последующих скрубберных очисток.

Жидкие потоки растворителя, полученные после первой и последующей скрубберных очисток, можно объединять, при этом получают единый жидкий поток.

Предпочтительно, температура очищающего растворителя у входного отверстия
30 зоны скрубберной очистки составляет от -50°C до 100°C , более предпочтительно от 0°C до 60°C , наиболее предпочтительно от 35°C до 55°C .

Очищающим растворителем может являться любой растворитель, способный абсорбировать метилацетат. Предпочтительно, очищающий растворитель включает метанол. Очищающий растворитель может представлять собой чистый метанол. В
35 другом варианте, очищающий растворитель может включать смесь метанола и других компонентов, такую как смесь метанола с одним или более следующих соединений: вода и диметилловый эфир. Смеси метанола с одним или более следующих соединений: диметилловый эфир и вода, предназначенные для использования в качестве очищающего растворителя, можно получать из продукта синтеза метанола, извлеченного из зоны
40 синтеза метанола.

Соответственно, очищающий растворитель выбирают из поставляемого метанола, обогащенного метанолом потока, извлеченного из продукта синтеза метанола, и их смесей.

Соответственно, в качестве очищающего растворителя используют весь обогащенный
45 метанолом поток, извлеченный из продукта синтеза метанола, или его часть.

Предпочтительно, содержание воды в очищающем растворителе, который включает смесь метанола и воды, составляет менее 20 мас. %, более предпочтительно менее 10 мас. % и наиболее предпочтительно менее 5 мас. %.

Предпочтительно, содержание диметилового эфира в очищающем растворителе, который включает смесь метанола и диметилового эфира, составляет менее 20 мас. %, более предпочтительно менее 10 мас. %.

В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения, по крайней мере, часть синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, подвергают нескольким скрубберным очисткам, например, двум или более скрубберных очисток в одной скрубберной установке с использованием жидкого очищающего растворителя. Соответственно, жидкий растворитель, используемый при каждой скрубберной очистке, включает и, предпочтительно, состоит из части обогащенного метанолом потока, извлеченного из продукта синтеза метанола.

Диметиловый эфир и уксусную кислоту, которые могут присутствовать в синтез-газе, извлеченном из продукта реакции карбонилирования, обычно абсорбируют метанол-содержащими очищающими растворителями и затем указанные компоненты удаляют вместе с метилацетатом в вивде части жидкого потока метанольного очищающего растворителя.

Жидкий поток очищающего растворителя, включающий абсорбированный метилацетат, можно направлять на другие стадии переработки и/или очистки, при этом из него извлекают очищающий растворитель.

Если проводят скрубберную очистку синтез-газа, предпочтительно удалять из синтез-газа, по крайней мере, 80%, предпочтительно, по крайней мере, 90%, более предпочтительно, по крайней мере, 95% и наиболее предпочтительно, по крайней мере, 99% метилацетата.

Соответственно, синтез-газ, подаваемый в зону синтеза метанола, включает метилацетат в количестве от 0 до 1 мол.%, например, от 0 до менее 1 мол.%.

Очищенный синтез-газ можно напрямую подавать в зону синтеза метанола для применения в указанной зоне.

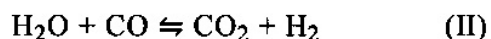
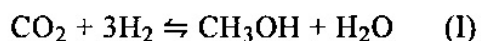
Стехиометрическое число (СЧ) синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, в основном зависит от СЧ свежего синтез-газа, подаваемого в реакционную зону карбонилирования, а также от степени конверсии реагентов в ней, но его можно регулировать за счет изменения количества синтез-газа, который извлекают из продукта реакции карбонилирования и возвращают через рециркуляционную систему в реакционную зону карбонилирования. Следовательно, СЧ синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, можно регулировать за счет изменения одного или более из указанных факторов таким образом, чтобы обеспечить оптимальное для синтеза метанола комбинированное СЧ синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, и второго синтез-газа, то есть в интервале от 1,5 до 2,5, предпочтительно в интервале от 2,0 до 2,1, более предпочтительно 2,05. Соответственно, СЧ синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, находится в интервале от 0,1 до 3,0.

Скрубберная очистка синтез-газа не приводит к существенному изменению содержания в нем монооксида углерода, водорода и диоксида углерода, содержащихся в нем. Однако, если один или более следующих соединений: монооксид углерода, водород и диоксид углерода, присутствуют в очищающем растворителе, часть любых таких компонентов может высвобождаться из очищающего растворителя и войти в состав очищенного синтез-газа. Однако в основном, СЧ очищенного синтез-газа приблизительно соответствует СЧ синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования. Соответственно, в связи с этим, СЧ очищенного синтез-газа находится в интервале от 0,1 до 3,0. Предпочтительно, СЧ очищенного синтез-газа

обеспечивает комбинированное СЧ очищенного синтез-газа и питающего потока второго синтез-газа, которое является оптимальным для синтеза метанола, то есть находится в интервале от 1,5 до 2,5, предпочтительно в интервале от 2,0 до 2,1, более предпочтительно 2,05.

Для получения потока продукта метанола по настоящему изобретению можно использовать любой пригодный способ синтеза метанола. В промышленном масштабе метанол получают с помощью каталитической конверсии монооксида углерода и водорода, которая происходит по общему уравнению $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$.

Реакция происходит по следующим уравнениям:



Согласно настоящему изобретению, монооксид углерода и водород, требуемые для получения метанола в зоне синтеза метанола, получают из синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, и питающего потока второго синтез-газа. Синтез-газ, извлеченный из продукта реакции карбонилирования и подаваемый в зону синтеза метанола, можно подвергать или не подвергать скрубберной очистке.

В предпочтительном варианте способ по настоящему изобретению дополнительно включает следующие стадии:

(IV) отведение продукта синтеза метанола из зоны синтеза метанола и извлечение из него обогащенного метанолом жидкого потока и потока синтез-газа, и

(V) возвращение, по крайней мере, части потока синтез-газа, извлеченного из продукта синтеза метанола, через рециркуляционную систему в зону синтеза метанола.

Второй синтез-газ, подаваемый в зону синтеза метанола, представляет собой свежий синтез-газ.

Перед использованием в зоне синтеза метанола, потоки синтез-газа, питающие зону синтеза метанола, такие как второй синтез-газ, синтез-газ, извлеченный из продукта синтеза метанола, и синтез-газ, извлеченный из продукта реакции карбонилирования, можно нагревать, например, в одном или более теплообменников, до требуемой температуры синтеза метанола.

Для эффективного проведения синтеза метанола, синтез-газ, извлеченный из продукта синтеза метанола, и второй синтез-газ предпочтительно сжимать, при этом создают давление, требуемое для синтеза метанола.

Второй синтез-газ и синтез-газ, извлеченный из продукта реакции карбонилирования, можно подавать в зону синтеза метанола в виде отдельных потоков или, предпочтительно, в виде одного объединенного потока.

Для синтеза метанола требуется источник диоксида углерода. Источники диоксида углерода включают синтез-газ, диоксид углерода, образующийся *in situ* в ходе синтеза метанола, и поставляемый диоксид углерода. Диоксид углерода можно получить *in situ* из воды, образующейся в процессе синтеза метанола, и при добавлении воды в синтез метанола. Однако, существует ряд недостатков, ассоциированных с добавлением воды в синтез метанола для образования диоксида углерода *in situ*, включая необходимость в дополнительной обработке и обеспечении пригодного источника воды. Однако при необходимости, в зону синтеза метанола можно подавать, по крайней мере, один из компонентов - воду и поставляемый диоксида углерода. Однако, наиболее желательно весь диоксид углерода, требуемый для синтеза метанола, получать из одного или более следующих источников: первый синтез-газ и второй синтез-газ или получать *in situ* из воды, образующейся в процессе синтеза метанола.

Диоксид углерода, который не потребляется в ходе синтеза метанола, отводят из зоны синтеза метанола в виде части продукта синтеза метанола. При необходимости, диоксид углерода можно извлекать из продукта синтеза метанола, например, с использованием стандартных технологий разделения жидкость/газ.

5 Диметиловый эфир в основном не участвует в реакции синтеза метанола и, в связи с этим, диметиловый эфир, который может присутствовать в синтез-газе, подаваемом в зону синтеза метанола, отводят из зоны синтеза метанола в виде части продукта синтеза метанола.

Синтез метанола происходит в присутствии катализатора синтеза метанола.
10 Питающий поток второго синтез-газа и, по крайней мере, часть синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, а также, необязательно, по крайней мере, часть синтез-газа, извлеченного из продукта синтеза метанола, контактируют в зоне синтеза метанола с катализатором синтеза метанола.

В данной области техники известен ряд катализаторов, проявляющих активность в
15 синтезе метанола, и которые выпускаются рядом фирм-производителей, например, катализаторы серии Katalco™, выпускаемые фирмой Johnson Matthey plc. Обычно катализаторы основаны на меди и могут также содержать один или более дополнительных металлов, таких как цинк, магний и алюминий.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор синтеза
20 метанола включает медь, оксид цинка и оксид алюминия.

Катализатор синтеза метанола можно использовать в фиксированном слое зоны синтеза метанола, например, в форме трубок или палочек, при этом второй синтез-газ, синтез-газ, извлеченный из продукта реакции карбонилирования, и необязательно синтез-газ, извлеченный из продукта синтеза метанола, пропускают над катализатором
25 синтеза метанола или через него.

Предпочтительно синтез метанола проводят в парообразной фазе.

Второй синтез-газ и, по крайней мере, часть синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, и необязательно синтез-газ, извлеченный из продукта синтеза метанола, контактируют с катализатором синтеза метанола в условиях реакции,
30 эффективных для конверсии синтез-газа с образованием продукта синтеза метанола, включающего метанол и непрореагировавший синтез-газ.

Соответственно, синтез метанола проводят при температуре от 210°C до 300°C, например, в интервале от 210°C до 270°C или от 220°C до 300°C, например, в интервале от 230°C до 275°C.

35 Предпочтительно синтез метанола проводят при суммарном давлении в интервале от 25 бар изб. до 150 бар изб. (от 2500 кПа до 15000 кПа), например, в интервале от 50 бар изб. до 100 бар изб. (от 5000 кПа до 10000 кПа).

Соответственно, синтез метанола проводят при температуре от 230°C до 275°C и суммарном давлении в интервале от 50 бар изб. до 100 бар изб. (от 5000 кПа до 10000
40 кПа).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения синтез метанола проводят при температуре от 210°C до 270°C и суммарном давлении в интервале от 50 бар изб. до 100 бар изб. (от 5000 кПа до 10000 кПа).

В предпочтительном варианте второй синтез-газ и, по крайней мере, часть синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, а также необязательно синтез-газ, извлеченный из продукта синтеза метанола, контактирует с катализатором синтеза метанола на основе меди, предпочтительно с катализатором, включающим медь, цинк и алюминий, при температуре в интервале от 220°C до 300°C или в интервале

от 210°C до 270°C и суммарном давлении в интервале от 25 бар изб. до 150 бар изб. (от 2500 кПа до 15000 кПа).

Соответственно суммарная объемная скорость подачи газа (ОСПГ) общего питающего потока газа, направленного в зону синтеза метанола (включая любой рециркуляционный синтез-газ, воду и любой поставляемый диоксид углерода) находится в интервале от 500 ч⁻¹ до 40000 ч⁻¹.

При контактировании второго синтез-газа и синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, а также необязательно синтез-газа, извлеченного из продукта синтеза метанола, с катализатором синтеза метанола образуется продукт синтеза метанола, включающий метанол и непрореагировавший синтез-газ. В зависимости от конкретной природы компонентов питающих потоков синтез-газа продукт синтеза метанола может содержать дополнительные компоненты, такие как одно или более следующих веществ: диоксид углерода, вода и диметиловый эфир.

Продукт синтеза метанола отводят из зоны синтеза метанола предпочтительно в парообразной форме.

Метанол можно извлекать из отведенного продукта синтеза метанола по известным технологиям извлечения. Соответственно, метанол можно извлекать, по крайней мере, из части продукта синтеза метанола, например, при снижении температуры продукта синтеза метанола, чтобы получить охлажденную смесь метанола и синтез-газа.

Соответственно, температуру смеси снижают до температуры в интервале от 30°C до 50°C, предпочтительно в интервале от 35°C до 45°C. Охлажденную смесь метанола и синтез-газа разделяют, при этом получают обогащенный метанолом жидкий поток и газообразный поток синтез-газа.

Предпочтительно, в основном весь продукт синтеза метанола разделяют и получают обогащенный метанолом жидкий поток и газообразный поток синтез-газа.

Разделение, по крайней мере, части продукта синтеза метанола можно проводить в одной или более установок разделения. Каждая из установок разделения может представлять собой стандартную конструкцию и может включать одно или более теплообменных устройств для охлаждения продукта синтеза метанола и для конденсации жидкого метанола вместе с другими конденсирующимися компонентами, такими как вода из продукта синтеза метанола, а также включать один или более газожидкостных сепараторов, таких как барабанный сепаратор или газосепаратор с тангенциальным вводом, предназначенных для разделения охлажденной смеси метанола и синтез-газа с целью извлечения обогащенного метанолом жидкого потока и газообразного потока синтез-газа.

В другом варианте разделение продукта синтеза метанола можно проводить непосредственно в зоне синтеза метанола, то есть при отведении из зоны синтеза метанола одного или более газообразных потоков, включающих синтез-газ, и одного или более жидких потоков, обогащенных метанолом.

Обогащенный метанолом жидкий поток может включать небольшие количества воды, непрореагировавшего диметилового эфира и этанола.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения обогащенный метанолом жидкий поток, извлеченный из продукта синтеза метанола, можно использовать в качестве очищающего растворителя для удаления метилацетата из синтез-газа, включающего метилацетат. Преимущество этого варианта заключается в том, что при этом исключается необходимость обеспечивать дополнительную подачу метанола или другого пригодного очищающего растворителя для использования в зоне скрубберной очистки.

Если проводят несколько скрубберных очисток синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, обогащенный метанолом жидкий поток, подаваемый в зону скрубберной очистки, можно разделять, и равные или не равные части потока подавать в каждую из двух или более скрубберных установок в зоне скрубберной очистки. Например, небольшую часть обогащенного метанолом жидкого потока, например, от >0 до 20% можно подавать в первую установку скрубберной очистки, а основную часть указанного потока, например, от 80% до <100% можно подавать во вторую установку скрубберной очистки.

В другом варианте и/или дополнительно, метанол можно извлекать из обогащенного метанолом жидкого потока с использованием стандартных технологий очистки, таких как дистилляция, и поставлять метанол на рынок сам по себе или использовать его, например, в качестве сырья для различных химических процессов. Например, метанол можно карбонилировать монооксидом углерода в присутствии катализатора на основе благородного металла группы VIII, такого как родий, иридий или их смеси, при этом образуется уксусная кислота.

В другом варианте метанол можно дегидрировать в присутствии пригодного катализатора и получать диметиловый эфир. Пригодные катализаторы включают оксиды алюминия, такие как гамма-оксид алюминия.

Диметиловый эфир, присутствующий в обогащенном метанолом жидком потоке, можно извлекать из него, например, с использованием дистилляции. Извлеченный диметиловый эфир можно возвращать через рециркуляционную систему в зону реакции карбонилирования.

Синтез-газ, извлеченный из продукта синтеза метанола, может включать диоксид углерода.

По крайней мере часть синтез-газа, извлеченного из продукта синтеза метанола, предпочтительно возвращать через рециркуляционную систему в зону синтеза метанола. Соответственно, в зону синтеза метанола можно возвращать через рециркуляционную систему 90% или более, например, от 90 до 99% синтез-газа.

Если необходимо снизить накопление инертных газов в зоне синтеза метанола, часть синтез-газа, извлеченного из продукта синтеза метанола, можно отводить в виде продувочного потока. Соответственно, от 1% до 10% синтез-газа, извлеченного из продукта синтеза метанола, можно отводить в виде продувочного потока.

Соответственно, в каждой из зон - реакции карбонилирования и синтеза метанола, реакцию проводят в гетерогенной парообразной фазе.

Объединенный способ по настоящему изобретению и каждый из его компонентов - способы получения метилацетата и метанола, можно осуществлять в непрерывном режиме или в периодическом режиме, предпочтительно объединенный способ проводят в непрерывном режиме.

На фигуре 1 показана схема, представляющая один вариант осуществления настоящего изобретения, то есть объединенного способа получения метилацетата и метанола. Объединенная установка 110 включает питающий трубопровод первого синтез-газа 112 и питающий трубопровод диметилового эфира 114, которые присоединены к реактору карбонилирования 116. Реактор карбонилирования 116 содержит фиксированный слой катализатора карбонилирования, например, морденит семейства цеолитов, предпочтительно морденит в его водородной форме. В режиме эксплуатации свежий синтез-газ нагревают до требуемой температуры реакции карбонилирования и подают в реактор карбонилирования 116 через питающий трубопровод синтез-газа 112. Синтез-газ включает монооксид углерода, водород и

диоксид углерода и характеризуется стехиометрическим числом, например, в интервале от 0,05 до 1,1. Сухой диметиловый эфир подают в реактор карбонилирования 116 через питающий трубопровод диметилового эфира 114. Диметиловый эфир и синтез-газ контактируют с катализатором в реакторе карбонилирования 116 при температуре в интервале от 250°C до 350°C и суммарном давлении в интервале от 10 бар изб. до 100 бар изб. (от 1000 кПа до 10000 кПа), при этом образуется газообразный продукт реакции карбонилирования, включающий метилацетат и обогащенный водородом синтез-газ. Продукт реакции карбонилирования отводят из реактора карбонилирования 116 через трубопровод продукта реакции карбонилирования 118 и направляют на установку разделения 120, включающую, например, теплообменник и барабанный сепаратор. На установке разделения 120 продукт реакции карбонилирования охлаждают, предпочтительно до температуры в интервале от 40°C до 50°C и из установки разделения 120 извлекают обогащенный метилацетатом жидкий поток и поток синтез-газа. Обогащенный метилацетатом жидкий поток извлекают из установки разделения 120 через трубопровод жидкого продукта 122. Поток синтез-газа извлекают из установки разделения 120 через трубопровод газообразного продукта 124, нагревают в одном или более теплообменников (не показаны) до требуемой температуры синтеза метанола и подают его в полном объеме в реактор метанола 126. Второй синтез-газ, включающий монооксид углерода, водород и диоксид углерода, подают в реактор метанола 126 через питающий трубопровод второго синтез-газа 130. Стехиометрическое число второго синтез-газа выше по сравнению со стехиометрическим числом первого синтез-газа. Питающий трубопровод второго синтез-газа 130 присоединен к трубопроводу газообразной фракции 124, таким образом синтез-газ, извлеченный из установки разделения 120, объединяют со вторым синтез-газом перед подачей в реактор синтеза метанола 126. Реактор синтеза метанола 126 включает катализатор синтеза метанола, предпочтительно катализатор синтеза метанола, содержащий медь, такой как катализатор серии Katalco™, выпускаемый фирмой Johnson Matthey plc. Объединенный питающий поток синтез-газа в зоне синтеза метанола 126 в условиях синтеза метанола, например, при температуре в интервале от 230°C до 275°C и суммарном давлении в интервале от 50 бар изб. до 100 бар изб. (от 5000 кПа до 10000 кПа), превращается в продукт синтеза метанола, включающий метанол и непрореагировавший синтез-газ, при этом продукт синтеза метанола отводят из зоны синтеза метанола 126 через трубопровод продукта синтеза метанола 128.

На фиг. 2 показана объединенная установка 210, предназначенная для получения метилацетата и метанола согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения. Объединенная установка 210 включает питающий трубопровод первого синтез-газа 212 и питающий трубопровод диметилового эфира 214, которые присоединены к реактору карбонилирования 216. Реактор карбонилирования 216 содержит катализатор, который проявляет активность в реакции карбонилирования диметилового эфира, приводящей к образованию метилацетата, например, морденит семейства цеолитов, предпочтительно морденит в его водородной форме. При эксплуатации свежий синтез-газ нагревают до требуемой температуры реакции карбонилирования и направляют в реактор карбонилирования 216 через питающий трубопровод синтез-газа 212. Синтез-газ со стехиометрическим числом в интервале от 0,05 до 1,1, включает монооксид углерода, водород и диоксид углерода. Сухой диметиловый эфир направляют в реактор карбонилирования 216 через питающий трубопровод диметилового эфира 214. Диметиловый эфир и синтез-газ контактируют с катализатором в реакторе карбонилирования 216 при температуре в интервале от

250°C до 350°C и суммарном давлении в интервале от 10 бар изб. до 100 бар изб. (от 1000 кПа до 10000 кПа), при этом образуется газообразный продукт реакции карбонилирования, включающий метилацетат и обогащенный водородом синтез-газ. Продукт реакции карбонилирования отводят из реактора карбонилирования 216 через

5 трубопровод продукта реакции карбонилирования 218 и направляют на установку разделения 220, которая включает, например, теплообменник и барабанный сепаратор. На установке разделения 220 продукт реакции карбонилирования охлаждают, предпочтительно до температуры в интервале от 40°C до 50°C, и из установки разделения 220 извлекают обогащенный метилацетатом жидкий поток, включающий также

10 диметиловый эфир и уксусную кислоту, а также поток синтез-газа, включающий незначительные количества метилацетата, диметилового эфира и уксусной кислоты. Обогащенный метилацетатом поток извлекают из установки разделения 220 через трубопровод жидкого продукта 222. Поток синтез-газа извлекают из установки разделения 220 через трубопровод газообразного продукта 224 и направляют на

15 установку скрубберной очистки 226. На установку скрубберной очистки 226 соответственно подают жидкий метанол в противотоке через питающий трубопровод метанола 228, и в указанной установке синтез-газ контактирует с метанолом, при этом удаляют метилацетат. Метанол, содержащий абсорбированный метилацетат, удаляют из установки скрубберной очистки 226 через трубопровод удаления метанола 230.

20 Очищенный синтез-газ, обедненный метилацетатом, извлекают из установки скрубберной очистки 226 через трубопровод очищенного синтез-газа 232, нагревают в одном или более теплообменников (не показаны) до требуемой температуры синтеза метанола и подают в реактор синтеза метанола 236. Второй синтез-газ, включающий монооксид углерода, водород и диоксид углерода, направляют в реактор синтеза метанола 236

25 через питающий трубопровод второго синтез-газа 234. Стехиометрическое число второго синтез-газа выше по сравнению со стехиометрическим числом первого синтез-газа. Питающий трубопровод второго синтез-газа 234 присоединен к трубопроводу очищенного синтез-газа 232, таким образом очищенный синтез-газ объединяют со вторым синтез-газом перед подачей в реактор синтеза метанола 236. Реактор синтеза

30 метанола 236 содержит катализатор синтеза метанола, предпочтительно катализатор синтеза метанола, включающий медь, такой как катализатор серии Katalco™ (выпускаемый фирмой Johnson Matthey plc). Объединенный питающий поток синтез-газа в реакторе синтеза метанола 236 в условиях синтеза метанола, например, при температуре в интервале от 230°C до 275°C и суммарном давлении в интервале от 50

35 бар изб. до 100 бар изб. (от 5000 кПа до 10000 кПа) превращается в продукт синтеза метанола, включающий метанол и непрореагировавший синтез-газ, при этом продукт синтеза метанола отводят из реактора синтеза метанола 236 через трубопровод продукта синтеза метанола 238.

На фиг. 3 показана объединенная установка 310, предназначенная для получения

40 метилацетата и метанола согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения. Объединенная установка 310 включает питающий трубопровод первого синтез-газа 312 и питающий трубопровод диметилового эфира 314, которые присоединены к реактору карбонилирования 316. Реактор карбонилирования 316 содержит катализатор, который проявляет активность в реакции карбонилирования

45 диметилового эфира, приводящей к образованию метилацетата, например, морденит семейства цеолитов, предпочтительно морденит в его водородной форме. При эксплуатации свежий синтез-газ нагревают до требуемой температуры реакции карбонилирования и направляют в реактор карбонилирования 316 через питающий

трубопровод синтез-газа 312. Синтез-газ со стехиометрическим числом в интервале от 0,05 до 1,1, включает монооксид углерода, водород и диоксид углерода. Сухой диметиловый эфир направляют в реактор карбонилирования 316 через питающий трубопровод диметилового эфира 314. Диметиловый эфир и синтез-газ контактируют с катализатором в реакторе карбонилирования 316 при температуре в интервале от 250°C до 350°C и суммарном давлении в интервале от 10 бар изб. до 100 бар изб. (от 1000 кПа до 10000 кПа), при этом образуется газообразный продукт реакции карбонилирования, включающий метилацетат и обогащенный водородом синтез-газ. Продукт реакции карбонилирования отводят из реактора карбонилирования 316 через трубопровод продукта реакции карбонилирования 318 и направляют на первую установку разделения 320, которая включает, например, теплообменник и барабанный сепаратор. На установке разделения 320 продукт реакции карбонилирования охлаждают, предпочтительно до температуры в интервале от 40°C до 50°C, и из установки разделения 320 извлекают обогащенный метилацетатом жидкий поток, включающий также диметиловый эфир, и поток синтез-газа. Обогащенный метилацетатом поток извлекают из установки разделения 320 через трубопровод жидкого продукта 322. Поток синтез-газа извлекают из установки разделения 320 через трубопровод газообразного продукта 324 и разделяют на первую часть и вторую часть, например, с использованием пригодной системы клапанов. Первую часть синтез-газа, соответствующую от 2 мол.% до 5 мол.% синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, направляют в установку скрубберной очистки 332. Вторую часть синтез-газа, соответствующую от 95 мол.% до 98 мол.% синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, возвращают через рециркуляционную систему в реактор карбонилирования 316 через рециркуляционный трубопровод первого синтез-газа 330. В установку скрубберной очистки 332 соответственно подают жидкий метанол в противотоке через питающий трубопровод метанола 334, и в указанной установке первая часть синтез-газа контактирует с метанолом, при этом из синтез-газа удаляют метилацетат. Метанол, содержащий абсорбированный метилацетат, удаляют из установки скрубберной очистки 332 через трубопровод удаления метанола 362, и очищенный синтез-газ извлекают из установки скрубберной очистки через питающий трубопровод очищенного синтез-газа 336. Очищенный синтез-газ направляют в реактор синтеза метанола 338 через питающий трубопровод очищенного синтез-газа 336. Вторым синтез-газом, включающим монооксид углерода, водород и диоксид углерода, направляют в реактор синтеза метанола 338 через питающий трубопровод второго синтез-газа 368. Стехиометрическое число второго синтез-газа выше по сравнению со стехиометрическим числом первого синтез-газа. Питающий трубопровод второго синтез-газа 368 присоединен к трубопроводу очищенного синтез-газа 336, за счет этого очищенный питающий поток объединяют со вторым синтез-газом перед подачей в реактор синтеза метанола 338. Реактор синтеза метанола 338 содержит катализатор синтеза метанола, предпочтительно катализатор синтеза метанола, включающий медь, такой как катализатор серии Katalco™, выпускаемый фирмой Johnson Matthey plc. Объединенный питающий поток синтез-газа, подаваемый в реактор синтеза метанола 338, в условиях синтеза метанола, например, при температуре в интервале от 230°C до 275°C и суммарном давлении в интервале от 50 бар изб. до 100 бар изб. (от 5000 кПа до 10000 кПа) превращается в продукт синтеза метанола, включающий метанол и непрореагировавший синтез-газ, при этом продукт синтеза метанола отводят из реактора синтеза метанола 338 через трубопровод продукта синтеза метанола 340 и направляют на вторую установку разделения 342, которая включает, например, теплообменник и

барабанный сепаратор. На второй установке разделения 342 продукт синтеза метанола охлаждают и разделяют, при этом извлекают обогащенный метанолом жидкий поток, включающий метанол и воду, и поток синтез-газа. Обогащенный метанолом жидкий поток извлекают из второй установки разделения 342 через трубопровод продукта метанола 344, а поток синтез-газа извлекают из второй установки разделения 342 через трубопровод второго синтез-газа 346. Поток синтез-газа разделяют, например, с использованием пригодной системы клапанов на первую часть, соответственно содержащую от 90 мол.% до 99 мол.% синтез-газа, и вторую часть, содержащую соответственно от 1 мол.% до 10 мол.% синтез-газа. Первую часть синтез-газа возвращают через рециркуляционную систему в реактор синтеза метанола 338 через рециркуляционный трубопровод второго синтез-газа 350, который присоединен к питающему трубопроводу очищенного синтез-газа 336, при этом синтез-газ, извлеченный из продукта синтеза метанола, объединяют с очищенным синтез-газом и вторым синтез-газом перед подачей в реактор синтеза метанола 338. Вторую часть синтез-газа извлекают из продукта синтеза метанола и удаляют в виде продувочного потока.

Настоящее изобретение ниже иллюстрируется со ссылкой на следующие не ограничивающие его объем примеры.

Пример 1

В этом примере продемонстрирован объединенный способ получения метилацетата и метанола. На фиг. 1 показаны основные компоненты, пригодные для осуществления объединенного способа согласно этому примеру.

Первый синтез-газ, содержащий водород, монооксид углерода и диоксид углерода, характеризующийся молярным соотношением водород/монооксид углерода, равным 0,83, и стехиометрическим числом (СЧ), равным 0,74, а также содержащий следовые количества инертных газов (Питающий поток первого синтез-газа), направляют в реактор карбонилирования. Диметиловый эфир (Питающий поток ДМЭ) направляют в реактор карбонилирования. Реакцию карбонилирования проводят в реакторе карбонилирования в режиме парофазного процесса с фиксированным слоем катализатора, морденита семейства цеолитов в водородной форме, при этом реактор эксплуатируют в условиях, эффективных для катализа реакции карбонилирования диметилового эфира с образованием метилацетата, например, при температуре в интервале от 250°C до 350°C и суммарном давлении в интервале от 10 бар изб. до 100 бар изб. (1000 кПа до 10000 кПа). Газообразный продукт реакции карбонилирования, отведенный из реактора карбонилирования, содержащий метилацетат и обогащенный водородом синтез-газ, охлаждают и разделяют в газожидкостном сепараторе, при этом извлекают обогащенный метилацетатом жидкий поток (Поток метилацетата) и газообразный поток, включающий синтез-газ (Питающий поток синтез-газа (в реактор метанола)). Поток синтез-газа характеризуется СЧ, равным 1,48. Этот поток синтез-газа объединяют со вторым синтез-газом (Питающий поток второго синтез-газа), содержащим водород, монооксид углерода и диоксид углерода, характеризующимся молярным соотношением водород/монооксид углерода, равным 15,7, и СЧ, равным 9,2. Объединенный синтез-газ (Объединенный питающий поток), характеризующийся молярным соотношением водород/монооксид углерода, равным 2,47, и СЧ, равным 2,04, нагревают до температуры синтеза метанола и направляют в стандартный реактор синтеза метанола. Синтез представляет собой процесс низкого давления, который проводят при суммарном давлении в интервале от 50 бар изб. до 100 бар изб. (5000 кПа до 10000 кПа) и при температуре от 240°C до 275°C с использованием коммерческого катализатора синтеза метанола, включающего медь, такого как катализатор Katalco™

(выпускаемый фирмой Johnson Matthey plc), при этом получают поток продукта синтеза метанола (Продукт синтеза метанола), включающий метанол и непрореагировавший синтез-газ.

Примеры молярных расходов в единицу времени, которые можно достигать описанным выше объединенным способом, представлены в табл. 1 ниже.

Таблица 1

Молярный расход в единицу времени	Пит. поток первого синтез-газа	Пит. поток ДМЭ	Поток метилацетата	Пит. поток синтез-газа (в реактор метанола)	Пит. поток второго синтез-газа	Объед. питающий поток	Продукт синтеза метанола
Водород	1591	1000	1000	1591	771	2362	311
Монооксид углерода	1907			907	49	956	7
Диоксид углерода	102			102	32	134	83
Инертные газы	80			80	19	99	99
Диметиловый эфир							
Метилацетат							1000
Метанол							
Мол. соотношение водород/монооксид углерода	0,83			1,75	15,7	2,47	
СЧ	0,74			1,48	9,2	2,04	

Пример 2

В указанном примере продемонстрирован объединенный способ получения метилацетата и метанола, который заключается в том, что поток синтез-газа, полученный после карбонилирования диметилового эфира с образованием метилацетата, объединяют со свежим синтез-газом и объединенный питающий поток используют в синтезе метанола и при этом поток продукта, полученный после синтеза метанола, разделяют на обогащенный метанолом жидкий поток и поток синтез-газа.

Способ, описанный в примере 1, повторяют с использованием первого синтез-газа (Питающий поток первого синтез-газа), второго синтез-газа (Питающий поток второго синтез-газа) и питающего потока диметилового эфира (Питающий поток ДМЭ), составы которых приведены в табл. 2.

Поток продукта из реактора синтеза метанола направляют в газожидкостную установку разделения, включающую теплообменник и барабанный сепаратор, при этом извлекают обогащенный метанолом жидкий поток (Продукт метанола) и поток синтез-газа (Синтез-газ (из реактора метанола)).

Примеры молярных расходов в единицу времени, которые можно достигать описанным выше объединенным способом, приведены в табл. 2 ниже.

Таблица 2

Молярный расход в единицу времени	Пит. поток первого синтез-газа	Пит. поток ДМЭ	Поток метил-ацетата	Пит. поток синтез-газа (на метанол)	Пит. поток второго синтез-газа	Объед. питающий поток	Продукт синтеза метанола	Синтез-газ (из реактора метанола)
Водород	1591			1591	771	2362		311
Монооксид углерода	1907			907	49	956		7
Диоксид углерода	102			102	32	134		83
Инертные газы	80			80	19	99		99
Диметиловый эфир		1000						
Метил-ацетат			1000					
Метанол							1000	
Мол. соотношение водород/монооксид углерода	0,83			1,75	15,7	2,47		42
СЧ	0,74			1,48	9,2	2,04		2,53

Пример 3

В этом примере продемонстрирован объединенный способ получения метилацетата и метанола, который заключается в том, что в качестве питающего потока для синтеза метанола используют поток синтез-газа, полученный после карбонилирования диметилового эфира с образованием метилацетата, в комбинации со свежим синтез-газом. На фиг. 2 показаны основные компоненты, пригодные для осуществления объединенного способа согласно этому примеру.

Первый синтез-газ, включающий водород, монооксид углерода и диоксид углерода, характеризующийся молярным соотношением водород/монооксид углерода, равным 0,83, и СЧ, равным 0,74, а также включающий следовые количества инертных газов (Питающий поток первого синтез-газа), направляют в реактор карбонилирования. Питающий поток сухого диметилового эфира (Питающий поток ДМЭ) также направляют в реактор карбонилирования. Реактор карбонилирования эксплуатируют в условиях, эффективных для катализа реакции карбонилирования диметилового эфира для получения потока продукта, включающего метилацетат, например, при температуре в интервале от 250°C до 350°C и давлении от 10 бар. изб. до 100 бар изб. (от 1000 кПа до 10000 кПа). Поток продукта из реактора карбонилирования направляют в газожидкостной сепаратор, охлаждают и разделяют на жидкий поток, включающий в основном метилацетат наряду с диметиловым эфиром, метанолом, водой и уксусной кислотой (Продукт карбонилирования), и поток синтез-газа, включающий непрореагировавший диметиловый эфир, метилацетат и следовое количество уксусной кислоты (Синтез-газ (после карбонилирования)). Синтез-газ характеризуется СЧ, равным 1,46. Синтез-газ направляют на стандартную газожидкостную скрубберную установку, где он контактирует в противотоке с жидким растворителем, включающим метанол, при этом удаляют метилацетат, диметиловый эфир и уксусную кислоту. Поток очищенного на скрубберной установке синтез-газа (Очищенный синтез-газ) содержит сниженное количество метилацетата, диметилового эфира и уксусной кислоты и характеризуется СЧ, равным 1,48. Очищенный на скрубберной установке синтез-газ объединяют со вторым синтез-газом (Питающий поток второго синтез-газа),

включающим водород, монооксид углерода и диоксид углерода, характеризующимся молярным соотношением водород/монооксид углерода, равным 15,74, и СЧ, равным 9,15. Объединенный поток очищенного синтез-газа и второго синтез-газа (Объединенный питающий поток) характеризуются соотношением водород/монооксид углерода, равным 2,45, и СЧ, равным 2,06, и его направляют в стандартную систему синтеза метанола, где он контактирует с коммерческим катализатором синтеза метанола, содержащим медь, таким как катализатор Katalco™, выпускаемый фирмой Johnson Matthey plc. Систему синтеза метанола эксплуатируют в стандартных условиях реакции синтеза метанола, например, при температуре от 240°C до 275°C и давлении от 50 бар изб. до 100 бар изб. (от 5000 кПа до 10000 кПа), при этом получают поток газообразного продукта (Поток из реактора метанола), включающий метанол, непрореагировавший синтез-газ, воду и диметиловый эфир.

Примеры молярных расходов в единицу времени, которые можно достигать описанным выше объединенным способом, представлены в табл. 3 ниже.

Таблица 3

Молярный расход в единицу времени	Пит. поток первого синтез-газа	Пит. поток ДМЭ	Продукт после карб.	Синтез-газ (после карб.)	Очищ. синтез-газ	Пит. поток второго синтез-газа	Объед. Пит. поток	Поток из реактора метанола
Водород	1590,7	0,0	4,0	1546,7	1537,9	771,4	2309,3	249,8
Метан	3,6	0,0	0,6	43,1	42,5	0,0	42,5	42,5
Азот	80,1	0,0	0,4	79,7	79,4	18,9	98,3	98,3
Моно-оксид углерода	1907,4	0,0	4,9	902,5	894,9	49,0	943,9	3,4
Вода	0,0	0,2	2,5	1,6	1,1	0,0	1,1	60,6
Диоксид углерода	101,9	0,0	8,3	93,6	86,1	31,8	117,9	58,4
Метанол	0,0	1,5	14,9	2,7	31,9	0,0	31,9	1031,9
Метил-ацетат	0,0	0,0	827,0	157,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Диметиловый эфир	0,0	1500,0	161,6	318,4	93,6	0,0	93,6	93,6
Уксусная кислота	0,0	0,0	15,6	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
Итого	3683,7	1501,7	1039,8	3145,8	2767,4	871,1	3638,5	1638,5
H ₂ /CO	0,83			1,71	1,72	15,74	2,45	
СЧ	0,74			1,46	1,48	9,15	2,06	

Пример 4

В этом примере продемонстрирован объединенный способ получения метилацетата и метанола, который заключается в том, что часть синтез-газа, полученного после карбонилирования диметилового эфира с образованием метилацетата, очищают на скрубберной установке и используют в комбинации со свежим синтез-газом и синтез-газом, извлеченным из продукта синтеза метанола, в качестве питающего потока для синтеза метанола. На фиг. 3 показаны основные компоненты, пригодные для осуществления объединенного способа согласно этому примеру.

В табл.4 приведены составы питающего потока первого синтез-газа (Питающий поток первого синтез-газа) и питающего потока диметилового эфира (Питающий поток ДМЭ). Питающий поток первого синтез-газа характеризуется молярным соотношением водород/монооксид углерода, равным 0,10, и СЧ, равным 0,08. Синтез-газ и питающий поток диметилового эфира объединяют перед подачей в реактор карбонилирования, где они взаимодействуют в присутствии катализатора карбонилирования,

соответственно морденита, предпочтительно морденита в водородной форме, при температуре в интервале от 250°C до 350°C и суммарном давлении в интервале от 10 бар изб. до 100 бар изб. (от 1000 кПа до 10000 кПа), при этом образуется поток продукта карбонилирования, включающий метилацетат и обогащенный водородом синтез-газ.

5 Поток продукта из реактора карбонилирования (Продукт реакции карб.) отводят и направляют в газожидкостной сепаратор, где его охлаждают и разделяют, при этом извлекают жидкий поток, содержащий в основном метилацетат (Жидкий поток метилацетата), и поток синтез-газа, включающий непрореагировавший диметиловый эфир и метилацетат (Синтез-газ (после карб.)). СЧ синтез-газа составляет 0,22. Поток
10 синтез-газа разделяют на два потока, при этом приблизительно 96,8% газообразного потока (Рециркуляционный синтез-газ (на карб.)) возвращают через рециркуляционную систему в реактор карбонилирования для получения объединенного питающего потока (Суммарный синтез-газ (на карб.)), а приблизительно 3,2% потока синтез-газа (Синтез-газ в скруббер) направляют в стандартную газожидкостную скрубберную установку
15 (такую как скрубберная колонна или башня), где указанный поток контактирует в противотоке с жидким растворителем, включающим метанол, при этом удаляют метилацетат и диметиловый эфир. Очищенный на скрубберной установке синтез-газ (Очищенный синтез-газ), извлеченный из скрубберной установки, характеризуется сниженным содержанием метилацетата и диметилового эфира. СЧ очищенного синтез-газа составляет 0,19. Очищенный синтез-газ объединяют со вторым синтез-газом
20 (Питающий поток второго синтез-газа). СЧ второго синтез-газа составляет 3,48, при этом объединенный поток очищенного синтез-газа и второго синтез-газа (Объединенный синтез-газ) характеризуется молярным соотношением водород/монооксид углерода, равным 3,16, и СЧ, равным 2,05. Объединенный синтез-газ направляют в стандартный
25 реактор синтеза метанола в комбинации с рециркуляционным потоком (Рециркуляционный синтез-газ (из реактора метанола)), извлеченным из продукта синтеза метанола, при этом получают объединенный питающий поток (Суммарный питающий поток синтез-газа (в реактор метанола)). Суммарный синтез-газ, направляемый в реактор синтеза метанола, контактирует с коммерческим катализатором
30 синтеза метанола, содержащим медь, таким как катализатор Katalco™, выпускаемый фирмой Johnson Matthey plc. Синтез метанола проводят в стандартных условиях реакции синтеза метанола, например, при температуре от 230°C до 275°C и суммарном давлении от 50 бар изб. до 100 бар изб. (от 5000 кПа до 10000 кПа), при этом получают продукт синтеза метанола, включающий метанол (Продукт синтеза метанола). Поток продукта,
35 полученный после синтеза метанола, направляют в стандартную газожидкостную установку разделения, включающую теплообменник и барабанный сепаратор, охлаждают и разделяют на жидкий поток, включающий в основном метанол (Жидкий поток метанола), и поток синтез-газа (Синтез-газ (из реактора метанола)). Приблизительно 5% указанного потока синтез-газа отводят в виде продувочного газа
40 (Продувка реактора метанола), а остальное количество потока синтез-газа (приблизительно 98%) возвращают через рециркуляционную систему в реактор синтеза метанола (Рециркуляционный синтез-газ (из реактора метанола)).

Примеры молярных расходов в единицу времени, которые можно достигать описанным выше объединенным способом, представлены в табл. 4 ниже.

Таблица 4

Мол. расход в единицу времени	Пит. поток первого синтез-газа	Пит. поток ДМЭ	Рецирк. синтез-газ (на карб.)	Суммарный синтез-газ (на карб.)	Продукт реакции карб.	Жид. поток метилацетата	Синтез-газ (после карб.)	Синтез-газ в скруббер	Очищенный синтез-газ
H ₂	15,2	0	309,5	324,7	320,6	0,84	319,8	10,3	10,8
CH ₄	0,1	0	88,4	88,5	92,5	1,2	91,3	2,9	3,2
N ₂	4,5	0	119,2	123,7	123,7	0,6	123,2	4,0	4,1
CO	151,5	0	1323,8	1475,3	1375,3	7,4	1367,9	44,1	43,8
H ₂ O	0	0	1,2	1,2	3,2	2,0	1,2	0	0,4
CO ₂	2,5	0	20,2	22,7	22,7	1,8	20,9	0,7	1,9
MeOH	0	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0	0	3,4
MeOAc	0	0	18,3	18,3	118,3	99,4	18,9	0,6	0
ДМЭ	0	121,5	35,0	156,5	54,5	18,3	36,2	1,2	0,4
Итого	173,8	121,6	1915,6	2211,0	2110,9	131,6	1979,4	63,8	68,0
H ₂ /CO	0,10		0,23	0,22	0,23		0,23		0,25
СЧ	0,08		0,22	0,20	0,21		0,22		0,19

Таблица 4 (продолжение)

Мол. расход в единицу времени	Пит. поток второго синтез-газа	Объед. синтез-газ	Рециркул. синтез-газ (из реактора метанола)	Сум. синтез-газ (в реактор метанола)	Продукт синтеза метанола	Жидк. поток метанола	Синтез-газ (из реактора метанола)	Продувка реактора метанола
H ₂	233,3	244,1	362,4	606,5	383,0	0,5	382,5	20,1
CH ₄	0	3,2	51,9	55,1	55,1	0,3	54,8	2,9
N ₂	1,1	5,2	90,0	95,2	95,2	0,1	95,1	5,1
CO	33,5	77,3	11,9	89,2	12,6	0	12,6	0,7
H ₂ O	0	0,4	1,0	1,4	24,8	23,8	1,0	0
CO ₂	26,1	28,0	57,4	85,4	62,0	1,4	60,6	3,2
MeOH	0	3,4	8,2	11,6	111,6	103,0	8,6	0,4
MeOAc	0	0	0	0	0	0	0	0
ДМЭ	0	0,4	0,9	1,3	1,3	0,4	0,9	0
Итого	294,0	362,0	583,7	945,7	745,6	129,5	616,1	32,4
H ₂ /CO	6,96	3,16	30,45	6,80				
СЧ	3,48	2,05	4,40	2,98				

В табл. 4 использованы следующие сокращения:

ДМЭ обозначает диметиловый эфир,

MeOH обозначает метанол,

MeOAc обозначает метилацетат,

СЧ обозначает стехиометрическое число.

Пример 5

В этом примере продемонстрирован объединенный способ получения метилацетата и метанола, который заключается в том, что в качестве питающего потока для реакции синтеза метанола используют поток синтез-газа, полученный после карбонилирования диметилового эфира с образованием метилацетата, в комбинации со свежим синтез-газом и при этом поток продукта, полученный из системы реакции синтеза метанола, разделяют на обогащенный метанолом жидкий поток и поток синтез-газа.

Способ, описанный в примере 1, повторяют с использованием первого синтез-газа (Питающий поток первого синтез-газа), второго синтез-газа (Питающий поток второго

синтез-газа) и питающего потока диметилового эфира (Питающий поток ДМЭ), составы которых приведены в табл. 5.

Поток продукта из реактора синтеза метанола направляют в газожидкостную установку разделения, включающую теплообменник и барабанный сепаратор, охлаждающий и разделяющий, при этом извлекают жидкий поток, содержащий в основном метанол (продукт метанола), и поток синтез-газа (Синтез-газ (из реактора метанола)), включающий метанол и диметиловый эфир.

Примеры молярных расходов в единицу времени, которые можно достигать описанным выше объединенным способом, приведены в табл. 5 ниже.

Таблица 5

Мол. расход в единицу времени	Пит. поток первого синтез-газа	Пит. поток ДМЭ	Поток метилацетата	Синтез-газ (после карб.)	Очищ. синтез-газ	Пит. поток второго синтез-газа	Объед. пит. поток	Продукт метанола	Синтез-газ (из реактора метанола)
Водород	1590,7	0,0	4,0	1546,7	1537,9	771,4	2309,3	0,3	249,5
Метан	3,6	0,0	0,6	43,1	42,5	0,0	42,5	0,2	42,3
Азот	80,1	0,0	0,4	79,7	79,4	18,9	98,3	0,1	98,2
Моноксид углерода	1907,4	0,0	4,9	902,5	894,9	49,0	943,9	0,0	3,4
Вода	0,0	0,2	2,5	1,6	1,1	0,0	1,1	58,1	2,5
Диоксид углерода	101,9	0,0	8,3	93,6	86,1	31,8	117,9	1,3	57,1
Метанол	0,0	1,5	14,9	2,7	31,9	0,0	31,9	952,0	79,9
Метилацетат	0,0	0,0	827,0	157,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Диметиловый эфир	0,0	1500,0	161,6	318,4	93,6	0,0	93,6	26,1	67,5
Уксусная кислота	0,0	0,0	15,6	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Итого	3683,7	1501,7	1039,8	3145,8	2767,4	871,1	3638,5	1038,1	600,4
H ₂ /CO	0,83			1,71	1,72	15,74	2,45		
C/H	0,74			1,46	1,48	9,15	2,06		

Пример 6

В этом примере исследуют действие метилацетата на синтез метанола из синтез-газа. Частицы катализатора синтеза метанола Katalco™ (выпускаемого фирмой Johnson Matthey plc.) измельчают и просеивают, при этом получают фракцию частиц размером 125-160 мкм. В трубчатый реактор с внутренним диаметром 9 мм загружают 3 мл катализатора, разбавленного кварцевой крошкой в соотношении 1:1 об./об. Длина слоя катализатора составляет 100 мм. При проведении циклов 1, 3, 4 и 6 синтез-газ, содержащий 62 мол.% H₂, 7 мол.% CO, 5 мол.% CO₂, 21 мол.% N₂ и 5 мол.% Ar, направляют в реактор при суммарных объемных скоростях подачи газа (ОСПГ), равных 5000 ч⁻¹ и 20000 ч⁻¹, при суммарном давлении 75 бар (7500 кПа) и температуре 260°C. Эксперименты повторяют при проведении циклов 2 и 5 с использованием синтез-газа, содержащего 62 мол.% H₂, 7 мол.% CO, 5 мол.% CO₂, 20 мол.% N₂ и 5 мол.% Ar, а также спутного питающего потока метилацетата (1 мол.%). В каждом эксперименте поток, выходящий из реактора, пропускают через два газовых хроматографа (ГХ) для анализа компонентов в выходящем потоке. Для анализа используют ГХ Varian 4900 micro с тремя колонками (молекулярные сита 5A, Porapak®Q и CP-Wax-52), каждая колонка которого снабжена детектором теплопроводности, и ГХ для микроэлементного анализа фирмы Interscience с двумя колонками (CP Sil 5 и CP-Wax-52), каждая колонка которого снабжена пламенно-ионизационным детектором. В табл. 5 ниже приведены значения производительности (STY), выраженные в граммах продукта метанола на литр катализатора в час (г/лхч), а также значения селективности (Сел.) в отношении метанола, достигнутые в каждом из экспериментов. Данные, представленные в табл. 6, наглядно демонстрируют, что присутствие метилацетата оказывает отрицательное действие на получение метанола из синтез-газа.

Таблица 6

№ Цикла	Метилацетат, мол. %	Темп., °С	Время на поток, ч	ОСПГ, ч ⁻¹	Сел., %	STY, г/л×ч
1	0	260	74	2000	99,9	1335
2	1	260	51	20000	95,7	803
3	0	260	44	20000	99,9	1041
4	0	260	74	5000	99,0	407
5	1	260	51	5000	96,0	364
6	0	260	44	5000	99,0	409

(57) Формула изобретения

1. Объединенный способ получения метилацетата и метанола, включающий следующие стадии:

(I) подача первого синтез-газа и диметилового эфира в реакционную зону карбонилирования и взаимодействие в ней диметилового эфира с синтез-газом в присутствии катализатора карбонилирования с образованием газообразного продукта реакции карбонилирования, включающего метилацетат и обогащенный водородом синтез-газ,

(II) отведение продукта реакции карбонилирования из реакционной зоны карбонилирования и извлечение из него обогащенного метилацетатом жидкого потока и потока синтез-газа и

(III) подача по крайней мере части синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, и второго синтез-газа в зону синтеза метанола и контактирование в ней синтез-газа с катализатором синтеза метанола с образованием продукта синтеза метанола, включающего метанол и непрореагировавший синтез-газ.

2. Способ по п. 1, который дополнительно включает следующие стадии:

(IV) отведение продукта синтеза метанола из зоны синтеза метанола и извлечение из него обогащенного метанолом жидкого потока и потока синтез-газа и

(V) возвращение по крайней мере части потока синтез-газа, извлеченного из продукта синтеза метанола в зону синтеза метанола.

3. Способ по п. 1, где стехиометрическое число (СЧ) первого синтез-газа $СЧ = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$ составляет 1,1 или менее (включая любые рециркуляционные потоки).

4. Способ по п. 3, где стехиометрическое число первого синтез-газа находится в интервале от 0,05 до 1,1.

5. Способ по п. 1, где первый синтез-газ включает синтез-газ, извлеченный из продукта реакции карбонилирования.

6. Способ по п. 1, где стехиометрическое число комбинации второго синтез-газа и синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, является более высоким по сравнению со стехиометрическим числом первого синтез-газа.

7. Способ по п. 6, где стехиометрическое число комбинации второго синтез-газа и синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, находится в интервале от 1,5 до 2,5.

8. Способ по п. 1, где по крайней мере один из первого и второго синтез-газов содержит диоксид углерода (включая любые рециркуляционные потоки).

9. Способ по п. 8, где содержание диоксида углерода по крайней мере в одном из первого и второго синтез-газов находится в интервале от 0,5 до 12 мол. %.

10. Способ по п. 1, где воду и метанол подают в реакционную зону карбонилирования в суммарном количестве в интервале от 0 до 0,5 мол. %.

11. Способ по п. 1, где катализатор карбонилирования представляет собой алюмосиликат семейства цеолитов, который включает по крайней мере один канал, сформированный 8-членным кольцом.

12. Способ по п. 11, где алюмосиликат семейства цеолитов характеризуется структурой каркаса типа, выбранного из MOR, FER, OFF и GME.

13. Способ по п. 12, где цеолит характеризуется каркасной структурой типа MOR и представляет собой морденит.

14. Способ по п. 1, где первый синтез-газ и диметиловый эфир взаимодействуют в реакционной зоне карбонилирования в следующих условиях: при температуре в интервале от 250 до 350°C и суммарном давлении в интервале от 50 до 100 бар изб. (от 5000 до 10000 кПа).

15. Способ по п. 1, где синтез-газ, извлеченный из продукта реакции карбонилирования, подвергают скрубберной очистке.

16. Способ по п. 1, где синтез-газ, извлеченный из продукта реакции карбонилирования, разделяют на основную и небольшую часть, при этом основную часть возвращают через рециркуляционную систему в реакционную зону карбонилирования, а небольшую часть подвергают скрубберной очистке.

17. Способ по п. 16, где основная часть составляет от 75 до 99 мол. % синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования.

18. Способ по п. 15, где синтез-газ подвергают скрубберной очистке с использованием очищающего растворителя, включающего метанол.

19. Способ по п. 18, где очищающий растворитель дополнительно включает один или более из следующих компонентов: вода и диметиловый эфир.

20. Способ по п. 15, где очищающим растворителем является, по крайней мере, часть обогащенного метанолом жидкого потока, извлеченного из продукта синтеза метанола.

21. Способ по п. 1, где стехиометрическое число синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования, или очищенного синтез-газа находится в интервале от 0,1 до 3,0.

22. Способ по п. 1, где стехиометрическое число комбинации второго синтез-газа и очищенного синтез-газа находится в интервале от 1,5 до 2,5.

23. Способ по п. 1, где диоксид углерода подают в зону синтеза метанола и указанный диоксид углерода получают из одного или более следующих источников: первый и второй синтез-газы.

24. Способ по п. 1, где катализатор синтеза метанола включает медь.

25. Способ по п. 1, где синтез-газ контактирует с катализатором синтеза метанола в следующих условиях: при температуре в интервале от 210 до 270°C и суммарном давлении в интервале от 50 до 100 бар изб. (от 5000 до 10000 кПа).

26. Способ по п. 1, где метанол извлекают из одного или более следующих источников: продукт синтеза метанола, отведенный из зоны синтеза метанола, и жидкие потоки растворителя, включающие метанол, полученные после скрубберной очистки синтез-газа, извлеченного из продукта реакции карбонилирования.

27. Способ по п. 2, где метанол извлекают из обогащенного метанолом жидкого потока, извлеченного из продукта синтеза метанола.

28. Способ по п. 2, где часть потока синтез-газа, который возвращают в зону синтеза метанола, удаляют в виде потока продувочного газа.

29. Способ по п. 1, где в каждой из зон - в реакционной зоне карбонилирования и в зоне синтеза метанола - реакцию проводят в условиях гетерогенной реакции в парообразной фазе.

30. Способ по п. 1, где процесс проводят в непрерывном режиме.

31. Способ получения уксусной кислоты, в котором осуществляют получение метилацетата и метанола по любому из пп. 1-30 с последующим превращением извлеченного метилацетата из по крайней мере части обогащенного метилацетатом

5 жидкого потока в уксусную кислоту.

10

15

20

25

30

35

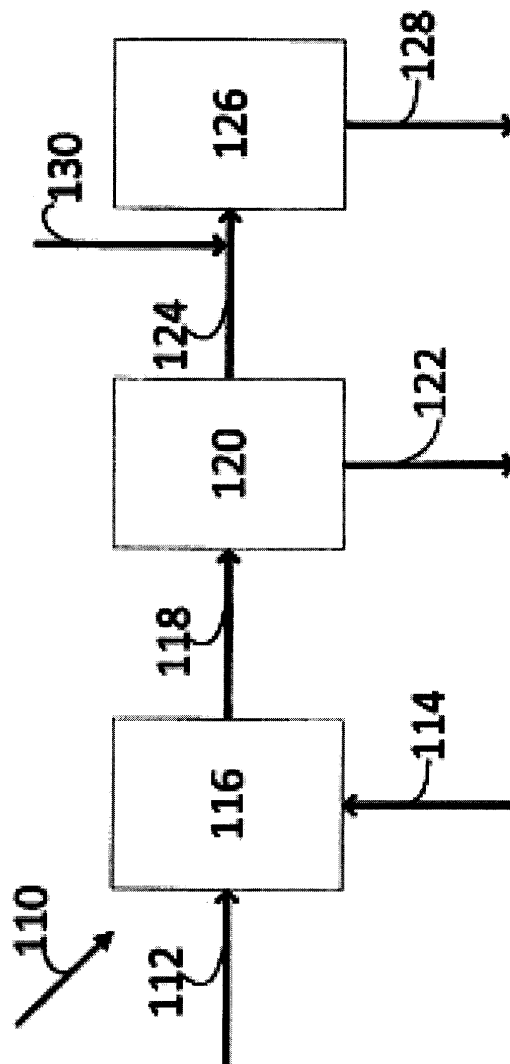
40

45

1

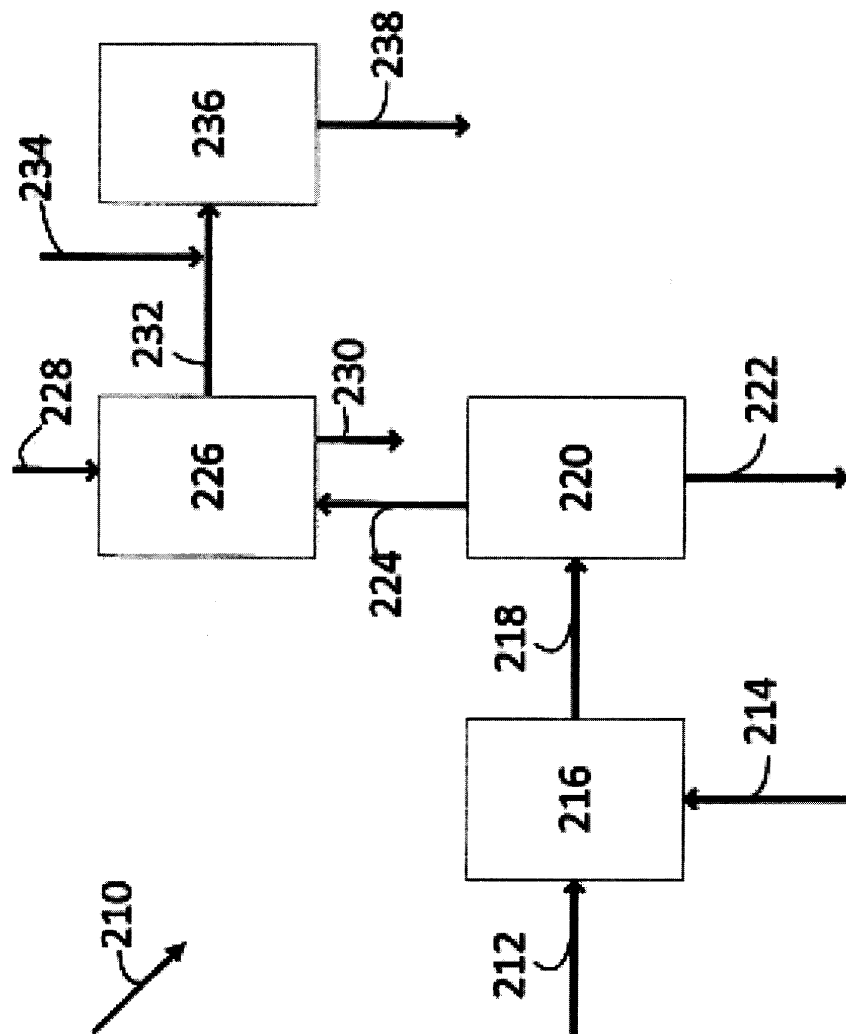
1

ФИГ. 1



2

ФИГ. 2



ФИГ. 3

