



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002111871/15, 11.10.2000

(24) Дата начала действия патента: 11.10.2000

(30) Приоритет: 13.10.1999 (пп.1-23) СН 1869/99

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2004

(45) Опубликовано: 27.07.2005 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 1085972 A, 15.04.1984. US 4352940 A, 05.10.1982. US 5113015 A, 12.05.1992. Н.И.ГЕЛЬПЕРИН. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981, т.2, стр.507, 522.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 13.05.2002

(86) Заявка РСТ:
СН 00/00551 (11.10.2000)

(87) Публикация РСТ:
WO 01/27062 (19.04.2001)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

МОРИТЦ Петер (СН),
ФОН СКАЛА Клаудиа (СН),
РАМГРАБЕР Франц (DE),
МИХЛЬ Харальд (DE)

(73) Патентообладатель(ли):

ЗУЛЬЦЕР ХЕМТЕХ АГ (СН),
ВАКЕР ХЕМИ ГМБХ (DE)

(54) СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И СПИРТА ИЗ СООТВЕТСТВУЮЩЕГО КАРБОКСИЛАТА

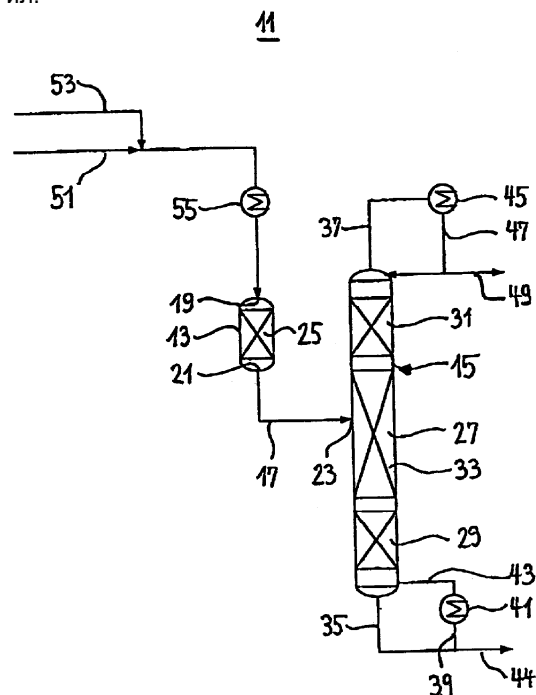
(57) Реферат:

Изобретение относится к способу и устройству для одновременного гидролитического расщепления карбоксилата на соответствующую карбоновую кислоту и спирт. Способ гидролитического получения карбоновой кислоты и спирта из соответствующего карбоксилата и воды, в котором поток, содержащий карбоксилат, приводят во взаимодействие с катализатором гидролиза в присутствии воды при повышенной температуре в реакционной дистилляционной колонне, посредством чего карбоксилат, по меньшей мере, частично гидролизуется до карбоновой кислоты и спирта, и полученная реакционная смесь одновременно разделяется, по меньшей мере, частично, на компоненты в

реакционной дистилляционной колонне, причем более летучие соединения, например спирт, выходят из верхней части реакционной дистилляционной колонны в виде так называемого потока из верхней части колонны, а менее летучие соединения, например карбоновая кислота, собирающиеся, по меньшей мере, частично, в нижней части колонны в виде фракции из нижней части колонны, которая может быть удалена в виде так называемого нижнего потока или потока из нижней части колоны заключается в том, что поток, содержащий карбоксилат, сначала вводят в предварительный реактор, в котором карбоксилат взаимодействует с первым катализатором в присутствии воды, посредством чего карбоксилат частично расщепляется на продукты гидролиза;

реакционную смесь удаляют из предварительного реактора и, по меньшей мере, частично вводят в реакционную дистилляционную колонну, и приводят во взаимодействие со вторым катализатором гидролиза для частичного, по меньшей мере, превращения оставшегося карбоксилата в карбоновую кислоту и спирт. Изобретение позволяет создать усовершенствованный способ гидролиза карбоксилата, в частности метилацетата, метилформиата и аллилацетата, с помощью использования реакционной дистилляционной колонны, в частности, увеличивается коэффициент превращения карбоксилатов в спирт и карбоновую кислоту, предотвращается отравление катализатора, используемого в дистилляционной колонне, оптимизируется потребление энергии в процессе, а также обеспечивается возможность большой гибкости, с точки зрения состава и количества входного потока, состав выходных потоков с помощью настоящего способа также предполагается сделать контролируемым в широких пределах, к тому же повышается коэффициент превращения метилацетата в уксусную кислоту и метанол. 2 н. и 21 з.п. ф-лы,

5 ил.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2002111871/15, 11.10.2000**

(24) Effective date for property rights: **11.10.2000**

(30) Priority: **13.10.1999 (cl.1-23) CH 1869/99**

(43) Application published: **27.01.2004**

(45) Date of publication: **27.07.2005 Bull. 21**

(85) Commencement of national phase: **13.05.2002**

(86) PCT application:
CH 00/00551 (11.10.2000)

(87) PCT publication:
WO 01/27062 (19.04.2001)

Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**MORITTS Peter (CH),
FON SKALA Klaudia (CH),
RAMGRABER Frants (DE),
MIKhL' Kharal'd (DE)**

(73) Proprietor(s):

**ZUL'TsER KhEMTEKh AG (CH),
VAKER KhEMI GMBKh (DE)**

(54) METHOD AND A DEVICE FOR PRODUCTION OF CARBOXYLIC ACID AND ALCOHOL FROM A CORRESPONDING CARBOXYLATE

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry; production of a carboxylic acid and alcohol from a corresponding carboxylate.

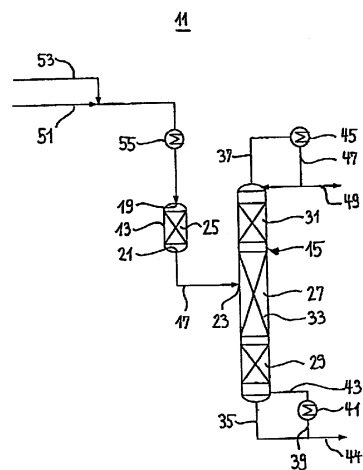
SUBSTANCE: the invention is pertaining to the field of chemical industry, in particular, to a method and a device for simultaneous hydrolytic decomposition of a carboxylate into carboxylic acid and alcohol. The method of hydrolytic production of a carboxylic acid and alcohol from a corresponding carboxylate and water, in which a stream containing carboxylate, is put in interaction with the catalyst of hydrolysis at presence of water at the heightened temperature in a reactionary distillation column so as carboxylate at least partially is hydrolyzed up to a carboxylic acid and alcohol, and the produced reaction mixture is simultaneously separated at least partially for ingredients in the reactionary distillation column. At that the more volatile compounds, for example alcohol go out from the upper part of the reactionary distillation column in the form of a so-called stream from the upper part of the column, and the

less volatile compounds, for example, the carboxylic acid, is collected at least partially in the lower part of the column in the form of a fraction from the lower part of the column, and which may be removed in the form of the so-called lower stream or the stream from the lower part of the column. The stream containing carboxylate, first is fed in the preliminary reactor, in which carboxylate interacts with the first catalyst at presence of water so as the carboxylate is partially decomposed into hydrolyzates; the reaction mixture is removed from the preliminary reactor and at least partially is introduced into the reactionary distillation column, and put into interaction with the second catalyst of hydrolysis for a partial at least transformation of the residue carboxylate into the carboxylic acid and alcohol. The invention allows to create the improved method of hydrolysis of carboxylate, in particular, methyl acetate, methyl formate and allyl acetate, using a reactionary distillation column the coefficient of transformation carboxylates in alcohol and a carboxylic acid, in particular, is increased

preventing poisoning of the catalyst, used in the distillation column, the power consumption is optimized during the process, and it provides a possibility to increase flexibility, from the point of view of a composition and amount of an inlet stream, the composition of outlet streams. The method also may be made controllable over a wide range; besides the coefficient of transformation of methyl acetate into acetic acid and a methanol is increased.

EFFECT: the invention allows to create an improved method of hydrolysis of carboxylates and a device for its realization.

23 cl, 3 ex, 5 dwg



Изобретение относится к способу и к устройству для одновременного гидролитического расщепления карбоксилата на соответствующую карбоновую кислоту и спирт.

Карбоксилаты, особенно карбоксилаты с низкой молекулярной массой, образуются в химической промышленности во время различных реакций как побочные продукты или
5 основные продукты. Например, метилацетат представляет собой типичный побочный продукт при производстве очищенного поливинилового спирта. Смеси метилацетата из установок для производства поливинилового спирта, помимо малого количества веществ с низкой температурой кипения, таких как ацетальдегид, содержат азеотропную смесь метилацетата и метанола.

10 Для химических компаний, где метилацетат как побочный продукт присутствует в относительно малых количествах, метилацетат не является экономически привлекательным продуктом, поскольку его нельзя прибыльно продать на рынке. Лучшая цена может быть получена, если метилацетат гидролизуется в уксусную кислоту и метанол. Гидролиз может производиться либо как загрузочный процесс, либо непрерывно,
15 путем использования либо реактора в сочетании с обычной дистилляцией, либо единой реакционной дистилляционной колонны.

Использование реактора в сочетании с дистилляционной колонной для гидролиза метилацетата описано, например, в патенте США №4352940. Этот тип гидролиза метилацетата имеет несколько недостатков: (а) поскольку реакция представляет собой
20 равновесную реакцию с малой константой равновесия, выход продукта реакции является малым, (b) из-за азеотропности смеси, которая собирается в реакционной смеси между смесью метилацетат/вода, с одной стороны, и смесью метилацетат/метанол, с другой стороны, после реакции являются необходимыми несколько стадий дистилляции. Это приводит к большим капитальным вложениям и большой стоимости производства, (с)
25 проблемы с коррозией возникают из-за использования гомогенных катализаторов, таких как серная и хлористоводородная кислота, используемых в обычных известных способах.

Патент США №5113015 описывает способ получения уксусной кислоты из метилацетата, в котором метилацетат и воду приводят во взаимодействие в присутствии каталитической набивки в дистилляционной колонне. В этом случае метилацетат гидролизуется до
30 уксусной кислоты и метанола. Получаемая в результате реакционная смесь в этом случае частично разделяется за то же самое время в разделительной колонне.

Патент США №5770770, подобным же образом, описывает способ гидролиза смеси метилацетата в реакционной дистилляционной колонне. Гидролиз потока метилацетата, который содержит более чем 50% метилацетата, имеет место в зоне реакции, в которой
35 находится ионообменная набивка. Смесь метилацетата подается в ионообменную насадку снизу, а вода - в ионообменную насадку сверху. Непрореагировавшие пары метилацетата и воды собираются и конденсируются в верхней части зоны реакции, а затем рециклируются обратно в зону реакции. В это же время, смесь в нижней части колонны собирается и разделяется на продукты гидролиза и примеси. Примеси затем возвращаются в зону
40 реакции.

Оба указанных выше патента США №№5113015 и 5770770 говорят об использовании сильнокислотных ионообменников в качестве катализаторов. В патенте США №5770770 предлагается приводить ионообменный материал в форму колец Рашига путем добавления пластика в качестве связующего к ионообменнику и прессования смеси в
45 соответствующие формы. В патенте США №5113015 материал катализатора удерживается в стекловате, и слой, сформированный из нее, сворачивается, с проволочной сеткой между слоями, в порядке способствования циркуляции флюидов. Материал для упаковки катализатора может представлять собой соответствующее ситчатое (с открытыми ячейками) вещество, например, металлическую ткань. Другим пригодным для
50 использования материалом является более жесткий пористый монолит, который может быть изготовлен из стали, полимеров или керамического материала. Материал для упаковки катализатора может, однако, также быть изготовлен из рифленых металлических листов или рифленых пластиковых или керамических пластин.

Способы, описанные выше, которые используют одну только реакционную дистилляционную колонну, имеют тот недостаток, что метилацетат только частично превращается в метанол и уксусную кислоту. Количество метилацетата в выходном потоке делает необходимым использование, по меньшей мере, одной дополнительной стадии очистки, которая приводит к дополнительным капиталовложениям и стоимости производства. Дополнительной проблемой является то, что входной поток метилацетата часто содержит ионы металлов, которые отравляют катализатор в реакционной дистилляционной колонне. Замена материала катализатора в дистилляционной колонне на свежий материал, однако, является трудоемкой и дорогой. Кроме того, является желательным, чтобы процесс гидролиза контролировался, независимо от концентрации метилацетата во входном потоке, таким способом, чтобы по требованию оператора, например, установки по производству поливинилового спирта, полученная уксусная кислота имела заданное содержание воды или была по существу безводной.

Целью настоящего изобретения, следовательно, является создание усовершенствованного способа гидролиза карбоксилата, в частности метилацетата, метилформиата и аллилацетата, с помощью использования реакционной дистилляционной колонны. В частности, является желательным увеличение коэффициента превращения карбоксилатов в спирт и карбоновую кислоту. Дополнительной целью является предотвращение отравления катализатора, используемого в дистилляционной колонне. Другой целью является оптимизация потребления энергии в процессе. Предполагается также предложить способ и устройство для гидролиза, которые сделают возможной большую гибкость с точки зрения состава и количества входного потока. Состав выходных потоков с помощью настоящего способа также предполагается сделать контролируемым в широких пределах. Дополнительной целью является повышение коэффициента превращения метилацетата в уксусную кислоту и метанол.

В соответствии с настоящим изобретением это достигается в случае способа по п.1 формулы изобретения, в котором входной поток, содержащий карбоксилат, сначала вводится в предварительный реактор, в котором карбоксилат приводится во взаимодействие с первым катализатором в присутствии воды, посредством чего карбоксилат частично расщепляется на продукты гидролиза. Реакционная смесь из предварительного реактора вводится в реакционную дистилляционную колонну и приводится во взаимодействие со вторым катализатором гидролиза для частичного, по меньшей мере, превращения оставшегося карбоксилата в соответствующую карбоновую кислоту и спирт. Способ в соответствии с настоящим изобретением имеет неожиданное преимущество, заключающееся в том, что может быть достигнут значительно более высокий коэффициент превращения, чем с помощью известных способов. Дополнительным преимуществом является то, что с помощью использования предварительного реактора, рабочее время жизни реакционной дистилляционной колонны может быть существенно продлено, поскольку яды катализаторов, например ионы металлов, захватываются, в основном, в предварительном реакторе. Дополнительным преимуществом является то, что с помощью предварительного реактора могут быть компенсированы различия или флуктуации в количестве вводимого материала или в составе смеси. Еще одним преимуществом является то, что размер частиц материала катализатора, используемого в предварительном реакторе, играет менее важную роль, чем в случае каталитических насадок, преимущественно используемых в реакционных дистилляционных колоннах. Обычно для каталитических насадок используются загрузки с конкретным размером частиц, поскольку в другом случае материал катализатора не мог бы полностью удерживаться с помощью частично проницаемых стенок насадки.

Преимущественно, по меньшей мере, поток из верхней части реакционной дистилляционной колонны или поток из нижней части колонны доставляется, по меньшей мере, на одну дополнительную стадию разделения, и, по меньшей мере, частично, разделяется на два компонента. Предпочтительно, используются одна или несколько стадий разделения, если полученная в результате реакции смесь должна быть разделена

настолько полно, насколько это возможно, на индивидуальные компоненты.

Преимущественно, поток карбоксилата смешивается, по меньшей мере, с эквимольным количеством воды, и смесь карбоксилат/вода вводится в предварительный реактор.

Молярное отношение между карбоксилатом и водой составляет приблизительно между 1:1 и 1:15, предпочтительно, между 1:2 и 1:10, и особенно предпочтительно, между 1:4 и 1:7. Гидролиз осуществляется особенно хорошо, если отношение карбоксилат/вода во входном потоке составляет между 1:3 и 1:5.

Хотя реакция гидролиза может, на самом деле, осуществляться при комнатной температуре, смесь карбоксилат/вода предпочтительно нагревается до температуры между 30 и 100°C, предпочтительно от 40 до 90°C, а особенно предпочтительно между 50 и 80°C, поскольку реакция осуществляется при этих температурах хорошо и быстро. Реакционная смесь из предварительного реактора обычно вводится в реакционную дистилляционную колонну либо в области, где расположен катализатор, либо слегка выше или ниже этой области. Поток из верхней части колонны, содержащий спирт, воду, карбоксилат и летучие компоненты, может быть доставлен на дополнительную стадию разделения, предпочтительно в дистилляционную колонну, в которой смесь дополнительно разделяется.

С особым преимуществом, реакционная дистилляционная колонна работает таким образом, что карбоновая кислота и, по меньшей мере, одна часть воды остается в нижней части реакционной дистилляционной колонны. В этом случае реакционная смесь из предварительного реактора предпочтительно вводится в реакционную дистилляционную колонну в точке выше центра зоны катализатора. Создаваемый поток из нижней части колонны, который, в основном, содержит спирт, воду и карбоновую кислоту, может доставляться на дополнительную стадию разделения, предпочтительно, в дистилляционную колонну, в который смесь дополнительно разделяется. Желательным также является как для потока из верхней части, так и для потока из нижней части реакционной дистилляционной колонны, чтобы они доставлялись на дополнительные стадии разделения, например, в дистилляционные колонны, и разделялись. Как один из вариантов, продукт из верхней части колонны может доставляться частично в предварительный реактор или во входной поток реакционной колонны, в порядке дальнейшего превращения карбоксилата, содержащегося в потоке из верхней части колонны. Такое рециклирование потока из верхней части реакционной дистилляционной колонны делает возможным существенное увеличение производительности установки.

Преимущественно, реакционная дистилляционная колонна работает таким образом, что добавленная вода и летучие компоненты в основном содержатся в потоке в верхней части колонны. Это имеет то преимущество, что карбоновая кислота производится в нижней части колонны с пропорцией по массе более 95%, предпочтительно > 99%. Наибольший коэффициент превращения в этом случае может быть достигнут, если реакционная смесь из предварительного реактора вводится в реакционную дистилляционную колонну в точке ниже центра зоны катализатора.

Способ в соответствии с настоящим изобретением преимущественно работает непрерывно, т.е. карбоксилат и вода или их смесь, соответственно, непрерывно вводятся в предварительный реактор, и получаемая в результате реакционная смесь непрерывно выводится из предварительного реактора и вводится в реакционную дистилляционную колонну, где непрореагировавший карбоксилат в основном превращается в продукты его гидролиза, продукты гидролиза удаляются непрерывно в виде потока из верхней части колонны или в виде нижней фракции (потока из нижней части колонны), и необязательно доставляются на дополнительную стадию разделения. Объем потока, доставляемый на единицу объема катализатора, преимущественно составляет 0-15 ч⁻¹, предпочтительно, 0,5-8 ч⁻¹ и особенно предпочтительно, между 1-4 ч⁻¹.

Настоящее изобретение также относится к устройству для реакции и разделения согласно п.16, характеризующемуся, по меньшей мере, одним предварительным реактором, имеющим, по меньшей мере, один вход и один выход, соответственно, для

доставки и отвода текучего потока, содержащего карбоксилат или смесь карбоксилата, в предварительный реактор и из него, соответственно, первым катализатором, который располагается или осаждается в предварительном реакторе, соединительной трубой, которая соединяет выход предварительного реактора со входом реакционной

5 дистилляционной колонны, и первыми средствами для нагрева текучего потока или предварительного реактора. Преимущества этого устройства по настоящему изобретению уже были рассмотрены в связи с описанием способа. Уточнения преимуществ устройства описываются в зависимых пунктах формулы изобретения.

В результате того факта, что предварительный реактор располагается приблизительно 10 вертикально, и вход расположен наверху, а выход внизу, материал катализатора в предварительном реакторе не испытывает вихревого движения, поскольку направление потока для реакционного потока и сила тяжести удерживают материал катализатора в нижней части предварительного реактора. Поэтому является возможным предотвращение нежелательного истирания материала катализатора. Является также обычным для входа и 15 выхода располагаться латерально на противоположных сторонах, выше или ниже зоны катализатора, соответственно. В принципе является также обычным для входа располагаться внизу, а для выхода - вверху.

В особенно предпочтительном воплощении используются два предварительных реактора или один предварительный реактор, имеющий две реакционных камеры, и 20 предусматриваются средства для того, чтобы сделать возможным посылать входной поток, соответственно, через один из предварительных реакторов или одну из реакционных камер таким образом, чтобы другой предварительный реактор или другая реакционная камера, соответственно, снабжались свежим катализатором. Это дает то преимущество, что устройство может работать непрерывно в течение длительного периода времени. Является 25 также обычным располагать два предварительных реактора один позади другого. Такое расположение имеет то преимущество, что в двух реакторах могут поддерживаться различные температуры, в порядке позитивного использования зависимости равновесной реакции от температуры (например, 1-й реактор работает при температуре, более высокой, чем у 2-го реактора). В соответствии с преимущественным вариантом способа, 30 поток, покидающий предварительный реактор, может быть частично возвращен в предварительный реактор. Это имеет то преимущество, что предварительный реактор может быть меньшим по размерам, чем в случае, если в обход предварительного реактора не предусматривается линии рециклирования, и производительность установки может изменяться в больших пределах. Еще одним преимуществом является то, что разделение 35 фаз на входе в предварительный реактор может предотвращаться с помощью рециклированного потока.

Обычно реакционная дистилляционная колонна имеет зону катализатора и одну более низкую, и одну более высокую ректификационную зону, при этом верхняя ректификационная зона предусматривается выше зоны катализатора, а нижняя 40 ректификационная зона предусматривается ниже зоны катализатора. Зона ректификации может иметь разделяющие тарелки, кольца Рашига, структурированные набивки для обмена материала, и т.п.

Предварительный реактор преимущественно конструируется в виде трубы, в которой помещается первый катализатор. Как правило, первый и второй катализаторы 45 представляют собой кислотные твердофазные катализаторы, первый катализатор имеет размер частиц приблизительно между 0,35 и 3 мм, а второй катализатор - приблизительно между 0,5 и 1,5 мм, предпочтительно, между 0,63 и 1 мм, а особенно предпочтительно, между 0,7 и 1 мм. В то время как первый катализатор предпочтительно представляет собой слой в предварительном реакторе из сфер, колец, экструдатов и тому подобное, 50 второй катализатор преимущественно вводится в реакционную дистилляционную колонну в виде так называемой структурированной каталитической насадки. Соответствующие структурированные каталитические насадки описаны, например, в патенте США №5417939 (Shelden), патенте США №5470542 (Stringaro) и патенте США №5536599 (Ghelfi),

содержание которых, тем самым, включается сюда в качестве ссылки. Термин структурированная каталитическая насадка должен пониматься как обозначающий структуру, имеющую удерживающие устройства (например, мешки) для твердого материала катализатора и имеющий каналы для потоков, которые представлены в

5 структуре. Является также обычным использование таких структурированных каталитических насадок как в предварительном реакторе, так и в реакционной дистиляционной колонне.

Фиг.1 схематически представляет первое воплощение устройства для каталитического гидролиза карбоксилатов, с предварительным реактором и реакционной дистиляционной

10 колонной.

Фиг.2 схематически представляет второе воплощение устройства для каталитического гидролиза карбоксилатов, с предварительным реактором, реакционной дистиляционной колонной и дистиляционной колонной для дальнейшего разделения нижней фракции из реакционной дистиляционной колонны.

15 Фиг.3 схематически представляет третье воплощение устройства для каталитического гидролиза карбоксилатов, с предварительным реактором, реакционной дистиляционной колонной и дистиляционной колонной для дальнейшего разделения потока из верхней части реакционной дистиляционной колонны.

Фиг.4 схематически представляет четвертое воплощение устройства для каталитического гидролиза карбоксилатов, с двумя предварительными реакторами.

20

Фиг.5 схематически представляет пятое воплощение устройства для каталитического гидролиза карбоксилатов, с двумя предварительными реакторами, где входной поток из предварительных реакторов вводится в реакционную дистиляционную колонну в различных точках.

25 Устройство 11 для одновременного каталитического гидролиза карбоксилата, в частности метилацетата, метилформиата или аллилацетата, до продуктов гидролиза и, по меньшей мере, частичного разделения реакционной смеси, состоит, в основном, из предварительного реактора 13 и реакционной дистиляционной колонны 15, которые соединены друг с другом с помощью соединительной трубы 17.

30 Предварительный реактор 13 имеет вход 19 для введения текучего потока в пространство реактора и выход 21 для удаления реакционной смеси. Соединительная труба 17 соединяет выход 21 реактора с входом 23 реакционной дистиляционной колонны 15. Предварительный реактор 13 предпочтительно является трубчатым, вход 19 и вход 21 расположены на противоположных краях трубы. Предварительный реактор 13 имеет слой катализатора 25 из твердого материала первого катализатора.

35

Реакционная дистиляционная колонна 15 имеет зону катализатора 27 и верхнюю и нижнюю ректификационные зоны 29, 31, которые предусмотрены, соответственно, ниже и выше зоны катализатора 27. Второй твердофазный катализатор 33, предпочтительно содержащийся в так называемой каталитической насадке, предусматривается во второй

40 зоне катализатора 27. Зона ректификации формируется известным способом, например с помощью колец Рашига, тарелок, структурированных насадок (для обмена материала), и тому подобное. Труба 35 для удаления потока из нижней части колонны предусматривается у основания колонны, а труба 37 для удаления потока из верхней части реакционной дистиляционной колонны 15 предусмотрена в верхней части колонны. Труба 35 находится

45 в соединении, посредством трубы 39, с теплообменником 41, который соединен через трубу 43, в свою очередь, с основанием колонны. Теплообменник 41 используется для нагрева нижней части колонны. Посредством ответвляющейся трубы 44 часть материала из нижней части колонны может быть удалена в виде материала из основания или потока из нижней части колонны устройства для гидролиза и разделения.

50 Труба 37 для потока из верхней части колонны ведет к конденсатору 45, при этом газообразный поток из верхней части колонны может быть охижен. Посредством рециклирующей трубы 47, соединенной с конденсатором, часть дистилята может быть возвращена в виде рецикла в реакционную дистиляционную колонну 15. Весь дистилят

или его часть из реакционной дистилляционной колонны 15 может быть удален через трубу 49.

Соединение карбоксилата, которое должно быть гидролизровано, может быть доставлено в предварительный реактор 13 через трубу 51, которая присоединена к входу 19. Вода
5 может добавляться в трубу 51 через трубу 53. Смесь карбоксилат/вода может нагреваться с помощью теплообменника 55, который соединен с трубой 51.

Второе иллюстративное воплощение (фиг.2) отличается от первого в том, что дистилляционная колонна 57 является соединенной с трубой 44, которая находится в соединении с основанием колонны. Для целей упрощения описания те же самые номера,
10 как и при описании первого иллюстративного воплощения, используются для идентичных деталей, и описание ограничивается дополнительными чертами второго иллюстративного воплощения.

Подобно реакционной дистилляционной колонне 15, дистилляционная колонна 57 также имеет теплообменник 61, интегрированный в циркуляционную трубу 59, в порядке нагрева
15 нижней части дистилляционной колонны 57. Частично, материал из нижней части дистилляционной колонны может быть удален из устройства для гидролиза с помощью ответвляющейся трубы 63.

В верхней части дистилляционной колонны 57 конденсатор 65 присоединяется к колонне посредством трубы 67. Конденсат может быть возвращен в дистилляционную колонну
20 через трубу 69 или может быть удален из устройства для гидролиза и разделения через трубу 71.

Иллюстративное воплощение на фиг.3 отличается от того, которое представлено на фиг.2, в том, что дистилляционная колонна 57 соединяется с трубой 49, которая находится в соединении с конденсатором 45 реакционной дистилляционной колонны.
25 Посредством дистилляционной колонны поток из ее верхней части, который может быть смесью соединений, может быть разделен, по меньшей мере, частично, на компоненты. Дополнительное различие заключается в том, что в обход предварительного реактора 13 создается труба для рециклирования или рециркуляции 73, в порядке предоставления возможности для части потока, покидающего предварительный реактор 13, для доставки в
30 него вновь. В зависимости от задачи разделения также может быть использована экстракционная колонна вместо дистилляционной колонны.

Иллюстративное воплощение на фиг.4 имеет отличительную особенность в виде двух предварительных реакторов 13a и 13b, которые могут быть использованы одновременно или поочередно. Реакционный поток может, в этом случае, вводиться через клапаны (в
35 дополнительных деталях не представлены), либо через предварительный реактор 13a, либо через предварительный реактор 13b. Использование двух предварительных реакторов имеет то преимущество, что в случае, когда необходимо заменить материал катализатора в одном из предварительных реакторов, работа не должна прерываться, поскольку обрабатываемый поток может вводиться через другой предварительный реактор.

Иллюстративное воплощение на фиг.5 отличается от того, которое представлено на фиг.4, в том, что предварительные реакторы 13 a и 13b присоединены посредством отдельных труб 17a и 17b к реакционной дистилляционной колонне 15. Труба 17a присоединена ко входу 23a, и труба 17b ко входу 23b. Вход 23a расположен в области реакционной зоны или ниже нее, а вход 23b - в области реакционной зоны или выше нее.
45 Состав входного потока для каждого предварительного реактора может подбираться индивидуально. Степень превращения реакции и производительность при этом может быть улучшена. В случае использования чистых компонентов, т.е. только воды или только карбоксилата, использование второго предварительного реактора может быть также отменено.

Гидролиз карбоксилата будет описываться ниже со ссылкой на гидролиз метилацетата как примера других карбоксилатов. Поток метилацетата, имеющий массовую пропорцию, по
50 меньшей мере, 50% метилацетата, смешивается с количеством воды, по меньшей мере, эквимольным по отношению к метилацетату, предпочтительно, с 4-7 кратным молярным

избытком воды. Затем смесь нагревается в теплообменнике 55, предпочтительно, до температуры в пределах между 30 и 100°C, предпочтительно, 50 и 80°C, и вводится в предпочтительно вертикально расположенный предварительный реактор 13.

Предварительный реактор 13 набивается кислотным твердофазным катализатором, например, катионным ионообменником. Катализатор предпочтительно имеет размер частиц в пределах приблизительно между 0,35 и 3 мм. Такой материал катализатора является доступным, например, под наименованием Amberlyst 15 от компании Rohm and Haas. Альтернативные катализаторы представляют собой, например, цеолиты, оксид алюминия, оксид кремния, и тому подобное.

Смесь метилацетат/вода протекает через предварительный реактор 13 в направлении сверху вниз, и при этом вступает во взаимодействие с материалом катализатора. В этом случае имеет место частичный гидролиз метилацетата. Степень преобразования метилацетата в предварительном реакторе составляет в пределах между 20 и 100%, предпочтительно, между 50 и 80%, от равновесной степени превращения. Полученная реакционная смесь вводится через трубу 17 в зону катализатора 27 реакционной дистиляционной колонны 15, хотя введение также может иметь место выше или ниже зоны катализатора. Как один из вариантов, часть реакционной смеси может быть рециклирована назад в предварительный реактор 13 (фиг.3).

Реакционная дистиляционная колонна 15 предпочтительно работает таким образом, что более летучий метилацетат поднимается в зону катализатора, а менее летучая вода стекает по катализатору в виде флегмы. В этом случае имеет место интенсивное взаимодействие между материалом катализатора, водой и метилацетатом, в ходе которого метилацетат расщепляется на уксусную кислоту и метанол.

В зависимости от желаемой чистоты и/или состава уксусной кислоты реакционная дистиляционная колонна может работать таким образом, что непрореагировавшая вода собирается вместе с уксусной кислотой в нижней части колонны (случай 1) или в основном содержится в потоке из верхней части реакционной дистиляционной колонны (случай 2). В первом случае получается смесь уксусная кислота/вода/метанол, которая в дальнейшем разделяется, например, с помощью находящейся далее стадии разделения (фиг.2). Во втором случае может быть получена содержащая воду или по существу безводная уксусная кислота с чистотой > 99%.

Температура предварительного реактора или реакционной дистиляционной колонны, соответственно, может быть установлена как функция давления, некоторое увеличение давления делает возможной работу при более высокой температуре.

В способе, использующем устройство на фиг.2, поток из верхней части реакционной дистиляционной колонны содержит метилацетат, метанол, воду и компоненты с низкими температурами кипения. Смесь из нижней части, которая содержит метанол, воду, уксусную кислоту и небольшие остатки метилацетата, удаляется в виде так называемого потока из нижней части колонны. Объемное отношение между потоком из верхней части колонны 37 и потоком из нижней части колонны 35 варьируется в пределах от 1:1 до 1:1000, предпочтительно, от 1:30 до 1:200. Коэффициент дефлегмации реакционной дистиляционной колонны находится в пределах от 1 до 300, а предпочтительно, от 80 до 200. Поток из нижней части 35 реакционной дистиляционной колонны может быть в дальнейшем разделен в дистиляционной колонне 57. Поток из верхней части дистиляционной колонны 57, уходящий через трубу 67, содержит метанол и остатки метилацетата, а поток из нижней части колонны (труба 59) состоит, в основном, из водного раствора уксусной кислоты.

В способе, использующем устройство на фиг.3, поток из верхней части реакционной дистиляционной колонны 15 содержит метилацетат, метанол, воду и компоненты с низкими температурами кипения. Поток из нижней части содержит либо чистую уксусную кислоту, т.е. уксусную кислоту с массовой пропорцией, более высокой, чем 99%, либо водный раствор уксусной кислоты. Объемное отношение между потоком из нижней части колонны 35 и потоком из верхней части колонны 37 предпочтительно изменяется в

пределах от 1:1 до 1:10, а особенно предпочтительно, между 1:1 и 1:4. Коэффициент дефлегмации реакционной дистилляционной колонны составляет от 1 до 100, а предпочтительно, в пределах между 5 и 50. Поток из верхней части реакционной дистилляционной колонны может быть в дальнейшем разделен в дистилляционной колонне 57. Поток из верхней части дистилляционной колонны 57, выходящий через трубу 67, содержит метанол, метилацетат, воду и компоненты с низкими температурами кипения. Поток из нижней части (труба 59) содержит в основном воду.

Примеры

В следующих далее экспериментальных примерах, используется катионный твердофазный катализатор от компании Rohm and Haas, Germany (Amberlyst CSP 2). В реакционной дистилляционной колонне катализатор вводят в трещины структурированного катализатора.

1-й эксперимент (из уровня техники)

Используется одна реакционная дистилляционная колонна. Поток из нижней части колонны содержит смесь метилацетата, метанола, уксусной кислоты и воды, он разделяется в дополнительной очистительной колонне на смесь метилацетат/метанол и смесь уксусная кислота/вода.

Поток метилацетата, который должен быть гидролизован, имеет следующий состав (в процентах массовых):

ацетальдегид: 0,4%

метилацетат: 98,3%

метанол: 1,3%

Реакционная дистилляционная колонна:

Внутренний диаметр: 220 мм

ректификационная зона: 7 теоретических тарелок (TS)

реакционная зона: 6 TS

зона разделения: 8 TS

Входные потоки;

метилацетат: 35,87 кг/ч

вода: 62,33 кг/ч

Выходные потоки

Поток из верхней части: 0,67 кг/ч

Поток из нижней части: 97,87 кг/ч

Экспериментальные условия:

Давление в верхней части: 956 мбар

Точка ввода: 13 TS

Коэффициент дефлегмации: 220

Температура теплообменника: 73,7°C

Результаты:

Преобразование метилацетата: 79,2%

Состав потока из нижней части реакционной дистилляционной колонны, в процентах массовых:

метилацетат: 6,97%

метанол: 14,19%

вода: 56,61%

уксусная кислота: 22,24%

2-й эксперимент. Сочетание предварительного реактора с реакционно-дистилляционной колонной

Используется сочетание предварительного реактора с реакционной дистилляционной колонной. Поток из нижней части реакционной дистилляционной колонны содержит метанол, уксусную кислоту, воду и остатки метилацетата. Эта смесь разделяется в дистилляционной колонне на поток метанола, содержащий остатки метилацетата, и смесь уксусная кислота/вода.

Поток метилацетата, который должен быть гидролизован, имеет следующий состав (в процентах массовых):

ацетальдегид: 0,001%

метилацетат: 96,53%

5 метанол: 3,45%

Реакционная дистилляционная колонна;

Внутренний диаметр: 220 мм

ректификационная зона: 7 теоретических тарелок (TS)

реакционная зона: 6 TS

10 зона разделения: 8 TS

Входные потоки:

метилацетат: 38,61 кг/ч

вода: 58,20 кг/ч

Выходные потоки:

15 Поток из верхней части: 1,0 кг/ч

Поток из нижней части: 92,92 кг/ч

Экспериментальные условия:

Давление в верхней части: 967 мбар

Точка ввода: 13 TS

20 Коэффициент дефлегмации: 122

Температура теплообменника: 83,7°C

Результат:

Превращение метилацетата:

после предварительного реактора: 57,6%

25 общее: 98,0%

Состав потока из нижней части реакционной
дистилляционной колонны, % мас.:

метилацетат: 0,01%

метанол: 18,93%

30 вода: 50,54%

уксусная кислота: 30,68%

Пример 3: Моделирование реакции гидролиза и разделения посредством программы моделирования PRO/II от компании SIMSCI (Simulation Sciences Inc.) с целью получения чистой уксусной кислоты из потока метилацетата с использованием сочетания

35 предварительный реактор/реакционная дистилляционная колонна в соответствии с настоящим изобретением:

Реакционная дистилляционная колонна:

Ректификационная зона: 10 теоретических тарелок (TS)

реакционная зона: 25 TS

40 зона разделения: 15 TS

Для потока метилацетата, который должен быть гидролизован, предполагается следующий состав (в % мас.):

ацетальдегид: 0,9%

метилацетат: 93,1%

45 метанол: 2,1%

вода: 3,9%

Входные потоки (в кг/ч):

входной поток: 6500 кг/ч

(ацетальдегид, MeAc, MeOH и H₂O)

50 вода: 7100 кг/ч

Выходные потоки (в кг/ч):

Поток из верхней части: 10,000 кг/ч

Поток из нижней части: 3600 кг/ч

Экспериментальные условия:

Давление в верхней части: 1,5 бар

Точка ввода: 35 TS

Коэффициент дефлегмации: 10

5 Температура теплообменника: 120°C

Результаты:

Превращение метилацетата:

после предварительного реактора: 57,5%

общее: 73,3%

10 Состав потока из нижней части реакционной дистилляционной колонны, в % мас.:

метилацетат: 0,00%

метанол: 0,00%

вода: 0,01%

уксусная кислота: 99,9%

15 Способ в соответствии с настоящим изобретением является пригодным, в частности, для гидролиза сложных эфиров с низкой молекулярной массой (эфиров с C1-C4 или высших спиртов), например, метилацетата, метилформиата и аллилацетата.

Аллиловый спирт может, среди прочего, быть получен гидролизом аллилацетата.

20 Гидролиз в этом случае осуществляется в соответствии с известными обычными способами, в присутствии минеральных кислот или ионообменников в качестве катализатора.

Получение муравьиной кислоты, подобным же образом, имеет место путем реакции гидролиза. В этом случае метилформиат взаимодействует с избытком воды, с получением муравьиной кислоты и метанола. Реакция может в этом случае осуществляться

25 автокатализом муравьиной кислотой (DE-A-4444979) или в присутствии кислотного катализатора, например ионообменника (DE-A-4237339). Обработка продуктов гидролиза обычно имеет место с помощью таких способов разделения, как дистилляция, экстракция, и т.п.

30 Формула изобретения

1. Способ гидролитического получения карбоновой кислоты и спирта из соответствующего карбоксилата и воды, в котором поток, содержащий карбоксилат, приводят во взаимодействие с катализатором гидролиза в присутствии воды при повышенной температуре в реакционной дистилляционной колонне, посредством чего

35 карбоксилат, по меньшей мере, частично гидролизуется до карбоновой кислоты и спирта и полученная реакционная смесь одновременно разделяется, по меньшей мере, частично на компоненты в реакционной дистилляционной колонне, причем более летучие соединения, например спирт, выходят из верхней части реакционной дистилляционной колонны в виде так называемого потока из верхней части колонны, а менее летучие соединения, например

40 карбоновая кислота, собирающиеся, по меньшей мере, частично в нижней части колонны в виде фракции из нижней части колонны, которая может быть удалена в виде так называемого нижнего потока или потока из нижней части колонны, отличающийся тем, что поток, содержащий карбоксилат, сначала вводят в предварительный реактор, в котором карбоксилат взаимодействует с первым катализатором в присутствии воды, посредством

45 чего карбоксилат частично расщепляется на продукты гидролиза; реакционную смесь удаляют из предварительного реактора и, по меньшей мере, частично вводят в реакционную дистилляционную колонну и приводят во взаимодействие со вторым катализатором гидролиза для частичного, по меньшей мере, превращения оставшегося карбоксилата в карбоновую кислоту и спирт.

50 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что, по меньшей мере, поток из верхней части реакционной дистилляционной колонны или поток из нижней части колонны поступает, по меньшей мере, на одну дополнительную стадию разделения и, по меньшей мере, частично разделяют его на компоненты.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что карбоксилат смешивают, по меньшей мере, с эквимольным количеством воды и смесь карбоксилат/вода вводят в предварительный реактор.

5 4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что молярное отношение карбоксилата и воды находится в пределах приблизительно между 1:1 и 1:15, предпочтительно между 1:2 и 1:10 и особенно предпочтительно между 1:4 и 1:7 или 1:3 и 1:5 соответственно.

10 5. Способ по одному из пп. 1-4, отличающийся тем, что смесь карбоксилат/вода нагревают до температуры, находящейся в пределах между 30 и 100°C, предпочтительно между 40 и 90°C и особенно предпочтительно между 50 и 80°C.

6. Способ по одному из пп.1-5, отличающийся тем, что реакционную смесь из предварительного реактора вводят в реакционную дистилляционную колонну в области, где расположен катализатор.

15 7. Способ по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что реакционная дистилляционная колонна работает таким образом, что непрореагировавшая вода и летучие компоненты содержатся в основном в потоке из верхней части колонны.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что реакционную смесь из предварительного реактора вводят в реакционную дистилляционную колонну в точке ниже центра зоны катализатора или на небольшом расстоянии вниз от зоны катализатора.

20 9. Способ по п.7 или 8, отличающийся тем, что поток из верхней части колонны доставляется на дальнейшую стадию разделения предпочтительно в дистилляционную или экстракционную колонну, в которой смесь дополнительно разделяется.

25 10. Способ по одному из пп.1-9, отличающийся тем, что реакционная дистилляционная колонна работает таким образом, что карбоновая кислота и непрореагировавшая вода остаются в нижней части реакционной дистилляционной колонны.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что реакционную смесь из предварительного реактора вводят в реакционную дистилляционную колонну в точке выше центра зоны катализатора или на небольшом расстоянии выше зоны катализатора.

30 12. Способ по п.10 или 11, отличающийся тем, что поток из нижней части реакционной дистилляционной колонны поступает на дополнительную стадию разделения, предпочтительно в дистилляционную или экстракционную колонну, в которой смесь дополнительно разделяется.

35 13. Способ по одному из пп.1-12, отличающийся тем, что поток из верхней части колонны и поток из нижней части реакционной дистилляционной колонны поступают каждый на дополнительную стадию разделения предпочтительно, в дистилляционную или экстракционную колонну, в которой соответствующая смесь дополнительно разделяется.

40 14. Способ по одному из пп.1-13, отличающийся тем, что способ работает непрерывно, т.е. карбоксилат и воду или их смесь соответственно непрерывно вводят в предварительный реактор и полученную реакционную смесь непрерывно удаляют из предварительного реактора и вводят в реакционную дистилляционную колонну, где непрореагировавший карбоксилат по большей части преобразуется в продукты его гидролиза, причем продукты гидролиза удаляют непрерывно в виде потока из верхней части колонны или потока из нижней части колонны и необязательно поступают на дополнительную стадию разделения.

45 15. Способ по одному из пп.1-13, отличающийся тем, что сложноэфирное соединение представляет собой метиловый, этиловый, изо- или н-пропиловый сложный эфир, изо- или н-бутиловый сложный эфир, особенно их ацетаты, или смесь указанных выше сложноэфирных соединений.

50 16. Устройство для гидролиза и разделения, имеющее, по меньшей мере, одну реакционную дистилляционную колонну (15), в частности, для превращения карбоксилата в соответствующую карбоновую кислоту и соответствующий спирт и для частичного, по меньшей мере, разделения продуктов гидролиза на индивидуальные компоненты, имеющее

по меньшей мере, один предварительный реактор (13), имеющий, по меньшей мере, один вход и один выход для соответственно подачи и выхода текучего потока, содержащего карбоксилат, в предварительный реактор (13) и из него соответственно; первый катализатор, который размещается или осаждается в предварительном

5 реакторе (13);

первые средства нагрева (55) для нагревания текучего потока или предварительного реактора (13);

реакционную дистилляционную колонну (15), имеющую вход (23), который соединен посредством соединительной трубы (17) с выходом (21)

10 предварительного реактора (13), причем реакционная дистилляционная колонна (15) включает

зону катализатора (27), содержащую второй катализатор, и, по меньшей мере, одну ректификационную зону (29 или 31), которая формируется с помощью дистилляционной набивки, колец Рашига, разделительных тарелок или тому подобного;

15 трубы (37, 35), соединенные соответственно с верхней частью дистилляционной колонны и с нижней частью дистилляционной колонны для удаления потока из верхней части колонны и потока из нижней части колонны соответственно; и

вторые средства нагрева (41) для нагрева нижней части реакционной дистилляционной колонны (15), причем, по меньшей мере, второй катализатор формируется в виде

20 структурированной каталитической набивки.

17. Устройство по п.16, отличающееся тем, что предварительный реактор (13) расположен приблизительно вертикально, вход (19) расположен в верхней части и выход (21) в нижней части или, наоборот, выход (21) расположен в верхней части, а вход (19) в нижней части.

25 18. Устройство по п.16 или 17, отличающееся тем, что используются два предварительных реактора (13а, 13b) или один предварительный реактор (13), имеющий две реакционные камеры, и предусматриваются средства для создания возможности ввода входного потока соответственно через один из предварительных реакторов или через одну из реакционных камер, так что другой предварительный реактор (13) или другая

30 реакционная камера соответственно могут быть снабжены свежим катализатором.

19. Устройство по одному из пп.16-18, отличающееся тем, что реакционная дистилляционная колонна (15) имеет зону катализатора (27) и одну нижнюю и одну верхнюю ректификационные зоны, (29) и (31) соответственно, причем верхняя ректификационная зона (31) располагается выше зоны катализатора (27), а нижняя

35 ректификационная зона (29) располагается ниже зоны катализатора (27).

20. Устройство по одному из пп.16-19, отличающееся тем, что вход в реакционную дистилляционную колонну (15) расположен в области зоны катализатора (27).

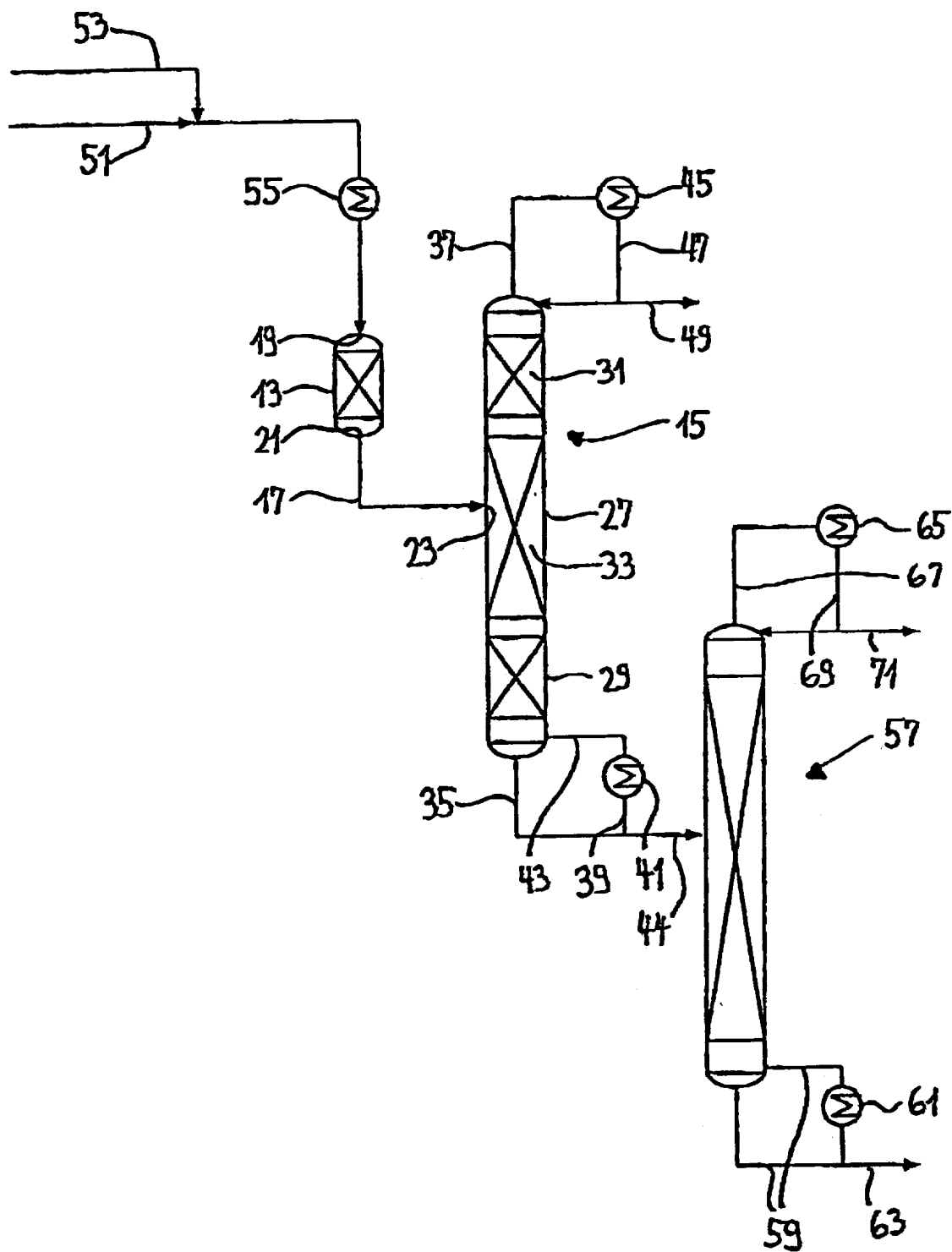
21. Устройство по одному из пп.16-20, отличающееся тем, что предварительный реактор (13) является трубчатым и первый катализатор представляет собой слой твердого

40 катализатора.

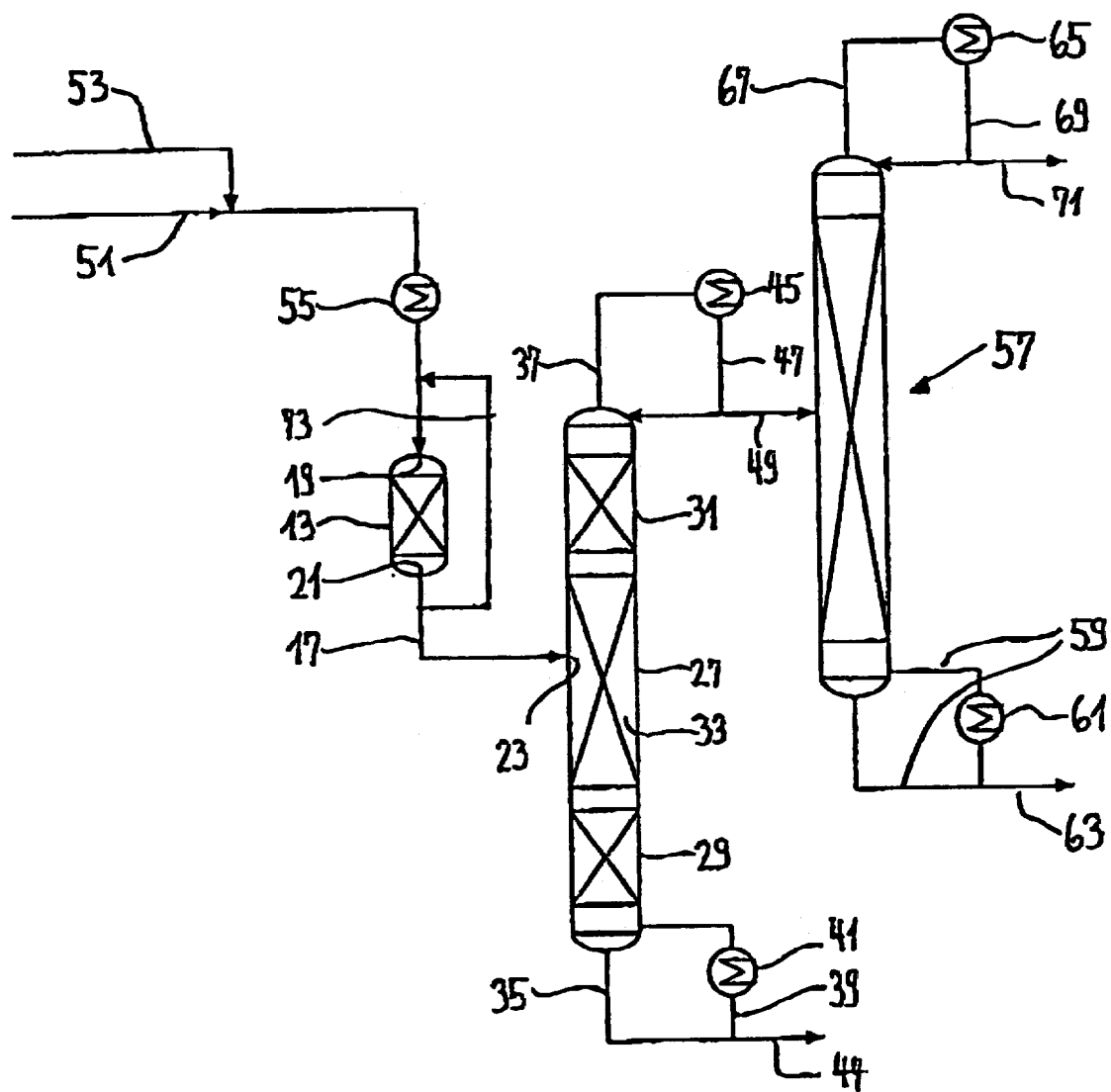
22. Устройство по одному из пп.16-21, отличающееся тем, что структурированная каталитическая набивка формируется с помощью элементов, имеющих полости, и материал катализатора вводится в полости.

23. Устройство по одному из пп.16-22, отличающееся тем, что первый и второй

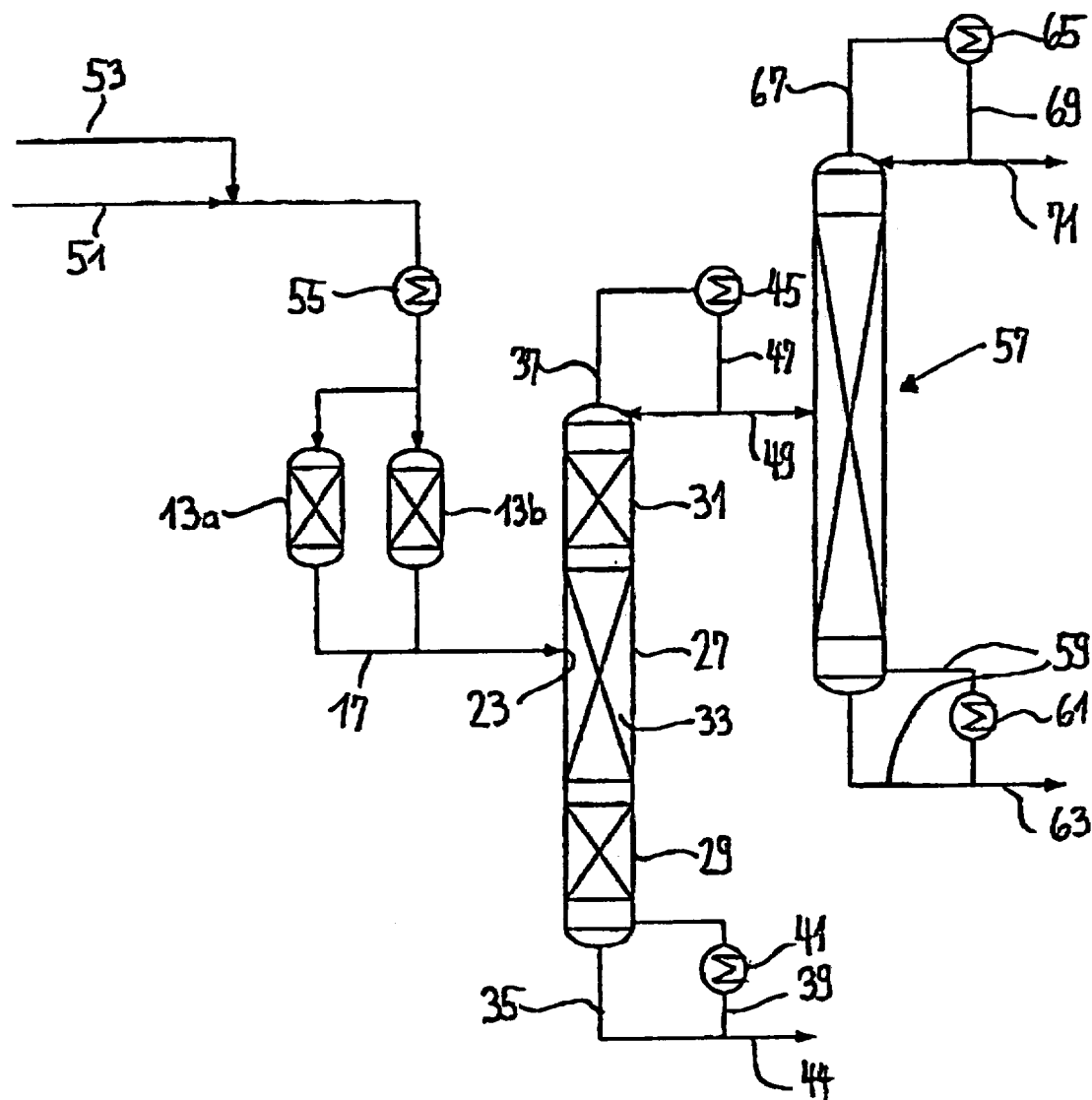
45 катализаторы являются кислотными твердофазными катализаторами, например ионообменными смолами, первый катализатор имеет размер частиц в пределах приблизительно между 0,35 и 3 мм, а второй катализатор имеет частицы с размерами в пределах приблизительно между 0,5 и 1,5 мм, предпочтительно от 0,63 до 1 мм и особенно предпочтительно в пределах от 0,7 до 1 мм.



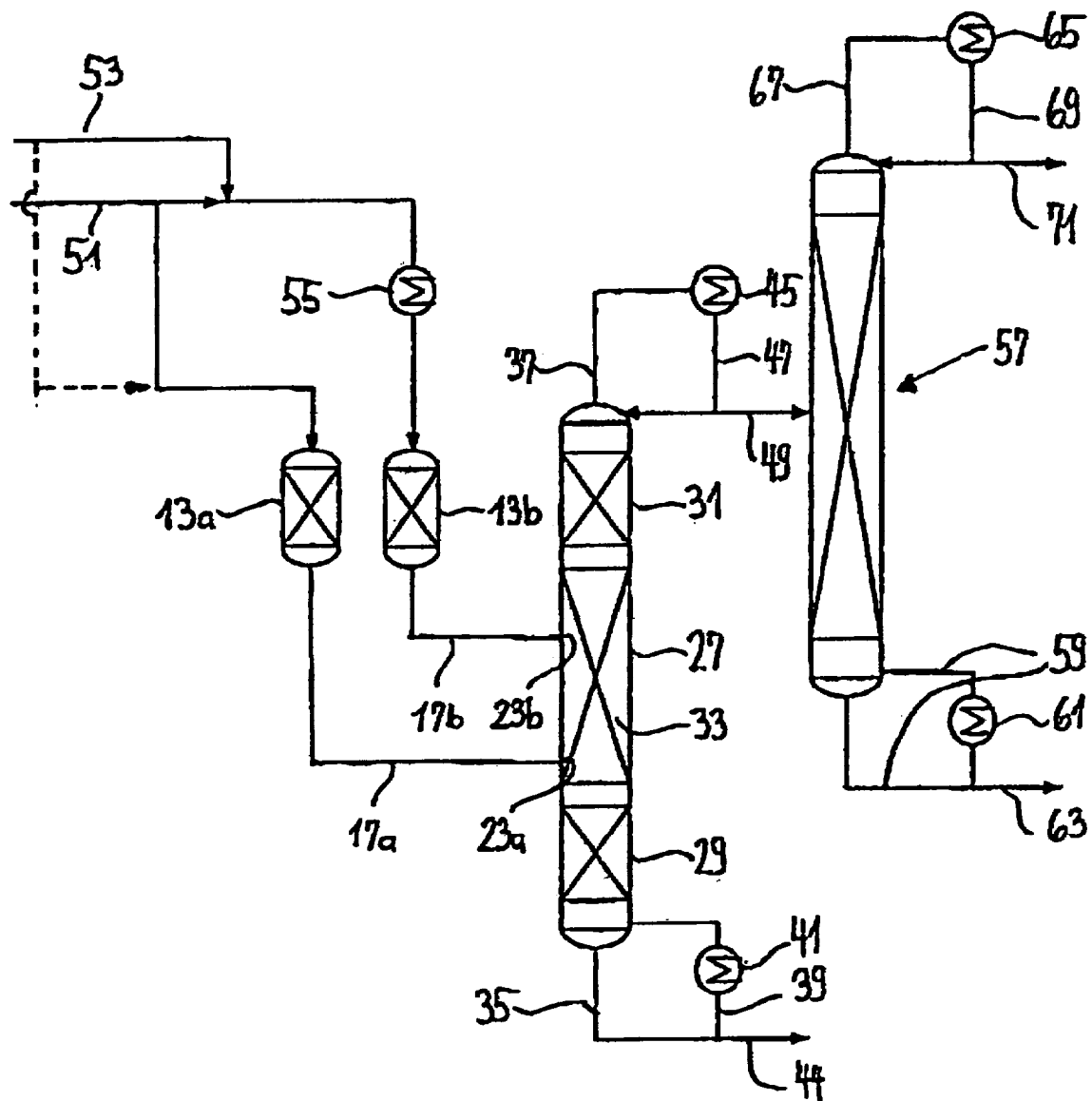
Фиг. 2



ФИГ. 3



Фиг. 4



ФИГ. 5