



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119638** (13) **C2**  
(51) МПК (2019.01)

**C07C 41/00**

**C07C 43/04** (2006.01)

**C07C 51/09** (2006.01)

**C07C 53/08** (2006.01)

**C07C 29/151** (2006.01)

**C07C 31/04** (2006.01)

**C07C 67/37** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2015 07177</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Брістоу Тімоті Кріспін (GB)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>19.12.2013</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД,</b> Chertsey Road, Sunbury on Thames, Middlesex TW16 7BP, United Kingdom (GB)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>25.07.2019</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>12199102.0</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: EP 2292578 A1, 09.03.2011 US 6521783 B1, 18.02.2003 EP 1985362 A1, 29.10.2008 WO 03/097523 A2, 27.11.2003 US 6781014 B1, 24.08.2004 GB 1306863 A, 14.02.1973
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>21.12.2012</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>EP</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>26.10.2015, Бюл.№ 20</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.07.2019, Бюл.№ 14</b>	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>РСТ/EP2013/077485, 19.12.2013</b>	

## (54) ОБ'ЄДНАНИЙ СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

### (57) Реферат:

Винахід стосується об'єданого способу одержання оцтової кислоти при карбонілюванні диметилового ефіру синтез-газом, при цьому одержують метилацетат і синтез-газ, що не прореагував, при використанні синтез-газу, що не прореагував, для одержання метанолу, при дегідратації і гідролізі суміші метилацетату та метанолу, при цьому одержують оцтову кислоту і диметиловий ефір і вилучають з них оцтову кислоту.

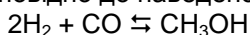
UA 119638 C2



Даний винахід стосується об'єднаного способу одержання оцтової кислоти з синтез-газу і диметилового ефіру.

У промисловості оцтову кислоту одержують при карбонілюванні метанолу в рідкій фазі монооксидом вуглецю в присутності каталізатора на основі благородних металів групи VIII, зазвичай родій або іридій, і співкаталізатору алкілідіду.

Зазвичай при одержанні оцтової кислоти необхідна подача метанолу із зовнішнього джерела. У промисловості метанол одержують при конверсії синтез-газу, що містить монооксид вуглецю, водень і необов'язково діоксид вуглецю, у присутності придатного каталізатора відповідно до наведеної нижче реакції:



Основний недолік одночасного одержання оцтової кислоти та метанолу зазвичай полягає в тому, що монооксид вуглецю, що використовуються для одержання оцтової кислоти, має бути значною мірою чистим, так як присутність водню і діоксиду вуглецю негативно впливає на продуктивність по оцтовій кислоті.

В заявці WO 03/097523 описаний спосіб одночасного одержання метанолу та оцтової кислоти в практично стехіометричних умовах, при цьому використовують некоректований синтез-газ із співвідношенням R менше 2. Весь або частину некоректованого сингазу подають в установку розділення для вилучення  $\text{CO}_2$ , CO і водню. Принаймні частину одного будь-якого вилученого  $\text{CO}_2$ , CO і водню або їх комбінації додають у будь-який, що залишився, синтез-газ, що не піддавався вказаній обробці, або в іншому варіанті компоненти комбінують у відсутності будь-якого, що залишився, некоректованого синтез-газу, при цьому одержують коректований синтез-газ із співвідношенням R від 2,0 до 2,9, який використовують для одержання метанолу. Будь-який вилучений  $\text{CO}_2$ , не використаний для корекції співвідношення R некоректованого синтез-газу, можна подавати в реформінг-установку для підвищення ефективності одержання CO. Принаймні частина вилученого  $\text{CO}_2$  взаємодіє в реакторі оцтової кислоти принаймні з частиною одержаного метанолу, при цьому одержують оцтову кислоту або попередник оцтової кислоти за стандартною технологією.

У патенті US № 6781014 описаний спосіб модернізації установки для одержання метанолу або метанолу/аміаку в установку для одержання оцтової кислоти. Установка включає реформер, в який подають природний газ або інший вуглеводень і пар. Синтез-газ утворюється в реформері. Весь або частину синтез-газу обробляють для розділення діоксиду вуглецю, монооксиду вуглецю і водню і відділений діоксид вуглецю подають в існуючу секцію для одержання метанолу або повертають реформер для підвищення ефективності утворення монооксиду вуглецю в синтез-газі. Будь-який, що залишився, синтез-газ, який не надійшов у сепаратор для розділення діоксиду вуглецю, можна перетворити на метанол в існуючій секції для одержання метанолу одночасно разом з діоксидом вуглецю з сепаратора і/або з поставляємим діоксидом вуглецю і воднем з сепаратора. Відокремлений монооксид вуглецю потім взаємодіє з метанолом, при цьому одержують оцтову кислоту або попередник оцтової кислоти за стандартною технологією.

У заявці WO 01/07393 описаний спосіб каталітичної конверсії сировини, що містить монооксид вуглецю і водень, при цьому одержують принаймні одну з наступних сполук: спирт, простий ефір та їх суміші, і взаємодія монооксиду вуглецю принаймні з одним спиртом, складним ефіром і їх сумішами в присутності каталізатора, вибраного з твердих суперкислот, гетерополікислот, глини, цеолітів і молекулярних сит, у відсутності галогенідного активатора, при температурі і тиску, достатніх для одержання принаймні однієї з наступних сполук: складний ефір, кислота, ангідрид кислоти та їх суміші.

У патенті GB 1306863 описаний спосіб одержання оцтової кислоти, який включає наступні стадії: (а) взаємодія газоподібної суміші монооксиду вуглецю і водню в молярному співвідношенні 1: не більше 0,5, з метанолом в газовій фазі в присутності каталізатора на основі перехідного металу і галоген-вмісного співкаталізатору до споживання не більше половини монооксиду вуглецю, (б) охолодження газу, що прореагував, одержаного на стадії (а), розділення охолодженого газу на рідкий компонент, що містить оцтову кислоту, і газоподібний компонент, що містить монооксид вуглецю і водень, що не прореагували і відведення оцтової кислоти з реакційної системи, (в) промивка газоподібного компонента, одержаного на стадії (б), охолодженим метанолом і (г) взаємодія промитого газоподібного компонента, одержаного на стадії (в), у присутності мідь-вмісного каталізатора, при цьому одержують метанол, що направляється на стадію (а).

В патенті US № 5840969 описаний спосіб одержання оцтової кислоти, що включає як першу каталітичну стадію конверсію синтез-газу, що містить водень і монооксид вуглецю, при цьому одержують рідкий технологічний потік, що містить метанол, і як другої каталітичної стадії

карбонілювання технологічного потоку монооксидом вуглецю, при цьому одержують потік продукту, збагачений оцтовою кислотою, у присутності каталітично ефективних кількостей сполуки металу, яку вибирають з групи VIII періодичної таблиці, і в присутності галогенідного активатора, видалення зі стадії карбонілювання газового потоку, що містить монооксид вуглецю і залишкові кількості оцтової кислоти і галогеніду у вигляді продувного потоку, розділення продувного потоку на рідку фракцію, що включає частину залишкових кількостей оцтової кислоти і частину галогеніду, і газову фракцію, що містить монооксид вуглецю і залишкові кількості оцтової кислоти і галогеніду, повернення рідкої фракції на стадію карбонілювання через рециркуляційну систему, рідинна адсорбція газової фракції для видалення оцтової кислоти і галогеніду з газоподібної фракції, при цьому одержують рециркуляційний потік, збагачений монооксидом вуглецю, і подачу збагаченого монооксидом вуглецю рециркуляційного потоку на стадію конверсії синтез-газу.

Синтез-газ включає монооксид вуглецю і водень. Необов'язково в його склад входить діоксид вуглецю. Співвідношення газів в синтез-газі або стехіометричне число (СЧ) синтез-газу зазвичай розраховують за формулою

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

де  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  означають молярний вміст в синтез-газі.

Переважно оптимальне СЧ синтез-газу, призначеного для використання при одержанні метанолу, становить 2,05. Проте зазвичай для способів одержання метилацетату при карбонілюванні диметилового ефіру синтез-газом використовують синтез-газ із стехіометричним надлишком монооксиду вуглецю. Таким чином, основний недолік одночасних процесів карбонілювання і одержання метанолу полягає в тому, що необхідне для синтезу метанолу співвідношення водень/монооксид вуглецю значно перевищує співвідношення, необхідне для карбонілювання.

Інший недолік способу карбонілювання диметилового ефіру полягає в необхідності видалення продувного газу з процесу, щоб запобігти досягнення в реакторі неприйнятних рівнів компонентів з рециркуляційної системи, зазвичай такі продувні гази утилізують шляхом спалювання. Продувний газ з процесів карбонілювання диметилового ефіру, містить монооксид вуглецю і завжди деякі кількості диметилового ефіру і метилацетату. Отже, видалення таких цінних компонентів при продувці призводить до їх втрати і до зниження загальної продуктивності процесу карбонілювання.

Ще один недолік полягає в тому, що введення потоків синтез-газу, що містить метилацетат, в процес одержання метанолу призводить, як було встановлено, до небажаних побічних реакцій і/або побічних продуктів, таким як одна або більше наступних речовин: етанол і оцтова кислота, що, в свою чергу, призводить до небажаної втрати ефективності каталізатора і/або продуктивності по метанолу.

Як описано вище, в способі карбонілювання диметилового ефіру синтез-газом з утворенням продукту реакції карбонілювання зазвичай використовують синтез-газ зі стехіометричним надлишком монооксиду вуглецю. Такий надлишок призводить до видалення неспожитого монооксиду вуглецю (разом з воднем, який зазвичай залишається неспожитим) у вигляді частини потоку продукту реакції карбонілювання. Зазвичай для запобігання втрат сировини - монооксиду вуглецю, його направляють через рециркуляційну систему разом з неспожитим воднем в реактор карбонілювання. Недоліком такої операції є накопичення водню в реакторі і небажане зниження швидкості реакції карбонілювання.

Більше того, для способів карбонілювання диметилового ефіру зазвичай потрібне зовнішнє джерело диметилового ефіру.

Було встановлено, що описані вище проблеми можна подолати або принаймні звести до мінімуму за рахунок забезпечення об'єднаного способу одержання оцтової кислоти із синтез-газу, що включає водень і монооксид вуглецю, і диметилового ефіру.

Відповідно, в даному винаході крім того пропонується об'єднаний спосіб одержання оцтової кислоти, що включає наступні стадії:

(I) подача синтез-газу і диметилового ефіру в реакційну зону карбонілювання і взаємодію в ній синтез-газу і диметилового ефіру в присутності каталізатора карбонілювання, при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання, що включає метилацетат і синтез-газ, збагачений воднем,

(II) відведення продукту реакції карбонілювання з реакційної зони карбонілювання і вилучення з нього рідкого потоку, збагаченого метилацетатом, і потоку синтез-газу,

(III) подача принаймні частини синтез-газу, вилученого з реакційної зони карбонілювання, в зону синтезу метанолу і контактування цієї частини з каталізатором одержання метанолу, при

цьому одержують продукт синтезу метанолу, що містить метанол і синтез-газ, що не прореагував,

(IV) відведення продукту синтезу метанолу із зони синтезу метанолу і вилучення з нього рідкого потоку, збагаченого метанолом, і потоку синтез-газу,

5 (V) подача принаймні частини збагаченого метилацетатом рідкого потоку і принаймні частини збагаченого метанолом рідкого потоку в реакційну зону дегідратації-гідролізу та контактування в ній метанолу та метилацетату принаймні з одним каталізатором, активним відносно дегідратації метанолу та гідролізу метилацетату, при цьому одержують продукт реакції дегідратації-гідролізу, що містить оцтову кислоту і диметиловий ефір,

10 (VI) вилучення з продукту реакції дегідратації-гідролізу збагаченого оцтовою кислотою потоку і збагаченого диметиловим ефіром потоку.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу принаймні частину синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, і який включає метилацетат, очищають в зоні скрубєрного очищення, яка включає одну або більше скрубєрних установок, на яких використовують джерело рідкого метанолу, вибране з метанолу, що поставляється, збагаченого метанолом потоку, вилученого з продукту синтезу метанолу і їх сумішей, при цьому одержують очищений синтез-газ, збіднений метилацетатом, і потік рідкого метанолу, що містить метанол і абсорбований метилацетат (використаний потік метанолу).

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу збагачений метанолом потік, що подається в зону реакції дегідратації-гідролізу, вибирають зі збагаченого метанолом потоку, вилученого з продукту синтезу метанолу, і з використаного потоку метанолу із зони скрубєрного очищення або з їх суміші.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу збагачений метанолом потік, що подається в зону реакції дегідратації-гідролізу, є потоком, вилученим з продукту синтезу метанолу.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу синтез-газ, що подається в зону реакції карбонілювання, включає свіжий синтез-газ, при цьому свіжий синтез-газ переважно включає діоксид вуглецю і синтез-газ, узятий із продукту реакції карбонілювання.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу в зону синтезу метанолу подають синтез-газ, узятий із продукту карбонілювання, при цьому синтез-газ піддають або не піддають скрубєрному очищенню, і, крім того, одне або більше джерел синтез-газу вибирають зі свіжого синтез-газу, синтез-газу, вилученого з продукту синтезу метанолу або з їх сумішей.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу в зону синтезу метанолу подають одну або більше таких речовин: діоксид вуглецю, що поставляється і вода.

35 У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу в зону реакції дегідратації-гідролізу подають збагачений метанолом рідкий потік і збагачений метилацетатом рідкий потік і, крім того, один або більше потоків, що включають одну або більше речовин: вода, метилацетат і метанол, відповідно один або більше потоків, що включають воду, метанол і метилацетат.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу в кожній із зон: реакції карбонілювання, синтезу метанолу і реакції дегідратації-гідролізу реакцію проводять у вигляді гетерогенної реакції в паровій фазі.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу диметиловий ефір подають у зону реакції карбонілювання у вигляді деяких або всіх потоків: збагачені диметиловим ефіром потоки, вилучені з зони реакції дегідратації-гідролізу.

45 Перевагою даного винаходу є спосіб одержання оцтової кислоти з синтез-газу, який характеризується мінімальними втратами цінного діоксиду вуглецю. Такий, що не прореагував, монооксид вуглецю і водень у складі потоків продукту карбонілювання ефективно перетворюють на метанол, виключаючи, таким чином, необхідність в будь-якому додатковому джерелі синтез-газу для одержання метанолу.

50 Перевагою даного винаходу є спосіб, що дозволяє знизити або повністю виключити необхідність видалення продувного газу із зони реакції карбонілювання диметилового ефіру, знижуючи таким чином втрати цінних компонентів, таких як диметиловий ефір, монооксид вуглецю і метилацетат.

55 Перевагою даного винаходу є спосіб, що знижує утворення побічних продуктів в ході синтезу метанолу за рахунок видалення значної кількості метилацетату з живильних потоків в зону синтезу метанолу, зменшуючи таким чином небажані втрати продуктивності по метанолу і/або втрати ефективності каталізатора.

60 Перевагою даного винаходу також є одержання метанолу з синтез-газу зі стехіометичним числом, субоптимальним для одержання метанолу, і в той же час забезпечуючим одержання метилацетату.

Крім того, в даному винаході пропонується одержання метанолу при одночасному зниженні необхідності в діоксиді вуглецю, який поставляється, що, у свою чергу, призводить до зниження виробничих витрат на установку одержання метанолу.

Крім того, значно знижено споживання диметилового ефіру в процесі одержання метилацетату при карбонілюванні диметилового ефіру, що також є перевагою.

У більш кращому варіанті в даному винаході пропонується одержання оцтової кислоти з єдиного живлячого потоку синтез-газу, при цьому знижена потреба у свіжій сировині диметилового ефіру.

Прикладені фігури, які включені в опис даного винаходу і складають його частину, представлені для ілюстрації варіантів здійснення даного винаходу і призначені для роз'яснення характеристик, переваг і принципів даного винаходу.

На фіг. 1 представлена схема варіанту здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти.

На фіг. 2 представлена схема варіанту здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає подачу живлячого потоку свіжого синтез-газу в зону реакції карбонілювання і в зону синтезу метанолу, а також скрубєрного очищення синтез-газу для синтезу метанолу.

На фіг. 3 представлена схема варіанту здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає скрубєрне очищення синтез-газу, що надходить в зону синтезу метанолу.

На фіг. 4 представлена схема варіанту здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає скрубєрне очищення синтез-газу, що надходить в зону синтезу метанолу і повернення диметилового ефіру через рециркуляційну систему в зону карбонілювання.

На фіг. 5 представлена схема варіанту здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає скрубєрне очищення синтез-газу, що надходить в зону синтезу метанолу і подачу збагаченого метанолом потоку в зону скрубєрного очищення.

На фіг. 6 представлена схема варіанту здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає подачу свіжого синтез-газу в зону карбонілювання і в зону синтезу метанолу і подачу збагаченого метанолом потоку в зону скрубєрного очищення.

На фіг. 7 представлена схема варіанту здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає скрубєрне очищення синтез-газу, що надходить в зону синтезу метанолу, подачу збагаченого метанолом потоку в зону скрубєрного очищення і повернення диметилового ефіру в зону карбонілювання через рециркуляційну систему.

На фіг. 8 представлена схема варіанту здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає подачу свіжого синтез-газу, що надходить в зону карбонілювання і в зону синтезу метанолу, подачу збагаченого метанолом потоку в зону скрубєрного очищення і повернення диметилового ефіру в зону карбонілювання через рециркуляційну систему.

На фіг. 9 представлена схема варіанту здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає подачу свіжого синтез-газу, що надходить в зону карбонілювання і в зону синтезу метанолу.

На фіг. 10 представлена схема варіанту здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає подачу свіжого синтез-газу в зону карбонілювання і в зону синтезу метанолу, скрубєрне очищення синтез-газу для одержання метанолу і повернення диметилового ефіру в зону карбонілювання через рециркуляційну систему.

На фіг. 11 представлена схема варіанту здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає скрубєрне очищення синтез-газу, що надходить в зону синтезу метанолу, подачу збагаченого метанолом потоку в зону скрубєрного очищення і повернення потоків для дегідратації-гідролізу та карбонілювання через рециркуляційну систему.

Як описано вище, синтез-газ включає монооксид вуглецю і водень. Необов'язково синтез газ може включати також діоксид вуглецю. Зазвичай синтез-газ може включати також невеликі кількості інертних газів, таких як азот і метан. Стандартні способи конверсії джерел вуглеводнів в синтез-газ включають паровий реформінг і часткове окиснення. Приклади джерел

вуглеводнів, використовувані для одержання синтез-газу, включають біомасу, природний газ, метан,  $C_2$ - $C_5$ вуглеводні, бензино-лігроїнову фракцію, вугілля і важкі нафтові масла.

Паровий реформінг зазвичай включає контактування вуглеводню з парою, при цьому одержують синтез-газ. Спосіб зазвичай включає використання каталізатора, такого як каталізатор на основі нікелю.

Часткове окиснення зазвичай включає контактування вуглеводню з киснем або кисень-вмісним газом, таким як повітря, при цьому одержують синтез-газ. Часткове окиснення відбувається в присутності або у відсутності каталізатора, такого як каталізатор на основі родію, платини або паладію.

Відповідно до даного винаходу синтез-газ, що містить монооксид вуглецю і водень, контактує з диметилловим ефіром в реакційній зоні карбонілювання з придатним каталізатором карбонілювання, при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання, що включає метилацетат і збагачений воднем синтез-газ.

Відповідно синтез-газ, що надходить в реакційну зону карбонілювання, є синтез-газом, одержаним при паровому реформінгу вуглеводнів або при частковому окисненні вуглеводнів. Переважно синтез-газ одержують при частковому окисненні природного газу або метану.

Відповідно синтез-газ, що утворюється в процесі одержання синтез-газу, охолоджують перед використанням у реакції карбонілювання. Переважно синтез-газ охолоджують таким чином, щоб конденсувалася принаймні частина водних парів, що утворюються в процесі одержання синтез-газу.

Синтез-газ, що надходить в зону реакції карбонілювання, є переважно сухим синтез-газом. Воду з синтез-газу видаляють з використанням будь-якого, придатного матеріалу, наприклад, молекулярних сит.

Синтез-газ, що надходить в реакційну зону карбонілювання, включає свіжий синтез-газ. Відповідно до даного винаходу свіжий синтез-газ являє собою свіжий синтез-газ і синтез-газ з газосховища. Синтез-газ, що надходить в реакційну зону карбонілювання, в основному складається зі свіжого синтез-газу у відсутності будь-якого, рециркуляційного синтез-газу.

Зазвичай свіжий синтез-газ, що надходить в реакційну зону карбонілювання, включає діоксид вуглецю. Діоксид вуглецю може бути присутнім в синтез-газі в кількості не більше 50 мол.%, наприклад, в інтервалі від 0,5 до 12 мол.%.  
30

Стехіометричне число свіжого синтез-газу ( $SCH$ ), що надходить в реакційну зону карбонілювання, не є визначальним параметром і може змінюватися в широкому інтервалі. Перевага одного варіанта здійснення даного винаходу полягає в тому, що метанол одержують в зоні синтезу метанолу, і при цьому відсутня необхідність в подачі свіжого синтез-газу в зону синтезу метанолу на додаток до синтез-газу, який надходить в реакційну зону карбонілювання. Бажано забезпечувати придатний склад синтез-газу, що надходить в зону синтезу метанолу, для стехіометрично збалансованого одержання метанолу, тобто свіжий синтез-газ, що надходить в зону реакції карбонілювання, повинен містити принаймні частковий надлишок водню в порівнянні з кількостями монооксиду вуглецю та діоксиду вуглецю. Отже,  $SCH$  свіжого синтез-газу знаходиться в інтервалі від 0,9 до 1,3, краще в інтервалі від 1,0 до 1,2, такому як інтервал від 1,0 до 1,1.  
40

Однак при необхідності свіжий синтез-газ можна подавати в зону синтезу метанолу. Відповідно в такому випадку свіжий синтез-газ, що надходить в зону синтезу метанолу, складається з комбінації свіжого синтез-газу, що надходить в зону синтезу метанолу, і синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, з  $SCH$ , що перевищують  $SCH$  синтез-газу, що надходить в зону реакції карбонілювання. Переважно, синтез-газ, що надходить в зону реакції карбонілювання, характеризується  $SCH$  1,1 або менше, переважно в інтервалі від 0,05 до 1,1. Переважно, комбінація свіжого синтез-газу, що надходить в зону синтезу метанолу, і синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, характеризується  $SCH$  в інтервалі від 1,5 до 2,5, такому як інтервал від 2,0 до 2,1, наприклад, 2,05.  
50

Переважно, синтез-газ, що надходить в реакційну зону карбонілювання, додатково містить рециркуляційний синтез-газ. Придатні джерела рециркуляційного синтез-газу включають синтез-газ, узятий із продукту реакції карбонілювання.

Переважно, відповідно до даного винаходу синтез-газ, що надходить в реакційну зону карбонілювання, включає суміш свіжого синтез-газу і синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання.  
55

Рециркуляційний синтез-газ, такий як вилучений з продукту реакції карбонілювання, може також містити діоксид вуглецю. Переважно потік синтез-газу, що містить свіжий і рециркуляційний синтез-газ, може містити діоксид вуглецю у загальній кількості не більше 50 мол.%, такий як інтервал від 0,5 до 12 мол.%.  
60

Синтез-газ можна подавати в реакційну зону карбонілювання у вигляді одного або більше потоків. Як один або більше потоків можна використовувати як свіжий синтез-газ, так і суміш свіжого і рециркуляційного синтез-газів.

5 Переважно перед використанням у реакції карбонілювання синтез-газ (свіжий, рециркуляційний або їх суміші) нагрівають, наприклад, в одному або більше теплообмінників до необхідної для реакції карбонілювання температури.

10 Парціальний тиск монооксиду вуглецю в реакційній зоні карбонілювання має бути достатнім для забезпечення одержання метилацетату. Таким чином, відповідно парціальний тиск монооксиду вуглецю знаходиться в інтервалі від 0,1 до 100 бар над. (від 10 кПа до 10000 кПа), наприклад від 10 до 65 бар над. (від 1000 кПа до 6500 кПа).

Парціальний тиск водню в реакційній зоні карбонілювання зазвичай знаходиться в інтервалі від 1 до 100 бар над. (від 100 до 10000 кПа) краще від 10 до 75 бар над. (від 1000 до 7500 кПа).

15 Диметиловий ефір, що надходить в реакційну зону карбонілювання, може являти собою свіжий диметиловий ефір, рециркуляційний диметиловий ефір або суміш свіжого і рециркуляційного диметилового ефіру. Відповідно рециркуляційні потоки, що містять диметиловий ефір, можна одержувати в будь-якій ділянці, розташованій вниз за потоком процесу карбонілювання, включаючи, наприклад, потоки синтез-газу, вилучені з продукту реакції карбонілювання або збагачений диметиловим ефіром потік, вилучений з продукту реакції дегідратації-гідролізу.

20 Відповідно диметиловий ефір, що надходить у зону реакції карбонілювання, включає свіжий диметиловий ефір і принаймні частину, переважно практично весь, збагачений диметиловим ефіром потік продукту, вилученого з продукту реакції дегідратації-гідролізу.

25 Диметиловий ефір можна подавати в реакційну зону карбонілювання у вигляді одного або більше потоків свіжого диметилового ефіру, одного або більше рециркуляційних потоків або у вигляді одного або більше потоків, що включають суміш свіжого і рециркуляційного диметилового ефіру.

Диметиловий ефір і синтез-газ можна подавати в реакційну зону карбонілювання у вигляді одного або більше окремих потоків, але переважно у вигляді одного або більше об'єднаних потоків синтез-газу і диметилового ефіру.

30 В одному варіанті диметиловий ефір і синтез-газ подають у реакційну зону карбонілювання у вигляді об'єданого потоку, який нагрівають до температури, необхідної для реакції карбонілювання, наприклад, в одному або більше теплообмінників перед використанням у реакції карбонілювання.

35 На практиці, в промисловому масштабі диметиловий ефір одержують при каталітичній конверсії метанолу в присутності каталізаторів дегідратації метанолу. Така каталітична конверсія приводить до одержання продукту, в основному який містить диметиловий ефір, який може містити незначні кількості метанолу, води або їх суміші. Присутність значних кількостей води в процесі такого, що каталізується цеолітом карбонілювання диметилового ефіру призводить до інгібування утворення метилацетату. Крім того, вода може утворюватися в ході реакції карбонілювання в результаті побічних реакцій. Диметиловий ефір, використовуваний в реакції карбонілювання за даним винаходом, може містити невеликі кількості води та метанолу за умови, що загальна кількість метанолу і води не настільки велика, щоб в значній мірі інгібувати утворення метилацетату. Відповідно диметиловий ефір (включаючи рециркуляційний) містить воду і метанол в загальній кількості в інтервалі від 1 част./млн до 10 мол.%, наприклад, від 1 част./млн до 2 мол.%, такому як від 1 част./млн до 1 мол.%, переважно в інтервалі від 1 част./млн до 0,5 мол.%.

Переважно диметиловий ефір (свіжий або рециркуляційний) висушують перед використанням в зоні реакції карбонілювання.

50 Диметиловий ефір подають у зону реакції карбонілювання при концентрації в інтервалі від 1 мол.% до 20 мол.%, відповідно в інтервалі від 1,5 мол.% до 15 мол.%, наприклад, від 5 до 15 мол.%, наприклад, від 2,5 до 12 мол.%, такому як інтервал від 2,5 до 7,5 мол.% у розрахунку на кількість всіх потоків, що надходять в зону реакції карбонілювання.

Молярне співвідношення монооксиду вуглецю і диметилового ефіру в реакційній зоні карбонілювання відповідно становить від 1:1 до 99:1, наприклад, від 1:1 до 25:1, наприклад, від 55 2:1 до 25:1.

Діоксид вуглецю взаємодіє з воднем з утворенням води і монооксиду вуглецю. Таку реакцію зазвичай називають оборотною реакцією конверсії водяного газу. Таким чином, якщо потрібно використовувати синтез-газ, що містить діоксид вуглець, то переважно зводити до мінімуму вплив води на реакцію карбонілювання таким чином, щоб каталізатор карбонілювання не



виявляв активність у оборотній реакції конверсії водяного газу, або в реакції утворення метанолу. Переважно каталізатор карбонілювання містить алюмосилікат сімейства цеолітів.

Цеоліти включають систему каналів, які можуть бути взаємопов'язані з іншими системами каналів або пустот, такими як бокові кишені або порожнини. Системи каналів сформовані у вигляді кільцевих структур, які можуть включати, наприклад, 8, 10 або 12 елементів. Інформація про цеоліти, про типи їх каркасної структури та системи каналів описана в довіднику Atlas of Zeolite Framework Types, C.H. Baerlocher, L.B. McCusker і D.H. Olson, 6th Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, 2007 і також на вебсайті Міжнародної асоціації по цеолітам [www.iza-online.org](http://www.iza-online.org).

Відповідно як каталізатор карбонілювання використовують алюмосилікат сімейства цеолітів, що включає принаймні один канал, який є 8-членним кільцем. Розмір отворів у системі каналів цеоліту, сформованої 8-членним кільцем, повинні забезпечувати вільну дифузію молекул, взаємодіючих речовин: диметилового ефіру і монооксиду вуглецю, всередину каркаса цеоліту і з нього. Відповідно розміри отворів 8-членної кільцевої системи каналів цеоліту складають принаймні 2,5×3,6 Å. Переважно канал, сформований 8-членним кільцем, взаємопов'язаний принаймні з одним каналом, сформованим 10 або 12 елементами.

Приклади алюмосилікатів сімейства цеолітів, що не обмежують обсяг даного винаходу, що включають принаймні один канал, сформований 8-членним кільцем, включають цеоліти зі структурою каркаса наступного типу: MOR (наприклад, морденіт), FER (наприклад, феріерит), OFF (наприклад, оффретит) і GME (наприклад, гмелініт).

Кращим каталізатором карбонілювання є морденіт сімейства цеолітів.

Каталізатором карбонілювання може бути цеоліт у водневій формі. Переважно каталізатором карбонілювання є морденіт у водневій формі.

Каталізатором карбонілювання може бути цеоліт, повністю або частково наповнений одним або більше металами. Метали, придатні для зв'язування з цеолітом, включають мідь, срібло, нікель, іридій, родій, платину, паладій або кобальт і їхні комбінації, переважно мідь, срібло та їх комбінації. Морденіти сімейства цеолітів, що містять мідь і/або срібло і містять від 0,05 до 10 мол.% платини в розрахунку на алюміній, описані в Європейському патенті EP-A-1985362.

Наповнені металом форми одержують з використанням технологій, таких як іонобмін або просочування. Дані способи відомі спеціалістам у даній галузі техніки і зазвичай включають обмін катіонів водню або катіонів попередників водню (таких як катіони амонію) у складі цеоліту на катіони металу.

Каталізатором карбонілювання може бути алюмосилікат сімейства цеолітів, який, крім алюмінію і кремнію, у своєму каркасі містить один або більше додаткових металів, таких як тривалентні метали, які вибирають принаймні з одного елемента: галію, бору і заліза. Відповідно каталізатором карбонілювання є морденіт, що містить галій як елемент каркаса. Більш краще каталізатором карбонілювання є морденіт, який містить як елемент каркаса галій, в H-формі.

Каталізатором карбонілювання може бути композитний цеоліт, який змішаний принаймні з одним зв'язуючим агентом. Як відомо спеціалістам у даній галузі техніки, зв'язуючі агенти вибирають таким чином, щоб каталізатор зберігав достатню активність і стабільність в умовах реакції карбонілювання. Приклади придатних зв'язуючих агентів включають неорганічні оксиди, такі як оксиди кремнію, оксиди алюмінію, алюмосилікати, силікати магнію, силікати магнію-алюмінію, оксиди титану і оксиди цирконію. Кращі зв'язуючі агенти включають оксиди алюмінію, алюмосилікати і оксиди кремнію, наприклад, оксид алюмінію типу беміту.

Відносні кількості цеоліту та зв'язуючого матеріалу можуть змінюватися в широкому інтервалі, проте зв'язуючий матеріал може бути присутнім в композиті в кількості в інтервалі від 10 до 90% в розрахунку на масу композиту, переважно в інтервалі від 10 до 65% в розрахунку на масу композиту.

З порошкоподібних цеолітів можна також сформувати частки у відсутності зв'язуючих матеріалів. Типові частки каталізаторів на основі цеоліту включають екструдати, які в поперечному перерізі являють собою коло або включають безліч дугоподібних пелюсток, які виступають з зовнішньої сторони центральної частини часток каталізатора.

В одному варіанті здійснення даного винаходу каталізатором карбонілювання є цеоліт, такий як морденіт, який являє собою композит принаймні одного зв'язуючого матеріалу на основі неорганічного оксиду, який вибирають з оксидів алюмінію, оксидів кремнію і алюмосилікатів, і який використовують у певній формі, такий як екструдат. Насамперед каталізатором карбонілювання є композит морденіту з оксидом алюмінію, такий як оксид алюмінію типу беміт. Композит морденіту з оксидом алюмінію може містити як каркасний елемент галій.

Молярне співвідношення оксидів кремнію і оксидів алюмінію у складі цеоліту, призначеного для застосування в даному винаході, являє собою об'ємне або загальне співвідношення. Таке співвідношення можна визначати з використанням одного з методів хімічного аналізу. Такі методи включають рентгенофлуоресцентний аналіз, атомно-адсорбційний аналіз з використанням індуктивно-сполученої плазми. Використання всіх методів дозволяє одержати практично однакові значення молярного співвідношення оксидів кремнію і оксидів алюмінію.

Об'ємне молярне співвідношення оксидів кремнію і оксидів алюмінію (КАС) синтетичних цеолітів може змінюватися в певному інтервалі. Наприклад, КАС цеоліту, такого як морденіт, може перебувати в інтервалі від 5 до 90.

КАС цеоліту, призначеного для використання як каталізатора карбонілювання за даним винаходом, становить від 10:1 до 90:1, наприклад від 20:1 до 60:1.

Краще активувати каталізатор карбонілювання на основі цеоліту перед використанням, зазвичай при нагріванні при підвищеній температурі принаймні протягом 1 год в потоці азоту, монооксиду вуглецю, водню або їх сумішей.

Переважаю реакцію карбонілювання слід проводити практично в безводних умовах. Відповідно, як описано вище, для обмеження кількості води в реакції карбонілювання всі реагенти, включаючи свіжий синтез-газ, свіжий диметиловий ефір, їх будь-які рециркуляційні потоки і каталізатор, сушать перед використанням у реакції карбонілювання.

Відповідно загальна кількість води і метанолу (джерела води), присутніх в зоні реакції карбонілювання, обмежують в інтервалі від 1 част./млн до 0,5 мол.%, переважно в інтервалі від 1 част./млн до 0,1 мол.% і найбільш переважно інтервалом від 1 ч/млн до 0,05 мол.%. Переважаю загальна кількість води і метанолу, що подаються в зону реакції карбонілювання, становить не більше 0,5 мол.%, наприклад, від 0 до 0,5 мол.%, наприклад, від 1 част./млн до 0,5 мол.%.

Каталізатор карбонілювання можна використовувати в реакційній зоні карбонілювання у фіксованому шарі, наприклад, у формі трубок або паличок, при цьому потоки диметилового ефіру і синтез-газу, зазвичай в газоподібній формі, пропускають над каталізатором карбонілювання або через нього.

Реакцію карбонілювання проводять в паровій фазі. Таким чином, будь-які або всі живлячі потоки, що надходять в реакційну зону карбонілювання, включаючи диметиловий ефір, знаходяться в паровій фазі перед подачею в реакційну зону карбонілювання.

Синтез-газ і диметиловий ефір контактують у присутності каталізатора карбонілювання в умовах реакції, ефективних для утворення газоподібного продукту реакції карбонілювання, що включає метилацетат.

Переважаю реакцію карбонілювання проводять при температурі в інтервалі від 100 °C до 350 °C, наприклад, в інтервалі від 250 °C до 350 °C.

Переважаю реакцію карбонілювання проводять при загальному тиску в інтервалі від 1 до 200 бар над. (від 100 кПа до 20000 кПа), наприклад, від 10 до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), в інтервалі, такому як від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа).

В одному варіанті реакцію карбонілювання проводять при температурі в інтервалі від 250 °C до 350 °C і загальному тиску в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа).

У кращому варіанті синтез-газ і диметиловий ефір, переважно містять воду і метанол в загальній кількості не більше від 1 част./млн до 10 мол.%, контактують у присутності каталізатора карбонілювання, такого як алюмосилікат сімейства цеолітів, що містить принаймні один канал, сформований 8-членним кільцем, наприклад, морденіт в H-формі, при температурі в інтервалі від 100 °C до 350 °C і загальному тиску в інтервалі від 10 до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання, що містить метилацетат і синтез-газ, збагачений воднем.

Відповідно диметиловий ефір і свіжий синтез-газ (необов'язково включає діоксид вуглецю, рециркуляційний синтез-газ або і обидва матеріали) подають в реакційну зону карбонілювання через шар каталізатора при об'ємній швидкості подачі газу (ОШПГ) в інтервалі від 500 до 40000 год<sup>-1</sup>, такому як від 2000 до 20000 год<sup>-1</sup>.

Переважаю реакцію карбонілювання проводять практично у відсутності галогенідів, таких як йодид. Термін "практично" означає, що вміст галогеніду, наприклад, загальний вміст йодиду в живлячих потоках в реакційну зону карбонілювання становить менше 500 част./млн, переважно менше 100 част./млн.

Водень, присутній в синтез-газі, практично не проявляє активність у реакції карбонілювання і таким чином вміст водню в синтез-газі, що відводиться з реакційної зони карбонілювання, підвищується в порівнянні з вмістом водню в синтез-газі, що надходить в реакційну зону карбонілювання.

Продукт реакції карбонілювання, що відводиться з реакційної зони карбонілювання, включає метилацетат і синтез-газ, збагачений воднем. Додаткові компоненти, які зазвичай можуть бути присутніми в продукті реакції карбонілювання, включають одну або більше речовин: диметилловий ефір, що не прореагував, і невеликі кількості води, оцтової кислоти та метанолу.

5 Діоксид вуглецю в основному не споживається при реакції карбонілювання, таким чином, якщо синтез-газ, що надходить в реакційну зону карбонілювання, містить діоксид вуглецю, то продукт реакції карбонілювання також містить діоксид вуглецю.

Продукт реакції карбонілювання відводять з реакційної зони карбонілювання в газоподібній формі.

10 Збагачений метилацетатом рідкий потік і потік синтез-газу вилучають з продукту реакції карбонілювання.

Відповідно продукт реакції карбонілювання відводять з реакційної зони карбонілювання, охолоджують і розділяють, при цьому одержують збагачений метилацетатом рідкий потік і потік синтез-газу.

15 Охолодження продукту реакції карбонілювання можна проводити з використанням будь-яких придатних теплообмінних засобів, наприклад, в одному або більше стандартних теплообмінників. Продукт реакції карбонілювання можна охолоджувати до будь-якої придатної температури, що забезпечує вилучення рідкого метилацетату і газоподібного синтез-газу.

20 Відповідно продукт реакції карбонілювання охолоджують до температури 50°C і менш, в інтервалі від 40 до 50°C. Охолоджений продукт реакції карбонілювання розділяють, наприклад, в одному або більше пристроїв для розділення типу газ / рідина, таких як барабанний сепаратор або сепаратор з тангенціальним введенням, при цьому одержують збагачений метилацетатом рідкий потік і потік синтез-газу. Збагачений метилацетатом рідкий потік в основному включає метилацетат і може також містити додаткові компоненти, вибрані з однієї або більше речовин: диметилловий ефір, що не прореагував, метанол, вода, оцтова кислота і розчинений синтез-газ.

25 Метилацетат можна вилучати з частини збагаченого метилацетатом рідкого потоку, наприклад, з використанням дистиляції, і постачати на ринок сам по собі або використовувати як сировину в інших розташованих вниз за потоком хімічних процесах.

30 Синтез-газ, узятий із продукту реакції карбонілювання, може містити невеликі кількості додаткових компонентів, зазвичай одну або більше речовин: диметилловий ефір, що не прореагував, діоксид вуглецю, метилацетат і оцтова кислота. Вилучений синтез-газ можна в повному об'ємі спрямовувати в зону синтезу метанолу.

Кількість метилацетату, присутнього в синтез-газі, може змінюватися в певному інтервалі, але може становити інтервал від 0,1 до 5 мол.%, наприклад, від 0,5 до 5 мол.%, наприклад, від 0,5 до 2 мол.%, наприклад від 0,5 до 1 мол.%. Було встановлено, що присутність метилацетату в синтез-газі, який надходить у зону синтезу метанолу, є надзвичайно небажаним, так як його присутність може привести до утворення небажаних побічних продуктів, таких як одну або більше речовин: етанол і оцтова кислота, що, у свою чергу, може призвести до зниження ефективності каталізатора синтезу метанолу, зниженню в продуктивності по метанолу або обох параметрів.

40 Таким чином, відповідно, якщо синтез-газ, узятий із продукту реакції карбонілювання, містить метилацетат, то синтез-газ можна піддавати одній або декільком стадіям скрубного очищення, наприклад, двом або більше скрубним очисткам, при цьому принаймні частину синтез-газу очищують в зоні скрубного очищення, включає одну або більше скрубних установок з рідким розчинником для скрубного очищення з метою зниження вмісту метилацетату і для одержання очищеного синтез-газу, збідненого метилацетатом, і одного або більше рідких потоків розчинника, що містять абсорбований метилацетат.

45 Скруберне очищення синтез-газу для зниження вмісту метилацетату проводять в зоні скрубного очищення. Зона скрубного очищення може містити одну або більше скрубних установок стандартної конструкції, наприклад, у вигляді колони або вежі, усередині якої розташовані матеріали з високою площею поверхні, такі як тарілки або насадки, які розташовані таким чином, щоб забезпечити ефективне контактування синтез-газу і очищаючого розчинника і забезпечити ефективний масоперенос між газовою і рідкою фазами. Переважно скрубне очищення проводять в режимі протитоку синтез-газу і очищаючого розчинника, при цьому синтез-газ подається знизу і піднімається вгору колони або вежі, а очищаючий розчинник подається зверху і стікає вниз колони або вежі.

Відповідно рідкий потік, що містить очищаючий розчинник і метилацетат, відводять з нижньої частини скрубної установки.

60 Відповідно синтез-газ, збіднений метилацетатом, відводять з верхньої частини скрубної установки.

Синтез-газ, узятий із продукту реакції карбонілювання, можна піддавати декільком скрубєрним очищенням. Кожне скрубєрне очищення можна проводити з використанням однакових або різних очищувальних розчинників.

При необхідності скрубєрного очищення синтез-газу більше одного разу, наприклад, проведенні двох скрубєрних очищень, синтез-газ можна піддавати першому скрубєрному очищенню при контактуванні синтез-газу з першим очищаючим розчинником, при цьому одержують рідкий потік розчинника, що містить метилацетат і синтез-газ, збіднений метилацетатом. Синтез-газ, збіднений метилацетатом, можна піддавати другому скрубєрному очищенню при контактуванні синтез-газу з другим рідким очищаючим розчинником, при цьому одержують рідкий потік розчинника, що містить метилацетат, і синтез-газ, ще більш збіднений метилацетатом.

Багаторазове скрубєрне очищення синтез-газу може приводити в основному до одержання рідких потоків розчинника, одержаних після кожної стадії скрубєрного очищення, різного складу. Наприклад, якщо синтез-газ піддають скрубєрному очищенню з використанням очищаючого розчинника, яким є метанол або який містить метанол, то більша частина метилацетату, присутнього у складі синтез-газу, буде абсорбована очищаючим розчинником на основі метанолу в процесі першого скрубєрного очищення, і таким чином рідкий потік метанолу після першого скрубєрного очищення буде містити великі кількості метилацетату в порівнянні з рідкими потоками метанолу, одержаними після наступних скрубєрних очищень.

Рідкі потоки розчинника після першого та наступних скрубєрних очищень можна об'єднувати в єдиний рідкий потік.

Переважаю температура очищаючого розчинника на вході в зону скрубєрного очищення становить від  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $100^{\circ}\text{C}$ , більш переважно від  $0^{\circ}\text{C}$  до  $60^{\circ}\text{C}$ , найбільш переважно від  $35^{\circ}\text{C}$  до  $55^{\circ}\text{C}$ .

Переважаю очищаючий розчинник містить метанол. Очищаючим розчинником може бути чистий метанол. В іншому варіанті очищаючий розчинник містить суміш метанолу та інших компонентів, таких як суміш метанолу і однієї або більше речовин: вода і диметиловий ефір. Суміш метанолу та однієї або більше речовин: диметиловий ефір і вода, призначену для застосування як очищаючий розчинник, можна одержати з продукту синтезу метанолу, що утворюється в ході реакції синтезу метанолу.

Відповідно очищаючий розчинник вибирають з поставленого метанолу, збагаченого метанолом потоку, вилученого з продукту синтезу метанолу і з їхніх сумішей.

Відповідно весь або частину збагаченого метанолом потоку, вилученого з продукту синтезу метанолу, використовують як очищаючий розчинник.

Відповідно при використанні декількох скрубєрних очищень очищаючим розчинником для кожного скрубєрного очищення є частина збагаченого метанолом потоку, вилученого з продукту синтезу метанолу.

Переважаю очищаючий розчинник, що містить суміш метанолу і води, містить воду в кількості менше 20 мас.%, більш переважно менше 10 мас.% і найбільш переважно менше 5 мас.%.

Переважаю очищаючий розчинник, що містить суміш метанолу і диметилового ефіру, містить диметиловий ефір у кількості менше 20 мас.%, більш переважно менше 10 мас.%.

Диметиловий ефір і оцтова кислота, які можуть бути присутніми як компоненти потоку синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, зазвичай абсорбуються очищаючим розчинником, що містить метанол, і, відповідно, зазначені компоненти видаляються разом з метилацетатом у вигляді частини рідкого потоку розчинника на основі метанолу.

Рідкий потік розчинника, що включає абсорбований метилацетат, відведений із зони скрубєрного очищення, можна направляти на стадії обробки і/або очищення для вилучення з нього очищаючого розчинника. Якщо принаймні частину або практично весь збагачений метанолом рідкий потік використовують як рідкий очищаючий розчинник в одній або більше скрубєрних установках, то рідкий потік (и) метанолу, що містить абсорбований метилацетат (використаний потік метанолу) можна направляти в зону реакції дегідратації-гідролізу для конверсії в диметиловий ефір і оцтову кислоту.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу принаймні частину синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, піддають декільком скрубєрним очищенням, таким як два або більше скрубєрних очищень, в одній скрубєрній установці з використанням рідкого очищаючого розчинника. Відповідно рідкий розчинник, використаний для кожного скрубєрного очищення, включає і переважно складається з частини збагаченого метанолом потоку, вилученого з продукту синтезу метанолу.

Переважним є видалення після одного або більше скрубєрних очищень принаймні 80%, переважно принаймні 90%, більш переважно 95% і найбільш переважно принаймні 99% метилацетату з синтез-газу.

Зазвичай синтез-газ, що подається в зону синтезу метанолу, містить метилацетат в кількості від 0 до 1 мол.%, наприклад, від 0 до менше 1 мол.%.

Скрубєрне очищення синтез-газу не призводить до значної зміни вмісту в ньому монооксиду вуглецю, водню і діоксиду вуглецю. Однак, якщо один або більше наступних компонентів: монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю, присутні в очищаючому розчиннику, то частина будь-яких таких компонентів може вивільнитися з очищаючого розчинника і увійти до складу очищеного синтез-газу. Проте зазвичай стехіометричне число очищеного синтез-газу приблизно відповідає стехіометричному числу синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання.

Стехіометричне число (СЧ) синтез-газу, одержаного з продукту реакції карбонілювання, в основному залежить від СЧ свіжого синтез-газу, що подається в реакцію карбонілювання і від ступеня конверсії реагентів в ній, але його можна регулювати за рахунок зміни кількості синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання і повернутого в зону реакції карбонілювання через рециркуляційну систему. Отже, СЧ синтез-газу після скрубєрного очищення можна регулювати, щоб забезпечити оптимальне СЧ для синтезу метанолу за рахунок оптимізації одного або більше перерахованих факторів. Переважно СЧ очищеного синтез-газу, оптимізованого для синтезу метанолу, становить від 1,5 до 2,5, наприклад, від 2,0 до 2,1, переважно 2,05.

Очищений синтез-газ, збіднений метилацетатом, можна напряму направляти в зону синтезу метанолу. Відповідно принаймні частину очищеного синтез-газу направляють в зону синтезу метанолу для одержання метанолу. При необхідності очищений синтез-газ у повному об'ємі спрямовують в зону синтезу метанолу.

При необхідності весь синтез-газ, узятий із продукту реакції карбонілювання, можна піддавати скрубєрному очищенню. В іншому варіанті весь вилучений синтез-газ можна напряму направляти в зону синтезу метанолу без скрубєрного очищення.

Принаймні частину синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, подають в зону синтезу метанолу. Вилучений синтез-газ можна напряму направляти в зону синтезу метанолу. В іншому варіанті його можна направляти в зону синтезу метанолу у вигляді очищеного синтез-газу.

Переважно принаймні частину синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, повертають у реакційну зону карбонілювання через рециркуляційну систему.

Відповідно синтез-газ, узятий із продукту реакції карбонілювання, поділяють на 2 частини, першу частину направляють напряму в зону синтезу метанолу або непрямо після скрубєрного очищення і принаймні одну іншу частину, яка, наприклад, дорівнює першій частині, повертають у реакційну зону карбонілювання через рециркуляційну систему. Однак у кращому варіанті синтез-газ, узятий із продукту реакції карбонілювання, розділяють на основну частину і невелику частину. Більш краще синтез-газ розділяють на основну частину і невелику частину, при цьому основну частину повертають у реакційну зону карбонілювання через рециркуляційну систему, а невелику частину направляють напряму або непрямо після скрубєрного очищення в зону синтезу метанолу.

В одному варіанті здійснення даного винаходу синтез-газ, узятий із продукту карбонілювання, розділяють на основну частину і невелику частину, при цьому основну частину повертають у реакційну зону карбонілювання, а невелику частину після скрубєрного очищення направляють в зону синтезу метанолу.

Відносні кількості синтез-газу, повернуті в реакційну зону карбонілювання через рециркуляційну систему, і синтез-газу, що подається в зону синтезу метанолу (напряму або непрямо після скрубєрного очищення), може змінюватися в певному інтервалі. Перш за все при необхідності подавати свіжий синтез-газ в зону синтезу метанолу відносна кількість синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання і повернутого в реактор карбонілювання, в основному буде значно перевищувати його кількість, що надходить в зону синтезу метанолу.

Відповідно, і перш за все, якщо свіжий синтез-газ не надходить у зону синтезу метанолу, кількість синтез-газу, повернутого в реакційну зону карбонілювання, становить принаймні 50 мол.% синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, наприклад, знаходиться в інтервалі від 60 до 85 мол.%, наприклад, від 70 до 80 мол.%. Відповідно, кількість синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання і спрямованого в зону синтезу метанолу (напряму або непрямо після скрубєрного очищення) становить менше 50 мол.%, наприклад, знаходиться в інтервалі від 10 до 30 мол.%, наприклад, від 20 до 30 мол.%.

В одному варіанті здійснення даного винаходу від 70 до 80 мол.% синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, повертають у реакційну зону карбонілювання, і від 20 до 30 мол.% синтез-газу направляють на пряму або непряму після скрубєрного очищення в зону синтезу метанолу.

5 В іншому варіанті здійснення даного винаходу від 70 до 80 мол.% синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, повертають у реакційну зону карбонілювання, і від 20 до 30 мол.% синтез-газу після скрубєрного очищення направляють в зону синтезу метанолу.

Переважно при подачі свіжого синтез-газу в зону синтезу метанолу кількість синтез-газу, повернутого в реакційну зону карбонілювання, становить принаймні 50 мол.% синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, наприклад, знаходиться в інтервалі від 80 до 99 мол.%, наприклад, від 95 до 98 мол.%. Відповідно кількість синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання і спрямованого в зону синтезу метанолу (напряму або непрямо після скрубєрного очищення), становить менше 50 мол.%, наприклад, знаходиться в інтервалі від 1 до 20 мол.%, наприклад, від 2 до 5 мол.%.

15 В одному варіанті здійснення даного винаходу від 95 до 98 мол.% синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, повертають у реакційну зону карбонілювання через рециркуляційну систему, і від 2 до 5 мол.% синтез-газу направляють на пряму або непрямо після скрубєрного очищення в зону синтезу метанолу.

20 Відповідно синтез-газ можна стискати в одному або більше компресорів перед поверненням в реакційну зону карбонілювання через рециркуляційну систему.

При необхідності частину синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, можна видаляти у вигляді продувального газу, однак переважно весь вилучений синтез-газ повертають у реакційну зону карбонілювання через рециркуляційну систему або направляють на пряму або непрямо після скрубєрного очищення в зону синтезу метанолу, або використовують обидві операції.

Для одержання продукту синтезу метанолу за даним винаходом можна використовувати будь-який придатний спосіб синтезу метанолу. У промисловому масштабі метанол одержують при каталітичній конверсії монооксиду вуглецю і водню відповідно до загального рівняння  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ . Реакція протікає відповідно до таких реакцій.

30  $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  (I)

$\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  (II)

Зазвичай монооксид вуглецю і водень, необхідні для одержання метанолу, одержують з синтез-газу, який подають на пряму в зону синтезу метанолу з процесів реформінгу або часткового окиснення.

35 У даному винаході синтез-газ, узятий із продукту реакції карбонілювання і спрямований (напряму або непрямо після скрубєрного очищення) в зону синтезу метанолу, можна використовувати як єдине джерело синтез-газу для синтезу метанолу. Однак, як описано вище, може виникнути необхідність направити додатковий синтез-газ в зону синтезу метанолу, насамперед якщо синтез-газ, що подається в реакційну зону карбонілювання, характеризується низьким стехіометричним числом (СЧ). Додаткові джерела синтез-газу, який можна подавати в 40 зону синтезу метанолу, включають один або більше наступних матеріалів: свіжий синтез-газ і принаймні частину синтез-газу, вилученого з продукту синтезу метанолу. Переважно кількість синтез-газу, що подається в зону синтезу метанолу, коректують таким чином, щоб одержувати метанол в приблизно стехіометричних умовах. Переважно склад синтез-газу, вилученого з 45 продукту реакції карбонілювання і одного або більше додаткових живлячих потоків синтез-газу, що подаються в зону синтезу метанолу, коректують таким чином, щоб СЧ знаходилося в інтервалі від 1,5 до 2,5, наприклад, в інтервалі від 2,01 до 2,1, наприклад, 2,05. Переважно живлячий потік синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, разом зі свіжим синтез-газом характеризуються СЧ в інтервалі від 1,5 до 2,5, наприклад, в інтервалі від 2,01 до 50 2,1, наприклад, 2,05.

Синтез-газ, узятий із продукту реакції карбонілювання, свіжий синтез-газ і синтез-газ, узятий із продукту синтезу метанолу, можна подавати в зону синтезу метанолу у вигляді окремих живлячих потоків. Однак переважно один або більше таких потоків синтез-газу можна об'єднувати і спрямовувати в зону синтезу метанолу у вигляді єдиного об'єднаного живлячого 55 потоку.

Перед використанням у зоні синтезу метанолу потік (і) синтез-газу, що подається в зону синтезу метанолу, можна нагрівати, наприклад, в одному або більше теплообмінників, до необхідної для синтезу метанолу температури.

60 Для сприятливого протікання реакції синтезу метанолу потік (і) синтез-газу, що надходить в зону синтезу метанолу, переважно стискають до тиску, необхідного для синтезу метанолу.

Для синтезу метанолу необхідне джерело діоксиду вуглецю. Джерела діоксиду вуглецю включають синтез-газ, діоксид вуглецю, одержаний *in situ* в процесі синтезу метанолу, і діоксид вуглецю, що поставляється. Діоксид вуглецю можна одержувати з води, що утворюється в процесі синтезу метанолу і при додаванні води в реакцію одержання метанолу. Однак існує ряд

5 недоліків, пов'язаних з введенням води в реакцію одержання метанолу з метою утворення діоксиду вуглецю *in situ*, включаючи необхідність додаткової обробки і забезпечення придатного джерела води. Однак при необхідності в зону синтезу метанолу можна додавати принаймні один з компонентів: вода або діоксид вуглецю, що поставляється. Більш краще всю кількість діоксиду вуглецю, необхідну для синтезу метанолу, одержують з синтез-газу, що подається в

10 реакційну зону карбонілювання, зі свіжого синтез-газу, що подається в зону синтезу метанолу або одержують *in situ* з води, що утворюється в процесі синтезу метанолу.

Діоксид вуглецю, що не споживається при синтезі метанолу, відводять із зони синтезу метанолу у вигляді частини продукту синтезу метанолу. При необхідності діоксид вуглецю можна вилучати з продукту синтезу метанолу, наприклад, з використанням стандартних

15 технологій розділення рідини/газу.

Зазвичай диметиловий ефір не бере участь у синтезі метанолу і, отже, диметиловий ефір, який може бути присутнім в синтез-газі, що надходить в зону синтезу метанолу, відводять із зони синтезу метанолу у вигляді частини продукту синтезу метанолу.

Синтез метанолу проводять у присутності каталізатора синтезу метанолу. Принаймні частину синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, і необов'язково один або більше потоків свіжого синтез-газу і принаймні частина синтез-газу, вилученого з продукту синтезу метанолу, контактують з каталізатором синтезу метанолу в зоні синтезу метанолу.

Спеціалістам відомий ряд каталізаторів, активних при синтезі метанолу, які випускаються рядом фірм, наприклад, каталізатори синтезу метанолу Katalco™, що випускаються фірмою Johnson Matthey plc. Зазвичай каталізатори містять мідь і також можуть містити один або більше

25 додаткових металів, таких як цинк, магній і алюміній.

В одному варіанті здійснення даного винаходу каталізатор синтезу метанолу містить мідь, оксид цинку і оксид алюмінію.

Каталізатор синтезу метанолу можна використовувати в зоні синтезу метанолу у фіксованому шарі, наприклад, у формі трубок або паличок, при цьому синтез-газ, узятий із продукту реакції карбонілювання, і необов'язково один або потоків свіжого синтез-газу і синтез-газ, вилучений з продукту синтезу метанолу, пропускають над каталізатором синтезу метанолу або через нього.

Переважно синтез метанолу проводять в паровій фазі.

Синтез-газ контактує з каталізатором синтезу метанолу в реакційних умовах, ефективних для конверсії синтез-газу, при цьому утворюється продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував.

Відповідно синтез метанолу проводять при температурі в інтервалі від 210 °C до 300 °C, наприклад, в інтервалі від 210 °C до 270 °C або від 220°C до 300°C, наприклад, в інтервалі від

40 230°C до 275°C.

Переважно синтез метанолу проводять при загальному тиску в інтервалі від 25 до 150 бар над. (від 2500 кПа до 15000 кПа), наприклад в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа).

Відповідно синтез метанолу проводять при температурі в інтервалі від 230 °C до 300 °C і при загальному тиску в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа).

В одному варіанті здійснення даного винаходу синтез метанолу проводять при температурі в інтервалі від 210 °C до 270 °C і при загальному тиску в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа).

У кращому варіанті здійснення даного винаходу принаймні частину синтез-газу після скруберного очищення, необов'язково об'єднаного принаймні з частиною синтез-газу, вилученого з продукту синтезу метанолу, контактують з каталізатором синтезу метанолу на основі міді, переважно з каталізатором, що містить мідь, цинк і алюміній, при температурі в інтервалі від 220 °C до 300 °C або від 210 °C до 270 °C і при загальному тиску в інтервалі від 25 до 150 бар над. (від 2500 кПа до 15000 кПа).

Відповідно сумарна ОШПГ загального живлячого потоку, що подається в зону синтезу метанолу (включаючи будь-який рециркуляційний синтез-газ, воду і будь-який діоксид вуглецю, що поставляється), знаходиться в інтервалі від 500 до 40000 год<sup>-1</sup>.

При контактуванні синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, і необов'язково одного або більше потоків свіжого синтез-газу і принаймні частини синтез-газу, вилученого з продукту синтезу метанолу, з каталізатором синтезу метанолу утворюється сирий

60

продукт синтезу метанолу, що містить метанол і синтез-газ, що не прореагував. Залежно від конкретної природи компонентів, які присутні в потоці (потоках) синтез-газу, що надходить (ять) в зону синтезу метанолу, продукт синтезу метанолу включає метанол і синтез-газ, що не прореагував, і може включати додаткові компоненти, такі як одну або більше речовин: діоксид вуглець, вода і диметиловий ефір.

Продукт синтезу метанолу відводять із зони синтезу метанолу, переважно в паровій фазі.

Метанол можна вилучати з відведеного продукту синтезу метанолу з використанням стандартних технологій вилучення. Відповідно метанол вилучають принаймні з частини продукту синтезу метанолу, наприклад при зниженні температури продукту синтезу метанолу, при цьому одержують охолоджену суміш метанолу і синтез-газу. Відповідно температуру суміші знижують до температури в інтервалі від 30°C до 50°C, переважно в інтервалі від 35°C до 45°C. Охолоджену суміш метанолу і синтез-газу розділяють, при цьому одержують збагачений метанолом рідкий потік і потік синтез-газу.

Переважно практично весь продукт синтезу метанолу розділяють, при цьому одержують збагачений метанолом рідкий потік і потік синтез-газу.

Розділення принаймні частини продукту синтезу метанолу можна проводити в одній або більше установках розділення. Кожна з установок розділення може являти собою стандартну конструкцію і може включати один або більше теплообмінних пристроїв, призначених для охолодження продукту синтезу метанолу для конденсації рідкого метанолу разом з іншими компонентами, що конденсуються, такими як вода, з продукту синтезу метанолу, і один або більше сепараторів, таких як барабанний сепаратор або сепаратор з тангенціальним введенням, для розділення охолодженої суміші метанолу та синтез-газу з метою вилучення збагаченого метанолом рідкого потоку і потоку синтез-газу.

В іншому варіанті розділення продукту синтезу метанолу можна проводити безпосередньо в зоні синтезу метанолу, тобто при відведенні із зони синтезу метанолу одного або більше газоподібних потоків, що включають синтез-газ, і одного або більше рідких потоків, збагачених метанолом.

Збагачений метанолом рідкий потік може включати невеликі кількості води і диметилового ефіру, що не прореагував.

Збагачений метанолом рідкий потік є придатним для застосування як очищаючого розчинника для скрубберного очищення синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання. Таким чином, переважно принаймні частину, таку як практично весь збагачений метанолом рідкий потік, використовують як очищаючий розчинник для скрубберного очищення. Перевага полягає у відсутності необхідності використання метанолу, що поставляється, або будь-якого іншого придатного розчинника як очищаючого розчинника.

Якщо проводять кілька скрубберних очищень, то збагачений метанолом рідкий потік, що подається в зону скрубберного очищення, можна розділяти і рівні або нерівні частини потоку і подавати в кожну з двох або більше скрубберних установок в зоні скрубберного очищення. Наприклад, меншу частину збагаченого метанолом рідкого потоку, наприклад, від більш 0 до 20%, можна подавати на першу скрубберну установку, і основну частину потоку, наприклад, від 80 до менш 100%, можна подавати на другу скрубберну установку.

Диметиловий ефір, який може бути присутнім в збагаченому метанолом рідкому потоці, можна вилучати, наприклад, з використанням дистиляції. Вилучений диметиловий ефір можна повертати в зону реакції карбонілювання через рециркуляційну систему.

Синтез-газ, узятий із продукту синтезу метанолу, може містити діоксид вуглецю.

Принаймні частину синтез-газу, вилученого з продукту синтезу метанолу, можна повертати в зону синтезу метанолу через рециркуляційну систему. Відповідно від 90 до 99% синтез-газу можна повертати в зону синтезу метанолу через рециркуляційну систему.

При необхідності для зниження накопичення інертних газів в зоні синтезу метанолу частину синтез-газу, вилученого з продукту синтезу метанолу, можна видаляти у вигляді потоку продувного газу. Відповідно від 1 до 10%, наприклад, від 1 до 5% синтез-газу, вилученого з продукту синтезу метанолу, можна видаляти у вигляді потоку продувного газу.

При необхідності метанол можна вилучати з одного або більше наступних матеріалів: продукт синтезу метанолу, відведений із зони синтезу метанолу, збагачений метанолом рідкий потік, вилучений з продукту синтезу метанолу, і рідкі потоки розчинника, що включають метанол, одержаний після скрубберного очищення синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, з використанням стандартних технологій очищення, таких як дистиляція, і постачати метанол на ринок сам по собі. В іншому варіанті вилучений метанол можна використовувати, наприклад, як сировину для різних хімічних процесів. Відповідно метанол можна карбонілювати монооксидом вуглецю в присутності каталізатора на основі благородного



металу з групи VIII, такого як родій, іридій або їх суміші, при цьому одержують оцтову кислоту. В іншому варіанті метанол можна піддавати дегідратації у присутності придатного каталізатора, при цьому одержують диметиловий ефір. Придатні каталізатори включають оксиди алюмінію, такі як гамма-оксид алюмінію.

Відповідно до даного винаходу принаймні частину, і відповідно практично повністю, одного або більше наступних матеріалів: збагачений метанолом рідкий потік, вибраний з рідкого збагаченого метанолом потоку, вилученого з продукту синтезу метанолу, і використаний потік метанолу із зони скрубберного очищення, подають в зону реакції дегідратації-гідролізу і піддають дегідратації у присутності придатного каталізатора, при цьому одержують диметиловий ефір.

В одному варіанті здійснення даного винаходу принаймні частину використаного потоку метанолу із зони скрубберного очищення подають у зону реакції дегідратації-гідролізу.

В іншому варіанті принаймні частину збагаченого метанолом потоку, вилученого з продукту синтезу метанолу, подають в зону реакції дегідратації-гідролізу.

У ще одному варіанті принаймні частину збагаченого метанолом потоку, вилученого з продукту синтезу метанолу, і принаймні частину використаного потоку метанолу із зони скрубберного очищення, подають в зону реакції дегідратації-гідролізу.

Принаймні частину, і відповідно практично весь, збагачений метилацетатом рідкий потік, вилучений з продукту реакції карбонілювання, подають у зону реакції дегідратації-гідролізу і в ній піддають гідролізу в присутності придатного каталізатора, при цьому одержують оцтову кислоту.

Збагачений метанолом рідкий потік і збагачений метилацетатом рідкий потік можна подавати в зону реакції дегідратації-гідролізу у вигляді окремих живлячих потоків або єдиного об'єднаного живлячого потоку.

Каталізатори, що проявляють активність у дегідратації метанолу з утворенням диметилового ефіру можуть бути однаковими або відрізнятися від каталізаторів, що виявляють активність у гідролізі метилацетату з утворенням оцтової кислоти.

Каталізатори, придатні для дегідратації метанолу з утворенням диметилового ефіру, відомі спеціалістам у даній галузі техніки і включають оксиди алюмінію, такі як гамма оксид алюмінію, цеоліти, такі як продукт ZSM-5, морденіт і цеоліт каркасної структури типу FER, наприклад, ферієрит і продукт ZSM-35.

Каталізатори, придатні для гідролізу метилацетату з утворенням оцтової кислоти, відомі спеціалістам у даній галузі техніки і включають гетерополікислоти та їх солі, наприклад, солі амонію гетерополікислот, такі як солі амонію фосфорновольфрамової кислоти або кремнієвовольфрамової кислоти, полімерні смоли, такі як смоли на основі співполімерів стиролу і дивінілбензолу з сульфогрупами, наприклад, смола Amberlyst™36WET (фірми Rohm&Haas Company), і цеоліти, такі як цеоліти каркасної структури FER, наприклад ферієрит і продукт ZSM-35.

Каталізатори, що проявляють активність як при гідролізі метилацетату з утворенням оцтової кислоти, так і при дегідратації метанолу з утворенням диметилового ефіру, включають цеоліти і, насамперед, цеоліти, що містять 2-мірні системи каналів, що включають принаймні один канал, сформований 10-членним кільцем, такі як цеоліти каркасної структури FER, наприклад ферієрит і продукт ZSM-35. Такі цеоліти можна використовувати відповідно до даного винаходу в їх обмінній формі з одним або більше катіонів лужних металів, таких як цезій. Відповідно каталізатором для використання в зоні реакції дегідратації-гідролізу є феррієрит, переважно феррієрит, що містить обмінний цезій і молярне співвідношення оксид кремнію/оксид алюмінію якого становить інтервал від 10:1 до 90:1.

Цеоліт можна використовувати як каталізатор даного винаходу в комбінації з придатним матеріалом, таким як сполучний неорганічний оксид, зазвичай оксид кремнію, або оксид алюмінію або оксид кремнію-алюмінію.

При необхідності використання більше одного типу каталізатора в зоні реакції дегідратації-гідролізу, такого як каталізатор на основі оксиду алюмінію і каталізатора на основі цеоліту, каталізатори можна використовувати у вигляді почергово укладених шарів або у вигляді одного або більш рівномірно перемішаних шарів каталізаторів.

Відповідно до даного винаходу принаймні частину збагаченого метанолом рідкого потоку, вилученого з продукту синтезу метанолу або зони скрубберного очищення, використовують як джерело метанолу в зоні реакції дегідратації-гідролізу. Однак при необхідності, в зону реакції дегідратації-гідролізу можна подавати додатковий метанол. Додаткові джерела метанолу включають, наприклад, рециркуляційні потоки, що включають метанол, і метанол, одержаний з одного або більше наступних джерел: збагачений диметиловим ефіром потік продукту і збагачений оцтовою кислотою потік продукту. Інші джерела додаткового метанолу включають

метанол, що поставляється. Проте в основному немає необхідності додавати метанол, що поставляється, в зону реакції дегідратації-гідролізу.

При необхідності додатковий метилацетат також можна подавати в зону реакції дегідратації-гідролізу. Додаткові джерела метилацетату включають, наприклад, рециркуляційні потоки, що включають метилацетат, і метилацетат, відокремлені принаймні з одного наступного джерела: збагачений диметиловим ефіром потік продукту і збагачений оцтовою кислотою потік продукту. Інші джерела додаткового метилацетату включають метилацетат, що поставляється. Проте в основному немає необхідності додавати метилацетат, що поставляється, в зону реакції дегідратації-гідролізу.

Метанол і метилацетат контактують в зоні реакції дегідратації-гідролізу при будь-якому необхідному співвідношенні, але відповідно молярне співвідношення метанолу та метилацетату знаходиться в інтервалі від 1: 0,1 до 1:10, наприклад, від 1:0,2 до 1:5, наприклад, від 1:0,5 до 1:2.

В одному варіанті даного винаходу молярне співвідношення метанолу та метилацетату, що подаються в зону реакції дегідратації-гідролізу, включаючи будь-які рециркуляційні потоки, становить від 1:1 до 1:10, наприклад, від 1:1 до 1:5.

Для гідролізу метилацетату як реагенту необхідна вода. Вода накопичується *in situ* в зоні реакції дегідратації-гідролізу. Однак переважно воду можна вводити в зону реакції дегідратації-гідролізу як компонента одного або більше живлячих потоків, що подаються в зону реакції дегідратації-гідролізу, наприклад, у вигляді одного або більше наступних матеріалів: збагачений метилацетатом і збагачений метанолом потоки і рециркуляційні потоки, або воду можна додавати у вигляді окремого додаткового потоку.

Кількість води, що подається в зону реакції дегідратації-гідролізу, не повинна бути настільки велика, щоб приводити до значного зниження каталітичної ефективності. Зазвичай воду додають у кількості в інтервалі від 0,1 до 50 мол.%, переважно в інтервалі від 3 до 40 мол.% і більш переважно від 5 до 30 мол.% у розрахунку на загальний потік метилацетату, метанолу та води, що надходить у зону реакції дегідратації-гідролізу.

У зону реакції дегідратації-гідролізу можна також подавати розріджувач, такий як інертний газ, наприклад, азот і гелій.

Реакцію дегідратації-гідролізу можна проводити в паровій або рідкій фазі, наприклад, процес з фіксованим шаром або реакція в суспензійній фазі.

Збагачені метилацетатом потоки, вилучені з продукту реакції карбонілювання, і збагачені метанолом потоки, вилучені з продукту синтезу метанолу або зони скрубного очищення, знаходяться в рідкій фазі. Таким чином, при необхідності проведення реакції дегідратації-гідролізу в паровій фазі ці потоки краще перевести в парову фазу, наприклад, в попередньому нагрівачі перед контактуванням з каталізатором (ами) реакції дегідратації-гідролізу.

Реакцію дегідратації-гідролізу зазвичай проводять при контактуванні збагаченого метанолом і збагаченого метилацетатом потоків з каталізатором при температурі в інтервалі від 100 до 350°C. Реакцію дегідратації-гідролізу можна проводити в рідкій або паровій фазі. Процеси в рідкій фазі краще проводять при температурі в інтервалі від 100 до 300°C, такому як від 140 до 210°C. Процеси в паровій фазі краще проводять при температурі в інтервалі від 150 до 350°C, такому як від 160 до 300°C.

Реакцію дегідратації-гідролізу можна проводити при атмосферному тиску або при тиску, більше атмосферного. Якщо реакцію дегідратації-гідролізу необхідно проводити в рідкій фазі, то кращим є проведення процесу при загальному тиску, достатньому для підтримки продукту диметилового ефіру в розчині. Відповідно тиск становить принаймні 40 бар над., наприклад, від 40 до 100 бар над. Якщо реакцію дегідратації-гідролізу проводять в паровій фазі, то придатний тиск знаходиться в інтервалі від атмосферного до 30 бар над. (від атмосферного до 3000 кПа), наприклад, від 5 до 20 бар над. (від 500 кПа до 2000 кПа).

В одному варіанті реакцію дегідратації-гідролізу проводять в рідкій фазі при температурі в інтервалі від 100 до 300°C, такому як від 140 до 210°C, і при тиску принаймні 40 бар над., такому як від 40 до 100 бар над. (від 4000 кПа до 10000 кПа).

В іншому варіанті реакцію дегідратації-гідролізу проводять в паровій фазі при температурі в інтервалі від 150 до 350°C, такому як від 160 до 300°C, і при тиску в інтервалі від атмосферного до 30 бар над. (від атмосферного до 3000 кПа), такому як від 5 до 20 бар над. (від 500 кПа до 2000 кПа).

Відповідно реакцію дегідратації-гідролізу проводять при ОШПГ в інтервалі від 500 до 40000 год<sup>-1</sup>.

Відповідно реакцію дегідратації-гідролізу проводять при об'ємній швидкості подачі рідини (ОШПР) в інтервалі від 0,2 до 20.

Продукт реакції дегідратації-гідролізу включає оцтову кислоту і диметилловий ефір. Збагачений оцтовою кислотою і збагачений диметилловим ефіром потоки продуктів можна вилучати з продукту реакції дегідратації-гідролізу з використанням будь-яких придатних технологій.

Відповідно реакцію дегідратації-гідролізу з утворенням продукту, що включає оцтову кислоту і диметилловий ефір, і вилучення збагаченого оцтовою кислотою і збагаченого диметилловим ефіром потоків продуктів можна проводити з використанням реакційної дистиляції. Технології та апарати для реакційної дистиляції відомі спеціалістам у даній галузі техніки. Звичайно потоки, збагачені метанолом і метилацетатом, направляють в стандартну колону для реакційної дистиляції при тиску, наприклад, в інтервалі від атмосферного до 20 бар над. (від атмосферного до 2000 кПа) і при температурі в інтервалі від 100 до 350°C, при цьому одержують продукт реакції дегідратації-гідролізу, який сам по собі розділяється з утворенням потоку продукту, збагаченого диметилловим ефіром, який зазвичай видаляють з верхньої частини колони, і збагачений оцтовою кислотою потік продукту, який зазвичай видаляють з нижньої частини колони для реакційної дистиляції.

В іншому варіанті, якщо реакцію дегідратації-гідролізу проводять, наприклад, в реакторі з фіксованим шаром або в реакторі з суспензійним шаром, то потік продукту реакції дегідратації-гідролізу можна відводити з цих реакторів.

Диметилловий ефір характеризується низькою температурою кипіння (-24°C), а оцтова кислота - високою температурою кипіння (118°C). Тому збагачені оцтовою кислотою і диметилловим ефіром потоки продуктів можна вилучати з відведеного продукту реакції дегідратації-гідролізу за стандартними технологіями очищення, таким як дистиляція в одній або більше стандартних колон для дистиляції.

Зазвичай колона для дистиляції являє собою тарілчасту колону або колону з насадками. Величини температури і тиску в колонах можуть змінюватися в певному інтервалі. Відповідно тиск в колоні для дистиляції знаходиться, наприклад, в інтервалі від атмосферного до 20 бар над.

Температура в колоні для дистиляції зазвичай знаходиться в інтервалі між температурами кипіння компонентів, що видаляються з верхньої частини колони, і температурою кипіння компонентів, що видаляються з нижньої частини колони. Як відомо спеціалістам у даній галузі техніки, температура в даній конкретній точці колони для дистиляції залежить від складу матеріалу в даній точці і від тиску в колоні. Відповідно колони для дистиляції можна експлуатувати при температурі в інтервалі від 25 до 200°C, наприклад, при температурі в основі колони в інтервалі від 110 до 200°, і у верхній частині колони в інтервалі від 25 до 100°C. Потік продукту, збагаченого диметилловим ефіром, зазвичай вилучають з верхньої частини колони, і потік продукту, збагаченого оцтовою кислотою, зазвичай вилучають з нижньої частини колони для дистиляції.

Відповідно принаймні частину, і переважно практично всю кількість, потоку продукту, збагаченого диметилловим ефіром, повертають у реакційну зону карбонілювання через рециркуляційну систему. Переважно така рециркуляція призводить до зниження кількості свіжого диметилового ефіру, яку необхідно направляти в реакційну зону карбонілювання. Перевага полягає в тому, що рециркуляція диметилового ефіру в реакційну зону карбонілювання забезпечує одержання оцтової кислоти з єдиного живлячого потоку синтез-газу і одночасно дозволяє знизити необхідність в подачі свіжого диметилового ефіру.

Дегідратація метанолу та гідроліз метилацетату є рівноважним реакціями, і, отже, крім оцтової кислоти і диметилового ефіру, продукт реакції дегідратації-гідролізу зазвичай також включає одну або більше таких речовин: метанол, що не прореагував і метилацетат, що не прореагував. Зазвичай продукт реакції дегідратації-гідролізу також включає воду. Таким чином, один або обидва збагачених оцтовою кислотою і диметилловим ефіром потоки, вилучені з продукту реакції дегідратації-гідролізу, можуть також містити одну або більше наступних речовин: метанол, метилацетат і вода.

Даний винахід, крім того, включає вилучення одного або більше компонентів, вибраних з метанолу, метилацетату і води, принаймні з частини одного або більше збагачених оцтовою кислотою і диметилловим ефіром потоків продукту, і рециркуляцію одного або більше вилучених компонентів у зону реакції дегідратації-гідролізу.

Метанол, метилацетат і воду можна вилучати з одного або обох збагачених оцтовою кислотою і диметилловим ефіром потоків, при цьому одержують очищену оцтову кислоту і очищений диметилловий ефір, відповідно, наприклад, з використанням стандартних технологій очищення, таких як дистиляція в одній або більше колон для дистиляції.

Очищений диметиловий ефір можна поставляти на ринок або використовувати як паливо або сировину для хімічних процесів, включаючи використання як живлячого потоку в реакційну зону карбонілювання за даним винаходом.

Очищену оцтову кислоту можна поставляти на ринок або використовувати як сировину для ряду хімічних процесів, таких як одержання вінілацетату або етилацетату.

Об'єднаний спосіб за даним винаходом можна експлуатувати в безперервному режимі або періодичному режимі, переважно в безперервному режимі.

На фіг. 1 представлена схема, що ілюструє один варіант здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти. Об'єднана установка 110 включає живлячий трубопровід синтез-газу 112 і живлячий трубопровід диметилового ефіру 114, приєднані до реактора карбонілювання 116. При експлуатації свіжий синтез-газ нагрівають до температури, необхідної для реакції карбонілювання, і потім направляють в реактор карбонілювання 116 через живлячий трубопровід синтез-газу 112. Синтез-газ включає монооксид вуглецю, водень і не обов'язково діоксид вуглецю і переважно характеризується стехіометричним числом (СЧ) в інтервалі від 0,9 до 1,3. Сухий диметиловий ефір надходить у реактор карбонілювання 116 через живлячий трубопровід диметилового ефіру 114, який з'єднується з живлячим трубопроводом синтез-газу 112 перед вхідним отвором в реактор карбонілювання 116. Реактор карбонілювання 116 містить каталізатор, що виявляє активність у карбонілюванні диметилового ефіру з утворенням метилацетату, наприклад, морденіт сімейства цеолітів, зазвичай морденіт в Н-формі. Диметиловий ефір і синтез-газ контактують з каталізатором в реакторі карбонілювання 116 при температурі в інтервалі від 250 до 350°C і загальному тиску в інтервалі від 10 до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання, що включає метилацетат і синтез-газ, збагачений воднем, який відводять з реактора карбонілювання 116 через трубопровід продукту реакції карбонілювання 118 і направляють на першу установку розділення 120, включає, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор. На установці розділення 120 продукт реакції карбонілювання охолоджують, відповідно до температури в інтервалі від 40 до 50°C, і з нього вилучають рідкий збагачений метилацетатом потік і потік синтез-газу. Рідкий збагачений метилацетатом потік видаляють з установки розподілу 120 через трубопровід для рідкого метилацетату 122. Синтез-газ видаляють з першої установки розподілу 120 через перший трубопровід для синтез-газу 124. Перший трубопровід для синтез-газу 124 приєднаний до реактора синтезу метанолу 126 і не обов'язково весь синтез-газ, узятий із першої установки розділення 120, нагрівають в одному або більше теплообмінниках (не показані) до температури, необхідної для синтезу метанолу, і направляють в реактор синтезу метанолу 126. В іншому варіанті синтез-газ, узятий із установки розподілу 120, розділяють на 2 частини, перша з яких складається з синтез-газу, наприклад, містить від 60 до 85 мол.% синтез-газу, не обов'язково стисненого до тиску реакції карбонілювання в одному або більше компресорів (не показані) і її повертають в реактор карбонілювання 116 через не обов'язковий рециркуляційний трубопровід першого синтез-газу 128, і другу частину нагрівають в одному або більше теплообмінників до температури, необхідної для синтезу метанолу (не показані) і направляють в реактор синтезу метанолу 126. Реактор синтезу метанолу 126 містить каталізатор, що виявляє активність у синтезі метанолу, наприклад, комерційний мідь-вмісний каталізатор синтезу метанолу, наприклад, каталізатор Katalco™ фірми Johnson Matthey plc. Синтез-газ, спрямований в реактор синтезу метанолу 126, контактує з каталізатором в умовах синтезу метанолу, таких як температура в інтервалі від 230 до 275°C і загальний тиск в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував. Продукт синтезу метанолу відводять з реактора синтезу метанолу 126 через трубопровід продукту синтезу метанолу 130 і подають на другу установку розділення 132, яка містить, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор, де його охолоджують відповідно до температури в інтервалі від 30 до 50°C і розділяють для вилучення рідкого збагаченого метанолом потоку і потоку синтез-газу. Рідкий збагачений метанолом потік видаляють з другої установки розділення 132 через трубопровід рідкого метанолу 134, і синтез-газ видаляють з другої установки розділення 132 через другий трубопровід синтез-газу 136. Синтез-газ можна видаляти у вигляді продувного потоку, всю його кількість або його частину, таку як від 90 до 99%, можна повертати в реактор синтезу метанолу 126 через не обов'язковий рециркуляційний трубопровід другий синтез-газу 138. Рідкий збагачений метилацетатом потік, віддалений з першої установки розділення 120 через трубопровід рідкого метилацетату 122, і рідкий збагачений метанолом потік, видалений з другої установки розподілу 132 через трубопровід рідкого метанолу 134, об'єднують, не обов'язково перетворюють на парову фазу, наприклад, в попередньому нагрівачі (не показаний), і подають в реактор дегідратації-гідролізу 140. Реактор

140 містить принаймні один каталізатор, що виявляє активність у дегідратації метанолу і активність у гідролізі метилацетату, наприклад, цеоліт, такий як феріерит. Воду, відповідно в кількості від 0,1 до 50 мол.% в розрахунку на загальний живлячий потік реактора 140, подають в реактор дегідратації-гідролізу 140 через живлячий трубопровід води 150. Метанол і метилацетат перетворюються в реакторі дегідратації-гідролізу 140 в умовах реакції дегідратації-гідролізу, зазвичай при температурі в інтервалі від 100 до 350°C і при тиску від атмосферного і вище, в продукт реакції дегідратації-гідролізу, що включає диметиловий ефір і оцтову кислоту, який відводять з реактора дегідратації-гідролізу 140 через трубопровід продукту реакції дегідратації-гідролізу 142. Продукт реакції дегідратації-гідролізу подають на третю установку розділення 144, що включає, наприклад, одну або більше колон для дистиляції, що відповідно експлуатуються при температурі в інтервалі від 25 до 200°C і при тиску від атмосферного до 30 бар над., при цьому вилучають збагачений оцтовою кислотою потік і збагачений диметиловим ефіром потік. Збагачений оцтовою кислотою потік видаляють з третьої установки розділення 144, зазвичай з нижньої частини колони, через трубопровід видалення оцтової кислоти 146. Збагачений диметиловим ефіром потік видаляють з третьої установки розділення 144 зазвичай з верхньої частини колони через трубопровід видалення диметилового ефіру 148. Обидва потоки, збагачені оцтовою кислотою і диметиловим ефіром, можуть також містити різні кількості метанолу, метилацетату і води, і їх необов'язково можна видалити з потоків і повертати в реактор дегідратації-гідролізу 140 (не показано) через рециркуляційну систему.

На фіг. 2 представлена схема, що ілюструє один варіант здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає подачу свіжого синтез-газу в зони карбонілювання і синтезу метанолу і скрубберне очищення синтез-газу для синтезу метанолу. Об'єднана установка 210 включає живлячий трубопровід синтез-газу 212 і живлячий трубопровід диметилового ефіру 214, приєднані до реактора карбонілювання 216. При експлуатації перший свіжий синтез-газ нагрівають до температури, необхідної для реакції карбонілювання, і потім направляють в реактор карбонілювання 216 через живлячий трубопровід синтез-газу 212. Синтез-газ включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю і переважно характеризується СЧ в інтервалі від 0,05 до 1,1. Сухий диметиловий ефір надходить у реактор карбонілювання 216 через живлячий трубопровід диметилового ефіру 214, який з'єднується з живлячим трубопроводом синтез-газу 212 перед вхідним отвором в реактор карбонілювання 216. Реактор карбонілювання 216 містить каталізатор, що виявляє активність у карбонілюванні диметилового ефіру з утворенням метилацетату, наприклад, морденіт сімейства цеолітів, зазвичай морденіт в Н-формі. Диметиловий ефір і синтез-газ контактують з каталізатором в реакторі карбонілювання 216 при температурі в інтервалі від 250 до 350°C і загальному тиску в інтервалі від 10 до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання, що включає метилацетат і синтез-газ, збагачений воднем, який відводять з реактора карбонілювання 216 через трубопровід продукту реакції карбонілювання 218 і направляють на першу установку розділення 220, що включає, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор. На установці розділення 220 продукт реакції карбонілювання охолоджують, відповідно до температури в інтервалі від 40 до 50°C, і з нього вилучають рідкий збагачений метилацетатом потік і потік синтез-газу, що містить невелику кількість метилацетату, наприклад, в кількості в інтервалі від 0,1 до 5 мол.%. Рідкий збагачений метилацетатом потік видаляють з установки розділення 220 через трубопровід для рідкого метилацетату 222. Синтез-газ видаляють з першої установки розділення 220 через перший трубопровід для синтез-газу 224 і розділяють на першу і другу частини, наприклад, з використанням придатної системи клапанів. Першу частину синтез-газу, що відповідно включає від 1 до 20 мол.%, подають на скрубберну установку 232. Другу частину синтез-газу, що зазвичай включає від 80 до 99 мол.%, повертають в реактор карбонілювання 216 через перший рециркуляційний трубопровід синтез-газу 230. Скрубберна установка 232 включає, наприклад, протиток потоку рідкого очищаючого розчинника, відповідно включаючого метанол, через трубопровід розчинника 234, і потоку синтез-газу, що включає метилацетат, який подають на скрубберну установку 232, і який контактує в ній з рідким очищаючим розчинником для видалення метилацетату. Рідкий очищаючий розчинник, що містить абсорбований метилацетат та інші компоненти, розчинні у ньому, наприклад, диметиловий ефір і оцтову кислоту, видаляють з скрубберної установки 232 через трубопровід видалення розчинника 262, і очищений синтез-газ, збіднений метилацетатом, видаляють через трубопровід очищеного синтез-газу 236 і подають в реактор синтезу метанолу 238. Другий потік свіжого синтез-газу, що містить монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю, подають в реактор синтезу метанолу 238 через другий трубопровід синтез-газу 268. Другий трубопровід синтез-газу 268 приєднаний до трубопроводу очищеного синтез-газу 236 і об'єднаний живлячий потік нагрівають в одному або

більше теплообмінниках до температури, необхідної для синтезу метанолу (не показані) і направляють в реактор синтезу метанолу 238. Реактор синтезу метанолу 238 містить каталізатор, що виявляє активність у синтезі метанолу, наприклад, комерційний мідь-вмісний каталізатор синтезу метанолу, наприклад, каталізатор Katalko<sup>TM</sup> фірми Johnson Matthey plc.

5 Об'єднаний синтез-газ, що подається в реактор синтезу метанолу 238, контактує з каталізатором в умовах синтезу метанолу, таких як температура в інтервалі від 230 до 275°C і загальний тиск в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував. Продукт синтезу метанолу відводять з реактора синтезу метанолу 238 через трубопровід

10 продукту синтезу метанолу 240 і подають на другу установку розділення 242, яка містить, наприклад, теплообмінник і барабанный сепаратор, де його охолоджують відповідно до температури в інтервалі від 30 до 50°C і розділяють для вилучення рідкого збагаченого метанолом потоку і потоку синтез-газу. Рідкий збагачений метанолом потік видаляють з другої установки розділення 242 через трубопровід рідкого метанолу 244, і синтез-газ видаляють з

15 другої установки розділення 242 через другий трубопровід синтез-газу 246. Синтез-газ розділяють, наприклад, з використанням придатної системи клапанів, на першу частину, що включає від 90 до 99% синтез-газу, і другу частину, яка відповідно містить від 1 до 10% синтез-газу. Першу частину синтез-газу повертають в реактор синтезу метанолу 238 через другий рециркуляційний трубопровід синтез-газу 250, який приєднаний до трубопроводу очищеного

20 синтез-газу 236 таким чином, що перша частина синтез-газу об'єднана з очищеним синтез-газом і свіжим синтез-газом перед подачею в реактор синтезу метанолу 238. Другу частину синтез-газу видаляють у вигляді продувного потоку. Рідкий збагачений метилацетатом потік, видалений з першої установки розділення 220 через трубопровід рідкого метилацетату 222, і рідкий збагачений метанолом потік, видалений з другої установки розділення 242 через

25 трубопровід рідкого метанолу 244, об'єднують, необов'язково перетворюють на парову фазу, наприклад, в попередньому нагрівачі (не показаний), і подають в реактор дегідратації-гідролізу 254. Реактор 254 містить принаймні один каталізатор, що виявляє активність у дегідратації метанолу, і активність у гідролізі метилацетату, наприклад, цеоліт, такий як ферієрит. Воду, відповідно в кількості від 0,1 до 50 мол.% в розрахунку на загальний живлячий потік в реактор

30 254, подають в реактор дегідратації-гідролізу 254 через живлячий трубопровід води 256. Метанол і метилацетат перетворюються в реакторі дегідратації-гідролізу 254 в умовах реакції дегідратації-гідролізу, зазвичай при температурі в інтервалі від 100 до 350°C і при тиску від атмосферного і вище, в продукт реакції дегідратації-гідролізу, що включає диметиловий ефір і оцтову кислоту, який відводять з реактора дегідратації-гідролізу 254 через трубопровід продукту

35 реакції дегідратації-гідролізу 258. Продукт реакції дегідратації-гідролізу подають на третю установку розділення 260, що включає, наприклад, одну або більше колон для дистиляції, що відповідно експлуатуються при температурі в інтервалі від 25 до 200°C і при тиску від атмосферного до 30 бар над., при цьому вилучають збагачений оцтовою кислотою потік і збагачений диметиловим ефіром потік. Збагачений оцтовою кислотою потік видаляють з третьої

40 установки розділення 260, зазвичай з нижньої частини колони, через трубопровід видалення оцтової кислоти 264. Збагачений диметиловим ефіром потік видаляють з третьої установки розділення 260 зазвичай з верхньої частини колони через трубопровід видалення диметилового ефіру 266. Обидва потоки, збагачені оцтовою кислотою і диметиловим ефіром, можуть також містити різні кількості метанолу, метилацетату і води, і їх необов'язково можна видаляти з

45 потоків і повертати в реактор дегідратації-гідролізу 254 (не показано) через рециркуляційну систему.

На фіг. 3 представлена схема, що ілюструє один варіант здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає скрубберне очищення синтез-газу для синтезу метанолу. Об'єднана установка 310 включає живлячий трубопровід синтез-газу 312 і живлячий трубопровід диметилового ефіру 314, приєднані до реактора карбонілювання 316.

50 При експлуатації перший свіжий синтез-газ нагрівають до температури, необхідної для реакції карбонілювання, і потім направляють в реактор карбонілювання 316 через живлячий трубопровід синтез-газу 312. Синтез-газ включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю і переважно характеризується СЧ в інтервалі від 0,9 до 1,3. Сухий диметиловий ефір надходить у

55 реактор карбонілювання 316 через живлячий трубопровід диметилового ефіру 314, який з'єднується з живлячим трубопроводом синтез-газу 312 перед вхідним отвором в реактор карбонілювання 316. Реактор карбонілювання 316 містить каталізатор, що виявляє активність у карбонілюванні диметилового ефіру з утворенням метилацетату, наприклад, морденіт сімейства цеолітів, зазвичай морденіт в Н-формі. Диметиловий ефір і синтез-газ контактують з

60 каталізатором в реакторі карбонілювання 316 при температурі в інтервалі від 250 до 350°C і

загальному тиску в інтервалі від 10 до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання, що включає метилацетат і синтез-газ, збагачений воднем, який відводять з реактора карбонілювання 316 через трубопровід продукту реакції карбонілювання 318 і направляють на першу установку розділення 320, що включає, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор. На установці розділення 320 продукт реакції карбонілювання охолоджують, відповідно до температури в інтервалі від 40 до 50°C, і з нього вилучають рідкий збагачений метилацетатом потік і потік синтез-газу, що містить невелику кількість метилацетату, наприклад, в кількості в інтервалі від 0,1 до 5 мол.%. Рідкий збагачений метилацетатом потік видаляють з установки розділення 320 через трубопровід для рідкого метилацетату 322. Синтез-газ видаляють з першої установки розділення 320 через перший трубопровід для синтез-газу 324 і розділяють на першу і другу частини, наприклад, з використанням придатної системи клапанів. Першу частину синтез-газу, що відповідно включає від 20 до 30 мол.%, подають на скрубєрну установку 332. Другу частину синтез-газу, що зазвичай включає від 70 до 80 мол.%, повертають в реактор карбонілювання 316 через перший рециркуляційний трубопровід синтез-газу 330. Скрубєрна установка 332 включає, наприклад, протиток потоку рідкого очищаючого розчинника, відповідно включаючого метанол, через трубопровід розчинника 334, і потоку синтез-газу, що включає метилацетат, який подають на скрубєрну установку 332, і який контактує в ній з рідким очищаючим розчинником для видалення метилацетату. Рідкий очищаючий розчинник, що містить абсорбований метилацетат та інші компоненти, розчинні у ньому, наприклад, диметилловий ефір і оцтову кислоту, видаляють із скрубєрної установки 332 через трубопровід видалення розчинника 362, і очищений синтез-газ, збіднений метилацетатом, видаляють через трубопровід очищеного синтез-газу 336 і подають в реактор синтезу метанолу 338. Реактор синтезу метанолу 338 містить каталізатор, що виявляє активність у синтезі метанолу, наприклад, комерційний мідь-вмісний каталізатор синтезу метанолу, наприклад, каталізатор Katalco™ фірми Johnson Matthey plc. Рециркуляційний синтез-газ, узятий із продукту синтезу метанолу, об'єднують з очищеним синтез-газом через третій рециркуляційний трубопровід синтез-газу 350. Об'єднаний синтез-газ нагрівають в одному або більше теплообмінників до необхідної температури синтезу метанолу (не показані), направляють в реактор синтезу метанолу 338, в якому цей потік контактує з каталізатором в умовах синтезу метанолу, таких як температура в інтервалі від 230 до 275°C і загальний тиск в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував. Продукт синтезу метанолу відводять з реактора синтезу метанолу 338 через трубопровід продукту синтезу метанолу 340 і подають на другу установку розділення 342, яка містить, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор, де його охолоджують відповідно до температури в інтервалі від 30 до 50°C і розділяють для вилучення рідкого збагаченого метанолом потоку і потоку синтез-газу. Рідкий збагачений метанолом потік видаляють із другої установки розділення 342 через трубопровід рідкого метанолу 344, і синтез-газ видаляють із другої установки розділення 342 через другий трубопровід синтез-газу 346. Синтез-газ розділяють, наприклад, з використанням придатної системи клапанів, на першу частину, що включає від 90 до 99% синтез-газу, і другу частину, що відповідно містить від 1 до 10% синтез-газу. Першу частину синтез-газу повертають в реактор синтезу метанолу 338 через другий рециркуляційний трубопровід синтез-газу 350, який приєднаний до трубопроводу очищеного синтез-газу 336. Другу частину синтез-газу видаляють у вигляді продувного потоку. Рідкий збагачений метилацетатом потік, видалений з першої установки розділення 320 через трубопровід рідкого метилацетату 322, і рідкий збагачений метанолом потік, видалений з другої установки розділення 342 через трубопровід рідкого метанолу 344, об'єднують, необов'язково перетворюють на парову фазу, наприклад, в попередньому нагрівачі (не показаний), і подають в реактор дегідратації-гідролізу 354. Реактор 354 містить принаймні один каталізатор, що виявляє активність у дегідратації метанолу, і активність у гідролізі метилацетату, наприклад, цеоліт, такий як ферієрит. Воду, відповідно в кількості від 0,1 до 50 мол.% в розрахунку на загальний живлячий потік в реактор 354, подають в реактор дегідратації-гідролізу 354 через живлячий трубопровід води 356. Метанол і метилацетат перетворюються в реакторі дегідратації-гідролізу 354 в умовах реакції дегідратації-гідролізу, зазвичай при температурі в інтервалі від 100 до 350°C і при тиску від атмосферного і вище, в продукт реакції дегідратації-гідролізу, що включає диметилловий ефір і оцтову кислоту, який відводять з реактора дегідратування-гідролізу 354 через трубопровід продукту реакції дегідратації-гідролізу 358. Продукт реакції дегідратації-гідролізу подають на третю установку розділення 360, що включає, наприклад, одну або більше колон для дистиляції, що відповідно експлуатуються при температурі в інтервалі від 25 до 200°C і при тиску від атмосферного до 30 бар над. (від атмосферного до 3000 кПа), при цьому вилучають

збагачений оцтовою кислотою потік і збагачений диметиловим ефіром потік. Збагачений оцтовою кислотою потік видаляють з третьої установки розділення 360, зазвичай з нижньої частини колони, через трубопровід видалення оцтової кислоти 364. Збагачений диметиловим ефіром потік видаляють з третьої установки розділення 360 зазвичай з верхньої частини колони через трубопровід видалення диметилового ефіру 366. Обидва потоки, збагачені оцтовою кислотою і диметиловим ефіром, можуть також містити різні кількості метанолу, метилацетату і води, і їх необов'язково можна видаляти з потоків і повертати в реактор дегідратації-гідролізу 354 (не показано) через рециркуляційну систему.

На фіг. 4 представлена схема, що ілюструє один варіант здійснення даного винаходу, тобто об'єднаний спосіб одержання оцтової кислоти, що включає скрубберне очищення синтез-газу для синтезу метанолу і рециркуляцію диметилового ефіру для карбонілювання. Об'єднана установка 410 включає живлячий трубопровід синтез-газу 412 і живлячий трубопровід диметилового ефіру 414, приєднані до реактора карбонілювання 416. При експлуатації перший свіжий синтез-газ нагрівають до температури, необхідної для реакції карбонілювання, і потім направляють в реактор карбонілювання 416 через живлячий трубопровід синтез-газу 412. Синтез-газ включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю і переважно характеризується СЧ в інтервалі від 0,9 до 1,3. Сухий диметиловий ефір надходить у реактор карбонілювання 416 (не показаний) і рециркуляційний диметиловий ефір через живлячий трубопровід диметилового ефіру 414, який з'єднується з живлячим трубопроводом синтез-газу 412 перед вхідним отвором в реактор карбонілювання 416. Реактор карбонілювання 416 містить каталізатор, що виявляє активність у карбонілюванні диметилового ефіру з утворенням метилацетату, наприклад, морденіт сімейства цеолітів, зазвичай морденіт в Н-формі. Диметиловий ефір і синтез-газ контактують з каталізатором в реакторі карбонілювання 416 при температурі в інтервалі від 250 до 350°C і загальному тиску в інтервалі від 10 до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання, що включає метилацетат і синтез-газ, збагачений воднем, який відводять з реактора карбонілювання 416 через трубопровід продукту реакції карбонілювання 418 і направляють на першу установку розділення 420, що включає, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор. На установці розділення 420 продукт реакції карбонілювання охолоджують, відповідно до температури в інтервалі від 40 до 50°C, і з нього вилучають рідкий збагачений метилацетатом потік і потік синтез-газу, що містить невелику кількість метилацетату, наприклад, в кількості в інтервалі від 0,1 до 5 мол.%. Рідкий збагачений метилацетатом потік видаляють із установки розділення 420 через трубопровід для рідкого метилацетату 422. Синтез-газ видаляють з першої установки розділення 420 через перший трубопровід для синтез-газу 424 і розділяють на першу і другу частини, наприклад, з використанням придатної системи клапанів. Першу частину синтез-газу, що відповідно включає від 20 до 30 мол.%, подають на скрубберну установку 432. Другу частину синтез-газу, що зазвичай включає від 70 до 80 мол.%, повертають в реактор карбонілювання 416 через перший рециркуляційний трубопровід синтез-газу 430. Скрубберна установка 432 включає, наприклад, протиток потоку рідкого очищаючого розчинника, що відповідно включає метанол, через трубопровід розчинника 434, і потоку синтез-газу, що включає метилацетат, який подають на скрубберну установку 432, і який контактує в ній з рідким очищаючим розчинником для видалення метилацетату. Рідкий очищаючий розчинник, що містить абсорбований метилацетат та інші компоненти, розчинні у ньому, наприклад, диметиловий ефір і оцтову кислоту, видаляють із скрубберної установки 432 через трубопровід видалення розчинника 462, і очищений синтез-газ, збіднений метилацетатом, видаляють через трубопровід очищеного синтез-газу 436 і подають в реактор синтезу метанолу 438. Реактор синтезу метанолу 438 містить каталізатор, що виявляє активність у синтезі метанолу, наприклад, комерційний мідь-вмісний каталізатор синтезу метанолу, наприклад, каталізатор Katalko<sup>TM</sup> фірми Johnson Matthey plc. Рециркуляційний синтез-газ, узятий із продукту синтезу метанолу, об'єднують з очищеним синтез-газом через третій рециркуляційний трубопровід синтез-газу 450. Об'єднаний синтез-газ нагрівають в одному або більше теплообмінників до необхідної температури синтезу метанолу (не показані), направляють в реактор синтезу метанолу 438, в якому цей потік контактує з каталізатором в умовах синтезу метанолу, таких як температура в інтервалі від 230 до 275°C і загальний тиск в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував. Продукт синтезу метанолу відводять з реактора синтезу метанолу 438 через трубопровід продукту синтезу метанолу 440 і подають на другу установку розділення 442, яка містить, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор, де його охолоджують відповідно до температури в інтервалі від 30 до 50°C і розділяють для вилучення рідкого збагаченого метанолом потоку і потоку синтез-газу. Рідкий збагачений метанолом потік



видаляють із другої установки розділення 442 через трубопровід рідкого метанолу 444, і синтез-газ видаляють із другої установки розділення 442 через другий трубопровід синтез-газу 446. Синтез-газ розділяють, наприклад, з використанням придатної системи клапанів, на першу частину, що включає від 90 до 99% синтез-газу, і другу частину, що відповідно містить від 1 до 10% синтез-газу. Першу частину синтез-газу повертають в реактор синтезу метанолу 438 через другий рециркуляційний трубопровід синтез-газу 450, який приєднаний до трубопроводу очищеного синтез-газу 436. Другу частину синтез-газу видаляють у вигляді продувного потоку. Рідкий збагачений метилацетатом потік, видалений з першої установки розділення 420 через трубопровід рідкого метилацетату 422, і рідкий збагачений метанолом потік, видалений з другої установки розділення 442 через трубопровід рідкого метанолу 444, об'єднують, необов'язково перетворюють на парову фазу, наприклад, в попередньому нагрівачі (не показаний), і подають в реактор дегідратації-гідролізу 454. Реактор 454 містить принаймні один каталізатор, що виявляє активність у дегідратації метанолу і активність у гідролізі метилацетату, наприклад, цеоліт, такий як феріерит. Воду, відповідно в кількості від 0,1 до 50 мол.% в розрахунку на загальний живлячий потік в реактор 454, подають в реактор дегідратації-гідролізу 454 через живлячий трубопровід води 456. Метанол і метилацетат перетворюються в реакторі дегідратації-гідролізу 454 в умовах реакції дегідратації-гідролізу, зазвичай при температурі в інтервалі від 100 до 350°C і при тиску від атмосферного і вище, в продукт реакції дегідратації-гідролізу, що включає диметилловий ефір і оцтову кислоту, який відводять з реактора дегідратування-гідролізу 454 через трубопровід продукту реакції дегідратації-гідролізу 456. Продукт реакції дегідратації-гідролізу подають на третю установку розділення 458, що включає, наприклад, одну або більше колон для дистиляції, що відповідно експлуатуються при температурі в інтервалі від 25 до 200°C і при тиску від атмосферного до 30 бар над. (від атмосферного до 3000 кПа), при цьому вилучають збагачений оцтовою кислотою потік і збагачений диметилловим ефіром потік. Збагачений оцтовою кислотою потік видаляють з третьої установки розділення 458, зазвичай з нижньої частини колони, через трубопровід видалення оцтової кислоти 460. Збагачений диметилловим ефіром потік видаляють з третьої установки розділення 458 зазвичай з верхньої частини колони через трубопровід видалення диметилового ефіру 414 і повертають у реактор карбонілювання 416. Обидва потоки, збагачені оцтовою кислотою і диметилловим ефіром, можуть також містити різні кількості метанолу, метилацетату і води, і їх необов'язково можна видаляти з потоків і повертати в реактор дегідратації-гідролізу 354 (не показано) через рециркуляційну систему.

На фіг. 5 представлена схема, що ілюструє один варіант здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає скрубберне очищення синтез-газу для синтезу метанолу і подачу збагаченого метанолом потоку в зону скрубберного очищення. Об'єднана установка 510 включає живлячий трубопровід синтез-газу 512 і живлячий трубопровід диметилового ефіру 514, приєднані до реактора карбонілювання 516. При експлуатації перший свіжий синтез-газ нагрівають до температури, необхідної для реакції карбонілювання, і потім направляють в реактор карбонілювання 516 через живлячий трубопровід синтез-газу 512. Синтез-газ включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю і переважно характеризується С4 в інтервалі від 0,9 до 1,3. Сухий диметилловий ефір подають в реактор карбонілювання 516 через живлячий трубопровід диметилового ефіру 514, який приєднаний до живлячого трубопроводу синтез-газу 512 перед вхідним отвором в реактор карбонілювання 516. Реактор карбонілювання 516 містить каталізатор, що виявляє активність у карбонілюванні диметилового ефіру з утворенням метилацетату, наприклад, морденіт сімейства цеолітів, зазвичай морденіт в Н-формі. Диметилловий ефір і синтез-газ контактують з каталізатором в реакторі карбонілювання 416 при температурі в інтервалі від 250 до 350°C і загальному тиску в інтервалі від 10 до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання, що включає метилацетат і синтез-газ, збагачений воднем, який відводять з реактора карбонілювання 516 через трубопровід продукту реакції карбонілювання 518 і направляють на першу установку розділення 520, що включає, наприклад, теплообмінник і барабанный сепаратор. На установці розділення 520 продукт реакції карбонілювання охолоджують, відповідно до температури в інтервалі від 40 до 50°C, і з нього вилучають рідкий збагачений метилацетатом потік і потік синтез-газу, що містить невелику кількість метилацетату, наприклад, в кількості в інтервалі від 0,1 до 5 мол.%. Рідкий збагачений метилацетатом потік видаляють із установки розділення 520 через трубопровід для рідкого метилацетату 522. Синтез-газ видаляють з першої установки розділення 520 через перший трубопровід для синтез-газу 524 і необов'язково розділяють на першу і другу частини, наприклад, з використанням придатної системи клапанів. Першу частину синтез-газу, що відповідно включає від 20 до 30 мол.%, подають на скрубберну установку 528. Другу частину синтез-газу, що зазвичай включає від 70 до 80 мол.%, повертають в реактор карбонілювання

516 через перший рециркуляційний трубопровід синтез-газу 526. При необхідності синтез-газ, узятий із першої установки розділення 520, можна в повному об'ємі направити через перший трубопровід синтез-газу 524 на скрубєрну установку 528. Скрубєрна установка 528 включає, наприклад, протиток потоку рідкого очищаючого розчинника, що відповідно що включає метанол, через трубопровід метанолу 530, і потоку синтез-газу, що включає метилацетат, який пропускають через скрубєрну установку 528, і який контактує в ній з рідким очищаючим розчинником для видалення метилацетату та інших компонентів, розчинних у ньому, наприклад, диметилового ефіру та оцтової кислоти. Метанол, що містить абсорбований метилацетат, видаляють із скрубєрної установки 528 через трубопровід метанолу 532, і очищений синтез-газ, збіднений метилацетатом, видаляють через трубопровід очищеного синтез-газу 534 і подають в реактор синтезу метанолу 534. Очищений на скрубєрній установці синтез-газ необов'язково об'єднують з рециркуляційним синтез-газом через другий рециркуляційний трубопровід синтез-газу 544, нагрівають в одному або більше теплообміннику до необхідної для синтезу метанолу температури (не показані) і подають в реактор синтезу метанолу 536. Реактор синтезу метанолу 536 містить каталізатор, що виявляє активність у синтезі метанолу, наприклад, комерційний мідьвмісний каталізатор синтезу метанолу, наприклад, каталізатор Katalco<sup>TM</sup> фірми Johnson Matthey plc. Очищений на скрубєрній установці синтез-газ, необов'язково об'єднаний з рециркуляційним синтез-газом, контактує з каталізатором в умовах синтезу метанолу, таких як температура в інтервалі від 230 до 275°C і загальний тиск в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував. Продукт синтезу метанолу відводять з реактора синтезу метанолу 536 через трубопровід продукту синтезу метанолу 538 і подають на другу установку розділення 540, яка містить, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор, де його охолоджують відповідно до температури в інтервалі від 30 до 50°C і розділяють для вилучення рідкого збагаченого метанолом потоку і потоку синтез-газу. Рідкий збагачений метанолом потік вилучають з другої установки розділення 540 через трубопровід рідкого метанолу 530, і синтез-газ видаляють із другої установки розділення 540 через другий трубопровід синтез-газу 542, і при необхідності повністю видаляють у вигляді продувного газу. Необов'язково синтез-газ, узятий із другої установки розділення 540, розділяють, наприклад, з використанням придатної системи клапанів, на першу частину, що відповідно включає від 90 до 99% синтез-газу, і другу частину, що відповідно містить від 1 до 10% синтез-газу. Першу частину синтез-газу повертають в реактор синтезу метанолу 536 через другий рециркуляційний трубопровід синтез-газу 544, який приєднаний до трубопроводу очищеного синтез-газу 534. Другу частину синтез-газу видаляють у вигляді продувного потоку. Рідкий збагачений метилацетатом потік, видалений з другої розділової установки 540 через трубопровід рідкого метанолу 530, повертають у скрубєрну установку 528 для використання як рідкого очищаючого розчинника. Рідкий збагачений метилацетатом потік, вилучений з першої установки розділення 520 через трубопровід рідкого метилацетату 522, і потік розчинника, що містить метанол і абсорбований метилацетат, вилучений зі скрубєрної установки 528 через трубопровід метанолу 532, об'єднують, необов'язково перетворюють на парову фазу, наприклад, в попередньому нагрівачі (не показаний), і подають в реактор дегідратації-гідролізу 546. Реактор 546 містить принаймні один каталізатор, що виявляє активність у дегідратації метанолу і активність у гідролізі метилацетату, наприклад, цеоліт, такий як ферієрит. Воду, відповідно в кількості від 0,1 до 50 мол.% в розрахунок на загальний живлячий потік в реактор 546, подають в реактор дегідратації-гідролізу 546 через живлячий трубопровід води 546. Метанол і метилацетат перетворюються в реакторі дегідратації-гідролізу 546 в умовах реакції дегідратації-гідролізу, зазвичай при температурі в інтервалі від 100 до 350°C і при тиску від атмосферного і вище, в продукт реакції дегідратації-гідролізу, що включає диметиловий ефір і оцтову кислоту, який відводять з реактора дегідратації-гідролізу 546 через трубопровід продукту реакції дегідратації-гідролізу 550. Продукт реакції дегідратації-гідролізу подають на третю установку розділення 552, включає, наприклад, одну або більше колон для дистиляції, що відповідно експлуатуються при температурі в інтервалі від 25 до 200°C і при тиску від атмосферного до 30 бар над. (від атмосферного до 3000 кПа), при цьому вилучають збагачений оцтовою кислотою потік і збагачений диметиловим ефіром потік. Збагачений оцтовою кислотою потік видаляють з третьої установки розділення 552, зазвичай з нижньої частини колони, через трубопровід видалення оцтової кислоти 554. Збагачений диметиловим ефіром потік видаляють з третьої установки розділення 552 зазвичай з верхньої частини колони через трубопровід видалення диметилового ефіру 556. Обидва потоки, збагачені оцтовою кислотою і диметиловим ефіром, можуть також містити різні кількості метанолу, метилацетату і води, і їх необов'язково можна видаляти з

потоків і повертати в реактор дегідратації-гідролізу 546 (не показано) через рециркуляційну систему.

На фіг. 6 представлена схема, що ілюструє один варіант здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає подачу свіжого синтез-газу для карбонілювання і синтезу метанолу і подачу збагаченого метанолом потоку в зону скруберного очищення. Об'єднана установка 610 включає живлячий трубопровід синтез-газу 612 і живлячий трубопровід диметилового ефіру 614, приєднані до реактора карбонілювання 616. При експлуатації перший свіжий синтез-газ нагрівають до температури, необхідної для реакції карбонілювання, і потім направляють в реактор карбонілювання 616 через живлячий трубопровід синтез-газу 612. Синтез-газ включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю і переважно характеризується С<sub>4</sub> в інтервалі від 0,05 до 1,1. Сухий диметиловий ефір подають в реактор карбонілювання 616 через живлячий трубопровід диметилового ефіру 614, який приєднаний до живлячого трубопроводу синтез-газу 612 перед вхідним отвором в реактор карбонілювання 616. Реактор карбонілювання 616 містить каталізатор, що виявляє активність у карбонілюванні диметилового ефіру з утворенням метилацетату, наприклад, морденіт сімейства цеолітів, зазвичай морденіт в Н-формі. Диметиловий ефір і синтез-газ контактують з каталізатором в реакторі карбонілювання 616 при температурі в інтервалі від 250 до 350°C і загальному тиску в інтервалі від 10 до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання, що включає метилацетат і синтез-газ, збагачений воднем, який відводять з реактора карбонілювання 616 через трубопровід продукту реакції карбонілювання 618 і направляють на першу установку розділення 620, що включає, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор. На установці розділення 620 продукт реакції карбонілювання охолоджують, відповідно до температури в інтервалі від 40 до 50°C, і з нього вилучають рідкий збагачений метилацетатом потік і потік синтез-газу, що містить невелику кількість метилацетату, наприклад, в кількості в інтервалі від 0,1 до 5 мол.%. Рідкий збагачений метилацетатом потік видаляють із установки розділення 620 через трубопровід для рідкого метилацетату 622. Синтез-газ видаляють з першої установки розділення 620 через перший трубопровід для синтез-газу 624 і необов'язково розділяють на першу і другу частини, наприклад, з використанням придатної системи клапанів. Першу частину синтез-газу, що відповідно включає від 1 до 20 мол.%, подають на скруберну установку 628. Другу частину синтез-газу, що зазвичай включає від 80 до 99 мол.%, повертають в реактор карбонілювання 616 через перший рециркуляційний трубопровід синтез-газу 626. При необхідності синтез-газ, узятий із першої установки розділення 620, можна в повному об'ємі направити через перший трубопровід синтез-газу 624 на скруберну установку 628. Скруберна установка 628 включає, наприклад, протиток потоку рідкого очищаючого розчинника, що відповідно включає метанол, через трубопровід метанолу 630, і потоку синтез-газу, що включає метилацетат, який подають на скруберну установку 628, і який контактує в ній з рідким очищаючим розчинником для видалення метилацетату та інших компонентів, розчинних у ньому, наприклад, диметилового ефіру та оцтової кислоти. Метанол, що містить абсорбований метилацетат, видаляють із скруберної установки 628 через трубопровід метанолу 632, і очищений синтез-газ, збіднений метилацетатом, видаляють через трубопровід очищеного синтез-газу 634. Очищений на скруберній установці синтез-газ необов'язково об'єднують з другим свіжим синтез-газом через другий трубопровід синтез-газу 636, необов'язково об'єднують з рециркуляційним синтез-газом через другий рециркуляційний трубопровід синтез-газу 646, нагрівають в одному або більше теплообміннику до необхідної для синтезу метанолу температури (не показані) і подають в реактор синтезу метанолу 638. Другий потік свіжого синтез-газу містить монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю. Реактор синтезу метанолу 638 містить каталізатор, що виявляє активність у синтезі метанолу, наприклад, комерційний мідьвмісний каталізатор синтезу метанолу, наприклад, каталізатор Katalko<sup>TM</sup> фірми Johnson Matthey plc. Очищений на скруберній установці синтез-газ і свіжий синтез-газ, необов'язково об'єднані з рециркуляційним синтез-газом, контактують в реакторі синтезу метанолу 638 з каталізатором в умовах синтезу метанолу, таких як температура в інтервалі від 230 до 275°C і загальний тиск в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують продукт синтезу метанолу, що включає метанол і не прореагував синтез-газ. Продукт синтезу метанолу відводять з реактора синтезу метанолу 638 через трубопровід продукту синтезу метанолу 640 і подають на другу установку розділення 642, яка містить, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор, де його охолоджують відповідно до температури в інтервалі від 30 до 50°C і розділяють для вилучення рідкого збагаченого метанолом потоку і потоку синтез-газу. Рідкий збагачений метанолом потік вилучають з другої установки розділення 642 через трубопровід рідкого метанолу 630, і синтез-газ видаляють із другої установки розділення 642 через другий

трубопровід синтез-газу 644, і при необхідності в повному об'ємі видаляють у вигляді продувного газу. Необов'язково синтез-газ, узятий із другої установки розділення 642, розділяють, наприклад, з використанням придатної системи клапанів, на першу частину, що відповідно включає від 90 до 99% синтез-газу, і другу частину, що відповідно містить від 1 до 10% синтез-газу. Першу частину синтез-газу повертають в реактор синтезу метанолу 638 через другий рециркуляційний трубопровід синтез-газу 646, який приєднаний до трубопроводу очищеного синтез-газу 634. Другу частину синтез-газу видаляють у вигляді продувного потоку. Рідкий збагачений метилацетатом потік, видалений з другої розділової установки 642 через трубопровід рідкого метанолу 630, повертають у скрубєрну установку 628 для використання як рідкий очищаючий розчинник. Рідкий збагачений метилацетатом потік, вилучений з першої установки розділення 620 через трубопровід рідкого метилацетату 622, і потік розчинника, що містить метанол і абсорбований метилацетат, вилучений зі скрубєрної установки 628 через трубопровід метанолу 632, об'єднують, необов'язково перетворюють на парову фазу, наприклад, в попередньому нагрівачі (не показаний), і подають в реактор дегідратації-гідролізу 648. Реактор 648 містить принаймні один каталізатор, що виявляє активність у дегідратації метанолу і активність у гідролізі метилацетату, наприклад, цеоліт, такий як ферієрит. Воду, відповідно в кількості від 0,1 до 50 мол.% в розрахунок на загальний живлячий потік в реактор 648, подають в реактор дегідратації-гідролізу 648 через живлячий трубопровід води 650. Метанол і метилацетат перетворюються в реакторі дегідратації-гідролізу 648 в умовах реакції дегідратації-гідролізу, зазвичай при температурі в інтервалі від 100 до 350°C і при тиску від атмосферного і вище, в продукт реакції дегідратації-гідролізу, що включає диметиловий ефір і оцтову кислоту, який відводять з реактора дегідратування-гідролізу 648 через трубопровід продукту реакції дегідратації-гідролізу 652. Продукт реакції дегідратації-гідролізу подають на третю установку розділення 654, що включає, наприклад, одну або більше колон для дистиляції, що відповідно експлуатуються при температурі в інтервалі від 25 до 200°C і при тиску від атмосферного до 30 бар над. (від атмосферного до 3000 кПа), при цьому вилучають збагачений оцтовою кислотою потік і збагачений диметиловим ефіром потік. Збагачений оцтовою кислотою потік видаляють з третьої установки розділення 654, зазвичай з нижньої частини колони, через трубопровід видалення оцтової кислоти 656. Збагачений диметиловим ефіром потік видаляють з третьої установки розділення 654 зазвичай з верхньої частини колони через трубопровід видалення диметилового ефіру 658. Обидва потоки, збагачені оцтовою кислотою і диметиловим ефіром, можуть також містити різні кількості метанолу, метилацетату і води, і їх необов'язково можна видаляти з потоків і повертати в реактор дегідратації-гідролізу 648 (не показано) через рециркуляційну систему.

На фіг. 7 представлена схема, що ілюструє один варіант здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає скрубєрне очищення синтез-газу для синтезу метанолу, подачу збагаченого метанолом потоку в зону скрубєрного очищення і рециркуляцію диметилового ефіру в реактор карбонілювання. Об'єднана установка 710 включає живлячий трубопровід синтез-газу 712 і живлячий трубопровід диметилового ефіру 714, приєднані до реактора карбонілювання 716. При експлуатації перший свіжий синтез-газ нагрівають до температури, необхідної для реакції карбонілювання, і потім направляють в реактор карбонілювання 716 через живлячий трубопровід синтез-газу 712. Синтез-газ включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю і переважно характеризується С<sub>4</sub> в інтервалі від 0,9 до 1,3. Сухий диметиловий ефір подають в реактор карбонілювання 716 через живлячий трубопровід диметилового ефіру 714, який приєднаний до живлячого трубопроводу синтез-газу 712 перед входним отвором в реактор карбонілювання 716. Реактор карбонілювання 716 містить каталізатор, що виявляє активність у карбонілюванні диметилового ефіру з утворенням метилацетату, наприклад, морденіт сімейства цеолітів, зазвичай морденіт в Н-формі. Диметиловий ефір і синтез-газ контактують з каталізатором в реакторі карбонілювання 716 при температурі в інтервалі від 250 до 350°C і загальному тиску в інтервалі від 10 до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання, що включає метилацетат і синтез-газ, збагачений воднем, який відводять з реактора карбонілювання 716 через трубопровід продукту реакції карбонілювання 718 і направляють на першу установку розділення 720, що включає, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор. На установці розділення 720 продукт реакції карбонілювання охолоджують, відповідно до температури в інтервалі від 40 до 50°C, і з нього вилучають рідкий збагачений метилацетатом потік і потік синтез-газу, що містить невелику кількість метилацетату, наприклад, в кількості в інтервалі від 0,1 до 5 мол.%. Рідкий збагачений метилацетатом потік видаляють із установки розділення 720 через трубопровід для рідкого метилацетату 722. Синтез-газ видаляють з першої установки розділення 720 через перший

трубопровід для синтез-газу 724 і необов'язково розділяють на першу і другу частини, наприклад, з використанням придатної системи клапанів. Першу частину синтез-газу, що відповідно включає від 20 до 30 мол.%, подають на скрубєрну установку 728. Другу частину синтез-газу, що зазвичай включає від 70 до 80 мол.%, повертають в реактор карбонілювання 716 через перший рециркуляційний трубопровід синтез-газу 726. Скрубєрна установка 728 включає, наприклад, протиток потоку рідкого очищаючого розчинника, що відповідно включає метанол, через трубопровід метанолу 730, і потоку синтез-газу, що включає метилацетат, який подають на скрубєрну установку 728, і який контактує в ній з рідким очищаючим розчинником для видалення метилацетату та інших компонентів, розчинних у ньому, наприклад, диметилового ефіру і оцтової кислоти. Метанол, що містить абсорбований метилацетат, видаляють із скрубєрної установки 728 через трубопровід метанолу 732, і очищений синтез-газ, збіднений метилацетатом, видаляють через трубопровід очищеного синтез-газу 734. Очищений на скрубєрній установці синтез-газ об'єднують з рециркуляційним синтез-газом через другий рециркуляційний трубопровід синтез-газу 744, нагрівають в одному або більше теплообмінників до необхідної для синтезу метанолу температури (не показані) і подають в реактор синтезу метанолу 736. Другий потік свіжого синтез-газу містить монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю. Реактор синтезу метанолу 736 містить каталізатор, що виявляє активність у синтезі метанолу, наприклад, комерційний мідьвмісний каталізатор синтезу метанолу, наприклад, каталізатор Katalco<sup>TM</sup> фірми Johnson Matthey plc. Об'єднаний синтез-газ контактує в реакторі синтезу метанолу 736 з каталізатором в умовах синтезу метанолу, таких як температура в інтервалі від 230 до 275°C і загальний тиск в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував. Продукт синтезу метанолу відводять з реактора синтезу метанолу 736 через трубопровід продукту синтезу метанолу 738 і подають на другу установку розділення 740, яка містить, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор, де його охолоджують відповідно до температури в інтервалі від 30 до 50°C і розділяють для вилучення рідкого збагаченого метанолом потоку і потоку синтез-газу. Рідкий збагачений метанолом потік вилучають з другої установки розділення 740 через трубопровід рідкого метанолу 730, і синтез-газ видаляють із другої установки розділення 740 через другий трубопровід синтез-газу 742, і при необхідності в повному об'ємі видаляють у вигляді продувного газу. Необов'язково синтез-газ, узятий із другої установки розділення 740, розділяють, наприклад, з використанням придатної системи клапанів, на першу частину, що відповідно включає від 90 до 99% синтез-газу, і другу частину, що відповідно містить від 1 до 10% синтез-газу. Першу частину синтез-газу повертають в реактор синтезу метанолу 736 через другий рециркуляційний трубопровід синтез-газу 744, який приєднаний до трубопроводу очищеного синтез-газу 734. Другу частину синтез-газу видаляють у вигляді продувного потоку. Рідкий збагачений метанолом потік, видалений з другої розділової установки 740 через трубопровід рідкого метанолу 730, повертають у скрубєрну установку 728 для використання як рідкого очищаючого розчинника. Рідкий збагачений метилацетатом потік, вилучений з першої установки розділення 720 через трубопровід рідкого метилацетату 722, і потік розчинника, що містить метанол і абсорбований метилацетат, вилучений зі скрубєрної установки 728 через трубопровід метанолу 732, об'єднують, необов'язково перетворюють на парову фазу, наприклад, в попередньому нагрівачі (не показаний), і подають в реактор дегідратації-гідролізу 746. Реактор 746 містить принаймні один каталізатор, що виявляє активність у дегідратації метанолу і активність у гідролізі метилацетату, наприклад, цеоліт, такий як ферієрит. Воду, відповідно в кількості від 0,1 до 50 мол.% в розрахунку на загальний живлячий потік в реактор 746, подають в реактор дегідратації-гідролізу 746 через живлячий трубопровід води 748. Метанол і метилацетат перетворюються в реакторі дегідратації-гідролізу 746 в умовах реакції дегідратації-гідролізу, зазвичай при температурі в інтервалі від 100 до 350°C і при тиску від атмосферного і вище, в продукт реакції дегідратації-гідролізу, що включає диметиловий ефір і оцтову кислоту, який відводять з реактора дегідратування-гідролізу 746 через трубопровід продукту реакції дегідратації-гідролізу 750. Продукт реакції дегідратації-гідролізу подають на третю установку розділення 752, що включає, наприклад, одну або більше колон для дистиляції, що відповідно експлуатуються при температурі в інтервалі від 25 до 200°C і при тиску від атмосферного до 30 бар над. (від атмосферного до 3000 кПа), при цьому вилучають збагачений оцтовою кислотою потік і збагачений диметиловим ефіром потік. Збагачений оцтовою кислотою потік видаляють з третьої установки розділення 752, зазвичай з нижньої частини колони, через трубопровід видалення оцтової кислоти 754. Збагачений диметиловим ефіром потік видаляють з третьої установки розділення 752 зазвичай з верхньої частини колони через трубопровід видалення диметилового ефіру 714. Обидва потоки, збагачені оцтовою кислотою і диметиловим ефіром, можуть також

містити різні кількості метанолу, метилацетату і води, і їх необов'язково можна видаляти з потоків і повертати в реактор дегідратації-гідролізу 746 (не показано) через рециркуляційну систему.

На фіг. 8 представлена схема, що ілюструє один варіант здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає подачу свіжого синтез-газу в зону карбонілювання і зону синтезу метанолу, подачу збагаченого метанолом потоку в зону скрубного очищення і повернення диметилового ефіру в зону карбонілювання. Об'єднана установка 810 включає живлячий трубопровід синтез-газу 812 і живлячий трубопровід диметилового ефіру 814, приєднані до реактора карбонілювання 816. При експлуатації перший свіжий синтез-газ нагрівають до температури, необхідної для реакції карбонілювання, і потім направляють в реактор карбонілювання 816 через живлячий трубопровід синтез-газу 812. Синтез-газ включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю і переважно характеризується СЧ в інтервалі від 0,05 до 1,1. Сухий свіжий диметиловий ефір (не показано) і рециркуляційний диметиловий ефір надходять в реактор карбонілювання 816 через живлячий трубопровід диметилового ефіру 814, який приєднаний до живлячого трубопроводу синтез-газу 812 перед вхідним отвором в реактор карбонілювання 816. Реактор карбонілювання 816 містить каталізатор, що виявляє активність у карбонілюванні диметилового ефіру з утворенням метилацетату, наприклад, морденіт сімейства цеолітів, зазвичай морденіт в Н-формі. Диметиловий ефір і синтез-газ контактують з каталізатором в реакторі карбонілювання 816 при температурі в інтервалі від 250 до 350°C і загальному тиску в інтервалі від 10 до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання, що включає метилацетат і синтез-газ, збагачений воднем, який відводять з реактора карбонілювання 816 через трубопровід продукту реакції карбонілювання 818 і направляють на першу установку розділення 720, що включає, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор. На установці розділення 820 продукт реакції карбонілювання охолоджують, відповідно до температури в інтервалі від 40 до 50°C, і з нього вилучають рідкий збагачений метилацетатом потік і потік синтез-газу, що містить невелику кількість метилацетату, наприклад, в кількості в інтервалі від 0,1 до 5 мол.%. Рідкий збагачений метилацетатом потік видаляють із установки розділення 820 через трубопровід для рідкого метилацетату 822. Синтез-газ видаляють з першої установки розділення 820 через перший трубопровід для синтез-газу 824 і необов'язково розділяють на першу і другу частини, наприклад, з використанням придатної системи клапанів. Першу частину синтез-газу, що відповідно включає від 20 до 30 мол.%, подають на скрубну установку 828. Другу частину синтез-газу, що зазвичай включає від 80 до 90 мол.%, повертають в реактор карбонілювання 816 через перший рециркуляційний трубопровід синтез-газу 826. Скрубна установка 828 включає, наприклад, протиток потоку рідкого очищаючого розчинника, що відповідно включає метанол, через трубопровід метанолу 830, і потоку синтез-газу, що включає метилацетат, який подають на скрубну установку 828, і який контактує в ній з рідким очищаючим розчинником для видалення метилацетату та інших компонентів, розчинних у ньому, наприклад, диметилового ефіру та оцтової кислоти. Метанол, що містить абсорбований метилацетат, видаляють із скрубної установки 828 через трубопровід метанолу 832, і очищений синтез-газ, збіднений метилацетатом, видаляють через трубопровід очищеного синтез-газу 834. Очищений на скрубній установці синтез-газ об'єднують з другим потоком свіжого синтез-газу через другий рециркуляційний трубопровід синтез-газу 836 і з рециркуляційним синтез-газом через другий рециркуляційний трубопровід синтез-газу 846, і об'єднаний потік нагрівають в одному або більше теплообмінників до необхідної для синтезу метанолу температури (не показані) і подають в реактор синтезу метанолу 838. Другий потік свіжого синтез-газу містить монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю. Реактор синтезу метанолу 838 містить каталізатор, що виявляє активність у синтезі метанолу, наприклад, комерційний мідьвмісний каталізатор синтезу метанолу, наприклад, каталізатор Katalco<sup>TM</sup> фірми Johnson Matthey plc. Об'єднаний синтез-газ контактує в реакторі синтезу метанолу 838 з каталізатором в умовах синтезу метанолу, таких як температура в інтервалі від 230 до 275°C і загальний тиск в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував. Продукт синтезу метанолу відводять з реактора синтезу метанолу 838 через трубопровід продукту синтезу метанолу 840 і подають на другу установку розділення 842, яка містить, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор, де його охолоджують відповідно до температури в інтервалі від 30 до 50°C і розділяють для вилучення рідкого збагаченого метанолом потоку і потоку синтез-газу. Рідкий збагачений метанолом потік вилучають з другої установки розділення 842 через трубопровід рідкого метанолу 830, і синтез-газ видаляють із другої установки розділення 842 через другий

трубопровід синтез-газу 844. Синтез-газ, узятий із другої установки розділення 842, розділяють, наприклад, з використанням придатної системи клапанів, на першу частину, що відповідно включає від 90 до 99% синтез-газу, і другу частину, що відповідно містить від 1 до 10% синтез-газу. Першу частину синтез-газу повертають в реактор синтезу метанолу 838 через другий рециркуляційний трубопровід синтез-газу 846, який приєднаний до трубопроводу очищеного синтез-газу 834. Другу частину синтез-газу видаляють у вигляді продувного потоку. Рідкий збагачений метанолом потік, вилучений з другої розділової установки 842 через трубопровід рідкого метанолу 830, повертають у скрубєрну установку 828 для використання як рідкого очищаючого розчинника. Рідкий збагачений метилацетатом потік, вилучений з першої установки розділення 820 через трубопровід рідкого метилацетату 822, і потік розчинника, що містить метанол і абсорбований метилацетат, вилучений зі скрубєрної установки 828 через трубопровід метанолу 832, об'єднують, необов'язково перетворюють на парову фазу, наприклад, в попередньому нагрівачі (не показаний), і подають в реактор дегідратації-гідролізу 848. Реактор 848 містить принаймні один каталізатор, що виявляє активність у дегідратації метанолу і активність у гідролізі метилацетату, наприклад, цеоліт, такий як ферієрит. Воду, відповідно в кількості від 0,1 до 50 мол.% в розрахунок на загальний живлячий потік в реактор 848, подають в реактор дегідратації-гідролізу 848 через живлячий трубопровід води 850. Метанол і метилацетат перетворюються в реакторі дегідратації-гідролізу 848 в умовах реакції дегідратації-гідролізу, що зазвичай при температурі в інтервалі від 100 до 350°C і при тиску від атмосферного і вище, в продукт реакції дегідратації-гідролізу, що включає диметилловий ефір і оцтову кислоту, який відводять з реактора дегідратування-гідролізу 848 через трубопровід продукту реакції дегідратації-гідролізу 852. Продукт реакції дегідратації-гідролізу подають на третю установку розділення 854, що включає, наприклад, одну або більше колон для дистиляції, що відповідно експлуатуються при температурі в інтервалі від 25 до 200°C і при тиску від атмосферного до 30 бар над. (від атмосферного до 3000 кПа), при цьому вилучають збагачений оцтовою кислотою потік і збагачений диметилловим ефіром потік. Збагачений оцтовою кислотою потік видаляють з третьої установки розділення 854, зазвичай з нижньої частини колони, через трубопровід видалення оцтової кислоти 856. Збагачений диметилловим ефіром потік видаляють з третьої установки розділення 854 зазвичай з верхньої частини колони через трубопровід видалення диметилового ефіру 814 і повертають у реактор карбонілювання 816. Обидва потоки, збагачені оцтовою кислотою і диметилловим ефіром, можуть також містити різні кількості метанолу, метилацетату і води, і їх необов'язково можна видаляти з потоків і повертати в реактор дегідратації-гідролізу 848 (не показано) через рециркуляційну систему.

На фіг. 9 представлена схема, що ілюструє один варіант здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає подачу свіжого синтез-газу в зону карбонілювання і зону синтезу метанолу. Об'єднана установка 910 включає живлячий трубопровід синтез-газу 912 і живлячий трубопровід диметилового ефіру 914, приєднані до реактора карбонілювання 916. При експлуатації перший свіжий синтез-газ нагрівають до температури, необхідної для реакції карбонілювання, і потім направляють в реактор карбонілювання 916 через живлячий трубопровід синтез-газу 912. Синтез-газ включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю і переважно характеризується С<sub>4</sub> в інтервалі від 0,05 до 1,1. Сухий свіжий диметилловий ефір подають в реактор карбонілювання 916 через живлячий трубопровід диметилового ефіру 914, який приєднаний до живлячого трубопроводу синтез-газу 912 перед вхідним отвором в реактор карбонілювання 916. Реактор карбонілювання 916 містить каталізатор, що виявляє активність у карбонілюванні диметилового ефіру з утворенням метилацетату, наприклад, морденіт сімейства цеолітів, зазвичай морденіт в Н-формі. Диметилловий ефір і синтез-газ контактують з каталізатором в реакторі карбонілювання 916 при температурі в інтервалі від 250 до 350°C і загальному тиску в інтервалі від 10 до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання, що включає метилацетат і синтез-газ, збагачений воднем, який відводять з реактора карбонілювання 916 через трубопровід продукту реакції карбонілювання 918 і направляють на першу установку розділення 920, що включає, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор. На установці розділення 920 продукт реакції карбонілювання охолоджують, відповідно до температури в інтервалі від 40 до 50°C, і з нього вилучають рідкий збагачений метилацетатом потік і потік синтез-газу. Рідкий збагачений метилацетатом потік видаляють із установки розділення 920 через трубопровід для рідкого метилацетату 922. Синтез-газ видаляють з першої установки розділення 920 через перший трубопровід для синтез-газу 924. Перший трубопровід синтез-газу 924 приєднаний до реактора синтезу метанолу 926. Синтез-газ, узятий із першої установки розділення 920, нагрівають в одному або більше теплообмінниках (не показані) до необхідної для синтезу метанолу температури і в

повному об'ємі подають в реактор синтезу метанолу 926. При необхідності синтез-газ, узятий із установки розділення 920, розділяють на першу і другу частини, при цьому першу частину синтез-газу, що містить від 80 до 99 мол.%, необов'язково стиснену до тиску реакції карбонілювання в одному або більше компресорах (не показані) повертають в реактор карбонілювання 916 через перший рециркуляційний трубопровід синтез-газу 928, а другу частину синтез-газу, що відповідно включає від 1 до 20 мол.%, нагрівають в одному або більше теплообмінників до необхідної для синтезу метанолу температури (не показані) і подають в реактор синтезу метанолу 926. Другий потік свіжого синтез-газу об'єднують через другий трубопровід синтез-газу 952 з синтез-газом для подачі через трубопровід синтез-газу 924 в реактор синтезу метанолу 926. Другий потік свіжого синтез-газу включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю. Реактор синтезу метанолу 926 містить каталізатор, що виявляє активність у синтезі метанолу, наприклад, комерційний мідьвмісний каталізатор синтезу метанолу, наприклад, каталізатор Katalco<sup>TM</sup> фірми Johnson Matthey plc. Синтез-газ, поданий в реактор синтезу метанолу 926, контактує в умовах синтезу метанолу, таких як температура в інтервалі від 230 до 275°C і загальний тиск в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував. Продукт синтезу метанолу відводять з реактора синтезу метанолу 926 через трубопровід продукту синтезу метанолу 930 і подають на другу установку розділення 932, яка містить, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор, де його охолоджують відповідно до температури в інтервалі від 30 до 50°C і розділяють для вилучення рідкого збагаченого метанолом потоку і потоку синтез-газу. Рідкий збагачений метанолом потік вилучають з другої установки розділення 932 через трубопровід рідкого метанолу 934, і синтез-газ видаляють із другої установки розділення 932 через другий трубопровід синтез-газу 936. Синтез-газ можна в повному обсязі видаляти у вигляді продувного газу або при необхідності весь або частину його, таку як від 90 до 99% синтез-газу, повертати в реактор синтезу метанолу 926 через додатковий другий рециркуляційний трубопровід 938. Рідкий збагачений метилацетатом потік, вилучений з першої установки розділення 920 через трубопровід рідкого метилацетату 922, і потік збагачений метанолом потік, видалений з другої установки розділення 932 через трубопровід метанолу 934, об'єднують, необов'язково перетворюють на парову фазу, наприклад, в попередньому нагрівачі (не показаний), і подають в реактор дегідратації-гідролізу 940. Реактор 940 містить принаймні один каталізатор, що виявляє активність у дегідратації метанолу і активність у гідролізі метилацетату, наприклад, цеоліт, такий як ферієрит. Воду, відповідно в кількості від 0,1 до 50 мол.% в розрахунок на загальний живлячий потік в реактор 940, подають в реактор дегідратації-гідролізу 940 через живлячий трубопровід води 950. Метанол і метилацетат перетворюються в реакторі дегідратації-гідролізу 940 в умовах реакції дегідратації-гідролізу, зазвичай при температурі в інтервалі від 100 до 350°C і при тиску від атмосферного і вище, в продукт реакції дегідратації-гідролізу, що включає диметиловий ефір і оцтову кислоту, який відводять з реактора дегідратації-гідролізу 940 через трубопровід продукту реакції дегідратації-гідролізу 942. Продукт реакції дегідратації-гідролізу подають на третю установку розділення 944, що включає, наприклад, одну або більше колон для дистиляції, що відповідно експлуатуються при температурі в інтервалі від 25 до 200°C і при тиску від атмосферного до 30 бар над. (від атмосферного до 3000 кПа), при цьому вилучають збагачений оцтовою кислотою потік і збагачений диметиловим ефіром потік. Збагачений оцтовою кислотою потік видаляють з третьої установки розділення 944, зазвичай з нижньої частини колони, через трубопровід видалення оцтової кислоти 946. Збагачений диметиловим ефіром потік видаляють з третьої установки розділення 944 зазвичай з верхньої частини колони через трубопровід видалення диметилового ефіру 948. Обидва потоки, збагачені оцтовою кислотою і диметиловим ефіром, можуть також містити різні кількості метанолу, метилацетату і води, і їх необов'язково можна видаляти з потоків і повертати в реактор дегідратації-гідролізу 940 (не показано) через рециркуляційну систему.

На фіг. 10 представлена схема, що ілюструє один варіант здійснення даного винаходу, тобто об'єданого способу одержання оцтової кислоти, що включає подачу свіжого синтез-газу в зону карбонілювання і зону синтезу метанолу, скрубне очищення синтез-газу для синтезу метанолу і повернення диметилового ефіру для карбонілювання через рециркуляційну систему. Об'єднана установка 1010 включає живлячий трубопровід синтез-газу 1012 і живлячий трубопровід диметилового ефіру 1014, приєднані до реактора карбонілювання 1016. При експлуатації перший свіжий синтез-газ нагрівають до температури, необхідної для реакції карбонілювання, і потім направляють в реактор карбонілювання 1016 через живлячий трубопровід синтез-газу 1012. Синтез-газ включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю і переважно характеризується СЧ в інтервалі від 0,05 до 1,1. Сухий свіжий диметиловий ефір і



рециркуляційний диметилловий ефір подають в реактор карбонілювання 1016 (не показаний) через живлячий трубопровід диметилового ефіру 1014, який приєднаний до живлячого трубопроводу синтез-газу 1012 перед вхідним отвором в реактор карбонілювання 1016. Реактор карбонілювання 1016 містить каталізатор, що виявляє активність у карбонілюванні диметилового ефіру з утворенням метилацетату, наприклад, морденіт сімейства цеолітів, зазвичай морденіт в Н-формі. Диметилловий ефір і синтез-газ контактують з каталізатором в реакторі карбонілювання 1016 при температурі в інтервалі від 250 до 350°C і загальному тиску в інтервалі від 10 до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання, що включає метилацетат і синтез-газ, збагачений воднем, який відводять з реактора карбонілювання 1016 через трубопровід продукту реакції карбонілювання 1018 і направляють на першу установку розділення 1020, що включає, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор. На установці розділення 1020 продукт реакції карбонілювання охолоджують, відповідно до температури в інтервалі від 40 до 50°C, і з нього вилучають рідкий збагачений метилацетатом потік і потік синтез-газу, що містить невелику кількість метилацетату, наприклад, в кількості в інтервалі від 0,1 до 5 мол.%. Рідкий збагачений метилацетатом потік видаляють із установки розділення 1020 через трубопровід для рідкого метилацетату 1022. Синтез-газ видаляють із першої установки розділення 1020 через перший трубопровід для синтез-газу 1024 і розділяють, наприклад, з використанням придатної системи клапанів. Першу частину синтез-газу, що відповідно включає його в кількості від 1 до 20 мол.%, подають в скрубберну установку 1032. Другу частину синтез-газу, що відповідно включає від 80 до 99 мол.%, повертають в реактор карбонілювання 1016 через перший рециркуляційний трубопровід синтез-газу 1030. У скрубберну установку 1032 подають, наприклад, в протиток потік рідкого очищаючого розчинника, що відповідно включає метанол, через трубопровід розчинника 1034, і синтез-газ, що включає метилацетат, що подається на скрубберну установку 1032, контактує в ній з рідким розчинником для видалення метилацетату. Рідкий очищаючий розчинник, що містить абсорбований метилацетат та інші компоненти, розчинні у метанолі, відповідно диметилловий ефір і оцтову кислоту, видаляють із скрубберної установки 1032 через трубопровід видалення розчинника 1062, і очищений синтез-газ, збіднений метилацетатом, видаляють через трубопровід очищеного синтез-газу 1036 перед подачею в реактор синтезу метанолу 1038. Реактор синтезу метанолу 1038 містить каталізатор, що виявляє активність у синтезі метанолу, наприклад, комерційний мідьвмісний каталізатор синтезу метанолу, наприклад, каталізатор Katalko<sup>TM</sup> фірми Johnson Matthey plc. Другий потік свіжого синтез-газу подають у реактор синтезу метанолу через другий трубопровід синтез-газу 1066. Другий потік свіжого синтез-газу включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю. Другий потік свіжого синтез-газу та рециркуляційний синтез-газ, узятий із продукту синтезу метанолу, об'єднують з очищеним на скрубберній установці синтез-газом через трубопровід синтез-газу 1066 і другий рециркуляційний трубопровід синтез-газу 1050, відповідно. Об'єднаний синтез-газ нагрівають в одному або більше теплообмінників до необхідної для синтезу метанолу температури (не показано) і подають в реактор синтезу метанолу 1038, де він контактує з каталізатором в умовах синтезу метанолу, таких як температура в інтервалі від 230 до 275°C і загальний тиск в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував. Продукт синтезу метанолу відводять з реактора синтезу метанолу 1038 через трубопровід продукту синтезу метанолу 1040 і подають на другу установку розділення 1042, яка містить, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор, де його охолоджують зазвичай до температури в інтервалі від 30 до 50°C і розділяють для вилучення рідкого збагаченого метанолом потоку і потоку синтез-газу. Рідкий збагачений метанолом потік видаляють із другої установки розділення 1042 через трубопровід рідкого метанолу 1044, і синтез-газ видаляють із другої установки розділення 1042 через другий трубопровід синтез-газу 1046. Синтез-газ розділяють, наприклад, з використанням придатної системи клапанів, на першу частину, що включає відповідно від 90 до 99% синтез-газу, і другу частину, що відповідно містить від 1 до 10% синтез-газу. Першу частину синтез-газу повертають в реактор синтезу метанолу 1038 через другий рециркуляційний трубопровід синтез-газу 1050, який приєднаний до трубопроводу очищеного синтез-газу 1036. Другу частину синтез-газу видаляють у вигляді продувочного потоку. Рідкий збагачений метилацетатом потік, видалений з першої установки розділення 1020 через трубопровід рідкого метилацетату 1022, і рідкий збагачений метанолом потік, видалений з другої установки розділення 1042 через трубопровід рідкого метанолу 1044, об'єднують, необов'язково перетворюють на парову фазу, наприклад, в попередньому нагрівачі (не показаний), і подають в реактор дегідратації-гідролізу 1054. Реактор дегідратації-гідролізу 1054 містить принаймні один каталізатор, що виявляє активність у дегідратації метанолу і активність

у гідролізі метилацетату, наприклад, цеоліт, такий як ферієрит. Воду, зазвичай в кількості від 0,1 до 50 мол.% в розрахунку на загальний живлячий потік реактора дегідратації-гідролізу 1054, подають в реактор 1054 через живлячий трубопровід води 1064. Метанол і метилацетат перетворюються в реакторі дегідратації-гідролізу 1054 в умовах реакції дегідратації-гідролізу, зазвичай при температурі в інтервалі від 100 до 350°C і при тиску від атмосферного або вище, в продукт реакції дегідратації-гідролізу, що включає диметиловий ефір і оцтову кислоту, який відводять з реактора дегідратації-гідролізу 1054 через трубопровід продукту реакції дегідратації-гідролізу 1056. Продукт реакції дегідратації-гідролізу подають на третю установку розділення 1058, що включає, наприклад, одну або більше колон для дистиляції, що відповідно експлуатуються при температурі в інтервалі від 25 до 200°C і при тиску від атмосферного до 30 бар над. (від атмосферного до 3000 кПа), при цьому вилучають збагачений оцтовою кислотою потік і збагачений диметиловим ефіром потік. Збагачений оцтовою кислотою потік видаляють з третьої установки для розділення 1058, зазвичай з нижньої частини колони через трубопровід видалення оцтової кислоти 1060. Збагачений диметиловим ефіром потік видаляють з третьої установки розділення 1058 зазвичай з верхньої частини колони через трубопровід видалення диметилового ефіру 1 014 і повертають у реактор карбонілювання 1016. Обидва потоки, збагачені оцтовою кислотою і диметиловим ефіром, можуть також містити різні кількості метанолу, метилацетату і води, і їх необов'язково можна видаляти з потоків і повертати в реактор дегідратації-гідролізу 1054 (не показано).

На фіг. 11 представлена схема, що ілюструє один варіант здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання оцтової кислоти, що включає скрубберне очищення синтез-газу для синтезу метанолу, подачу збагаченого метанолом потоку в зону скрубберного очищення і повернення рециркуляційних потоків в зону карбонілювання і в зону дегідратації-гідролізу. Об'єднана установка 1110 включає живлячий трубопровід синтез-газу 1112 та живлячий трубопровід диметилового ефіру 1114, приєднані до реактора карбонілювання 1116. При експлуатації перший свіжий синтез-газ нагрівають до температури, необхідної для реакції карбонілювання, і потім направляють в реактор карбонілювання 1116 через живлячий трубопровід синтез-газу 1112. Синтез-газ включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю і переважно характеризується С<sub>Н</sub> в інтервалі від 0,9 до 1,3. Рециркуляційний диметиловий ефір подають в реактор карбонілювання 1116 через живлячий трубопровід диметилового ефіру 1114, який приєднаний до живлячого трубопроводу синтез-газу 1112 перед вхідним отвором в реактор карбонілювання 1116. Реактор карбонілювання 1116 містить каталізатор, що виявляє активність у карбонілюванні диметилового ефіру з утворенням метилацетату, наприклад, морденіт сімейства цеолітів, зазвичай морденіт в Н-формі. Диметиловий ефір і синтез-газ контактують з каталізатором в реакторі карбонілювання 1116 при температурі в інтервалі від 250 до 350°C і загальному тиску в інтервалі від 10 до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання, що включає метилацетат і синтез-газ, збагачений воднем, який відводять з реактора карбонілювання 1116 через трубопровід продукту реакції карбонілювання 1118 і направляють на першу установку розділення 1120, що включає, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор. На установці розділення 1120 продукт реакції карбонілювання охолоджують, відповідно до температури в інтервалі від 40 до 50°C, і з нього вилучають рідкий збагачений метилацетатом потік і потік синтез-газу, що містить невелику кількість метилацетату, наприклад, в кількості в інтервалі від 0,1 до 5 мол.%. Рідкий збагачений метилацетатом потік видаляють із установки розділення 1120 через трубопровід для рідкого метилацетату 1122. Синтез-газ видаляють із першої установки розділення 1120 через перший трубопровід для синтез-газу 1124 і розділяють, наприклад, з використанням придатної системи клапанів. Першу частину синтез-газу, що відповідно включає від 20 до 30 мол.%, подають на скрубберну установку 1032. Другу частину синтез-газу, що відповідно включає від 70 до 80 мол.%, повертають в реактор карбонілювання 1116 через перший рециркуляційний трубопровід синтез-газу 1126. У скрубберну установку 1128 подають, наприклад, в протіток потік рідкого очищаючого розчинника, що відповідно включає метанол, через трубопровід розчинника 1130, і синтез-газ, що включає метилацетат, що подається на скрубберну установку 1128, контактує в ній з рідким розчинником для видалення метилацетату та інших компонентів, розчинних у метанолі, відповідно диметилового ефіру і оцтової кислоти. Метанол, що містить абсорбований метилацетат, видаляють із скрубберної установки 1128 через трубопровід видалення розчинника 1132, і очищений синтез-газ, збіднений метилацетатом, видаляють через трубопровід очищеного синтез-газу 1134. Очищений синтез-газ об'єднують з другим потоком синтез-газу через другий рециркуляційний трубопровід синтез-газу 1144, об'єднаний потік нагрівають в одному або більше теплообмінників до необхідної для синтезу метанолу температури (не показані) і подають в реактор синтезу

метанолу 1136. Реактор синтезу метанолу 1136 містить каталізатор, що виявляє активність у синтезі метанолу, наприклад, комерційний мідьвмісний каталізатор синтезу метанолу, наприклад, каталізатор Kataiko<sup>TM</sup> фірми Johnson Matthey plc. Об'єднаний синтез-газ контактує в реакторі синтезу метанолу з каталізатором в умовах синтезу метанолу, таких як температура в інтервалі від 230 до 275°C і загальний тиск в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував. Продукт синтезу метанолу відводять з реактора синтезу метанолу 1136 через трубопровід продукту синтезу метанолу 1138 і подають на другу установку розділення 1140, яка містить, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор, де його охолоджують відповідно до температури в інтервалі від 30 до 50°C і розділяють для вилучення рідкого збагаченого метанолом потоку і потоку синтез-газу. Рідкий збагачений метанолом потік видаляють із другої установки розділення 1140 через трубопровід рідкого метанолу 1130, і синтез-газ видаляють із другої установки розділення 1140 через другий трубопровід синтез-газу 1142. Синтез-газ, вилучений із другої установки розділення 1140, розділяють, наприклад, з використанням придатної системи клапанів, на першу частину, що включає відповідно від 90 до 99% синтез-газу, і другу частину, що відповідно містить від 1 до 10% синтез-газу. Першу частину синтез-газу повертають в реактор синтезу метанолу 1136 через другий рециркуляційний трубопровід синтез-газу 1144, який приєднаний до трубопроводу очищеного синтез-газу 1134. Другу частину синтез-газу видаляють у вигляді продувного потоку. Рідкий збагачений метанолом потік, видалений з першої установки розділення 1140 через трубопровід рідкого метанолу 1130, повертають у скрубєрну установку 1128. Рідкий збагачений метилацетатом потік, видалений з першої установки розділення 1120 через трубопровід рідкого метилацетату 1122, і потік розчинника на основі метанолу, що містить абсорбований метилацетат і віддалений зі скрубєрної установки 1128 через трубопровід видалення метанолу 1132, об'єднують, необов'язково перетворюють на парову фазу, наприклад, в попередньому нагрівачі (не показаний), і подають в реактор дегідратації-гідролізу 1146. Реактор дегідратації-гідролізу 1146 містить принаймні один каталізатор, що виявляє активність у дегідратації метанолу і активність у гідролізі метилацетату, наприклад, цеоліт, такий як ферієрит. Метанол і метилацетат перетворюються в реакторі дегідратації-гідролізу 1146 в умовах реакції дегідратації-гідролізу, зазвичай при температурі в інтервалі від 100 до 350°C і при тиску від атмосферного або вище, в продукт реакції дегідратації-гідролізу, що включає диметиловий ефір і оцтову кислоту, який відводять з реактора дегідратації-гідролізу 1146 через трубопровід продукту реакції дегідратації-гідролізу 1150. Продукт реакції дегідратації-гідролізу подають на третю установку розділення 1152, що включає, наприклад, одну або більше колон для дистиляції, що відповідно експлуатуються при температурі в інтервалі від 25 до 200°C і при тиску від атмосферного до 30 бар над. (від атмосферного до 3000 кПа), при цьому вилучають збагачений оцтовою кислотою потік і збагачений диметиловим ефіром потік. Збагачений оцтовою кислотою потік видаляють з третьої установки для розділення 1152, зазвичай з нижньої частини колони через трубопровід видалення оцтової кислоти 1154. Збагачений диметиловим ефіром потік видаляють з третьої установки розділення 1152 зазвичай з верхньої частини колони через трубопровід видалення диметилового ефіру 1114 і повертають у реактор карбонілювання 1116. Потік, що включає метанол, метилацетат і воду, вилучають з установки розділення 1152 і через трубопровід 1155 повертають у реактор дегідратації-гідролізу 1146. Потік, що в основному містить воду, видаляють у вигляді продувного потоку 1153 з установки розділення 1152.

Даний винахід представлено для ілюстрації з посиланням на наступні приклади, що не обмежують його обсяг.

#### Приклад 1

У цьому прикладі продемонстровано можливість реалізації об'єднаного способу одержання оцтової кислоти з диметилового ефіру і синтез-газу, що включає монооксид вуглецю і водень, згідно зі схемою, представленою на фіг. 1, за винятком того, в цьому прикладі потік води (потік 150) не подають в реактор дегідратації-гідролізу 140. При моделюванні процесу з використанням програмного забезпечення ASPEN<sup>TM</sup> версії 7.3 (фірми Aspen Technology Inc.) потік диметилового ефіру 114 і потік синтез-газу 112, що містить монооксид вуглецю і водень, подають в реактор карбонілювання 116, де вони контактують з каталізатором - морденітом сімейства цеолітів при температурі 300°C, загальному тиску 80 бар (8000 кПа) і загальній об'ємній швидкості подачі газу (ОШПГ) 3500 год<sup>-1</sup>, при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання 118 з продуктивністю в грамах оцтової кислоти на літр каталізатора в годину (STY) 500 г×л<sup>-1</sup>×год<sup>-1</sup> еквівалента оцтової кислоти, і одержаний продукт відводять з реактора карбонілювання 116 і направляють в сепаратор газ/рідина 120. В установці розділення

120 продукт реакції карбонілювання 118 охолоджують, одержують рідкий потік продукту, збагаченого метилацетатом 122, і газоподібний потік синтез-газу 124. Потік синтез-газу 124 нагрівають до 235°C і направляють в реактор синтезу метанолу 126 при ОШПГ 10000 год<sup>-1</sup>, де він контактує з каталізатором синтезу метанолу при загальному тиску 75 бар (75000 кПа), при цьому одержують продукт синтезу метанолу 130 при STY 950 г·л<sup>-1</sup>·год<sup>-1</sup> метанолу. Продукт синтезу метанолу 130 відводять з реактора синтезу метанолу 126 і подають на установку розділення 132, з якої вилучають рідкий потік, збагачений метанолом 134, і газоподібний потік синтез-газу 136. Рідкий потік, збагачений метанолом 134, об'єднують з потоком продукту, збагаченого метилацетатом 122, і об'єднаний потік подають в реактор дегідратації-гідролізу, де він контактує з каталізатором на основі цеоліту при температурі 235°C, загальному тиску 14 бар (14000 кПа) і при ОШПГ 2000 год<sup>-1</sup>, при цьому одержують продукт реакції при STY 530 г·л<sup>-1</sup>·год<sup>-1</sup> оцтової кислоти. Потік продукту реакції 142 відводять з реактора дегідратації-гідролізу 140 і розділяють з використанням дистиляції на установці розділення 144, при цьому одержують потік збагаченого оцтовою кислотою продукту 146 і потік збагаченого метилацетатом продукту 148.

Склад різних технологічних потоків, зазначених на фіг. 1, представлений в табл. 1 нижче.

Таблиця 1

Потік	112	114	122	124	134	136	146	148
Кількість молей								
H <sub>2</sub>	2280	0	6	2274	0	274	0	6
CO	2090	0	6	1084	0	84	0	6
Метанол	0	0	0	0	923	77	4	18
Метилацетат	0	0	960	40	29	11	14	75
Диметиловий ефір	0	1050	17	33	9	24	46	880
Оцтова кислота	0	0	0	0	0	0	873	27
Разом	4370	1050	989	3431	962	470	0	0
H <sub>2</sub> /CO	1,09			2,10		3,26		
C <sub>4</sub>	1,09			2,10		3,26		

## Приклад 2

У цьому прикладі продемонстровано можливість реалізації об'єднаного способу одержання оцтової кислоти з диметилового ефіру і синтез-газу згідно зі схемою, зазначеною на фіг. 5, за винятком того, що в цьому прикладі потік води (потік 548) не подають в реактор дегідратації-гідролізу 546. При моделюванні процесу з використанням програмного забезпечення ASPEN™ версії 7.3 (фірми Aspen Technology Inc.) потік диметилового ефіру 514 і потік синтез-газу 512, що містить монооксид вуглецю, діоксид вуглецю і водень, подають у вигляді об'єднаного потоку в реактор карбонілювання 516 і цей потік контактує там з каталізатором - морденітом сімейства цеолітів, при температурі 300°C, загальному тиску 80 бар (8000 кПа) і ОШПГ 3500 год<sup>-1</sup>, при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання 518 при STY 500 г·л<sup>-1</sup>·год<sup>-1</sup> еквівалента оцтової кислоти, який відводять з реактора карбонілювання 516 і направляють на газорідинну установку розділення 520. В установці розділення 520 продукт реакції карбонілювання 518 охолоджують, одержують рідкий потік продукту, збагаченого метилацетатом 522, і газоподібний потік синтез-газу 524, що містить невелику кількість метилацетату. Потік синтез-газу 524 подають на скрубєрну установку 528, в яку в протиток подають потік рідкого метанолу 530. У скрубєрній установці 528 потік синтез-газу 524 очищають в потоці рідкого метанолу 530, при цьому одержують потік синтез-газу 534, що містить знижену кількість метилацетату (очищений синтез-газ), і використаний потік метанолу 532, що містить метанол і абсорбований метилацетат. Потік очищеного на скрубєрній установці синтез-газу 534 видаляють із скрубєрної установки 528, нагрівають до 235°C і направляють в реактор синтезу метанолу 536 при ОШПГ 10000 год<sup>-1</sup>, де цей потік контактує з каталізатором синтезу метанолу при загальному тиску 75 бар (7500 кПа), при цьому одержують продукт синтезу метанолу 538 при STY 950 г·л<sup>-1</sup>·год<sup>-1</sup> метанолу. Продукт синтезу метанолу 538 відводять з реактора синтезу метанолу і подають на установку розділення 540, з якої видаляють рідкий збагачений метанолом потік 530 і газоподібний потік синтез-газу 542 у вигляді продуктивного потоку. Рідкий збагачений метанолом потік 530 подають в скрубєрну установку 528. Потік використаного метанолу 532, що містить метанол і абсорбований метилацетат, видаляють із скрубєрної установки 528 і об'єднують з рідким потоком, збагаченим метилацетатом 522, і об'єднаний потік подають в реактор дегідратації-гідролізу 546, де потік контактує з каталізатором - цеолітом, при

- температурі 235°C, загальному тиску 14 бар (1400 кПа) і ОШПГ 2000 год<sup>-1</sup>, при цьому одержують продукт реакції при STY 530 г×л<sup>-1</sup>×год<sup>-1</sup> оцтової кислоти. Потік продукту реакції відводять з реактора дегідратації-гідролізу 546 і розділяють з використанням дистиляції в установці розділення 522, при цьому одержують потік збагаченого оцтовою кислотою продукту 544 і потік збагаченого диметиловим ефіром продукту 556. Склад різних технологічних потоків, зазначених на фіг. 5, представлений в табл. 2 нижче.

Таблиця 2

Потік	512	514	522	524	534	530	532	542	554	556
Кількість молей										
H <sub>2</sub>	2576	0	7	2530	2524	10	15	395	0	22
CH <sub>4</sub>	23	0	1	62	66	6	1	61	0	2
N <sub>2</sub>	114	0	1	113	115	3	1	113	0	1
CO	1938	0	5	933	927	2	8	45	0	13
H <sub>2</sub> O	0	0	2	2	2	122	121	0	43	80
CO <sub>2</sub>	228	0	19	209	216	28	22	67	0	41
Метанол	0	0	14	2	34	1030	998	5	21	90
Метилацетат	0	0	945	39	0	0	39	0	13	71
Диметиловий ефір	0	1050	10	20	7	6	19	1	46	883
Оцтова кислота	0	0	16	0	0	0	0	0	889	27
Разом	4879	1050	1018	3911	0	1206	0	687	1013	1230
H <sub>2</sub> /CO	1,33			2,71	2,72			8,75		
CЧ	1,08			2,03	2,02			2,92		

#### 10 Приклад 3

Приклад 3 аналогічний прикладу 2, за винятком того, що в цьому прикладі 3 потік води (потік 548) вводять в реактор дегідратації-гідролізу 546. Склад різних технологічних потоків, зазначених на фіг. 5, представлений в табл. 3 нижче.

Таблиця 3

Потік	512	514	522	524	534	530	532	542	548	554	556
Кількість молей											
H <sub>2</sub>	2576	0	7	2530	2524	10	15	395	0	0	22
CH <sub>4</sub>	23	0	1	62	66	6	1	61	0	0	2
N <sub>2</sub>	114	0	1	113	115	3	1	113	0	0	1
CO	1938	0	5	933	927	2	8	45	0	0	13
H <sub>2</sub> O	0	0	2	2	2	122	121	0	500	218	405
CO <sub>2</sub>	228	0	19	209	216	28	22	67	0	0	41
Метанол	0	0	14	2	34	1030	998	5	0	21	90
Метилацетат	0	0	945	39	0	0	39	0	0	13	71
Диметиловий ефір	0	1050	10	20	7	6	19	1	0	46	883
Оцтова кислота	0	0	16	0	0	0	0	0	0	889	27
Разом	4879	1050	1018	3911	0	1206	0	687	500	1188	1555
H <sub>2</sub> /CO	1,33			2,71	2,72			8,75			
CЧ	1,08			2,03	2,02			2,92			

## Приклад 4

У цьому прикладі продемонстровано можливість реалізації об'єднаного способу одержання оцтової кислоти з диметилового ефіру і синтез-газу згідно зі схемою, представленою на фіг. 11. При моделюванні процесу з використанням програмного забезпечення ASPEN™ версії 7.3 (фірми Aspen Technology Inc.) потік синтез-газу 1112, що містить монооксид вуглецю, діоксид вуглецю і водень, і рециркуляційний потік диметилового ефіру 1114 подають у вигляді об'єднаного потоку в реактор карбонілювання 1116 і він контактує там з каталізатором - морденітом сімейства цеолітів при температурі 300°C, загальному тиску 80 бар (8000 кПа) і ОШПГ 3500 год<sup>-1</sup>, при цьому одержують газоподібний продукт реакції карбонілювання 1118 при STY 500 г·л<sup>-1</sup>·год<sup>-1</sup> еквівалента оцтової кислоти, який відводять з реактора карбонілювання 1116 і направляють на газорідинну установку розділення 1120. В установці розділення 1120 продукт реакції карбонілювання 1118 охолоджують, одержують рідкий потік продукту, збагаченого метилацетатом 1122 і газоподібний потік синтез-газу 1124, що містить невелику кількість метилацетату. Потік синтез-газу 1124 розділяють таким чином, що частину його повертають у вигляді рециркуляційного потоку синтез-газу 1 126 в реактор карбонілювання 1116, і решту частини потоку синтез-газу 1124 направляють в скрубєрну установку 1128, де в протиток подають рідкий потік метанолу 1130. У скрубєрній установці 1128 потік синтез-газу 1124 очищається рідким потоком метанолу 1130, при цьому одержують потік синтез-газу 1134, що містить знижену кількість метилацетату (очищений на скрубєрній установці синтез-газ), і використаний потік метанолу 1132, що містить метанол і абсорбований метилацетат. Потік очищеного синтез-газу 1134 видаляють із скрубєрної установки 1128, об'єднують з рециркуляційним потоком синтез-газу 1144, нагрівають до 235°C і направляють в реактор синтезу метанолу 1136 при ОШПГ 10000 год<sup>-1</sup>, де він контактує з каталізатором синтезу метанолу при загальному тиску 75 бар (7500 кПа), при цьому одержують продукт синтезу метанолу 538 при STY 950 г·л<sup>-1</sup>·год<sup>-1</sup> метанолу. Продукт синтезу метанолу 1138 відводять з реактора синтезу метанолу 1136 і подають на установку розділення 1140, з якої рідкий збагачений метанолом потік 1130 і газоподібний потік синтез-газу, частину якого видаляють у вигляді продувного потоку 1142, а іншу частину повертають у вигляді рециркуляційного потоку синтез-газу 1144 в реактор синтезу метанолу 1136. Рідкий збагачений метанолом потік 1130 подають в скрубєрну установку 1128. Потік використаного метанолу 1132, що містить метанол і абсорбований метилацетат, видаляють із скрубєрної установки 1128 і об'єднують з рідким потоком, збагаченим метилацетатом 1122, і об'єднаний потік подають в реактор дегідратації-гідролізу 1146, де він контактує з каталізатором - цеолітом, при температурі 235°C, загальному тиску 14 бар (1400 кПа) і ОШПГ 2000 год<sup>-1</sup>, при цьому одержують продукт реакції при STY 530 г·л<sup>-1</sup>·год<sup>-1</sup> оцтової кислоти. Потік продукту реакції 1150 відводять з реактора дегідратації-гідролізу 1146 і розділяють з використанням дистиляції в установці розділення 1152, при цьому одержують потік збагаченого оцтовою кислотою продукту 1154, потік збагаченого диметиловим ефіром продукту 1114, збагачений водою продукт 1153 і потік 1155, що включає метанол, метилацетат і воду. Потік 1155 повертають в реактор дегідратації-гідролізу 1146 і збагачений диметиловим ефіром потік 1114 повертають в реактор карбонілювання 1116. Склад різних технологічних потоків, зазначених на фіг. 11, представлений в табл. 4 нижче.

Таблиця 4

Потік	1112	1114	1126	1122	1124	1134	1130	1132	1144	1142	1155	1154	1153
Кількість молей													
H <sub>2</sub>	5424	0	16517	51	5332	5321	27	38	15743	494	0	0	0
CH <sub>4</sub>	100	1	433	4	140	166	30	4	4323	136	0	0	0
N <sub>2</sub>	20	0	61	0	20	21	1	0	626	20	0	0	0
CO	3982	1	5686	30	1836	1817	2	20	865	27	0	0	0
H <sub>2</sub> O	10	1	4	3	1	5	412	408	16	0	4907	2	474
CO <sub>2</sub>	502	114	1669	78	539	523	56	72	1887	59	0	0	0
Метанол	0	1	13	24	4	63	2253	2194	196	0	1024	0	4
Метилацетат	0	0	407	1744	346	0	0	346	0	0	9135	0	0
Диметилловий ефір	0	3067	1681	386	543	360	326	508	1090	16	161	0	0
Оцтова кислота	0	0	0	27	0	0	0	0	0	0	110	2083	1
Разом	10039	3185	26472	2347	8760	8276	3108	3591	24745	752	15338	2085	479
H <sub>2</sub> /CO	1,36		2,90		2,90	2,93			18,19	18,19			
СЧ	1,10		2,02		2,02	2,05			5,03	5,03			

## Приклад 5

- У цьому прикладі досліджували вплив метилацетату на синтез метанолу з синтез-газу.
- 5 Частки каталізатора синтезу метанолу Katalco™ (фірми Johnson Matthey plc) подрібнювали і просівали, при цьому одержували частки з розміром від 125 до 160 мкм. У трубчастий реактор з внутрішнім діаметром 9 мм завантажували 3 мл каталізатора, розведеного у відношенні 1:1 (об.:об.) кварцовою крихтою. Довжина шару каталізатора становила 100 мм. Синтез-газ, що містить 62 мол. % H<sub>2</sub>, 7 мол. % CO, 5 мол. % CO<sub>2</sub>, 21 мол. % N<sub>2</sub> і 5 мол. % Ag, подавали в
- 10 реактор при загальному тиску 75 бар (7500 кПа), при температурі 260°C і ОШПГ 5000 год.<sup>-1</sup> (цикли 1 і 3) або при ОШПГ 20000 год.<sup>-1</sup> (цикли 2 і 4). Експерименти повторювали (цикли 2 і 5) з використанням синтез-газу, що містить 62 мол. % H<sub>2</sub>, 7 мол. % CO, 5 мол. % CO<sub>2</sub>, 20 мол. % N<sub>2</sub> і 5 мол. % Ag, і спутного потоку 1 мол. % метилацетату. У кожному експерименті виходящий з
- 15 реактора потік пропускали через 2 газових хроматографа (ГХ) для аналізу компонентів виходящего потоку. Як ГХ використовували Varian 4900 micro з трьома колонками (молекулярні сита 5A, Porapak®Q і CP-Wax-52), кожна колонка забезпечена детектором теплопровідності, і Interscience trace з двома колонками (CP Sil 5 і CP-Wax-52), кожна колонка забезпечена полум'яно-іонізаційним детектором. У табл. 5 наведені величини продуктивності (STY) в грамах продукту синтезу метанолу на літр каталізатора на годину і селективності (Сел) метанолу,
- 20 одержаного в кожному з експериментів. Дані табл. 5 однозначно свідчать про те, що присутність метилацетату негативно впливає на одержання метанолу з синтез-газу.

Таблиця 5

Цикл №	Метилацетат, мол. %	Температура /°C	Час на потік, год.	ОШПГ/год. <sup>-1</sup>	Сел/%	STY/ г×л <sup>-1</sup> ×год. <sup>-1</sup>
1	0	260	74	20000	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

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Об'єднаний спосіб одержання оцтової кислоти, що включає наступні стадії:

- 5 (I) подача синтез-газу і диметилового ефіру в реакційну зону карбонілювання і взаємодія в ній синтез-газу і диметилового ефіру в присутності каталізатора карбонілювання, з одержанням газоподібного продукту реакції карбонілювання, що включає метилацетат і синтез-газ, збагачений воднем,
- (II) відведення продукту реакції карбонілювання з реакційної зони карбонілювання і вилучення з
- 10 нього рідкого потоку, збагаченого метилацетатом, і потоку синтез-газу,
- (III) подача принаймні частини синтез-газу, вилученого з реакційної зони карбонілювання, в зону синтезу метанолу і її контактування в ній з каталізатором синтезу метанолу, з одержанням продукту синтезу метанолу, що містить метанол і неперетворений синтез-газ,
- (IV) відведення продукту синтезу метанолу із зони синтезу метанолу і вилучення з нього рідкого
- 15 потоку, збагаченого метанолом, і потоку синтез-газу,
- (V) подача принаймні частини збагаченого метилацетатом рідкого потоку і принаймні частини збагаченого метанолом рідкого потоку в реакційну зону дегідратації-гідролізу та контактування в ній метанолу та метилацетату принаймні з одним каталізатором, який виявляє активність у дегідратації метанолу та в гідролізі метилацетату, з одержанням продукту реакції дегідратації-гідролізу, що містить оцтову кислоту і диметиловий ефір,
- 20 (VI) вилучення з продукту реакції дегідратації-гідролізу збагаченого оцтовою кислотою потоку і збагаченого диметиловим ефіром потоку.
2. Спосіб за п. 1, де принаймні частину синтез-газу, вилученого з продукту карбонілювання, піддають одному або декільком скрубєрним очищенням в зоні скрубєрного очищення, що
- 25 включає одну або більше скрубєрних установок, з використанням рідкого очищаючого розчинника для одержання очищеного синтез-газу, збідненого метилацетатом, і одного або більше рідких потоків, що містять абсорбований метилацетат.
3. Спосіб за п. 2, де синтез-газ піддають декільком скрубєрним очищенням в одній скрубєрній установці з використанням рідкого очищаючого розчинника.
- 30 4. Спосіб за п. 2 або п. 3, де рідкий очищаючий розчинник вибирають з метанолу, який поставляється, або частини збагаченого метанолом потоку, вилученого з продукту синтезу метанолу і їх сумішей.
5. Спосіб за п. 3, де кожне скрубєрне очищення проводять з використанням рідкого очищаючого розчинника, який включає частину збагаченого метанолом потоку, вилученого з продукту
- 35 синтезу метанолу.
6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де синтез-газ, вилучений із продукту карбонілювання, включає метилацетат в кількості в інтервалі від 0,1 до 5 мол. %.
7. Спосіб за п. 6, де синтез-газ, вилучений із продукту карбонілювання, включає метилацетат в кількості в інтервалі від 0,5 до 2 мол. %.
- 40 8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який додатково включає повернення принаймні частини потоку синтез-газу, вилученого з продукту карбонілювання в реакційну зону карбонілювання.
9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де синтез-газ, вилучений із продукту карбонілювання, розділяють на основну і невелику частини, при цьому основну частину повертають через рециркуляційну систему в реакційну зону карбонілювання, а невелику частину піддають скрубєрному очищенню перед подачею в зону синтезу метанолу.
- 45 10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де живильний потік синтез-газу, що подається в реакційну зону карбонілювання (включаючи всі рециркуляційні потоки), включає діоксид вуглецю.
- 50 11. Спосіб за п. 10, де живильний потік синтез-газу включає діоксид вуглецю в кількості в інтервалі від 0,5 до 12 мол. %.
12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де стехіометричне число (СЧ),  $СЧ = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$ , живильного потоку синтез-газу, що подається в реакційну зону карбонілювання, знаходиться в інтервалі від 0,9 до 1,3.
- 55 13. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де живильний потік диметилового ефіру, що подається в реакційну зону карбонілювання, вибирають зі свіжого диметилового ефіру, збагаченого диметиловим ефіром потоку продукту, вилученого з продукту дегідратації-гідролізу, і їх сумішей.
14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де воду і метанол подають у реакційну зону
- 60 карбонілювання в сумарній кількості в інтервалі від 0 до 0,5 мол. %.



15. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де каталізатор карбонілювання являє собою алюмосилікат сімейства цеолітів, який включає принаймні один канал, сформований 8-членним кільцем.
16. Спосіб за п. 15, де цеоліт характеризується структурою каркаса типу, вибраного з MOR, FER, OFF, і GME.
17. Спосіб за п. 16, де цеоліт характеризується каркасною структурою типу MOR і являє собою морденіт.
18. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де синтез-газ і диметилловий ефір взаємодіють у реакційній зоні карбонілювання в наступних умовах: при температурі в інтервалі від 250 °C до 350 °C, і при загальному тиску в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа).
19. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де в зону синтезу метанолу подають одну або більше таких речовин: діоксид вуглецю, що поставляється, і вода.
20. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де синтез-газ, що подається в зону синтезу метанолу, містить метилацетат в кількості від 0 до 1 мол. %.
21. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де свіжий синтез-газ подають у зону синтезу метанолу і об'єднаний потік свіжого синтез-газу і синтез-газу, вилученого з продукту карбонілювання, що подається в зону синтезу метанолу, характеризується стехіометричним числом (СЧ),  $СЧ = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$ , в інтервалі від 1,5 до 2,5.
22. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який додатково включає повернення принаймні частини потоку синтез-газу, вилученого з продукту синтезу метанолу, в зону синтезу метанолу.
23. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де каталізатор синтезу метанолу включає мідь.
24. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де синтез-газ контактує з каталізатором синтезу метанолу в наступних умовах: при температурі в інтервалі від 210 до 270 °C, і при сумарному тиску в інтервалі від 50 до 100 бар над. (від 5000 до 10000 кПа).
25. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де частину потоку синтез-газу, вилученого з продукту синтезу метанолу, видаляють у вигляді продувного потоку.
26. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де метанол вилучають з одного або більше продуктів синтезу метанолу, що відводяться із зони синтезу метанолу, зі збагаченого метанолом рідкого потоку, вилученого з продукту синтезу метанолу і з рідких потоків розчинника, що включають метанол, одержаних після скрубінного очищення синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання.
27. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де каталізатор в зоні реакції дегідратації-гідролізу вибирають з однієї або більше гетерополікіслот і їх солей, полімерних смол і цеолітів.
28. Спосіб за п. 26, де цеоліти вибирають з цеолітів ZSM-5, ZSM-35 і феріеритів.
29. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де метанол і метилацетат подають в зону дегідратації-гідролізу, включаючи будь-які рециркуляційні потоки, при молярному співвідношенні в інтервалі від 1:1 до 1:10.
30. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де воду подають в зону дегідратації-гідролізу в кількості від 0,1 до 50 мол. % в розрахунку на загальний живильний потік метилацетату, метанолу та води, що подається в реакційну зону.
31. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де метанол і метилацетат контактують з каталізатором в реакційній зоні дегідратації-гідролізу в рідкій або паровій фазі.
32. Спосіб за п. 31, де метанол і метилацетат контактують з каталізатором в реакційній зоні дегідратації-гідролізу в рідкій фазі в наступних умовах: при температурі в інтервалі від 100 до 300 °C, і при тиску в інтервалі від 40 до 100 бар над. (від 4000 кПа до 10000 кПа).
33. Спосіб за п. 31, де метанол і метилацетат контактують з каталізатором в реакційній зоні дегідратації-гідролізу в паровій фазі в наступних умовах: при температурі в інтервалі від 150 до 350 °C, і при тиску в інтервалі від 5 до 30 бар над. (від 500 до 3000 кПа).
34. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де реакційна зона дегідратації-гідролізу являє собою колону для реакційної дистиляції.
35. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де збагачений оцтовою кислотою потік продукту і збагачений диметилловим ефіром потік продукту вилучають з продукту дегідратації-гідролізу з використанням дистиляції.
36. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де реакцію в кожній із зон карбонілювання, синтезу метанолу і дегідратації-гідролізу проводять в гетерогенній паровій фазі.
37. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де процес здійснюють в безперервному режимі.

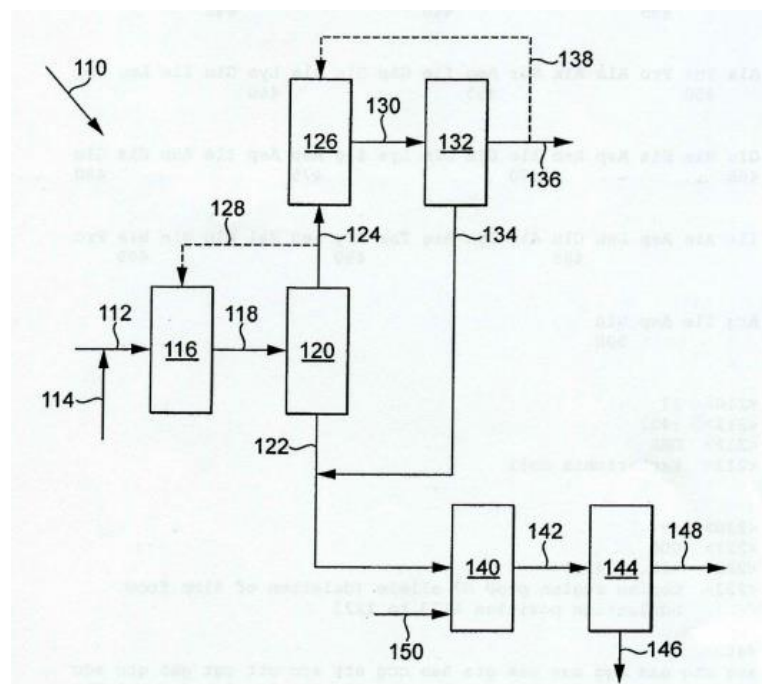


Fig. 1

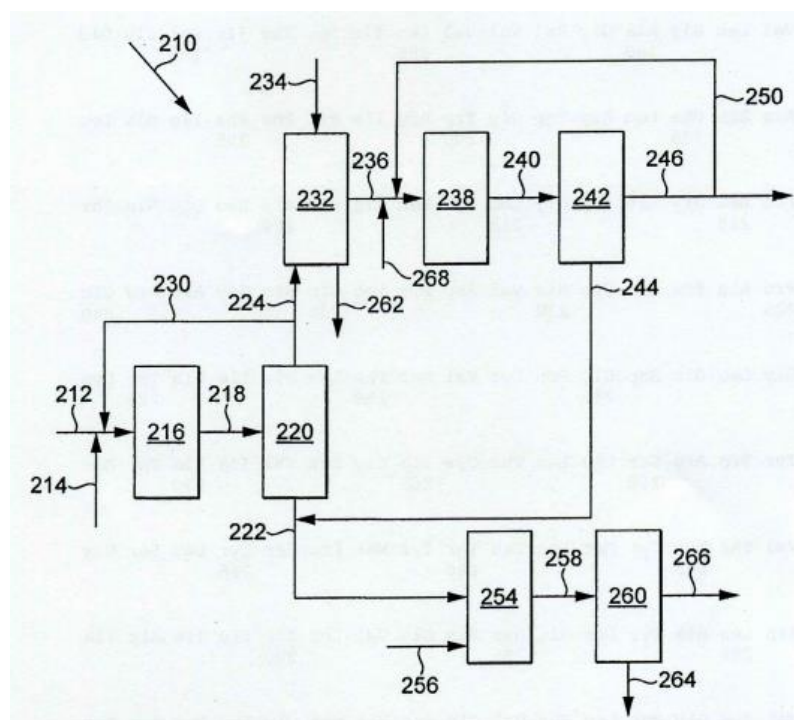


Fig. 2

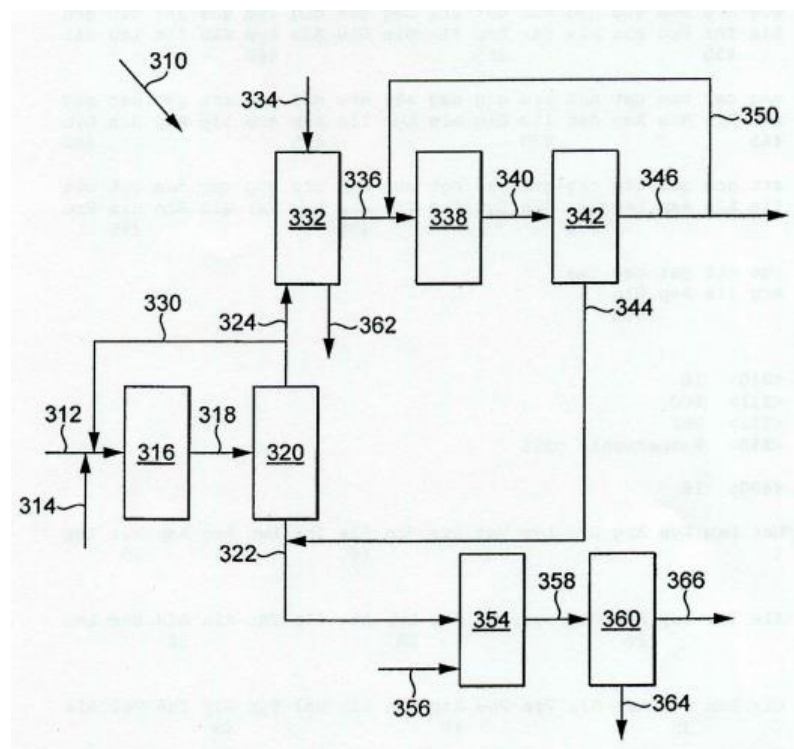


Fig. 3

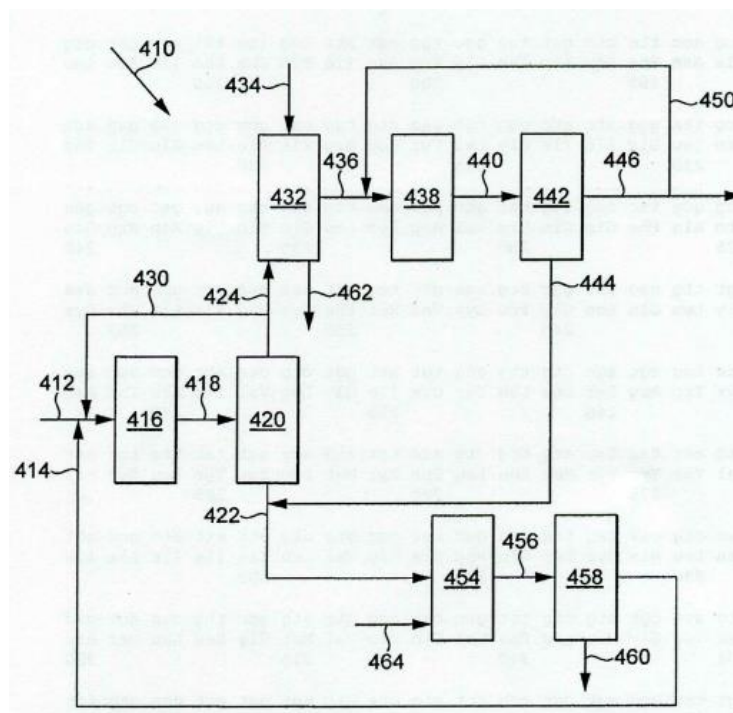


Fig. 4

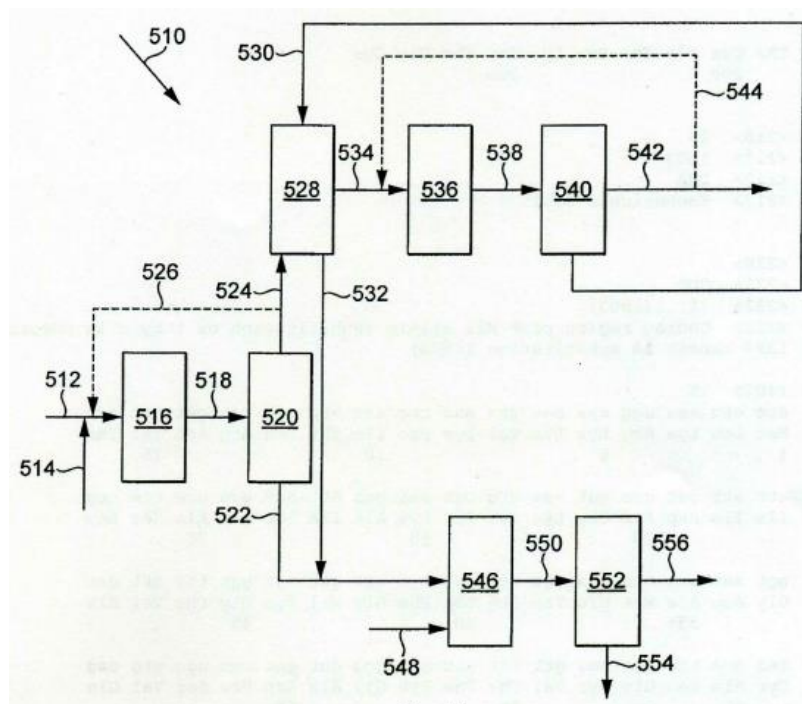


Fig. 5

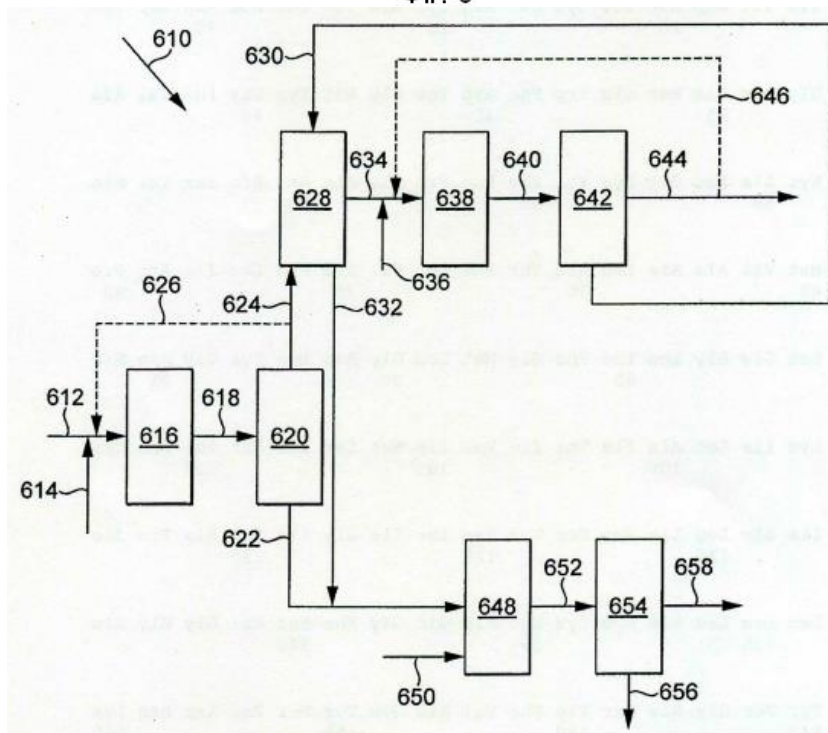


Fig. 6

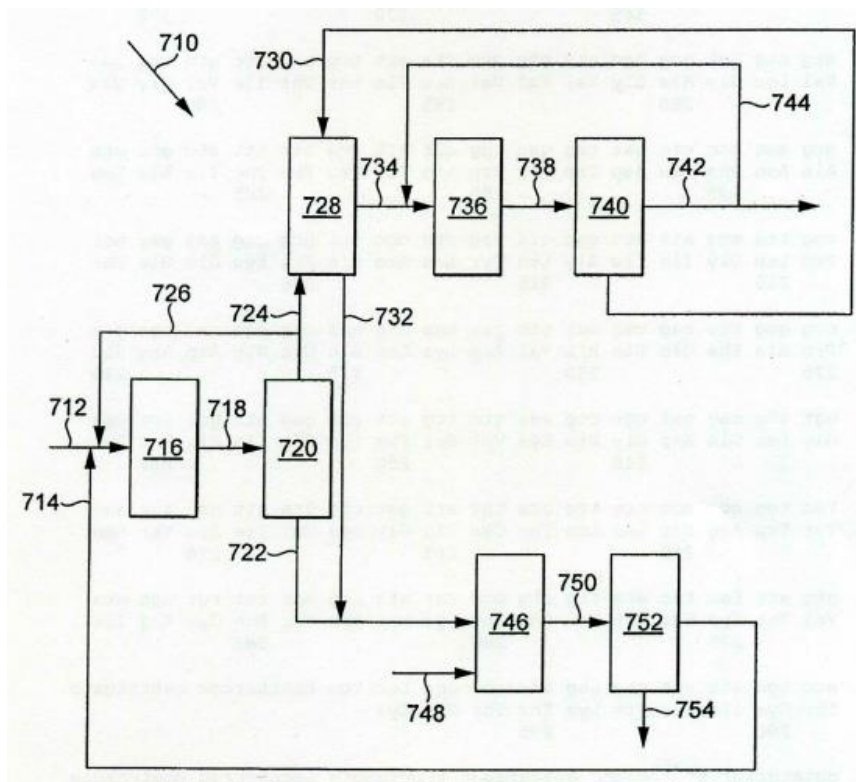


Fig. 7

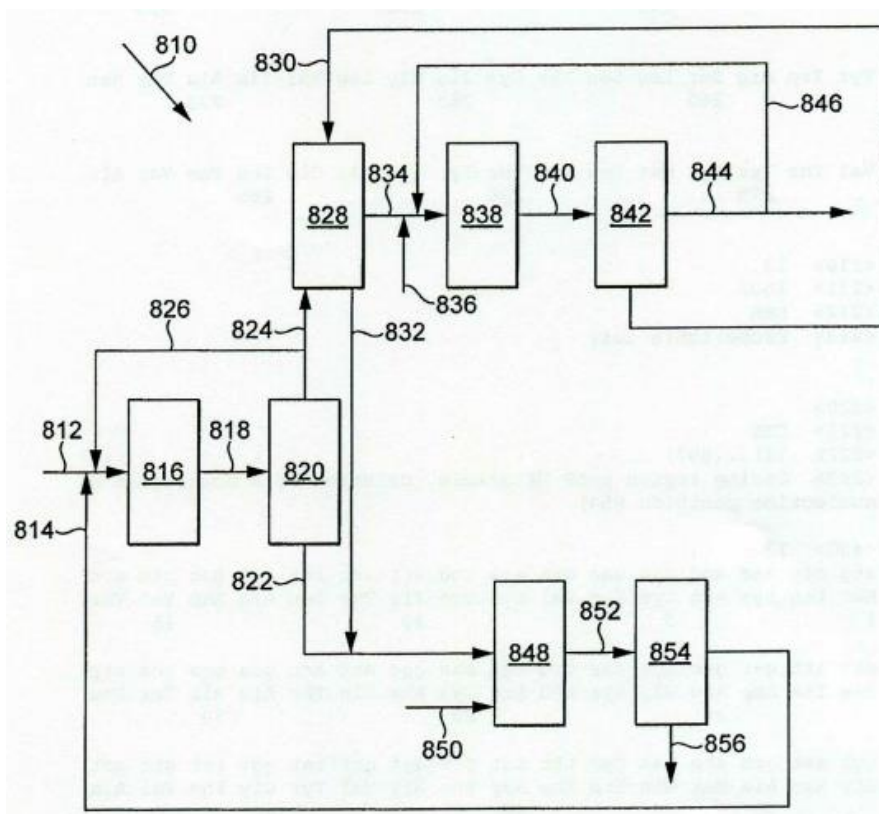


Fig. 8



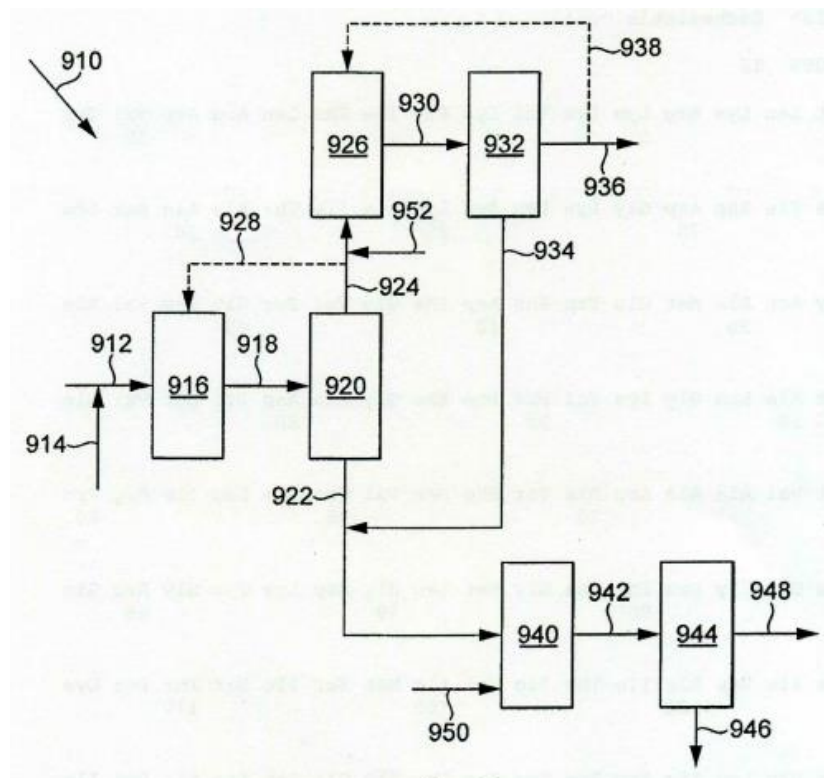


Fig. 9

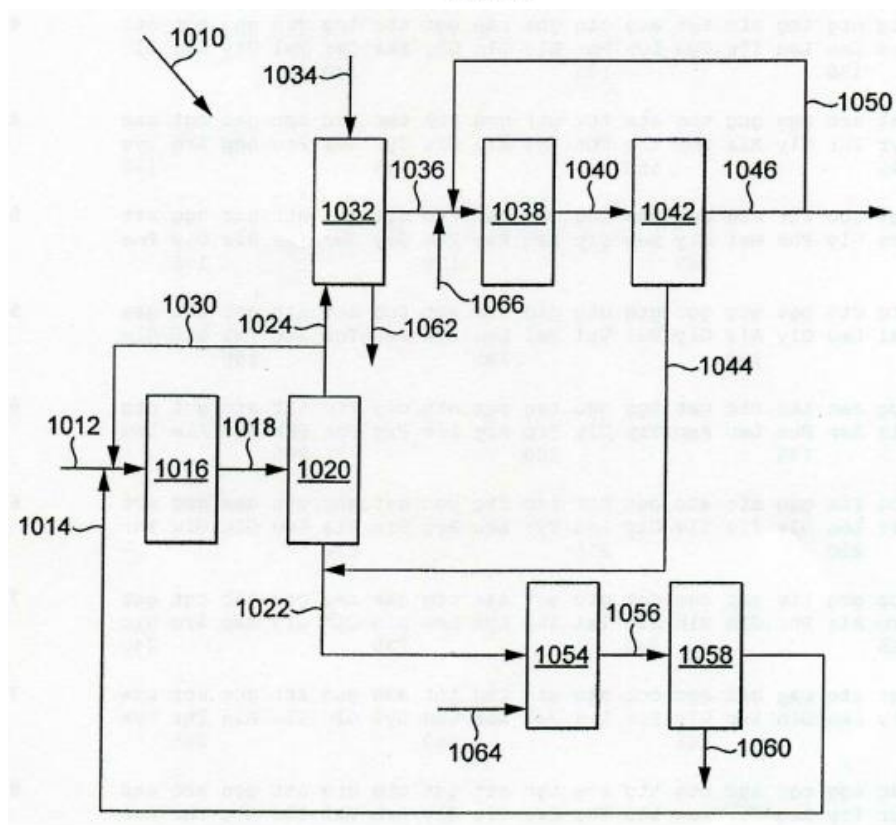
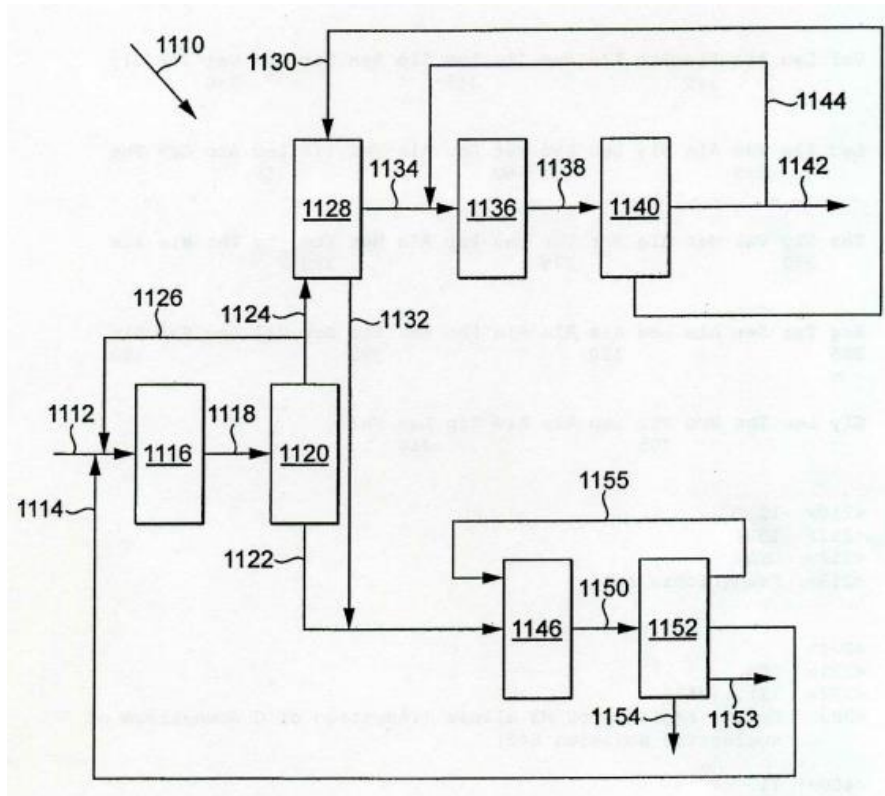


Fig. 10



Фиг. 11

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601