



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119435** (13) **C2**
(51) МПК**C07C 29/151** (2006.01)**C07C 31/04** (2006.01)**C07C 67/37** (2006.01)**C07C 69/14** (2006.01)**C07C 51/09** (2006.01)**C07C 53/08** (2006.01)МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

(21) Номер заявки: а 2015 07178	(72) Винахідник(и): Брістоу Тімоті Кріспін (GB)
(22) Дата подання заявки: 19.12.2013	(73) Власник(и): БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, Chertsey Road, Sunbury on Thames, Middlesex TW16 7BP, United Kingdom (GB)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.06.2019	(74) Представник: Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 12199082.4	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: GB 1306863 A, 14.02.1973 US 2006/252959 A1, 09.11.2006 US 5502243 A, 26.03.1996 WO 03/097523 A2, 27.11.2003 EP 0529868 A2, 03.03.1993 EP 0566370 A2, 20.10.1993 EP 0801050 A1, 15.10.1997
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 21.12.2012	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: EP	
(41) Публікація відомостей про заявку: 26.10.2015, Бюл.№ 20	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.06.2019, Бюл.№ 12	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/EP2013/077477, 19.12.2013	

(54) ОБ'ЄДНАНИЙ СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МЕТАНОЛУ І МЕТИЛАЦЕТАТУ**(57)** Реферат:

Винахід стосується способу одержання метилацетату та метанолу при карбонілюванні диметилового ефіру синтез-газом, при вилученні метилацетату і синтез-газу, що не прореагував, і при подачі синтез-газу, що не прореагував, і свіжого синтез-газу для синтезу метанолу.

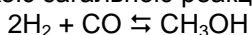
UA 119435 C2

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

Метанол, насамперед, використовують для одержання формальдегіду, метилового трет-бутилового ефіру (МТБЕ) і оцтової кислоти, причому невеликі кількості використовують для одержання диметилтерефталату (ДМТ), метилметакрилату (ММА), хлорметанів, метиламінів, метилових ефірів гліколей і палива. Метанол також використовують в безлічі галузей в якості основного розчинника і для одержання антифризів, наприклад, як компонент розчину для видалення фарби, сполук для омивача вітрового скла автомобіля і антиобморожувача для трубопроводів природного газу.

Метилацетат в основному використовують як низько токсичний розчинник для клеїв, фарб і в безлічі галузей застосування при одержанні покриттів, друкарських фарб і смол. Метилацетат також використовують як сировину для одержання ангідриду оцтової кислоти.

Метанол можна одержувати в промисловому масштабі при конверсії синтез-газу, що містить монооксид вуглецю, водень і необов'язково діоксид вуглецю, над придатним каталізатором за такою загальною реакцією:



Широко поширені каталізатори для синтезу метанолу з синтез-газу засновані на міді.

В заявці WO 03/097523 описана заводська установка, а також спосіб одержання метанолу та оцтової кислоти головним чином в стехіометричних умовах, який полягає в тому, що одержують некоректований синтез-газ, що характеризується співвідношенням R менше 2,0. Весь або частину некоректованого синтез-газу направляють в установку розділення, при цьому вилучають CO_2 , CO і водень. Принаймні частину будь-якого одного вилученого компонента або комбінації вилучених CO_2 , CO і водню додають в будь-який, що залишився, необроблений таким способом синтез-газ або, в іншому варіанті, об'єднують за відсутності будь-якого, що залишився, некоректованого синтез-газу, при цьому одержують коректований синтез-газ із співвідношенням R, що дорівнює від 2,0 до 2,9, який використовують для одержання метанолу. Будь-який вилучений CO_2 , не використаний для корекції співвідношення R некоректованого синтез-газу, можна направляти в установку для реформінгу, при цьому збільшують вихід CO . Принаймні, частина вилученого CO взаємодіє в реакторі синтезу оцтової кислоти, принаймні, з частиною одержаного метанолу, при цьому стандартним способом одержують оцтову кислоту або попередник оцтової кислоти.

Метилацетат можна одержувати об'єднаним способом, як описано в патенті EP-A-0529868, який полягає в тому, що метанол і оцтова кислота взаємодіють в реакторі етерифікації, при цьому метилацетат вилучають дистиляцією, а воду відокремлюють азеотропною перегонкою, і зазначений процес проводять в режимі «очікування», перекиваючи надходження живлячих потоків метанолу та оцтової кислоти в реактор етерифікації і повертаючи метилацетат і воду через рециркуляційну систему в реактор етерифікації, таким чином щоб швидко повторно запустити процес.

Метилацетат можна одержувати, наприклад, як описано в заявці WO 2006/121778, при карбонілюванні диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності каталізатора карбонілювання на основі цеоліту, такого як морденіт сімейства цеолітів.

Одержання метилацетату при карбонілюванні диметилового ефіру можна також проводити з використанням сумішей монооксиду вуглецю і водню, як описано, наприклад, у заявці WO 2008/132438. Згідно із заявкою WO 2008/132438, молярне співвідношення монооксид вуглецю/водень для застосування на стадії карбонілювання становить величину в інтервалі від 1:3 до 15:1, наприклад, від 1:1 до 10:1, наприклад, від 1:1 до 4:1.

В заявці WO 01/07393 описаний спосіб каталітичної конверсії сировини, що містить монооксид вуглецю і водень, при цьому одержують, принаймні, один з наступних продуктів: спирт, простий ефір та їх суміші, і при взаємодії монооксиду вуглецю, принаймні, з однією з наступних сполук: спирт, простий ефір або їх суміші, в присутності каталізатора, вибраного з твердих надкислот, гетерополікислот, глини, цеолітів і молекулярних сит, у відсутності галогенідного активатора, при температурі і тиску, достатніх для утворення, принаймні, однієї з наступних сполук: складний ефір, кислота, ангідрид кислоти та їх суміші.

В патенті GB 1306863 описаний спосіб одержання оцтової кислоти, який включає наступні стадії: (а) взаємодія газоподібної суміші монооксиду вуглецю і водню при молярному співвідношенні 1/не більше 0,5 з метанолом в газовій фазі в присутності каталізатора на основі перехідних металів і спів-каталізатора на основі галоген-вмісної сполуки до споживання не більше половини монооксиду вуглецю, (б) охолодження реакційного газу, одержаного на стадії (а), розділення охолодженого газу на рідкий компонент, що містить оцтову кислоту, і на 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), охолодженням метанолом і (г) взаємодія промитого газоподібного компонента, одержаного на стадії (в), у присутності мідь-вмісного каталізатора, при цьому одержують метанол і вказаний метанол направляють на стадію (а).

5 У патенті US 5286900 описаний спосіб одержання продукту оцтової кислоти, вибраного з оцтової кислоти, метилацетату, ангідриду оцтової кислоти і їх сумішей, в умовах конверсії синтез-газу, що включає водень і оксиди вуглецю, причому зазначений спосіб включає наступні стадії: (I) подача синтез-газу в перший реактор при тиску 5-200 бар і при температурі 150-400°C і каталітична конверсія синтез-газу в метанол і диметиловий ефір і (II) карбонілювання метанолу та диметилового ефіру, одержаних на стадії (I), при подачі всього виходячого з першого реактора потоку в другий реактор і проведення в ньому карбонілювання метанолу та диметилового ефіру при тиску 1-800 бар і при температурі 100-500°C в присутності каталізатора, при цьому одержують продукт оцтової кислоти.

10 У патенті EP-A-0801050 описаний спосіб одержання оцтової кислоти, який включає стадію каталітичної конверсії водню і монооксиду вуглецю, тобто синтез-газу, при цьому одержують змішаний технологічний потік, що містить метанол і диметиловий ефір, і стадію карбонілювання метанолу та диметилового ефіру, що утворюють технологічний потік, при цьому одержують оцтову кислоту.

20 У патенті US 5502243 описаний спосіб, який полягає в тому, що кисень-вмісні ацетилпохідні сполуки - етиліденацетат, оцтову кислоту, ангідрид оцтової кислоти, ацетальдегід і метилацетат одержують безпосередньо з синтез-газу, а диметиловий ефір одержують в каталізованій рідкофазній реакційній системі. Додавання вибраних кількостей діоксиду вуглецю в синтез-газ підвищує загальний вихід кисневмісних ацетилпохідних, які одержують з реагенту-диметилового ефіру. При додаванні метанолу в живлячий потік реактора, додавання діоксиду вуглецю значно збільшує молярну селективність утворення етилідендіацетату.

25 В патенті EP-A-0566370 описаний спосіб одержання етилідендіацетату, оцтової кислоти, ангідриду оцтової кислоти і метилацетату безпосередньо з синтез-газу з утворенням потоку проміжного продукту, що містить диметиловий ефір. Диметиловий ефір утворюється з синтез-газу в першому рідкофазному реакторі, і виходячий з реактора потік, що містить диметиловий ефір, метанол і синтез-газ, що не прореагував, направляють в другий рідкофазний реактор, що містить оцтову кислоту, в якому відбувається каталітичний синтез кисень-вмісних ацетилпохідних. В окремій системі реакторів необов'язково відбувається піроліз етилідендіацетату з утворенням вінілацетату і додаткової кількості оцтової кислоти. Синтез-газ краще одержують при частковому окисненні вуглеводневої сировини, такої як природний газ. Необов'язково частину оцтової кислоти, яка є побічним продуктом реакції, повертають через рециркуляційну систему в реактор часткового окиснення для конверсії в додатковий синтез-газ.

30 Синтез-газ включає монооксид вуглецю і водень. Необов'язково може бути присутнім діоксид вуглецю. Співвідношення компонентів в синтез-газі або стехіометричне число (СЧ) складу синтез-газу зазвичай розраховують за формулою:

$$40 \quad \text{СЧ} = (\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2),$$

де H_2 , CO і CO_2 означають молярний вміст в синтез-газі.

Бажано, щоб оптимальне СЧ синтез-газу, призначеного для одержання метанолу, становило 2,05. Однак, у процесах одержання метилацетату при карбонілюванні диметилового ефіру синтез-газом, як правило, використовують синтез-газ зі стехіометричним надлишком монооксиду вуглецю. Таким чином, основний недолік об'єднаних процесів карбонілювання і синтезу метанолу полягає в тому, що необхідне для синтезу метанолу співвідношення водень/монооксид вуглецю значно вище співвідношень, необхідних для карбонілювання.

Інший недолік процесів карбонілювання диметилового ефіру полягає в необхідності видалення продувного газу з процесу, щоб запобігти досягнення в реакторі неприйнятних рівнів компонентів у рециркуляційній системі. Зазвичай продувні гази утилізують при спалюванні. Продувний газ з процесу карбонілювання містить монооксид вуглецю і завжди деяку кількість диметилового ефіру і метилацетату. Отже, видалення цих компонентів при продуванні призводить до втрати цінних речовин і до зниження загальної продуктивності процесу.

50 Як описано вище, в способах карбонілювання диметилового ефіру синтез-газом зазвичай використовують синтез-газ зі стехіометричним надлишком монооксиду вуглецю. Такий надлишок призводить до видалення неспожитого монооксиду вуглецю (разом з воднем, який в основному залишається в процесі неспожитим) з процесу у вигляді частини потоку продукту карбонілювання. Зазвичай, щоб виключити втрату монооксиду вуглецю з процесу, його направляють через рециркуляційну систему в реактор карбонілювання разом з неспожитим воднем. Недоліком такої операції є накопичення водню в реакторі і небажане зниження

швидкості реакції карбонілювання.

Ще один недолік полягає в тому, що в даний час встановлено, що додавання потоків синтез-газу, що містять метилацетат, в процеси синтезу метанолу призводить до небажаних побічних реакцій і/або до утворення небажаних побічних продуктів, таких як етанол і оцтова кислота, що в результаті призводить до зниження терміну служби каталізатора і /або до зниження продуктивності синтезу метанолу.

В даний час було встановлено, що зазначені вище проблеми можна подолати або, принаймні, звести до мінімуму за рахунок об'єднання процесу одержання метилацетату при карбонілюванні диметилового ефіру з процесом синтезу метанолу, при цьому процеси карбонілювання і синтезу метанолу здійснюються з використанням свіжих живлячих потоків синтез-газу, що відрізняються за СЧ, причому синтез-газ, відведений з процесу карбонілювання, ефективно використовують як живлячий потік для синтезу метанолу.

Відповідно, в даному винаході пропонується об'єднаний спосіб одержання метилацетату та метанолу, що включає наступні стадії:

(I) подача першого синтез-газу і диметилового ефіру в реакційну зону карбонілювання і взаємодію в ній диметилового ефіру і синтез-газу в присутності каталізатора карбонілювання з утворенням газоподібного продукту реакції карбонілювання, що включає метилацетат і збагачений воднем синтез-газ,

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

(III) подача, принаймні, частини синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, і другого синтез-газу в зону синтезу метанолу і контактування в ній синтез-газу з каталізатором синтезу метанолу, при цьому утворюється продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував.

Перевага даного винаходу полягає в розробці способу одержання обох продуктів - метилацетату і метанолу, з синтез-газу при одночасному зведенні до мінімуму втрат цінного монооксиду вуглецю при одержанні метилацетату. Монооксид вуглецю і водень, що не прореагували, присутні в продукті реакції карбонілювання, ефективно перетворюються на метанол в зоні синтезу метанолу.

Перевага даного винаходу полягає в розробці способу, який дозволяє знизити або повністю виключити необхідність в утилізації продувального газу, який видаляють з процесу карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності каталізатора, при цьому одержують метилацетат.

Перевага даного винаходу полягає в розробці способу, який дозволяє підвищити час служби цеолітового каталізатора карбонілювання і/або ефективність каталізатора завдяки зведенню до мінімуму накопичення рециркуляційного водню.

Крім того, в даному винаході пропонується одержання метанолу, при якому можна виключити або звести до мінімуму необхідність подачі діоксиду вуглецю, що поставляється, і тим самим знизити витрати на здійснення способу синтезу метанолу.

Прикладені фігури, які включені в опис даного винаходу і складають його частину, представлені для ілюстрації варіантів здійснення даного винаходу і разом з описом слугують для пояснення ознак, переваг і принципів даного винаходу. На фігурах представлені наступні варіанти здійснення даного винаходу.

На фіг. 1 представлена схема одного варіанта здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання метилацетату та метанолу.

На фіг. 2 представлена схема варіанту здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання метилацетату та метанолу, що включає вилучення продукту синтезу метанолу.

На фіг. 3 представлена схема варіанту здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання метилацетату та метанолу, що включає газоподібний живлячий потік свіжого синтез-газу для синтезу метанолу, скрубберне очищення синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, і синтез-газ, вилучений із продукту синтезу метанолу.

Як було описано вище, синтез-газ містить монооксид вуглецю і водень. Необов'язково синтез-газ може також містити діоксид вуглецю. Зазвичай синтез-газ може також містити невеликі кількості інертних газів, таких як азот і метан. Стандартні способи конверсії вуглеводневих джерел в синтез-газ включають паровий реформінг і часткове окиснення. Приклади вуглеводневих джерел, використовуваних для одержання синтез-газу, включають біомасу, природний газ, метан, C_2 - C_5 вуглеводні, бензинолігроїнову фракцію, вугілля і важкі нафтові масла.

Паровий реформінг в основному включає контактування вуглеводню з паром, при цьому

утворюється синтез-газ. Спосіб переважно включає застосування каталізатора, такого як каталізатори на основі нікелю.

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

Залежно від природи використовуваного вуглеводневого джерела і конкретного використовуваного способу одержання синтез-газу, СЧ одержуваного синтез-газу може змінюватися в певному інтервалі. Зазвичай синтез-газ, одержаний паровим реформінгом і частковим окисненням природного газу або метану, характеризується СЧ, що дорівнює, принаймні, 1,5, і вказане СЧ є вищим порівняно, наприклад, з СЧ синтез-газу, одержаного газифікацією вугілля, яке може становити 0,1 або менше. У багатьох випадках в установці для синтез-газу одержують синтез-газ з різними СЧ.

Відповідно до даного винаходу диметилловий ефір і перший синтез-газ, що включає монооксид вуглецю і водень, взаємодіють в реакційній зоні карбонілювання у присутності придатного каталізатора карбонілювання з утворенням газоподібного продукту реакції карбонілювання, що включає метилацетат і збагачений воднем синтез-газ. Живлячий потік другого синтез-газу разом з синтез-газом, вилученим з продукту реакції карбонілювання, контактує з каталізатором синтезу метанолу, при цьому одержують продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував.

Перевага даного винаходу полягає в тому, що перший синтез-газ, призначений для використання в реакції карбонілювання, характеризується низьким стехіометричним числом (СЧ). Переважно, перший синтез-газ характеризується СЧ, що дорівнює 1,1 або менше, наприклад, становить величину в інтервалі від 0,05 до 1,1, наприклад, в інтервалі від 1,0 до 1,1 (включаючи будь-які рециркуляційні потоки). Склад другого синтез-газу забезпечує більш високе СЧ комбінації другого синтез-газу і синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, у порівнянні з СЧ першого синтез-газу. Відповідно, СЧ комбінації другого синтез-газу і синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, становить величину в інтервалі від 1,5 до 2,5, краще в інтервалі від 2,0 до 2,1, більш переважно 2,05.

Відповідно, принаймні, один з першого і другого синтез-газу містить діоксид вуглецю. Діоксид вуглецю може бути присутнім в кожному з першого і другого синтез-газу в кількості не більше 50 мол.%, наприклад, в інтервалі від 0,5 мол.% до 12 мол.%.

Відповідно, перший синтез-газ охолоджують перед його подачею в зону реакції карбонілювання. Переважно охолоджувати синтез-газ таким чином, щоб конденсувалася, принаймні, частина водяної пари, що утворюється в процесі одержання синтез-газу.

Перший синтез-газ, що подається в реакційну зону карбонілювання, переважно являє собою сухий синтез-газ. Видаляти воду з синтез-газу можна з використанням будь-яких придатних засобів, наприклад, молекулярних сит.

Перший синтез-газ може являти собою свіжий синтез-газ. Відповідно до даного винаходу, свіжий синтез-газ включає синтез-газ з газосховищ. Відповідно, перший синтез-газ містить в основному свіжий синтез-газ, який не містить синтез-газ з будь-якої рециркуляційної системи. Переважно, свіжий синтез-газ містить діоксид вуглецю. Перший синтез-газ, що подається в реакційну зону карбонілювання, може також включати рециркуляційний синтез-газ. Рециркуляційні потоки синтез-газу можуть являти собою один або більше газоподібних або рідких потоків, що включають монооксид вуглецю, водень і необов'язково діоксид вуглецю, які вилучають з будь-якої ділянки, розташованої вниз за потоком процесу реакції карбонілювання. Придатні рециркуляційні потоки синтез-газу включають синтез-газ, вилучений із продукту реакції карбонілювання.

В одному варіанті здійснення даного винаходу перший синтез-газ включає суміш свіжого синтез-газу і синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання.

Перший синтез-газ можна направляти в реакційну зону карбонілювання у вигляді одного або більше живлячих потоків. Один або більше живлячих потоків може являти собою або свіжий синтез-газ, або суміш свіжого синтез-газу та рециркуляційного синтез-газу.

Переважає перед застосуванням у реакції карбонілювання перший синтез-газ (або свіжий синтез-газ, або суміш свіжого і рециркуляційного синтез-газів) нагрівають, наприклад, в одному або більше теплообмінників до необхідної температури реакції карбонілювання.

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

Відповідно, парціальний тиск водню в реакційній зоні карбонілювання знаходиться в інтервалі від 1 бар над. до 100 бар над. (від 100 кПа до 10000 кПа), переважно, від 10 бар над. до 75 бар над. (від 1000 кПа до 7500 кПа).

Диметиловий ефір, призначений для використання в реакції карбонілювання, може являти собою свіжий диметиловий ефір або суміш свіжого і рециркуляційного диметилового ефіру. Відповідно, рециркуляційні потоки, що подаються в реакційну зону карбонілювання і що включають диметиловий ефір, можна одержувати в будь-якій ділянці, розташований вниз за потоком процесу реакції карбонілювання, включаючи, наприклад, синтез-газ, вилучений із продукту реакції карбонілювання.

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

Диметиловий ефір і перший синтез-газ можна подавати в реакційну зону карбонілювання у вигляді одного або більше окремих потоків, але переважно їх подають у вигляді одного або більше змішаних потоків синтез-газу і диметилового ефіру.

В одному варіанті диметиловий ефір і перший синтез-газ подають у реакційну зону карбонілювання у вигляді змішаного потоку, який перед застосуванням в реакційній зоні карбонілювання нагрівають до необхідної температури реакції карбонілювання, наприклад, в одному або більше теплообмінників.

На практиці в промисловому масштабі диметиловий ефір одержують при каталітичній конверсії метанолу над каталізаторами дегідратації метанолу. Така каталітична конверсія призводить до утворення продукту, який в основному являє собою диметиловий ефір, але може містити низькі рівні метанолу і/або води. Присутність значних кількостей води в процесі такого, що каталізується цеолітом карбонілювання диметилового ефіру, сприяє інгібування утворення продукту метилацетату. Крім того, вода може утворюватися в реакції карбонілювання в результаті побічних реакцій. Однак, диметиловий ефір, призначений для застосування в реакції карбонілювання за даним винаходом, може містити невеликі кількості однієї або більше домішок - води і метанолу, за умови, що загальна кількість метанолу і води не настільки велика, щоб в значній мірі інгібувати утворення метилацетату. Відповідно, диметиловий ефір (включаючи рециркуляційні потоки) може містити воду і метанол у сумарній кількості в інтервалі від 1 част./млн до 10 мол.%, наприклад, від 1 част./млн до 2 мол.%, наприклад, від 1 част./млн до 1 мол.%, краще в інтервалі від 1 част./млн до 0,5 мол.%.

Переважно висушувати живлячий потік диметилового ефіру (свіжого і рециркуляційного) перед застосуванням у реакції карбонілювання.

Концентрація диметилового ефіру може знаходитися в інтервалі від 1 мол.% до 20 мол.%, краще в інтервалі від 1,5 мол.% до 15 мол.%, наприклад, від 5 мол.% до 15 мол.%, наприклад, від 2,5 мол.% до 12 мол.%, наприклад, від 2,5 мол.% до 7,5 мол.% в розрахунку на загальну кількість всіх потоків, що подаються в реакційну зону карбонілювання.

Молярне співвідношення монооксид вуглецю/диметиловий ефір у реакційній зоні карбонілювання краще знаходиться в інтервалі від 1:1 до 99:1, наприклад, від 1:1 до 25:1, наприклад, від 2:1 до 25:1.

Діоксид вуглецю взаємодіє з воднем з утворенням води і монооксиду вуглецю. Цю реакцію зазвичай називають оборотною реакцією конверсії водяного газу. Таким чином, якщо потрібно утилізувати синтез-газ, що включає діоксид вуглецю, то для зведення до мінімуму впливу води на реакцію карбонілювання переважно, щоб каталізатор карбонілювання не виявляв активність у оборотній реакції конверсії водяного газу або в реакції утворення метанолу. Переважно, каталізатор карбонілювання включає алюмосилікат сімейства цеолітів.

Цеоліти включають систему каналів, які можуть являти собою простір, взаємозалежний з іншими системами каналів або пустот, таких як бічні кишені або порожнини. Системи каналів сформовані у вигляді кільцевих структур, які можуть включати, наприклад, 8, 10 або 12 елементів. Інформація про цеоліти, типи їх каркасної структури та системи каналів опублікована в довіднику Atlas of Zeolite Framework Types, C.H. Baerlocher, L.B. McCusker and D.H. Olson, 6-е оновл. вид., Elsevier, Амстердам (2007), а також доступна на вебсайті Міжнародної асоціації по цеолітам (International Zeolite Association) www.iza-online.org.

Відповідно, як каталізатор карбонілювання використовують алюмосилікат сімейства цеолітів, який включає, принаймні, один канал, сформований 8-членним кільцем. Розміри отворів у системі каналів цеоліту, сформованої 8-членним кільцем, повинні забезпечувати вільну дифузію молекул взаємодіючих диметилового ефіру і монооксиду вуглецю всередину каркаса цеоліту і з нього. Відповідно, розміри отворів в 8-членній кільцевій системі каналів цеоліту складають принаймні 2,5х3,6 Å. Переважно канал, сформований 8-членним кільцем,

взаємопов'язаний принаймні з одним каналом, сформованим 10 або 12 елементами.

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

Кращим каталізатором карбонілювання є морденіт сімейства цеолітів.

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

Каталізатор карбонілювання може являти собою цеоліт, повністю або частково навантажений одним або більше металів. Придатні метали для зв'язування з цеолітом включають мідь, срібло, нікель, іридій, родій, платину, паладій або кобальт і їх комбінації, переважно мідь, срібло і їх комбінації. Метал для зв'язування з цеолітом можна одержати за технологіями, таким як іонообмін або просочування. Ці технології широко відомі і зазвичай включають обмін катіонів водню або попередника водню (такого як катіони амонію) цеоліту на
 15 катіони металів.

Каталізатором карбонілювання може бути алюмосилікат сімейства цеолітів, в каркасній структурі якого, крім алюмінію і кремнію, містяться один або більше інших металів, таких як тривалентні метали, вибрані, принаймні, з одного елемента: галію, бору і заліза. Відповідно, каталізатором карбонілювання може бути цеоліт, що містить галій як елемент каркасної
 20 структури. Більш краще, каталізатором карбонілювання є морденіт, що містить галій як елемент каркасної структури, найбільш переважно каталізатором карбонілювання є морденіт в його водневій формі, що містить галій як елемент каркасної структури.

Каталізатор карбонілювання може являти собою композитний цеоліт, який змішаний, принаймні, з одним зв'язуючим агентом. Спеціалістам у даній галузі техніки відомо, що зв'язуючий агент 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 та цирконію. Кращі зв'язуючі агенти включають оксиди алюмінію, алюмосилікати і оксиди кремнію, наприклад, оксид алюмінію типу
 25 беміту.

Відносні кількості цеоліту та зв'язуючого агента можуть змінюватися в широких межах, але, відповідно, зв'язуючий агент може бути присутнім в композиті в кількості в інтервалі від 10 мас.% до 90 мас.% в розрахунку на масу композиту, переважно в інтервалі від 10 мас.% до 65 мас.% в розрахунку на масу композиту.

3 порошкоподібних цеолітів можна також сформувати частки без застосування зв'язуючого агента. Типові частки каталізатора на основі цеоліту включають екструдати, які в поперечному перерізі являють собою коло або безліч дугоподібних пелюсток, що виступають із зовнішнього боку центральної частини часток каталізатора.

В одному варіанті здійснення даного винаходу каталізатором карбонілювання є цеоліт, такий як морденіт, який утворює композит, принаймні, з одним зв'язуючим агентом на основі неорганічного оксиду, який відповідно вибирають з оксидів алюмінію, оксидів кремнію і алюмосилікатів і використовують у певній формі, такий як екструдат. Перш за все, каталізатором карбонілювання являється композит морденіту з оксидом алюмінію, такий як як беміт. Морденіт у вигляді композиту з оксидом алюмінію може містити галій як каркасний
 40 елемент.

Молярне співвідношення оксиди кремнію/оксиди алюмінію в цеоліті, призначеному для застосування як каталізаторів карбонілювання за даним винаходом, являє собою об'ємне або загальне співвідношення. Його можна визначати з використанням одного з методів хімічного аналізу. Такі методи включають рентгенофлуоресцентний аналіз, атомно-абсорбційний аналіз
 50 та аналіз з використанням індуктивно-сполученої плазми (ІСП). З використанням всіх цих методів аналізу одержують в основному ідентичні значення молярного співвідношення оксиди кремнію/оксиди алюмінію.

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

КАО цеоліту для застосування як каталізатора карбонілювання за даним винаходом може, відповідно, знаходитися в інтервалі від 10:1 до 90:1, наприклад, від 20:1 до 60:1.

Переважно активувати каталізатор карбонілювання на основі цеоліту безпосередньо перед застосуванням, зазвичай при нагріванні його при підвищеній температурі протягом, принаймні,
 60 однієї години в потоці азоту, монооксиду вуглецю, водню або їх сумішей.

Бажано проводити реакцію карбонілювання в основному безводних умовах. Отже, як описано вище, відповідно, обмежувати присутність води в реакції карбонілювання, тобто всі реагенти, включаючи свіжий перший синтез-газ, свіжий диметиловий ефір, будь-які їх рециркуляційні потоки, і каталізатор карбонілювання висушувати перед застосуванням у реакції карбонілювання. Відповідно, сумарна кількість води і метанолу (джерело води), присутніх у реакції карбонілювання, обмежують до величини в інтервалі від 1 част./млн до 0,5 мол.%, краще в інтервалі від 1 част./млн до 0,1 мол.%, і найкраще в інтервалі від 1 част./млн до 0,05 мол.%. Бажано, щоб сумарна кількість води і метанолу, що подаються в реакційну зону карбонілювання, не перевищувала 0,5 мол.%, наприклад, знаходилося в інтервалі 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.

Перший синтез-газ і диметиловий ефір взаємодіють у присутності каталізатора карбонілювання в умовах реакції, достатніх 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 сумарному тиску в інтервалі від 1 бар над. до 200 бар над. (від 100 кПа до 20000 кПа), наприклад, від 10 бар над. до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), наприклад, від 50 бар над. до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа).

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

У кращому варіанті перший синтез-газ і диметиловий ефір, переважно що містить воду і метанол у сумарній кількості, що не перевищує інтервал від 1 част./млн до 10 мол.%, взаємодіють у присутності каталізатора карбонілювання, такому як алюмосилікат сімейства цеолітів, що включає, принаймні, один канал, сформований 8-членним кільцем, наприклад, морденіт, переважно морденіт в його водневій формі, при температурі в інтервалі від 100°C до 350°C і сумарному тиску в інтервалі від 10 бар над. до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому утворюється газоподібний продукт реакції карбонілювання, що включає метилацетат і збагачений воднем синтез-газ.

Диметиловий ефір і перший синтез-газ (що необов'язково містить діоксид вуглецю і будь-які рециркуляційні потоки), відповідно можна подавати в реакційну зону карбонілювання через шар каталізатора при об'ємній швидкості подачі газу (ОШПГ) в інтервалі від 500 год⁻¹ до 40000 год⁻¹, наприклад, від 200 ч⁻¹ до 20000 ч⁻¹.

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

Водень, присутній у першому синтез-газі, в основному не проявляє активність у реакції карбонілювання і, таким чином, синтез-газ, відведений з реакційної зони карбонілювання, збагачується воднем в порівнянні з вмістом водню в першому синтез-газі.

Газоподібний продукт реакції карбонілювання, відведений з реакційної зони карбонілювання, включає метилацетат і збагачений воднем синтез-газ. Зазвичай продукт реакції карбонілювання включає додаткові компоненти, наприклад, одну або більше наступних домішок: диметиловий ефір, що не прореагував, вода, метанол і оцтова кислота.

Діоксид вуглецю, присутній в синтез-газі, який подають в реакційну зону карбонілювання, в основному не споживається в реакції карбонілювання, і, отже, продукт реакції карбонілювання також включає діоксид вуглецю.

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

Відповідно до даного винаходу збагачений метилацетатом рідкий потік, що включає метилацетат, і потік синтез-газу вилучають з продукту реакції карбонілювання.

Відповідно, продукт реакції карбонілювання відводять з реакційної зони карбонілювання, охолоджують і розділяють для одержання збагаченого метилацетатом рідкого потоку і потоку синтез-газу. Охолодження продукту реакції карбонілювання можна здійснювати з використанням одного або більше теплообмінних засобів, таких як звичайні теплообмінники,

при цьому продукт реакції карбонілювання охолоджують, наприклад, до температури в інтервалі 50°C або нижче, наприклад, до температури в інтервалі від 40°C до 50°C. Охолоджений продукт реакції карбонілювання можна розділяти, наприклад, в одному або більше газорідних сепараторів, таких як барабанний сепаратор або газосепаратор з тангенціальним введенням, при цьому вилучають збагачений метилацетатом рідкий потік і потік синтез-газу.

Збагачений метилацетатом рідкий потік в основному включає метилацетат, але може також включати деяку кількість однієї або більше наступних домішок: диметиловий ефір, що не прореагував, оцтової кислоти і розчинений синтез-газ.

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

В одному варіанті метилацетат вилучають, принаймні, з частини збагаченого метилацетатом рідкого потоку, і вилучений метилацетат перетворюють в оцтову кислоту, переважно в умовах гідролізу. Гідроліз вилученого метилацетату можна проводити за відомими технологіями, таким як процеси каталітичної дистиляції. Зазвичай для гідролізу метилацетату використовують процеси каталітичної дистиляції, тобто метилацетат гідролізують у воді в реакторі з фіксованим шаром кислотного каталізатора, такого як кислотна іонообмінна смола або цеоліт, при цьому одержують суміш, яка містить оцтову кислоту і метанол, яку можна розділити на оцтову кислоту і метанол з використанням дистиляції з однією або більше ступенів дистиляції.

Потік синтез-газу, вилучений з продукту реакції карбонілювання, може включати додаткові компоненти, такі як одна або більше наступних домішок: диметиловий ефір, що не прореагував, діоксид вуглецю, оцтова кислота і метилацетат.

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

Відповідно, синтез-газ, вилучений із продукту реакції карбонілювання, розділяють на дві частини, причому першу частину синтез-газу направляють в зону синтезу метанолу і, принаймні, одну іншу частину, яка, наприклад, ідентична першій частині, повертають через рециркуляційну систему в реакційну зону карбонілювання. Однак, переважно розділяти синтез-газ, вилучений із продукту реакції карбонілювання, на основну частину і невелику частину. Більш краще синтез-газ розділяють на основну частину і невелику частину, причому основну частину повертають через рециркуляційну систему в реакційну зону карбонілювання, а невелику частину направляють в зону синтезу метанолу.

Відповідно, основна частина становить принаймні 50 мол.% синтез-газу, наприклад, знаходиться в інтервалі від 75 мол.% до 99 мол.%, наприклад, від 95 мол.% до 98 мол.%. Відповідно, невелика частина становить менше 50 мол.%, наприклад, знаходиться в інтервалі від 1 мол.% до 25 мол.%, наприклад, від 2 мол.% до 5 мол.%.

В одному варіанті від 80 мол.% до 99 мол.%, переважно від 95 мол.% до 98 мол.% синтез-газу повертають через рециркуляційну систему в реакційну зону карбонілювання, а від 1 мол.% до 20 мол.%, переважно від 2 мол.% до 5 мол.% синтез-газу направляють в зону синтезу метанолу.

Відповідно, синтез-газ, вилучений із продукту реакції карбонілювання, можна стиснути в одному або більше компресорів перед подачею через рециркуляційну систему в реакційну зону карбонілювання.

При необхідності, частина синтез-газу з продукту реакції карбонілювання можна видалити у вигляді продувального газу, але краще, в основному весь вилучений синтез-газ направляють в зону синтезу метанолу або повертають через рециркуляційну систему в реакційну зону карбонілювання або використовують комбінацію обох операцій.

Як описано вище, синтез-газ, вилучений із продукту реакції карбонілювання, зазвичай містить залишкові кількості метилацетату. Присутність метилацетату при синтезі метанолу небажана, так як це може призвести до утворення небажаних побічних продуктів, таких як одну або більше наступних сполук: етанол і оцтова кислота. У зв'язку з цим, бажано знижувати вміст метилацетату в синтез-газі, що направляється в зону синтезу метанолу.

Кількість метилацетату, присутнього в синтез-газі, змінюється в певному інтервалі, але, як правило, синтез-газ включає метилацетат в кількості в інтервалі від 0,1 мол.% до 5 мол.%, наприклад, від 0,5 мол.% до 5 мол.%, такому як від 0,5 мол.% до 2 мол.%, наприклад, від 0,5 мол.% до 1 мол.%.

У зв'язку з цим, в кращому варіанті здійснення даного винаходу, принаймні, частину синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, направляють на скрубберну установку і промивають очищаючим розчинником (для скрубберного очищення), при цьому знижують вміст

метилацетату в синтез-газі. При необхідності можна піддавати скрубєрному очищенню весь синтез-газ.

Відповідно, скрубєрне очищення синтез-газу з метою зниження в ньому вмісту метилацетату проводять в зоні скрубєрного очищення, яке може включати одну або більше скрубєрних 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 ефективний контакт синтез-газу з очищаючим розчинником, а також щоб забезпечити ефективний масоперенос між газовою і рідкою фазами. Бажано проводити скрубєрне очищення в режимі протитоку синтез-газу і очищаючого розчинника, при цьому синтез-газ подається знизу піднімається вгору колони або вежі, а очищаючий розчинник подається зверху і стікає вниз колони або вежі.

Відповідно, рідкий потік, що включає очищаючий розчинник і метилацетат, відводять з нижньої частини скрубєрної установки.

Синтез-газ зі зниженим вмістом метилацетату відповідно видаляють з верхньої частини скрубєрної установки.

Синтез-газ можна піддавати численним скрубєрним обробкам. Кожне скрубєрне очищення можна проводити з використанням одного і того ж або іншого очищаючого розчинника.

Якщо синтез-газ піддають одному або більше скрубєрному очищенню, наприклад, двом скрубєрним очищенням, то синтез-газ можна піддавати першому скрубєрного очищенню при контактуванні синтез-газу з очищаючим розчинником, при цьому одержують рідкий потік розчинника, що включає метилацетат і синтез-газ з пониженим вмістом метилацетату. Синтез-газ з пониженим вмістом метилацетату піддають другому скрубєрному очищенню при контактуванні синтез-газу з пониженим вмістом метилацетату з другим рідким очищаючим розчинником, при цьому одержують рідкий потік розчинника, що містить метилацетат, і синтез-газ з додатково зниженим вмістом метилацетату.

Численні скрубєрні очищення синтез-газу можуть призводити і зазвичай призводять після кожної промивки до одержання рідких потоків розчинника різного складу. Наприклад, якщо очищаючий розчинник включає метанол, основна частина метилацетату, присутнього в синтез-газі, призначеного для скрубєрного очищення, абсорбується очищаючим розчинником в ході першого скрубєрного очищення, при цьому рідкий потік метанолу, одержаний після першого скрубєрного очищення, містить більш високі кількості метилацетату в порівнянні з рідкими потоками метанолу, одержаними після наступних скрубєрних очищень.

Рідкі потоки розчинника, одержані після першого і подальшого скрубєрних очищень, можна об'єднувати, при цьому одержують єдиний рідкий потік.

Переважно, температура очищаючого розчинника біля вхідного отвору зони скрубєрного очищення становить від -50°C до 100°C , більш переважно від 0°C до 60°C , найбільш переважно від 35°C до 55°C .

Очищаючим розчинником може бути будь-який розчинник, здатний абсорбувати метилацетат. Переважно, очищаючий розчинник включає метанол. Очищаючий розчинник може являти собою чистий метанол. В іншому варіанті, очищаючий розчинник може включати суміш метанолу та інших компонентів, таку як суміш метанолу з однією або більше наступних сполук: вода і диметиловий ефір. Суміші метанолу з однією або більше наступних сполук: диметиловий ефір і вода, призначені для використання як очищаючого розчинника, можна одержувати з продукту синтезу метанолу, вилученого із зони синтезу метанолу.

Відповідно, очищаючий розчинник вибирають з метанолу, що поставляється, збагаченого метанолом потоку, вилученого з продукту синтезу метанолу, і їх сумішей.

Відповідно, як очищаючий розчинник використовують весь збагачений метанолом потік, вилучений з продукту синтезу метанолу, або його частину.

Переважно, вміст води в очищаючому розчиннику, який включає суміш метанолу і води, становить менше 20 мас.%, більш переважно менше 10 мас.% і найбільш переважно менше 5 мас.%.

Переважно, вміст диметилового ефіру в очищаючому розчиннику, який включає суміш метанолу і диметилового ефіру, становить менше 20 мас.%, більш переважно менше 10 мас.%.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу, принаймні, частину синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, піддають декільком скрубєрним очищенням, наприклад, двом або більше скрубєрним очищенням в одній скрубєрній установці з використанням рідкого очищаючого розчинника. Відповідно, рідкий розчинник, використовуваний при кожному скрубєрному очищенню, включає і, переважно, складається з частини збагаченого метанолом потоку, вилученого з продукту синтезу метанолу.

Диметиловий ефір і оцтову кислоту, які можуть бути присутніми в синтез-газі, що вилучений

з продукту реакції карбонілювання, зазвичай абсорбують метанол-вмісними очисними розчинниками і потім зазначені компоненти видаляють разом з метилацетатом у вигляді частини рідкого потоку метанольного очищаючого розчинника.

Рідкий потік очищаючого розчинника, що включає абсорбований метилацетат, можна направляти на інші стадії переробки і/ або очищення, при цьому з нього вилучають очищаючий розчинник.

Якщо проводять скрубберне очищення синтез-газу, переважно видаляти з синтез-газу, принаймні, 80%, переважно, принаймні, 90%, більш переважно, принаймні, 95% і найбільш переважно, принаймні, 99% метилацетату.

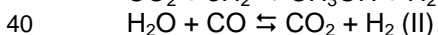
Відповідно, синтез-газ, що подається в зону синтезу метанолу, включає метилацетат в кількості від 0 до 1 мол.%, наприклад, від 0 до менше 1 мол.%.

Очищений синтез-газ можна напряму подавати в зону синтезу метанолу для застосування у зазначеній зоні.

Стехіометричне число (СЧ) синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, в основному залежить від СЧ свіжого синтез-газу, що подається в реакційну зону карбонілювання, а також від ступеня конверсії реагентів в ній, але його можна регулювати за рахунок зміни кількості синтез-газу, який вилучають з продукту реакції карбонілювання і повертають через рециркуляційну систему в реакційну зону карбонілювання. Отже, СЧ синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, можна регулювати за рахунок зміни одного або більше із зазначених факторів таким чином, щоб забезпечити оптимальне для синтезу метанолу комбіноване СЧ синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, і другого синтез-газу, тобто в інтервалі від 1,5 до 2,5, краще в інтервалі від 2,0 до 2,1, більш краще 2,05. Відповідно, СЧ синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, знаходиться в інтервалі від 0,1 до 3,0.

Скрубберне очищення синтез-газу не призводить до істотної зміни вмісту в ньому монооксиду вуглецю, водню і діоксиду вуглецю, що містяться в ньому. Однак, якщо одна або більше наступних сполук: монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю, присутні в очищаючому розчиннику, частина будь-яких таких компонентів може вивільнятися з очищаючого розчинника і увійти до складу очищеного синтез-газу. Проте в основному, СЧ очищеного синтез-газу приблизно відповідає СЧ синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання. Відповідно, у зв'язку з цим, СЧ очищеного синтез-газу знаходиться в інтервалі від 0,1 до 3,0. Переважно, СЧ очищеного синтез-газу забезпечує комбіноване СЧ очищеного синтез-газу і живлячого потоку другого синтез-газу, яке є оптимальним для синтезу метанолу, тобто перебуває в інтервалі від 1,5 до 2,5, краще в інтервалі від 2,0 до 2,1, більш краще 2,05.

Для одержання потоку продукту метанолу за даним винаходом можна використовувати будь-який придатний спосіб синтезу метанолу. У промисловому масштабі метанол одержують за допомогою каталітичної конверсії монооксиду вуглецю і водню, яка відбувається за загальним рівнянням $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$. Реакція відбувається за такими рівняннями:



Відповідно до даного винаходу, монооксид вуглецю і водень, необхідні для одержання метанолу в зоні синтезу метанолу, одержують з синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, і живлячого потоку другого синтез-газу. Синтез-газ, вилучений із продукту реакції карбонілювання і подається в зону синтезу метанолу, можна піддавати або не піддавати скрубберному очищенню.

У кращому варіанті спосіб за даним винаходом додатково включає наступні стадії:

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

(V) повернення, принаймні, частини потоку синтез-газу, вилученого з продукту синтезу метанолу, через рециркуляційну систему в зону синтезу метанолу.

Другий синтез-газ, що подається в зону синтезу метанолу, являє собою свіжий синтез-газ.

Перед використанням у зоні синтезу метанолу, потоки синтез-газу, що живлять зону синтезу метанолу, такі як другий синтез-газ, синтез-газ, вилучений із продукту синтезу метанолу, і синтез-газ, вилучений із продукту реакції карбонілювання, можна нагрівати, наприклад, в одному або більше теплообмінників, до необхідної температури синтезу метанолу.

Для ефективного проведення синтезу метанолу, синтез-газ, вилучений із продукту синтезу метанолу, і другий синтез-газ краще стискати, при цьому створюють тиск, необхідний для синтезу метанолу.

Другий синтез-газ і синтез-газ, вилучений із продукту реакції карбонілювання, можна подавати в зону синтезу метанолу у вигляді окремих потоків або, переважно, у вигляді одного

об'єднаного потоку.

Для синтезу метанолу потрібно джерело діоксиду вуглецю. Джерела діоксиду вуглецю включають синтез-газ, діоксид вуглецю, що утворюється *in situ* в ході синтезу метанолу, і діоксид вуглецю, що поставляється. Діоксид вуглецю можна одержати *in situ* з води, що утворюється в процесі синтезу метанолу, і при додаванні води в синтез метанолу. Проте, існує ряд недоліків, асоційованих з додаванням води в синтез метанолу для утворення діоксиду вуглецю *in situ*, включаючи необхідність в додатковій обробці і забезпеченні придатного джерела води. Однак при необхідності, в зону синтезу метанолу можна подавати, принаймні, один з компонентів - воду і діоксид вуглецю, що поставляється. Однак, найбільш бажано весь діоксид вуглецю, необхідний для синтезу метанолу, одержувати з одного або більше наступних джерел: перший синтез-газ і другий синтез-газ або одержувати *in situ* з води, що утворюється в процесі синтезу метанолу.

Діоксид вуглецю, який не споживається в ході синтезу 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 технологій розділення рідини/газ.

Диметилловий ефір в основному не бере участі в реакції синтезу метанолу і, у зв'язку з цим, диметилловий ефір, який може бути присутнім в синтез-газі, що подається в зону синтезу метанолу, відводять із зони синтезу метанолу у вигляді частини продукту синтезу метанолу.

Синтез метанолу відбувається у присутності каталізатора синтезу метанолу. Живлячий потік другого синтез-газу і, принаймні, частина синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, а також, необов'язково, принаймні, частина синтез-газу, вилученого з продукту синтезу метанолу, контактують в зоні синтезу метанолу з каталізатором синтезу метанолу.

У даній галузі техніки відомий ряд каталізаторів, що виявляють активність у синтезі метанолу, і які випускаються рядом фірм виробників, наприклад, каталізатори серії Katalco™, що випускаються фірмою Johnson Matthey plc. Зазвичай каталізатори основані на міді і можуть також містити один або більше додаткових металів, таких як цинк, магній і алюміній.

В одному варіанті здійснення даного винаходу каталізатор синтезу метанолу включає мідь, оксид цинку та оксид алюмінію.

Каталізатор синтезу метанолу можна використовувати у фіксованому шарі зони синтезу метанолу, наприклад, у формі трубок або паличок, при цьому другий синтез-газ, синтез-газ, вилучений із продукту реакції карбонілювання, і необов'язково синтез-газ, вилучений із продукту синтезу метанолу, пропускають над каталізатором синтезу метанолу або через нього.

Переважно синтез метанолу проводять в пароподібній фазі.

Другий синтез-газ і, принаймні, частина синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, і необов'язково синтез-газ, вилучений із продукту синтезу метанолу, контактують з каталізатором синтезу метанолу в умовах реакції, ефективних для конверсії синтез-газу з утворенням продукту синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував.

Відповідно, синтез метанолу проводять при температурі 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 230°C до 275°C.

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

Відповідно, синтез метанолу проводять при температурі від 230°C до 275°C і сумарному тиску в інтервалі від 50 бар над. до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа).

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

У кращому варіанті другий синтез-газ і, принаймні, частина синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, а також необов'язково синтез-газ, вилучений із продукту синтезу метанолу, контактує з каталізатором синтезу метанолу на основі міді, краще з каталізатором, що включає мідь, цинк і алюміній, при температурі в інтервалі від 220°C до 300°C або в інтервалі від 210°C до 270°C і сумарному тиску в інтервалі від 25 бар над. до 150 бар над. (від 2500 кПа до 15000 кПа).

Відповідно сумарна об'ємна швидкість подачі газу (ОШПГ) загального живлячого потоку газу, спрямованого в зону синтезу метанолу (включаючи будь-який рециркуляційний синтез-газ, воду і будь-який діоксид вуглецю, що поставляється) знаходиться в інтервалі від 500 год⁻¹ до 40000 год⁻¹.

При контактуванні другого синтез-газу і синтез-газу, вилученого з продукту реакції

карбонілювання, а також необов'язково синтез-газу, вилученого з продукту синтезу метанолу, з каталізатором синтезу метанолу утворюється продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував. Залежно від конкретної природи компонентів живлячих потоків синтез-газу продукт синтезу метанолу може містити додаткові компоненти, такі як одна або

5 більше таких речовин: діоксид вуглецю, вода і диметиловий ефір.

Продукт синтезу метанолу відводять із зони синтезу метанолу краще в пароподібній формі.

Метанол можна вилучати з відведеного продукту синтезу метанолу за відомими технологіями вилучення. Відповідно, метанол можна вилучати, принаймні, з частини продукту синтезу метанолу, наприклад, при зниженні температури продукту синтезу метанолу, щоб

10 одержати охолоджену суміш метанолу і синтез-газу. Відповідно, температуру суміші знижують до температури в інтервалі від 30°C до 50°C, краще в інтервалі від 35°C до 45°C. Охолоджену суміш метанолу і синтез-газу розділяють, при цьому одержують збагачений метанолом рідкий потік і газоподібний потік синтез-газу.

Переважно, в основному весь продукт синтезу метанолу розділяють і одержують збагачений

15 метанолом рідкий потік і газоподібний потік синтез-газу.

Розділення, принаймні, частини продукту синтезу метанолу можна проводити в одній або більше установок розділення. Кожна з установок розділення може являти собою стандартну конструкцію і може включати один або більше теплообмінних пристроїв для охолодження продукту синтезу метанолу і для конденсації рідкого метанолу разом з іншими компонентами, що конденсуються, такими як вода з продукту синтезу метанолу, а також включати один або

20 більше газорідних сепараторів, таких як барабанний сепаратор або газосепаратор з тангенціальним введенням, призначених для розділення охолодженої суміші метанолу і синтез-газу з метою вилучення збагаченого метанолом рідкого потоку і газоподібного 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, диметилового

30 ефіру, що не прореагував, і етанолу.

В одному варіанті здійснення даного винаходу збагачений метанолом рідкий потік, вилучений з продукту синтезу метанолу, можна використовувати як очищаючий розчинник для видалення метилацетату з синтез-газу, що включає метилацетат. Перевага цього варіанта полягає в тому, що при цьому виключається необхідність забезпечувати додаткову подачу метанолу або іншого придатного очищаючого розчинника для використання в зоні скрубного

35 очищення.

Якщо проводять кілька скрубних очищень синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, збагачений метанолом рідкий потік, що подається в зону скрубного очищення, можна розділяти, і рівні або не рівні частини потоку подавати в кожну з двох або

40 більше скрубних установок в зоні скрубного очищення. Наприклад, невелику частину збагаченого метанолом рідкого потоку, наприклад, від >0 до 20% можна подавати в першу установку скрубного очищення, а основну частину зазначеного потоку, наприклад, від 80% до <100% можна подавати в другу установку скрубного очищення.

В іншому варіанті і /або додатково, метанол можна вилучати зі збагаченого метанолом рідкого потоку з використанням стандартних технологій очищення, таких як дистиляція, і постачати метанол на ринок сам по собі або використовувати його, наприклад, як сировину для різних хімічних процесів. Наприклад, метанол можна карбонілювати монооксидом вуглецю в присутності каталізатора на основі благородного металу групи VIII, такого як родій, іридій або їх суміші, при цьому утворюється оцтова кислота.

В іншому варіанті метанол можна дегідрувати у присутності придатного каталізатора і одержувати диметиловий ефір. Придатні каталізатори включають оксиди алюмінію, такі як

50 гамма-оксид алюмінію.

Диметиловий ефір, присутній у збагаченому метанолом рідкому потоці, можна вилучати із нього, наприклад, з використанням дистиляції. Вилучений диметиловий ефір можна повертати

55 через рециркуляційну систему в зону реакції карбонілювання.

Синтез-газ, вилучений із продукту синтезу метанолу, може включати діоксид вуглецю.

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

60 синтез-газу.

Якщо необхідно знизити накопичення інертних газів в зоні синтезу метанолу, частина синтез-газу, вилученого з продукту синтезу метанолу, можна відводити у вигляді продувного потоку. Відповідно, від 1% до 10% синтезгазу, вилученого з продукту синтезу метанолу, можна відводити у вигляді продувного потоку.

Відповідно, в кожній із зон - реакції карбонілювання і синтезу метанолу, реакцію проводять в гетерогенній пароподібній фазі.

Об'єднаний спосіб за даним винаходом і кожен з його компонентів - способи одержання метилацетату і метанолу, можна здійснювати в безперервному режимі або в періодичному режимі, краще об'єднаний спосіб проводять в безперервному режимі.

На фігурі 1 показана схема, що представляє один варіант здійснення даного винаходу, тобто об'єднаного способу одержання метилацетату та метанолу. Об'єднана установка 110 включає живлячий трубопровід першого синтез-газу 112 і живлячий трубопровід диметилового ефіру 114, які приєднані до реактора карбонілювання 116. Реактор карбонілювання 116 містить фіксований шар каталізатора карбонілювання, наприклад, морденіт сімейства цеолітів, краще морденіт в його водневій формі. У режимі експлуатації свіжий синтез-газ нагрівають до необхідної температури реакції карбонілювання і подають в реактор карбонілювання 116 через живлячий трубопровід синтез-газу 112. Синтез-газ включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю і характеризується стехіометричним числом, наприклад, в інтервалі від 0,05 до 1,1. Сухий диметиловий ефір подають в реактор карбонілювання 116 через живлячий трубопровід диметилового ефіру 114. Диметиловий ефір і синтез-газ контактують з каталізатором в реакторі карбонілювання 116 при температурі в інтервалі від 250°C до 350°C і сумарному тиску в інтервалі від 10 бар над. до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому утворюється газоподібний продукт реакції карбонілювання, що включає метилацетат і збагачений воднем синтез-газ. Продукт реакції карбонілювання відводять з реактора карбонілювання 116 через трубопровід продукту реакції карбонілювання 118 і направляють на установку розділення 120, що включає, наприклад, теплообмінник і барабанный сепаратор. На установці розділення 120 продукт реакції карбонілювання охолоджують, переважно до температури в інтервалі від 40°C до 50°C і з установки розділення 120 вилучають збагачений метилацетатом рідкий потік і потік синтез-газу. Збагачений метилацетатом рідкий потік вилучають з установки розділення 120 через трубопровід рідкого продукту 122. Потік синтез-газу вилучають з установки розділення 120 через трубопровід газоподібного продукту 124, нагрівають в одному або більше теплообмінників (не показані) до необхідної температури синтезу метанолу і подають його в повному обсязі в реактор метанолу 126. Другий синтез-газ, що включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю, подають в реактор метанолу 126 через живлячий трубопровід другого синтез-газу 130. Стехіометричне число другого синтез-газу вище в порівнянні зі стехіометричним числом першого синтез-газу. Живлячий трубопровід другого синтез-газу 130 приєднаний до трубопроводу газоподібної фракції 124, таким чином синтез-газ, вилучений із установки розділення 120, об'єднують з другим синтез-газом перед подачею в реактор синтезу метанолу 126. Реактор синтезу метанолу 126 включає каталізатор синтезу метанолу, краще каталізатор синтезу метанолу, що містить мідь, такий як каталізатор серії Katalco™, що випускається фірмою Johnson Matthey plc. Об'єднаний живлячий потік синтез-газу в зоні синтезу метанолу 126 в умовах синтезу метанолу, наприклад, при температурі в інтервалі від 230°C до 275°C і сумарному тиску в інтервалі від 50 бар над. до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа), перетворюється в продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував, при цьому продукт синтезу метанолу відводять із зони синтезу метанолу 126 через трубопровід продукту синтезу метанолу 128.

На фіг. 2 показана об'єднана установка 210, призначена для одержання метилацетату та метанолу відповідно до одного варіанту здійснення даного винаходу. Об'єднана установка 210 включає живлячий трубопровід першого синтез-газу 212 і живлячий трубопровід диметилового ефіру 214, які приєднані до реактора карбонілювання 216. Реактор карбонілювання 216 містить каталізатор, який проявляє активність у реакції карбонілювання диметилового ефіру, що приводить до утворення метилацетату, наприклад, морденіт сімейства цеолітів, краще морденіт в його водневій формі. При експлуатації свіжий синтез-газ нагрівають до необхідної температури реакції карбонілювання і направляють в реактор карбонілювання 216 через живлячий трубопровід синтез-газу 212. Синтез-газ зі стехіометричним числом в інтервалі від 0,05 до 1,1, включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю. Сухий диметиловий ефір направляють в реактор карбонілювання 216 через живлячий трубопровід диметилового ефіру 214. Диметиловий ефір і синтез-газ контактують з каталізатором в реакторі карбонілювання 216 при температурі в інтервалі від 250°C до 350°C і сумарному тиску в інтервалі від 10 бар над. до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому утворюється газоподібний продукт реакції

карбонілювання, що включає метилацетат і збагачений воднем синтез-газ. Продукт реакції карбонілювання відводять з реактора карбонілювання 216 через трубопровід продукту реакції карбонілювання 218 і направляють на установку розділення 220, яка включає, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор. На установці розділення 220 продукт реакції карбонілювання охолоджують, переважно до температури в інтервалі від 40°C до 50°C, і з установки розділення 220 вилучають збагачений метилацетатом рідкий потік, що включає також диметиловий ефір і оцтову кислоту, а також потік синтез-газу, що включає незначні кількості метилацетату, диметилового ефіру та оцтової кислоти. Збагачений метилацетатом потік вилучають з установки розділення 220 через трубопровід рідкого продукту 222. Потік синтез-газу вилучають з установки розділення 220 через трубопровід газоподібного продукту 224 і направляють на установку скрубєрного очищення 226. На установку скрубєрного очищення 226 відповідно подають рідкий метанол в протиток через живлячий трубопровід метанолу 228, і у зазначеній установці синтез-газ контактує з метанолом, при цьому видаляють метилацетат. Метанол, що містить абсорбований метилацетат, видаляють із установки скрубєрного очищення 226 через трубопровід видалення метанолу 230. Очищений синтез-газ, збіднений метилацетатом, вилучають з установки скрубєрного очищення 226 через трубопровід очищеного синтез-газу 232, нагрівають в одному або більше теплообмінників (не показані) до необхідної температури синтезу метанолу і подають в реактор синтезу метанолу 236. Другий синтез-газ, що включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю, направляють в реактор синтезу метанолу 236 через живлячий трубопровід другого синтез-газу 234. Стехіометричне число другого синтез-газу вище в порівнянні зі стехіометричним числом першого синтез-газу. Живлячий трубопровід другого синтез-газу 234 приєднаний до трубопроводу очищеного синтез-газу 232, таким чином очищений синтез-газ об'єднують з другим синтез-газом перед подачею в реактор синтезу метанолу 236. Реактор синтезу метанолу 236 містить каталізатор синтезу метанолу, краще каталізатор синтезу метанолу, що включає мідь, такий як каталізатор серії Katalco™ (що випускається фірмою Johnson Matthey plc). Об'єднаний живлячий потік синтез-газу в реакторі синтезу метанолу 236 в умовах синтезу метанолу, наприклад, при температурі в інтервалі від 230°C до 275°C і сумарному тиску в інтервалі від 50 бар над. до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа) перетворюється в продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував, при цьому продукт синтезу метанолу відводять з реактора синтезу метанолу 236 через трубопровід продукту синтезу метанолу 238.

На фіг. 3 показана об'єднана установка 310, призначена для одержання метилацетату та метанолу відповідно до одного варіанту здійснення даного винаходу. Об'єднана установка 310 включає живлячий трубопровід першого синтез-газу 312 і живлячий трубопровід диметилового ефіру 314, які приєднані до реактора карбонілювання 316. Реактор карбонілювання 316 містить каталізатор, який проявляє активність у реакції карбонілювання диметилового ефіру, що приводить до утворення метилацетату, наприклад, морденіт сімейства цеолітів, краще морденіт в його водневій формі. При експлуатації свіжий синтез-газ нагрівають до необхідної температури реакції карбонілювання і направляють в реактор карбонілювання 316 через живлячий трубопровід синтез-газу 312. Синтез-газ зі стехіометричним числом в інтервалі від 0,05 до 1,1, включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю. Сухий диметиловий ефір направляють в реактор карбонілювання 316 через живлячий трубопровід диметилового ефіру 314. Диметиловий ефір і синтез-газ контактують з каталізатором в реакторі карбонілювання 316 при температурі в інтервалі від 250°C до 350°C і сумарному тиску в інтервалі від 10 бар над. до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому утворюється газоподібний продукт реакції карбонілювання, що включає метилацетат і збагачений воднем синтез-газ. Продукт реакції карбонілювання відводять з реактора карбонілювання 316 через трубопровід продукту реакції карбонілювання 318 і направляють на першу установку розділення 320, яка включає, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор. На установці розділення 320 продукт реакції карбонілювання охолоджують, переважно до температури в інтервалі від 40°C до 50°C, і з установки розділення 320 вилучають збагачений метилацетатом рідкий потік, що включає також диметиловий ефір, і потік синтез-газу. Збагачений метилацетатом потік вилучають з установки розділення 320 через трубопровід рідкого продукту 322. Потік синтез-газу вилучають з установки розділення 320 через трубопровід газоподібного продукту 324 і розділяють на першу частину і другу частину, наприклад, з використанням придатної системи клапанів. Першу частину синтез-газу, що відповідно включає від 2 мол.% до 5 мол.% синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, направляють в установку скрубєрного очищення 332. Другу частину синтез-газу, що відповідно включає від 95 мол.% до 98 мол.% синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, повертають через рециркуляційну систему в реактор карбонілювання 316 через рециркуляційний трубопровід першого синтез-газу 330. В установку

скрубного очищення 332 відповідно подають рідкий метанол в протиток через живлячий трубопровід метанолу 334, і у зазначеній установці перша частина синтез-газу контактує з метанолом, при цьому з синтез-газу видаляють метилацетат. Метанол, що містить абсорбований метилацетат, видаляють із установки скрубного очищення 332 через

5 трубопровід видалення метанолу 362, і очищений синтез-газ вилучають з установки скрубного очищення через живлячий трубопровід очищеного синтез-газу 336. Очищений синтез-газ направляють в реактор синтезу метанолу 338 через живлячий трубопровід очищеного синтез-газу 336. Другий синтез-газ, що включає монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю, направляють в реактор синтезу метанолу 338 через живлячий трубопровід другого

10 синтез-газу 368. Стехіометричне число другого синтез-газу вище в порівнянні зі стехіометричним числом першого синтез-газу. Живлячий трубопровід другого синтез-газу 368 приєднаний до трубопроводу очищеного синтез-газу 336, за рахунок цього очищений живлячий потік об'єднують з другим синтез-газом перед подачею в реактор синтезу метанолу 338. Реактор синтезу метанолу 338 містить каталізатор синтезу метанолу, краще каталізатор

15 синтезу метанолу, що включає мідь, такий як каталізатор серії Katalco™, що випускається фірмою Johnson Matthey plc. Об'єднаний живлячий потік синтез-газу, що подається в реактор синтезу метанолу 338, в умовах синтезу метанолу, наприклад, при температурі в інтервалі від 230°C до 275°C і сумарному тиску в інтервалі від 50 бар над. до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа) перетворюється в продукт синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що

20 не прореагував, при цьому продукт синтезу метанолу відводять з реактора синтезу метанолу 338 через трубопровід продукту синтезу метанолу 340 і направляють на другу установку розділення 342, яка включає, наприклад, теплообмінник і барабанний сепаратор. На другій установці розділення 342 продукт синтезу метанолу охолоджують і розділяють, при цьому вилучають збагачений метанолом рідкий потік, що включає метанол і воду, і потік синтез-газу.

25 Збагачений метанолом рідкий потік вилучають з другої установки розділення 342 через трубопровід продукту метанолу 344, а потік синтез-газу вилучають з другої установки розділення 342 через трубопровід другого синтез-газу 346. Потік синтез-газу розділяють, наприклад, з використанням придатної системи клапанів на першу частину, що відповідно містить від 90 мол.% до 99 мол.% синтез-газу, і другу частину, яка містить відповідно від 1

30 мол.% до 10 мол.% синтез-газу. Першу частину синтез-газу повертають через рециркуляційну систему в реактор синтезу метанолу 338 через рециркуляційний трубопровід другого синтез-газу 350, який приєднаний до живлячого трубопроводу очищеного синтез-газу 336, при цьому синтез-газ, вилучений із продукту синтезу метанолу, об'єднують з очищеним синтез-газом і другим синтез-газом перед подачею в реактор синтезу метанолу 338. Другу частину синтез-газу

35 вилучають з продукту синтезу метанолу і видаляють у вигляді продувного потоку.

Даний винахід нижче ілюструється з посиланням на наступні приклади, що не обмежують його обсяг.

Приклад 1

У цьому прикладі продемонстрований об'єднаний спосіб одержання метилацетату і

40 метанолу. На фіг. 1 показані основні компоненти, придатні для здійснення об'єданого способу відповідно до цього прикладу.

Перший синтез-газ, що містить водень, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю, що характеризується молярним співвідношенням водень / монооксид вуглецю, що дорівнює 0,83, і стехіометричним числом (СН), що дорівнює 0,74, а також що містить слідові кількості інертних газів (Живлячий потік першого синтез-газу), направляють в реактор карбонілювання.

45 Диметилловий ефір (Живлячий потік ДМЕ) направляють в реактор карбонілювання. Реакцію карбонілювання проводять в реакторі карбонілювання в режимі парової фази процесу з фіксованим шаром каталізатора, морденіту сімейства цеолітів у водневій формі, при цьому реактор експлуатують в умовах, ефективних для каталізу реакції карбонілювання диметилового ефіру з утворенням метилацетату, наприклад, при температурі в інтервалі від 250°C до 350°C і сумарному тиску в інтервалі від 10 бар над. до 100 бар над. (1000 кПа до 10000 кПа). Газоподібний продукт реакції карбонілювання, відведений з реактора карбонілювання, що містить метилацетат і збагачений воднем синтез-газ, охолоджують і розділяють в газорідному сепараторі, при цьому вилучають збагачений метилацетатом рідкий потік (Потік метилацетату) і

50 газоподібний потік, що включає синтез-газ (Живлячий потік синтез-газу (в реактор метанолу)). Потік синтез-газу характеризується СН, що дорівнює 1,48. Цей потік синтез-газу об'єднують з другим синтез-газом (Живлячий потік другого синтез-газу), що містить водень, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю, що характеризується молярним співвідношенням водень/монооксид вуглецю, що дорівнює 15,7, і СН, що дорівнює 9,2. Об'єднаний синтез-газ (Об'єднаний живлячий

55 потік), що характеризується молярним співвідношенням водень/монооксид вуглецю, що

60

дорівнює 2,47, і СЧ, що дорівнює 2,04, нагрівають до температури синтезу метанолу і направляють в стандартний реактор синтезу метанолу. Синтез являє собою процес низького тиску, який проводять при сумарному тиску в інтервалі від 50 бар над. до 100 бар над. (5000 кПа до 10000 кПа) і при температурі від 240°C до 275°C з використанням комерційного каталізатора синтезу метанолу, що включає мідь, такого як каталізатор Katalco™ (що випускається фірмою Johnson Matthey plc.), при цьому одержують потік продукту синтезу метанолу (Продукт синтезу метанолу), що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував.

Приклади молярних витрат в одиницю часу, котрі можна досягати за допомогою описаного вище об'єднаного способу, представлені в табл. 1 нижче.

Таблиця 1

Молярна витрата в одиницю часу	Жив. потік першого синтез-газу	Жив. потік ДМЕ	Потік метил-ацетату	Жив. потік синтез-газу (в реактор метанолу)	Жив. потік другого синтез-газу	Об'єд. живлячий потік	Продукт синтезу метанолу
Водень	1591			1591	771	2362	311
Монооксид вуглецю	1907			907	49	956	7
Діоксид вуглецю	102			102	32	134	83
Інертні гази	80			80	19	99	99
Диметило-вий ефір		1000					
Метилацетат			1000				
Метанол							1000
Мол. співвідношення водень/монооксид вуглецю	0,83			1,75	15,7	2,47	
СЧ	0,74			1,48	9,2	2,04	

Приклад 2

У зазначеному прикладі продемонстрований об'єднаний спосіб одержання метилацетату і метанолу, який полягає в тому, що потік синтез-газу, одержаний після карбонілювання диметилового ефіру з утворенням метилацетату, об'єднують зі свіжим синтез-газом і об'єднаний живлячий потік використовують у синтезі метанолу і при цьому потік продукту, одержаний після синтезу метанолу, розділяють на збагачений метанолом рідкий потік і потік синтез-газу.

Спосіб, описаний у прикладі 1, повторюють з використанням першого синтез-газу (Живлячий потік першого синтез-газу), другого синтез-газу (Живлячий потік другого синтез-газу) і живлячого потоку диметилового ефіру (Живлячий потік ДМЕ), склади яких наведені в табл. 2.

Потік продукту з реактора синтезу метанолу направляють в газорідну установку розділення, що включає теплообмінник і барабанний сепаратор, при цьому вилучають збагачений метанолом рідкий потік (Продукт метанолу) і потік синтез-газу (Синтез-газ (з реактора метанолу)).

Приклади молярних витрат в одиницю часу, котрі можна досягати за допомогою описаного вище об'єднаного способу, наведені в табл. 2 нижче.

Таблиця 2

Молярна витрата в одиницю часу	Жив. потік першого синтез-газу	Жив. потік ДМЕ	Потік метил-ацетату	Жив. потік синтез-газу (на метанол)	Жив. потік другого синтез-газу	Об'єд. живлячий потік	Продукт синтезу метанолу	Синтез-газ (із реактора метанолу)
Водень	1591			1591	771	2362		311
Моно-оксид вуглецю	1907			907	49	956		7
Діоксид вуглецю	102			102	32	134		83
Інертні гази	80			80	19	99		99
Диметило-вий ефір		1000						
Метил-ацетат			1000					
Метанол							1000	
Мол. співвідношення водень/монооксид вуглецю	0,83			1,75	15,7	2,47		42
СЧ	0,74			1,48	9,2	2,04		2,53

Приклад 3

У цьому прикладі продемонстрований об'єднаний спосіб одержання метилацетату і метанолу, який полягає в тому, що як живлячий потік для синтезу метанолу використовують потік синтез-газу, одержаний після карбонілювання диметилового ефіру з утворенням метилацетату, в комбінації зі свіжим синтез-газом. На фіг. 2 показані основні компоненти, придатні для здійснення об'єданого способу відповідно до цього прикладу.

Перший синтез-газ, що включає водень, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю, що характеризується молярним співвідношенням водень / монооксид вуглецю, що дорівнює 0,83, і СЧ, що дорівнює 0,74, а також включає слідові кількості інертних газів (Живлячий потік першого синтез-газу), направляють в реактор карбонілювання. Живлячий потік сухого диметилового ефіру (Живлячий потік ДМЕ) також направляють в реактор карбонілювання. Реактор карбонілювання експлуатують в умовах, ефективних для каталізу реакції карбонілювання диметилового ефіру для одержання потоку продукту, що включає метилацетат, наприклад, при температурі в інтервалі від 250°C до 350°C і тиску від 10 бар. над. до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа). Потік продукту з реактора карбонілювання направляють в газорідний сепаратор, охолоджують і розділяють на рідкий потік, що включає в основному метилацетат поряд з диметиловим ефіром, метанолом, водою і оцтовою кислотою (Продукт карбонілювання), і потік синтез-газу, що включає диметиловий ефір, що не прореагував, метилацетат і слідову кількість оцтової кислоти (Синтез-газ (після карбонілювання)). Синтез-газ характеризується СЧ, що дорівнює 1,46. Синтез-газ направляють на стандартну газорідну скрубєрну установку, де він контактує в протитоку з рідким розчинником, що включає метанол, при цьому видаляють метилацетат, диметиловий ефір і оцтову кислоту. Потік очищеного на скрубєрній установці синтез-газу (Очищений синтез-газ) містить знижену кількість метилацетату, диметилового ефіру та оцтової кислоти і характеризується СЧ, що дорівнює 1,48. Очищений на скрубєрній установці синтез-газ об'єднують з другим синтез-газом (Живлячий потік другого синтез-газу), що включає водень, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю, що характеризується молярним співвідношенням водень/монооксид вуглецю, що дорівнює 15,74, і СЧ, що дорівнює 9,15. Об'єднаний потік очищеного синтез-газу і другого синтез-газу (Об'єднаний живлячий потік) характеризуються співвідношенням водень/монооксид вуглецю, що дорівнює 2,45, і СЧ, що дорівнює 2,06, і його направляють в стандартну систему синтезу метанолу, де він контактує з комерційним каталізатором синтезу метанолу, що містить мідь, таким як каталізатор Katalco™, що випускається фірмою Johnson Matthey plc. Систему синтезу метанолу експлуатують в стандартних умовах реакції синтезу метанолу, наприклад, при температурі від 240°C до 275°C і тиску від 50 бар над. до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують потік газоподібного продукту (Потік з реактора метанолу), що

включає метанол, синтез-газ, що не прореагував, воду і диметиловий ефір.

Приклади молярних витрат в одиницю часу, котрі можна досягати за допомогою описаного вище об'єднаного способу, представлені в табл. 3 нижче.

Таблиця 3

Молярна витрата в одиницю часу	Жив. потік першого синтез-газу	Жив. потік ДМЕ	Про-дукт після карб.	Синтез-газ (після карб.)	Очищ. синтез-газ	Жив. потік другого синтез-газу	Об'єд. Жив. потік	Потік із реактора метанолу
Водень	1590,7	0,0	4,0	1546,7	1537,9	771,4	2309,3	249,8
Метан	3,6	0,0	0,6	43,1	42,5	0,0	42,5	42,5
Азот	80,1	0,0	0,4	79,7	79,4	18,9	98,3	98,3
Моно-оксид вуглецю	1907,4	0,0	4,9	902,5	894,9	49,0	943,9	3,4
Вода	0,0	0,2	2,5	1,6	1,1	0,0	1,1	60,6
Діоксид вуглецю	101,9	0,0	8,3	93,6	86,1	31,8	117,9	58,4
Метанол	0,0	1,5	14,9	2,7	31,9	0,0	31,9	1031,9
Метил-ацетат	0,0	0,0	827,0	157,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Диметиловий ефір	0,0	1500,0	161,6	318,4	93,6	0,0	93,6	93,6
Оцтова кислота	0,0	0,0	15,6	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
Разом	3683,7	1501,7	1039,8	3145,8	2767,4	871,1	3638,5	1638,5
H ₂ /CO	0,83			1,71	1,72	15,74	2,45	
C ₄	0,74			1,46	1,48	9,15	2,06	

5

Приклад 4

У цьому прикладі продемонстрований об'єднаний спосіб одержання метилацетату і метанолу, який полягає в тому, що частина синтез-газу, одержаного після карбонілювання диметилового ефіру з утворенням метилацетату, очищають на скрубєрній установці і використовують в комбінації зі свіжим синтез-газом і синтез-газом, вилученим з продукту синтезу метанолу, як живлячий потік для синтезу метанолу. На фіг. 3 показані основні компоненти, придатні для здійснення об'єднаного способу відповідно до цього прикладу.

У табл. 4 наведені склади живлячого потоку першого синтез-газу (Живлячий потік першого синтез-газу) і живлячого потоку диметилового ефіру (Живлячий потік ДМЕ). Живлячий потік першого синтез-газу характеризується молярним співвідношенням водень/монооксид вуглецю, що дорівнює 0,10, і C₄, що дорівнює 0,08. Синтез-газ і живлячий потік диметилового ефіру об'єднують перед подачею в реактор карбонілювання, де вони взаємодіють у присутності каталізатора карбонілювання, відповідно морденіту, краще морденіту у водневій формі, при температурі в інтервалі від 250°C до 350°C і сумарному тиску в інтервалі від 10 бар над. до 100 бар над. (від 1000 кПа до 10000 кПа), при цьому утворюється потік продукту карбонілювання, що включає метилацетат і збагачений воднем синтез-газ. Потік продукту з реактора карбонілювання (Продукт реакції карб.) відводять і направляють в газорідний сепаратор, де його охолоджують і розділяють, при цьому вилучають рідкий потік, що містить в основному метилацетат (Рідкий потік метилацетату), і потік синтез-газу, що включає диметиловий ефір, що не прореагував, і метилацетат (Синтез-газ (після карб.)). C₄ синтез-газу становить 0,22. Потік синтез-газу розділяють на два потоки, при цьому приблизно 96,8% газоподібного потоку (Рециркуляційний синтез-газ (на карб.)) Повертають через рециркуляційну систему в реактор карбонілювання для одержання об'єднаного живлячого потоку (Сумарний синтез-газ (на карб.)), а приблизно 3,2% потоку синтез-газу (Синтез-газ в скрубєр) направляють в стандартну газорідну скрубєрну установку (таку як скрубєрна колона або вежа), де вказаний потік контактує в протиток з рідким розчинником, що включає метанол, при цьому видаляють метилацетат і диметиловий ефір. Очищений на скрубєрній установці синтез-газ (очищений синтез-газ), вилучений із скрубєрної установки, характеризується зниженим вмістом метилацетату і диметилового ефіру. C₄ очищеного синтез-газу становить 0,19. Очищений синтез-газ об'єднують з другим синтез-газом (Живлячий потік другого синтез-газу). C₄ другого

- синтез-газу становить 3,48, при цьому об'єднаний потік очищеного синтез-газу і другого синтез-газу (Об'єднаний синтез-газ) характеризується молярним співвідношенням водень/монооксид вуглецю, що дорівнює 3,16, і С₄, що дорівнює 2,05. Об'єднаний синтез-газ направляють в стандартний реактор синтезу метанолу в комбінації з рециркуляційним потоком (Рециркуляційний синтез-газ (з реактора метанолу)), вилученим з продукту синтезу метанолу, при цьому одержують об'єднаний живлячий потік (Сумарний живлячий потік синтез-газу (в реактор метанолу)). Сумарний синтез-газ, що направляється в реактор синтезу метанолу, контактує з комерційним каталізатором синтезу метанолу, що містить мідь, таким як каталізатор Katalco™, що випускається фірмою Johnson Matthey plc. Синтез метанолу проводять в стандартних умовах реакції синтезу метанолу, наприклад, при температурі від 230°C до 275°C і сумарному тиску від 50 бар над. до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа), при цьому одержують продукт синтезу метанолу, що включає метанол (Продукт синтезу метанолу). Потік продукту, одержаний після синтезу метанолу, направляють в стандартну газорідинну установку розділення, що включає теплообмінник і барабанний сепаратор, охолоджують і розділяють на рідкий потік, що включає в основному метанол (Рідкий потік метанолу), і потік синтез-газу (Синтез-газ (з реактора метанолу)). Приблизно 5% зазначеного потоку синтез-газу відводять у вигляді продувочного газу (Продувка реактора метанолу), а решту кількості потоку синтез-газу (приблизно 98%) повертають через рециркуляційну систему в реактор синтезу метанолу (Рециркуляційний синтез-газ (з реактора метанолу)).
- Приклади молярних витрат в одиницю часу, котрі можна досягати за допомогою описаного вище об'єднаного способу, представлені в табл. 4 нижче.

Таблиця 4

Мол. витрата в одиницю часу	Жив. потік першого синтез-газу	Жив. потік ДМЕ	Рецирк. синтез-газ (на карб.)	Сумарний синтез-газ (на карб.)	Продукт реакції карб.	Рід. потік метил-ацета-ту	Синтез-газ (після карб.)	Синтез-газ в скруббер	Очищений синтез-газ
H ₂	15,2	0	309,5	324,7	320,6	0,84	319,8	10,3	10,8
CH ₄	0,1	0	88,4	88,5	92,5	1,2	91,3	2,9	3,2
N ₂	4,5	0	119,2	123,7	123,7	0,6	123,2	4,0	4,1
CO	151,5	0	1323,8	1475,3	1375,3	7,4	1367,9	44,1	43,8
H ₂ O	0	0	1,2	1,2	3,2	2,0	1,2	0	0,4
CO ₂	2,5	0	20,2	22,7	22,7	1,8	20,9	0,7	1,9
MeOH	0	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0	0	3,4
MeOAc	0	0	18,3	18,3	118,3	99,4	18,9	0,6	0
ДМЕ	0	121,5	35,0	156,5	54,5	18,3	36,2	1,2	0,4
Разом	173,8	121,6	1915,6	2211,0	2110,9	131,6	1979,4	63,8	68,0
H ₂ /CO	0,10		0,23	0,22	0,23		0,23		0,25
C ₄	0,08		0,22	0,20	0,21		0,22		0,19

Таблиця 4

(продовження)

Мол. витрата в одиницю часу	Жив. потік другого синтез-газу	Об'єд. синтез-газ	Рециркул. синтез-газ (із реактора метанолу)	Сум. синтез-газ (в реактор метанолу)	Продукт синтезу метанолу	Рідк. потік метанолу	Синтез-газ (із реактора метанолу)	Продувка реактора метанолу
H ₂	233,3	244,1	362,4	606,5	383,0	0,5	382,5	20,1
CH ₄	0	3,2	51,9	55,1	55,1	0,3	54,8	2,9
N ₂	1,1	5,2	90,0	95,2	95,2	0,1	95,1	5,1
CO	33,5	77,3	11,9	89,2	12,6	0	12,6	0,7
H ₂ O	0	0,4	1,0	1,4	24,8	23,8	1,0	0

Таблиця 4

(продовження)

Мол. витрата в одиницю часу	Жив. потік другого синтез-газу	Об'єд. синтез-газ	Рециркул. синтез-газ (із реактора метанолу)	Сум. синтез-газ (в реактор метанолу)	Продукт синтезу метанолу	Рідк. потік метанолу	Синтез-газ (із реактора метанолу)	Продукт реактора метанолу
CO ₂	26,1	28,0	57,4	85,4	62,0	1,4	60,6	3,2
MeOH	0	3,4	8,2	11,6	111,6	103,0	8,6	0,4
MeOAc	0	0	0	0	0	0	0	0
DME	0	0,4	0,9	1,3	1,3	0,4	0,9	0
Разом	294,0	362,0	583,7	945,7	745,6	129,5	616,1	32,4
H ₂ /CO	6,96	3,16	30,45	6,80				
C ₄	3,48	2,05	4,40	2,98				

В табл. 4 використані наступні скорочення:

DME означає диметиловий ефір,

MeOH означає метанол,

MeOAc означає метилацетат,

C₄ означає стехіометричне число.

Приклад 5

У цьому прикладі продемонстрований об'єднаний спосіб одержання метилацетату і метанолу, який полягає в тому, що як живлячий потік для реакції синтезу метанолу використовують потік синтез-газу, одержаний після карбонілювання диметилового ефіру з утворенням метилацетату, в комбінації зі свіжим синтез-газом і при цьому потік продукту, одержаний із системи реакції синтезу метанолу, розділяють на збагачений метанолом рідкий потік і потік синтез-газу.

Спосіб, описаний у прикладі 1, повторюють з використанням першого синтез-газу (Живлячий потік першого синтез-газу), другого синтез-газу (Живлячий потік другого синтез-газу) і живлячого потоку диметилового ефіру (Живлячий потік DME), складі яких наведені в табл. 5.

Потік продукту з реактора синтезу метанолу направляють в газорідинну установку розділення, що включає теплообмінник і барабанний сепаратор, охолоджують і розділяють, при цьому вилучають рідкий потік, що містить в основному метанол (продукт метанолу), і потік синтез-газу (Синтез-газ (з реактора метанолу)), що включає метанол і диметиловий ефір.

Приклади молярних витрат в одиницю часу, котрі можна досягати за допомогою описаного вище об'єданого способу, наведено в табл. 5 нижче.

Таблиця 5

Мол. витрата в одиницю часу	Жив. потік першого синтез-газу	Жив. потік DME	Потік метилацетату	Синтез-газ (після карб.)	Очищ. синтез-газ	Жив. потік другого синтез-газу	Об'єд. жив. потік	Продукт метанолу	Синтез-газ (із реактора метанолу)
Водень	1590,7	0,0	4,0	1546,7	1537,9	771,4	2309,3	0,3	249,5
Метан	3,6	0,0	0,6	43,1	42,5	0,0	42,5	0,2	42,3
Азот	80,1	0,0	0,4	79,7	79,4	18,9	98,3	0,1	98,2
Монооксид вуглецю	1907,4	0,0	4,9	902,5	894,9	49,0	943,9	0,0	3,4
Вода	0,0	0,2	2,5	1,6	1,1	0,0	1,1	58,1	2,5
Діоксид вуглецю	101,9	0,0	8,3	93,6	86,1	31,8	117,9	1,3	57,1
Метанол	0,0	1,5	14,9	2,7	31,9	0,0	31,9	952,0	79,9
Метилацетат	0,0	0,0	827,0	157,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Таблиця 5

Мол. витрата в одиницю часу	Жив. потік першого синтез-газу	Жив. потік ДМЕ	Потік метилацетату	Синтез-газ (після карб.)	Очищ. синтез-газ	Жив. потік другого синтез-газу	Об'єд. жив. потік	Продукт метанолу	Синтез-газ (із реактора метанолу)
Диметилловий ефір	0,0	1500,0	161,6	318,4	93,6	0,0	93,6	26,1	67,5
Оцтова кислота	0,0	0,0	15,6	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Разом	3683,7	1501,7	1039,8	3145,8	2767,4	871,1	3638,5	1038,1	600,4
H ₂ /CO	0,83			1,71	1,72	15,74	2,45		
СЧ	0,74			1,46	1,48	9,15	2,06		

Приклад 6

У цьому прикладі досліджують дію метилацетату на синтез метанолу з синтез-газу. Частки каталізатора синтезу метанолу Katalco™ (що випускається фірмою Johnson Matthey plc.) подрібнюють і просівають, при цьому одержують фракцію часток розміром 125-160 мкм. У трубчастий реактор з внутрішнім діаметром 9 мм завантажують 3 мл каталізатора, розведеного кварцовою крихтою у співвідношенні 1:1 об./об. Довжина шару каталізатора становить 100 мм. При проведенні циклів 1, 3, 4 і 6 синтез-газ, що містить 62 мол. % H₂, 7 мол. % CO, 5 мол. % CO₂, 21 мол. % N₂ і 5 мол. % Ar, направляють в реактор при сумарних об'ємних швидкостях подачі газу (ОШПГ), що дорівнюють 5000 год.⁻¹ і 20000 год.⁻¹, при сумарному тиску 75 бар (7500 кПа) і температурі 260 °С. Експерименти повторюють при проведенні циклів 2 і 5 з використанням синтез-газу, що містить 62 мол. % H₂, 7 мол. % CO, 5 мол. % CO₂, 20 мол. % N₂ і 5 мол. % Ar, а також спутного живлячого потоку метилацетату (1 мол. %). У кожному експерименті потік, що виходить з реактора, пропускають через два газових хроматографа (ГХ) для аналізу компонентів у вихідному потоці. Для аналізу використовують ГХ Varian 4900 micro з трьома колонками (молекулярні сита 5А, Porapak®Q і CP-Wax-52), кожна колонка якого забезпечена детектором теплопровідності, і ГХ для мікроелементного аналізу фірми Interscience з двома колонками (CP Sil 5 і CP-Wax-52), кожна колонка якого забезпечена полум'яно-іонізаційним детектором. У табл. 5 нижче наведені значення продуктивності (STY), виражені в грамах продукту метанолу на літр каталізатора на годину (г/л×год.), а також значення селективності (Сел.) щодо метанолу, досягнуті в кожному з експериментів. Дані, представлені в табл. 6, наочно демонструють, що присутність метилацетату надає негативну дію на одержання метанолу з синтез-газу.

Таблиця 6

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

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Об'єднаний спосіб одержання метилацетату та метанолу, що включає наступні стадії:

- (I) подача першого синтез-газу і диметилового ефіру в реакційну зону карбонілювання і взаємодія в ній диметилового ефіру з синтез-газом в присутності каталізатора карбонілювання, який являє собою алюмосилікат сімейства цеолітів, який включає принаймні один канал, сформований 8-членним кільцем, з утворенням газоподібного продукту реакції карбонілювання, що включає метилацетат і збагачений воднем синтез-газ,
- (II) відведення продукту реакції карбонілювання з реакційної зони карбонілювання і вилучення з нього збагаченого метилацетатом рідкого потоку і потоку синтез-газу і

(III) подача принаймні частини синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, і другого синтез-газу в зону синтезу метанолу і контактування в ній синтез-газу з каталізатором синтезу метанолу, з утворенням продукту синтезу метанолу, що включає метанол і синтез-газ, що не прореагував.

5 2. Спосіб за п. 1, який додатково включає наступні стадії:

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

(V) повернення принаймні частини потоку синтез-газу, вилученого з продукту синтезу метанолу в зону синтезу метанолу.

10 3. Спосіб за п. 1, де стехіометричне число (СЧ) першого синтез-газу, $SCH = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$, становить 1,1 або менше, включаючи будь-які рециркуляційні потоки.

4. Спосіб за п. 3, де стехіометричне число першого синтез-газу знаходиться в інтервалі від 0,05 до 1,1.

15 5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, де перший синтез-газ включає синтез-газ, вилучений із продукту реакції карбонілювання.

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, де стехіометричне число комбінації другого синтез-газу і синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, $SCH = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$, є вищим порівняно зі стехіометричним числом першого синтез-газу.

20 7. Спосіб за п. 6, де стехіометричне число комбінації другого синтез-газу і синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, знаходиться в інтервалі від 1,5 до 2,5.

8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, де принаймні один з першого і другого синтез-газів містить діоксид вуглецю, включаючи будь-які рециркуляційні потоки.

9. Спосіб за п. 8, де вміст діоксиду вуглецю принаймні в одному з першого і другого синтез-газів знаходиться в інтервалі від 0,5 до 12 мол. %.

25 10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, де воду і метанол подають у реакційну зону карбонілювання в сумарній кількості в інтервалі від 0 до 0,5 мол. %.

11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, де алюмосилікат сімейства цеолітів характеризується структурою каркаса типу, вибраного з MOR, FER, OFF і GME.

30 12. Спосіб за п. 11, де цеоліт характеризується каркасною структурою типу MOR і являє собою морденіт.

13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-12, де перший синтез-газ і диметилловий ефір взаємодіють у реакційній зоні карбонілювання в наступних умовах: при температурі в інтервалі від 250 до 350 °C і сумарному тиску в інтервалі від 50 бар над. до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа).

35 14. Спосіб за будь-яким з пп. 1-13, де синтез-газ, вилучений із продукту реакції карбонілювання, включає метилацетат в кількості від 0,1 до 5 мол. %.

15. Спосіб за п. 14, де синтез-газ, вилучений із продукту реакції карбонілювання, включає метилацетат в кількості від 0,5 до 2 мол. %.

40 16. Спосіб за будь-яким з пп. 1-15, де синтез-газ, вилучений із продукту реакції карбонілювання, піддають скрубберному очищенню.

17. Спосіб за п. 16, де синтез-газ піддають декільком скрубберним очищенням.

18. Спосіб за будь-яким з пп. 1-17, де синтез-газ, вилучений із продукту реакції карбонілювання, розділяють на основну і невелику частину, при цьому основну частину повертають через рециркуляційну систему в реакційну зону карбонілювання, а невелику частину піддають скрубберному очищенню.

45 19. Спосіб за п. 18, де основна частина становить від 75 до 99 мол. % синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання.

20. Спосіб за будь-яким з пп. 16-19, де синтез-газ піддають скрубберному очищенню з використанням очищаючого розчинника, що включає метанол.

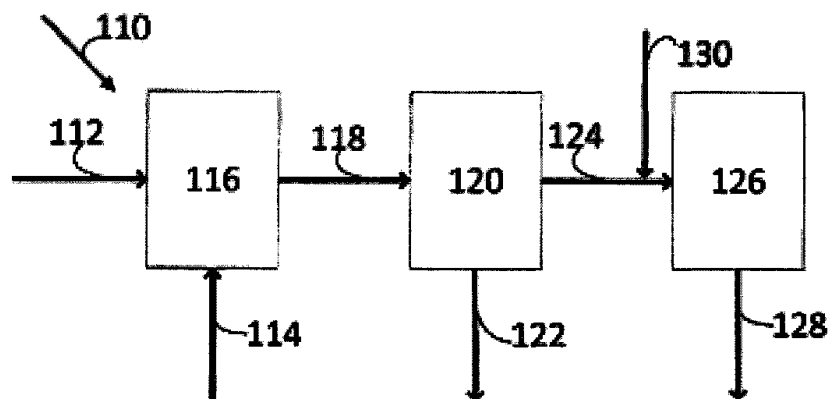
50 21. Спосіб за п. 20, де очищаючий розчинник додатково включає один або більше з таких компонентів: вода і диметилловий ефір.

22. Спосіб за будь-яким з п. 20 або п. 21, де очищаючим розчинником є принаймні частина збагаченого метанолом рідкого потоку, вилученого з продукту синтезу метанолу.

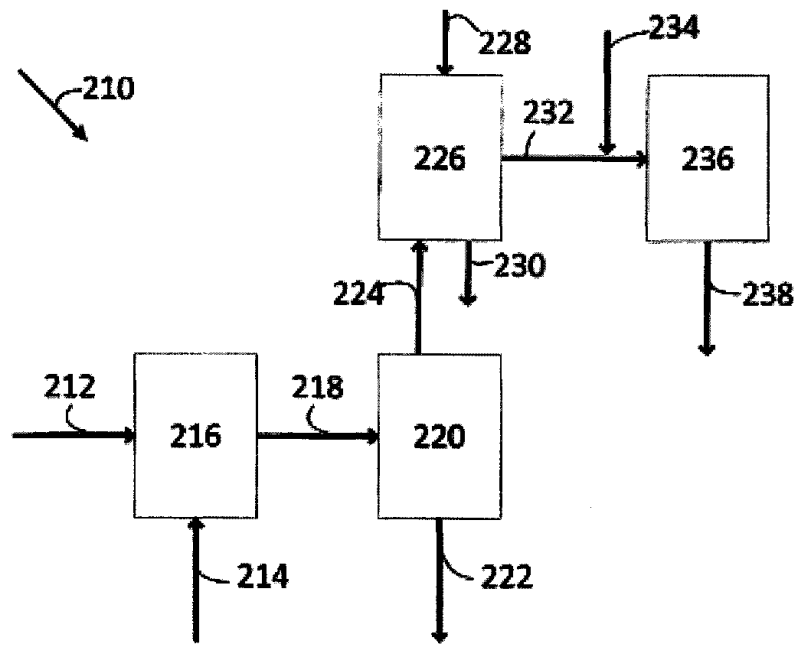
55 23. Спосіб за будь-яким з пп. 1-22, де стехіометричне число синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання, або очищеного синтез-газу, $SCH = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$, знаходиться в інтервалі від 0,1 до 3,0.

24. Спосіб за будь-яким з пп. 1-23, де стехіометричне число комбінації другого синтез-газу і очищеного синтез-газу, $SCH = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$, знаходиться в інтервалі від 1,5 до 2,5.

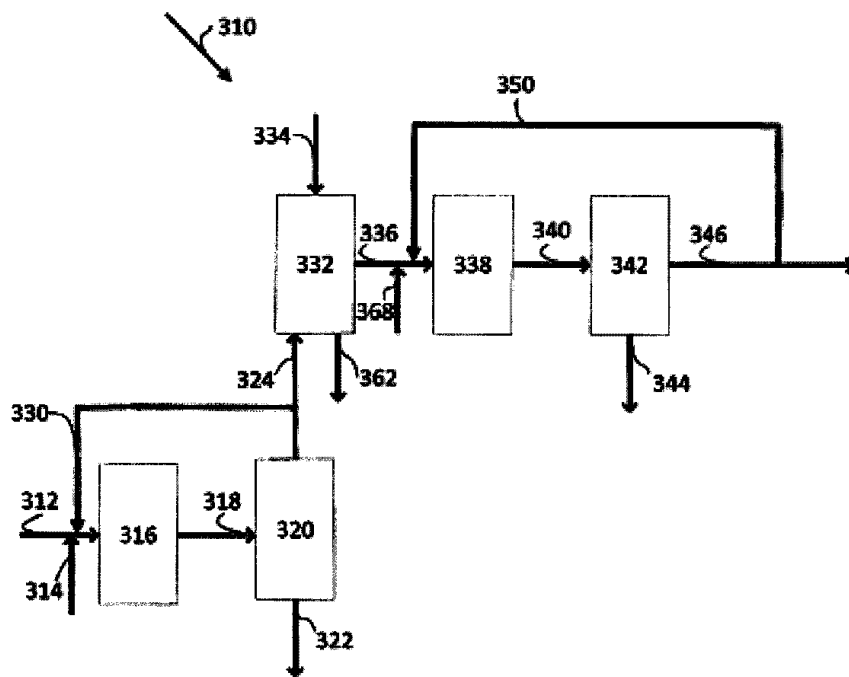
25. Спосіб за будь-яким з пп. 1-23, де діоксид вуглецю подають в зону синтезу метанолу і вказаний діоксид вуглецю одержують з одного або більше наступних джерел: перший і другий синтез-гази.
26. Спосіб за будь-яким з пп. 1-25, де каталізатор синтезу метанолу включає мідь.
- 5 27. Спосіб за п. 26, де каталізатором є каталізатор синтезу метанолу Katalco™.
28. Спосіб за будь-яким з пп. 1-27, де синтез-газ контактує з каталізатором синтезу метанолу в наступних умовах: при температурі в інтервалі від 210 до 270 °C і сумарному тиску в інтервалі від 50 бар над. до 100 бар над. (від 5000 кПа до 10000 кПа).
29. Спосіб за будь-яким з пп. 1-28, де метанол вилучають з одного або більше наступних джерел: продукт синтезу метанолу, відведений із зони синтезу метанолу, і рідкі потоки розчинника, що включають метанол, одержані після скруберного очищення синтез-газу, вилученого з продукту реакції карбонілювання.
- 10 30. Спосіб за будь-яким з пп. 2-29, де метанол вилучають зі збагаченого метанолом рідкого потоку, вилученого з продукту синтезу метанолу.
31. Спосіб за будь-яким з пп. 2-30, де частину потоку синтез-газу, який повертають в зону синтезу метанолу, видаляють у вигляді потоку продувочного газу.
32. Спосіб за п. 1, де метилацетат необов'язково вилучають принаймні з частини збагаченого метилацетатом рідкого потоку зі стадії (II).
33. Спосіб за п. 32, де вилучений метилацетат додатково перетворюють на оцтову кислоту.
- 20 34. Спосіб за п. 33, де вилучений метилацетат перетворюють на оцтову кислоту в умовах гідролізу.
35. Спосіб за будь-яким з пп. 1-34, де в кожній із зон - в реакційній зоні карбонілювання і в зоні синтезу метанолу, реакцію проводять в умовах гетерогенної реакції в пароподібній фазі.
36. Спосіб за будь-яким з пп. 1-34, де процес проводять в безперервному режимі.



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3

Комп'ютерна верстка О. Рябо

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