



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 122561

(13) C2

(51) МПК

C07C 41/09 (2006.01)

C07C 43/04 (2006.01)

C07C 51/09 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

C10K 1/16 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

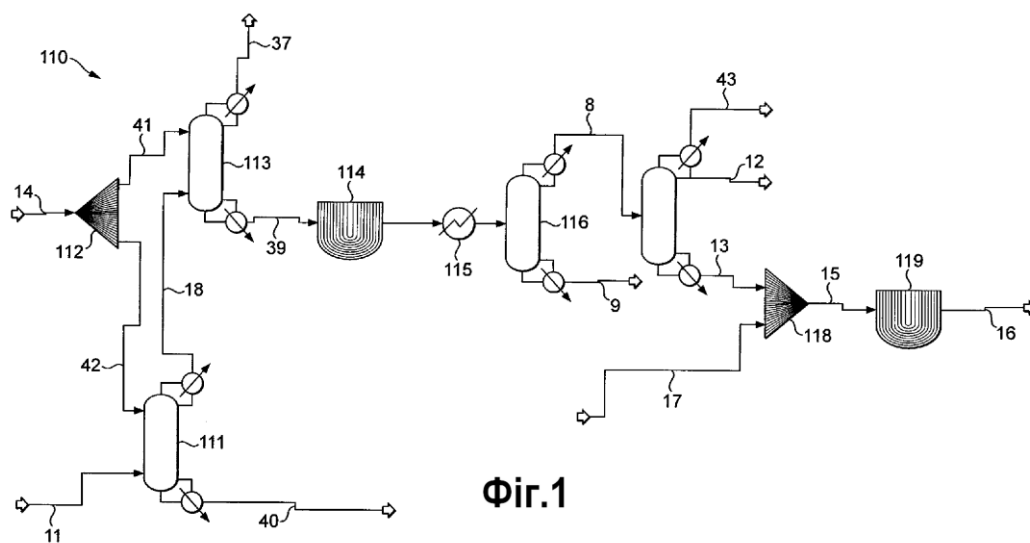
(21) Номер заявки:	а 2016 11891	(72) Винахідник(и):	Брістоу Тімоті Кріспін (GB)
(22) Дата подання заявки:	12.06.2015	(73) Володілець (володільці):	БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, Chertsey Road, Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, United Kingdom (GB)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	11.12.2020	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	14173351.9	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 3186145 A, 01.06.1965 US 4050909 A, 27.09.1977 EP 2292578 A1, 09.03.2011 WO 96/28408 A1, 19.09.1996 GB 2253623 A, 16.09.1992
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	20.06.2014		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.05.2017, Бюл.№ 9		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	10.12.2020, Бюл.№ 23		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2015/063153, 12.06.2015		

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЕФІРУ З ГАЗОПОДІБНИХ СУМІШЕЙ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ, ВОДНЮ І МЕТИЛАЦЕТАТУ**(57) Реферат:**

Винахід стосується способу одержання диметилового ефіру з газоподібних сумішей монооксиду вуглецю, водню і метилацетату, який являє собою забруднення, що включає взаємодію газоподібної суміші монооксиду вуглецю, водню і метилацетату, який являє собою забруднення, в першій зоні очистки з першою порцією метанолу для вилучення очищеної газоподібної суміші, збідненої метилацетатом, і першого потоку використаного метанолу, який містить метилацетат; взаємодію очищеної газоподібної суміші в другій зоні очистки з другою порцією метанолу для вилучення очищеної газоподібної суміші, додатково збідненої метилацетатом, і другого потоку використаного метанолу, який не містить метилацетат або який містить зменшену кількість метилацетату в порівнянні з першим потоком метанолу, який використовується; дегідратацію принаймні частини другого потоку використаного метанолу в присутності принаймні одного каталізатора з одержанням неочищеного продукту реакції дегідратації, який містить диметилловий ефір, метанол, який не прореагував, і воду; вилучення з

UA 122561 C2

неочищеного продукту дегідратації потоку води, який містить в основному воду і 3 мол. % або менше оцтової кислоти, і потоку диметилового ефіру.



Фіг.1

Даний винахід стосується одержання очищених потоків води в способах одержання диметилового ефіру з газоподібних сумішей монооксиду вуглецю і водню, забруднених метилацетатом, і, зокрема, одержання очищених потоків води з газоподібних сумішей монооксиду вуглецю і водню, забруднених метилацетатом, в способах спільного одержання

5 оцтової кислоти і диметилового ефіру з метанолу і метилацетату.

В WO 96/248408 описаний спосіб одержання і вилучення диметилового ефіру за допомогою дегідратації метанолу, в якому зменшені труднощі, які відбуваються при дистиляції, пов'язані з одержанням свіжої метанольної сировини і/або вилученням метанолу, який не прореагував, для використання в як рециклової вихідної сировини для способу одержання диметилового ефіру

10 при підтримці високого ступеня перетворення метанолу в диметиловий ефір.

В GB 2253623 описаний спосіб одержання диметилового ефіру шляхом завантаження синтез-газу в реактор з каталітичною композицією і відбору вихідного потоку, який містить диметиловий ефір, в якому діоксид вуглецю, одержаний з потоку, який виходить з реактора, рециркулюють в реактор.

15 Способи спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру можна провести за допомогою каталітичної дегідратації і гідролізу сумішей метанолу і метилацетату. Такі способи спільного одержання описані, наприклад, в WO 2011/027105. В WO 2011/027105 описані способи спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру шляхом взаємодії метанолу метилацетату з каталітичною композицією при температурі в діапазоні від 140 до 250°C, де

20 каталітична композиція містить цеоліт, що включає 2-мірну систему каналів, що містить принаймні один канал, який містить 10-членне кільце.

У таких способах дегідратації-гідролізу метанол дегідратується з утворенням диметилового ефіру і метилацетат гідролізується з утворенням оцтової кислоти. Реакції можна описати таким чином:

25 $2 \text{ метанол} \leftrightarrow \text{диметиловий ефір} + \text{вода}$

$\text{метилацетат} + \text{вода} \leftrightarrow \text{оцтова кислота} + \text{метанол}$

Ці реакції обмежуються рівновагою. В реакції гідролізу витрачається вода і утворюється метанол і в реакції дегідратації витрачається метанол і утворюється вода.

Відповідно до винаходу було встановлено, що в присутності твердих кислотних каталізаторів, таких як цеоліти, реакція дегідратації є відносно повільною і оскільки вода в реакції гідролізу витрачається швидше, зазвичай в систему необхідно подавати воду для підтримки рівноважної концентрації води в реакції. Воду можна додати в систему дегідратації-гідролізу як компонент технологічних потоків, таких як завантаження, яке містить воду і рециклові потоки.

30 Зазвичай, метанол одержаний в промислових технологіях синтезу, містить воду і також може містити деяку кількість диметилового ефіру. Кількість води в метанольному продукті може змінюватися при зміні таких факторів, як склад завантаження в систему і умови проведення способу, і, зокрема, кількості діоксиду вуглецю, який використовується в способі синтезу метанолу.

40 Таким чином, кількість води, що міститься в завантаженнях, особливо в завантаженнях метанолу, що подаються в системи дегідратації-гідролізу, може бути субоптимальною для підтримки або оптимізації операцій в таких системах. Крім того, якщо такі способи діють, як безперервні способи, рециркуляція в них потоків, які містять воду, може сприяти флуктуаціям концентрації води в системі або викликати їх.

45 У промислових хімічних технологіях технологічні потоки для видалення, такі як технологічні потоки води, містять або оброблені так, щоб до їх видалення вони містили прийнятні кількості органічних забруднюючих речовин. Наприклад, наявність оцтової кислоти в технологічних потоках води для видалення може призводити до ускладнень. Прості методики дистиляції можна з успіхом використовувати для зменшення концентрації оцтової кислоти у воді

50 приблизно до 3 мол.% оцтової кислоти, але вони неефективні для ще більшого зменшення концентрації оцтової кислоти. Додаткову обробку для дотримання економічних і/або екологічних вимог можна використовувати для зменшення концентрації оцтової кислоти із забезпеченням прийнятних значень, але обробка, наприклад, за допомогою методик зворотного осмосу, ймовірно, призведе до зменшення економічної ефективності способу і/або більш високих

55 виробничих витрат.

Таким чином, необхідно одержання технологічних потоків води, які містять досить невеликі кількості оцтової кислоти, так щоб додаткова обробка одержаної води не була потрібна або скорочувалася. Зокрема, необхідний спосіб спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру з метанольної і метилацетатної сировини, в якому кількість води, яка

60 подається в спосіб спільного одержання, можна було регулювати і в якому технологічні потоки

води, що утворилися в способі або в зв'язку зі способом, містили досить невеликі кількості оцтової кислоти, щоб додаткова обробка одержаної води не була потрібна або скорочувалася. Крім того, необхідно обробити технологічні потоки води, що утворилися при дегідратації метанольної сировини, де метанольну сировину одержують з газоподібних сумішей, які містять оксид(и) вуглецю і водень, і де метанольна сировина також містить метилацетат як забруднюючу речовину і, зокрема, метанольну сировину, одержану з газоподібних сумішей, які містять оксид(и) вуглецю і водень і метилацетат, який являє собою забруднення, вилучених з потоків неочищеного продукту реакції карбонілювання, одержаних за допомогою карбонілювання диметилового ефіру газом, який містить монооксид вуглецю в присутності каталізатора карбонілювання.

Відповідно, даний винахід стосується способу одержання диметилового ефіру з газоподібних сумішей монооксиду вуглецю, водню і метилацетату, який являє собою забруднення, де спосіб включає:

взаємодію газоподібної суміші монооксиду вуглецю, водню і метилацетату, який являє собою забруднення, в першій зоні очистки з першою порцією метанолу для вилучення очищеної газоподібної суміші, збідненої метилацетатом, і першого потоку використаного метанолу, який містить метилацетат;

взаємодію очищеної газоподібної суміші в другій зоні очистки з другою порцією метанолу для вилучення очищеної газоподібної суміші, додатково збідненої метилацетатом, і другого потоку використаного метанолу, який не містить метилацетат або який містить зменшену кількість метилацетату в порівнянні з першим потоком метанолу, який використовується;

дегідратацію принаймні частини другого потоку використаного метанолу в присутності принаймні одного каталізатора з одержанням неочищеного продукту реакції дегідратації, який містить диметиловий ефір, метанол, який не прореагував і воду;

вилучення з неочищеного продукту дегідратації потоку води, який містить в основному воду і 3 мол.% або менше оцтової кислоти, і потоку диметилового ефіру.

Даний винахід також стосується способу спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру за допомогою дегідратації-гідролізу метанолу і метилацетату, де спосіб включає:

взаємодію газоподібної суміші монооксиду вуглецю, водню і метилацетату, який являє собою забруднення, в першій зоні очистки з першою порцією метанолу для вилучення очищеної газоподібної суміші, збідненої метилацетатом, і першого потоку використаного метанолу, який містить метилацетат;

взаємодію очищеної газоподібної суміші в другій зоні очистки з другою порцією метанолу для вилучення очищеної газоподібної суміші, додатково збідненої метилацетатом, і другого потоку використаного метанолу, який не містить метилацетат або який містить зменшену кількість метилацетату в порівнянні з першим потоком метанолу, який використовується;

дегідратацію принаймні частини другого потоку використаного метанолу в присутності принаймні одного каталізатора з одержанням неочищеного продукту реакції дегідратації, який містить диметиловий ефір, метанол, який не прореагував і воду;

вилучення з неочищеного продукту дегідратації потоку води, який містить в основному воду і 3 мол.% або менше оцтової кислоти, і потоку диметилового ефіру, який містить диметиловий ефір і метанол;

виділення диметилового ефіру з потоку диметилового ефіру з одержанням потоку метанолу, який містить метанол і воду; і

взаємодію потоку метанолу або його частини, метилацетату і необов'язково одного або більшої кількості рециклових потоків, які містять один або більшу кількість наступних: метанол, метилацетат і вода, в присутності принаймні одного каталізатора з одержанням продукту реакції дегідратації-гідролізу, який містить диметиловий ефір і оцтову кислоту.

В одному або у всіх варіантах здійснення даного винаходу газоподібна суміш монооксиду вуглецю, водню і метилацетату, який являє собою забруднення, введена у взаємодію в першій зоні очистки з першою порцією метанолу, являє собою газоподібну суміш, вилучену з неочищеного продукту карбонілювання, який містить метилацетат, монооксид вуглецю, який не прореагував і водень, краще з неочищеного продукту карбонілювання, одержаного шляхом карбонілювання диметилового ефіру газом, який містить монооксид вуглецю в присутності каталізатора карбонілювання, краще цеолітного каталізатора і водню. Газ, який містить монооксид вуглецю, може містити діоксид вуглецю.

Таким чином, даний винахід також стосується об'єднаного способу спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру за допомогою дегідратації-гідролізу метанолу і метилацетату, де спосіб включає

карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності каталізатора карбонілювання і водню і необов'язково діоксиду вуглецю з одержанням неочищеного продукту реакції карбонілювання, який містить метилацетат, монооксид вуглецю, який не прореагував і водень;

5 вилучення з неочищеного продукту реакції карбонілювання потоку, який містить більшу частину метилацетату, і потоку газоподібної суміші монооксиду вуглецю, водню і метилацетату, який являє собою забруднення;

взаємодію газоподібної суміші монооксиду вуглецю, водню і метилацетату, який являє собою забруднення, або її частини в першій зоні очистки з першою порцією метанолу для вилучення очищеної газоподібної суміші, збідненої метилацетатом, і першого потоку використаного метанолу, який містить метилацетат;

10 взаємодію очищеної газоподібної суміші в другій зоні очистки з другою порцією метанолу для вилучення очищеної газоподібної суміші, додатково збідненої метилацетатом, і другого потоку використаного метанолу, який не містить метилацетат або який містить зменшену кількість метилацетату в порівнянні з першим потоком метанолу, який використовується;

15 дегідратацію принаймні частини другого потоку використаного метанолу в присутності принаймні одного каталізатора з одержанням неочищеного продукту реакції дегідратації, який містить диметилловий ефір, метанол, який не прореагував і воду;

вилучення з неочищеного продукту дегідратації потоку води, який містить в основному воду і 20 3 мол.% або менше оцтової кислоти, і потоку диметилового ефіру, який містить диметилловий ефір і метанол;

виділення диметилового ефіру з потоку диметилового ефіру з одержанням потоку метанолу, який містить метанол і воду; і

25 взаємодію потоку метанолу або його частини, метилацетату і необов'язково одного або більшої кількості рециклових потоків, які містять один або більшу кількість наступних: метанол, метилацетат і вода, в присутності принаймні одного каталізатора з одержанням продукту реакції дегідратації-гідролізу, який містить диметилловий ефір і оцтову кислоту.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу метилацетат, який подається в систему дегідратації-гідролізу, вилучають з продуктів реакції карбонілювання диметилового ефіру газом, який містить монооксид вуглецю, в присутності каталізатора карбонілювання, краще цеолітного каталізатора. Краще, якщо газ, який містить монооксид вуглецю, містить водень і/або діоксид вуглецю.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу спосіб додатково включає вилучення з продукту реакції дегідратації-гідролізу збагаченого оцтовою кислотою потоку і збагаченого диметилловим ефіром потоку, наприклад, за допомогою методик дистиляції, наприклад, за допомогою фракційної дистиляції в одній або більшій кількості дистиляційних колон.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу потік води, який містить в основному воду, краще не менше 95 мол.% води, більш краще не менше 99 мол.% води, і від 0 до 0,1 мол.% оцтової кислоти, вилучають з неочищеного продукту дегідратації.

40 Сприятливо, що в способі, запропонованому в даному винаході, кількість води, що подається в систему дегідратації-гідролізу, можна регулювати шляхом використання окремої стадії дегідратації, що проводиться до системи дегідратації-гідролізу і з цієї стадії дегідратації технологічні потоки, що містять змінні кількості води, видаляють залежно від вимог, що пред'являються до кількості води для реакції дегідратації-гідролізу, для підтримки її ефективного протікання.

Більш сприятливо, що спосіб, запропонований в даному винаході, приводить до того, що потоки води, видалені зі стадії дегідратації, є досить чистими і не містять оцтову кислоту, так що додаткова обробка для зменшення кількості оцтової кислоти, яка міститься в них, виключається або принаймні зменшується.

Крім того, даний винахід стосується одержання збільшеної кількості диметилового ефіру, який потім можна використовувати як сировину в інших хімічних реакціях і, зокрема, як сировину для карбонілювання для одержання метилацетату.

55 На фіг. 1 приведена схематична діаграма, яка ілюструє варіанти здійснення даного винаходу для спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру, що включають двостадійну очистку метанолом газоподібних сумішей монооксиду вуглецю, водню і метилацетату.

Краще, якщо газоподібна суміш, яка містить монооксид вуглецю, водень і метилацетат, що вводиться в першу зону очистки, додатково містить діоксид вуглецю.

Краще, якщо газоподібна суміш, що вводиться в першу зону очистки, може містити метилацетат в кількості, яка дорівнює приблизно від >0 до 5 мол.%.

Краще, якщо газоподібна суміш, що вводиться в першу зону очистки, містить монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю і метилацетат в кількості, яка дорівнює приблизно від >0 до 5 мол.%.

Краще, якщо не менше 90% і більш краще не менше 99% метилацетату, який міститься в газоподібній суміші, видаляють шляхом взаємодії з першою і другою порціями метанолу. Таким чином, краще, якщо газоподібна суміш після взаємодії з другою порцією метанолу містить метилацетат в кількості, яка дорівнює від 0 до 1 мол.%, краще від 0 до 0,1 мол.%.

Очистку газоподібної суміші проводять в першій зоні очистки шляхом її взаємодії з першою порцією метанолу з одержанням газоподібної суміші, збідненої метилацетатом в порівнянні з газоподібною сумішшю до очистки. Очищену газоподібну суміш піддають другій очистці шляхом її взаємодії в другій зоні очистки з другою порцією метанолу. Бажано, якщо очистку проводять шляхом протivotочної взаємодії газоподібної суміші і рідкого метанолу, так що газоподібна суміш проходить вгору через зону очистки і метанол проходить вниз через ту ж зону очистки.

Кожна з зон очистки може мати звичайну конструкцію, наприклад, являти собою колону, в якій матеріали, які мають великі площі поверхні, такі як тарілки або насадка, розташовані так, що забезпечується тісний контакт газоподібної суміші і метанолу і забезпечується ефективний масо-перенос між газовою і рідкою фазами. Переважно можна використовувати звичайні тарілки або матеріали насадки, такі як металеві спіралі, кільця Рашига і т. п.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу одна або обидві перша і друга зони очистки мають від 3 до 10 теоретичних ступенів.

Перша і друга зони очистки розташовані послідовно. Перша і друга зони очистки можуть бути автономними апаратами. Альтернативно, перша і друга зони очистки можуть бути розташовані в одному апараті для очистки.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу перша і друга зони очистки об'єднані в одній скрубберній колоні, краще в якій друга зона очистки розташована у верхній частині колони і перша зона очистки розташована в нижній частині колони, так що газоподібна суміш, яка містить монооксид вуглецю, водень і метилацетат, проходить вгору через першу зону очистки і в ній вводиться у взаємодію з першою порцією метанолу, і очищений газ, збіднений метилацетатом, проходить вниз з першої зони очистки в другу зону очистки і в ній вводять у взаємодію з другою порцією метанолу, і очищений газ, додатково збіднений метилацетатом, відбирають з другої зони очистки скрубберної колони, краще у вигляді потоку з колони, що відводиться з верху колони; перший потік використаного метанолу вилучають з першої зони очистки колони і другий потік використаного метанолу вилучають з другої зони очистки. Переважно, якщо другу порцію метанолу вводять в другу зону очистки в положенні у верхній частині колони або поблизу від неї і другий потік використаного метанолу вилучають з другої зони очистки в положенні вище положення завантаження першої порції метанолу в колону.

Перша і друга зони очистки можуть працювати при будь-якому придатному тиску і температурі. Зазвичай ефективність очистки поліпшується при зниженій температурі і підвищеному тиску. Краще, якщо зона очистки працює при тиску, що знаходиться діапазоні приблизно від 50 до 90 бар надлишкового тиску, і температурі метанолу, який вводиться, яка дорівнює приблизно від -50°C до 100°C, наприклад, від 0°C до 60 C, наприклад, від 35°C до 55°C.

Краще, якщо одна або обидві перша і друга порції метанолу можуть являти собою чистий метанол або збагачену метанолом суміш, краще збагачену метанолом суміш, яка містить один або обидва воду і диметиловий ефір. Суміші метанолу і однієї або обох води і/або диметилового ефіру можуть містити метанол в кількості, яка дорівнює 50 мол.% або більше, наприклад, в кількості, яка дорівнює від 50 до 99 мол.%, краще в кількості, яка дорівнює 80 мол.% або більше. Вода може міститися в суміші в кількості, яка дорівнює від 0 мол.% до 35 мол.%, наприклад, від 5 до 20 мол.%. Диметиловий ефір може міститися в суміші в кількості, яка дорівнює від 0 до 10 мол.%.

Склади першої і другої порцій метанолу порції метанолу можуть бути однаковими або різними, краще однаковими.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу перша і друга порції метанолу обидві містять суміш метанолу, води і диметилового ефіру, і вода і диметиловий ефір містяться в суміші в загальній кількості, яка дорівнює від >0 до 35 мол.%.

Кількість метанолу, що подається у вигляді першої порції метанолу в першу зону очистки, може змінюватися, але краще їх вибирають так, щоб забезпечити видалення більшої частини

метилацетату, що міститься в газоподібній суміші, наприклад, так, щоб забезпечити видалення від 50 до <100 мол.%, краще від 90 до <100 мол.% метилацетату, що міститься в газоподібній суміші. Краще, якщо відношення кількості першої порції метанолу до кількості другої порції метанолу знаходиться в діапазоні від 1 : 5 до 1 : 15, наприклад, 1 : 10.

5 В одному або більшій кількості варіантів здійснення даного винаходу перша і друга порції метанолу містять суміші метанолу і всього до 20 мол.% води і диметилового ефіру і відношення кількості першої порції метанолу до кількості другої порції метанолу складає від 1 : 5 до 1 : 15, наприклад, 1 : 10.

10 Друга порція метанолу очищає газоподібну суміш з першої зони очистки і видаляє весь або в основному весь метилацетат, що залишився в газоподібній суміші. Краще, якщо другий потік використаного метанолу містить від 0 до 0,1 мол.% метилацетату, але можуть бути прийнятні більш значні кількості метилацетату, наприклад, які дрівнюють від 0 до 0,5 мол.% метилацетату, наприклад, від 0 до 0,3 мол.% метилацетату.

15 Бажано, якщо перша і друга порції метанолу надходять з єдиної метанольної сировини, що подається, краще, якщо єдину метанольну сировину розділяють на першу і другу порції, так щоб ввести більшу кількість метанолу в другу зону очистки і меншу кількість метанолу в першу зону очистки. Краще, якщо метанольну сировину розділяють так, щоб забезпечити відношення кількості першої порції метанолу до кількості другої порції метанолу, що знаходиться в діапазоні від 1 : 5 до 1 : 15, наприклад, 1 : 10.

20 В одному або у всіх варіантах здійснення даного винаходу першу і другу порції метанолу подають в першу і другу зони очистки відповідно в одній скрубберній колоні і перша і друга порції метанолу надходять з єдиної метанольної сировини. Краще, якщо другу порцію метанолу подають в другу зону очистки в положенні у верхній частині колоні або поблизу від неї. Бажано, якщо другий потік використаного метанолу, який відбирається з другої зони очистки, містить 25 більшу частину метанолу, що подається в колону. Краще, якщо другий потік використаного метанолу складає 50% або більше, наприклад, 80% або більше, краще 90% або більше від усього метанолу, який завантажується в колону.

Один або всі варіанти здійснення даного винаходу відносяться до способу, який включає взаємодію газоподібної суміші монооксиду вуглецю, водню і метилацетату, який являє собою 30 забруднення, в першій зоні очистки з першою порцією метанолу для вилучення очищеної газоподібної суміші, збідненої метилацетатом, і першого потоку використаного метанолу, який містить метилацетат; взаємодію очищеної газоподібної суміші в другій зоні очистки з другою порцією метанолу для вилучення очищеної газоподібної суміші, додатково збідненої метилацетатом, і другого потоку використаного метанолу, який не містить метилацетат або який 35 містить зменшену кількість метилацетату в порівнянні з першим потоком метанолу, який використовується; і в якому перша і друга зони очистки об'єднані в одній скрубберній колоні, перша зона очистки якої є нижньою зоною очистки в колоні і розташована нижче другої зони очистки, де друга зона очистки є верхньою зоною очистки в колоні. Краще, якщо в цих варіантах здійснення перший потік метанолу, який використовується, вилучають з першої зони очистки 40 колоні. Краще, якщо перший потік метанолу, який використовується, відбирають на дні колоні в положенні або поблизу від положення завантаження газоподібної суміші в колону. Газоподібна суміш, очищена за допомогою першої порції метанолу і збіднена метилацетатом, проходить вгору через колону і в другій зоні очистки піддається другій очистці другою порцією метанолу для ще більшого зменшення вмісту метилацетату в газоподібній суміші. Краще, якщо 45 другу порцію метанолу вводять в колону у верхній частині або поблизу від верхньої частини другої зони очистки і краще, якщо другий потік використаного метанолу, який містить абсорбований метилацетат, вилучають з другої зони очистки в положенні вище положення завантаження першої порції метанолу в колону. Краще, якщо перша і друга порції метанолу, що подається в колону надходять з одного джерела метанолу. Краще, якщо єдина метанольна сировина містить суміш метанолу і всього до 20 мол.% води і диметилового ефіру. Краще, якщо 50 єдину метанольну сировину розділяють, так щоб ввести більшу кількість метанолу в другу зону очистки і меншу кількість метанолу в першу зону очистки. Краще, якщо метанольну сировину розділяють на першу і другу порції метанолу, так щоб забезпечити співвідношення кількості першої порції метанолу до кількості другої порції метанолу в діапазоні від 1 : 5 до 1 : 15, наприклад, 1 : 10. Краще, якщо кількість метанолу, що подається у вигляді першої порції 55 метанолу, достатньо для видалення більшої частини метилацетату, що міститься в газоподібній суміші, наприклад, для видалення від 50 до <100%, краще від 90 до <100% метилацетату, що міститься в газоподібній суміші. Краще, якщо другий потік використаного метанолу, вилучений з другої зони очистки містить більшу частину метанолу, що вводиться в колону, наприклад, 60 другий потік використаного метанолу може становити 50% або більше, наприклад, 80% або

більше, краще 90% або більше від всього метанолу, який завантажується в колону. Бажано, якщо другий потік використаного метанолу містить від 0 до 0,1 мол.% метилацетату, але можуть бути допустимі більш значні кількості, наприклад, які дорівнюють від 0 до 0,5 мол.% метилацетату, наприклад, від 0 до 0,3 мол.% метилацетату.

5 У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу другий потік використаного метанолу містить від 50 до 99 мол.% метанолу, наприклад, від 80 до 90 мол.% метанолу, від >0 до 35 мол.% води, наприклад, від 5 до 20 мол.% води, і від 0 до 10 мол.% диметилового ефіру і від 0 до 1 мол.%, наприклад, від 0 до 0,5 мол.% метилацетату, наприклад, від 0 до 0,1 мол.% метилацетату.

10 У кращому варіанті здійснення друга порція метанолу містить воду і диметиловий ефір і другий потік використаного метанолу містить метанол, воду і диметиловий ефір, і метилацетат, краще метилацетат в кількості, яка дорівнює від 0 до 1 мол.%, наприклад, від 0 до 0,5 мол.%, краще від 0 до 0,1 мол.%. Бажано, якщо другий потік використаного метанолу містить воду і диметиловий ефір в загальній кількості, яка дорівнює від 0 до 20 мол.%, і метилацетат в кількості, яка дорівнює від 0 до 1 мол.%, наприклад, від 0 до 0,5 мол.%, краще в кількості, яка дорівнює від 0 до 0,1 мол.%.
15

Якщо вода міститься в другому потоці використаного метанолу, то в ньому внаслідок гідролізу метилацетату, що міститься в потоці метанолу, можуть утворитися невеликі кількості оцтової кислоти.

20 Другий потік використаного метанолу або його частину дегідратують в присутності принаймні одного каталізатора з одержанням неочищеного продукту дегідратації, який містить диметиловий ефір, метанол, який не прореагував і воду.

Дегідратацію потоку метанолу можна провести в присутності будь-якого відповідного каталізатора, який ефективний для дегідратації метанолу, з утворенням диметилового ефіру і 25 води. Придатні каталізатори включають тверді кислотні каталізатори, включаючи оксиди алюмінію, такі як гамма-оксид алюмінію і фторований оксид алюмінію, кислі діоксиди цирконію, фосфат алюмінію, оксиди вольфраму на підкладці з алюмосилікату і тверді каталізатори - кислоти Бренстеда, такі як гетерополікислоти і їх солі і алюмосилікатні цеоліти.

Термін "гетерополікислота" при використанні в даному винаході і в даному описі включає 30 вільні кислоти. Гетерополікислоти при використанні в даному винаході можна застосовувати у вигляді вільних кислот або у вигляді неповних солей. Зазвичай гетерополікислота або відповідні її солі містять від 2 до 18 зв'язаних з киснем багатовалентних атомів металів, які називаються периферійними атомами. Ці периферійні атоми симетричним чином оточують один або більшу кількість центральних атомів. Периферійними атомами зазвичай є один або більша кількість 35 наступних: молібден, вольфрам, ванадій, ніобій, тантал та інші метали. Центральними атомами зазвичай є кремній або фосфор, але вони можуть включати найрізноманітніші атоми груп I-VIII Періодичної системи елементів. Вони включають, наприклад, іони міді; двовалентні іони берилію, цинку, кобальту або нікелю; тривалентні іони бору, алюмінію, галію, заліза, церію, миш'яку, сурми, фосфору, вісмуту, хрому або родію; чотирьохвалентні іони кремнію, германію, 40 олова, титану, цирконію, ванадію, сірки, телуру, марганцю, нікелю, платини, торію, гафнію, церію і інші рідкоземельні іони; п'ятивалентні іони фосфору, миш'яку, ванадію, сурми; шестивалентні іони телуру; і семивалентні іони йоду. Такі гетерополікислоти також відомі, як "поліоксоаніони", "поліоксометалати" або "кластери оксидів металів". Структури деяких добре відомих аніонів названі первинними дослідниками в цій галузі і відомі, наприклад, як структури 45 Кеггіна, Уеллса-Даусона, Андерсона-Еванса-Перлова.

Гетерополікислоти зазвичай мають велику молекулярну масу, наприклад, яка знаходиться в діапазоні 700-8500, і включають димерні комплекси. Вони мають відносно високу розчинність в полярних розчинниках, таких як вода або інші кисневмісні розчинники, особливо якщо вони є вільними кислотами, і в випадку різних солей їх розчинність можна регулювати шляхом підбору 50 відповідних протиіонів. Конкретні приклади гетерополікислот, які можна з успіхом використовувати в даному винаході, включають вільні кислоти, такі як кремневольфрамові кислоти, фосфорновольфрамові кислоти і 12-вольфрамовофосфорну кислоту ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$); 12-молібденовофосфорну кислоту ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$); 12-вольфрамовокремнієву кислоту ($\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$); 12-молібденовокремнієву кислоту ($\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, і амонієві солі гетерополікислот, такі як амонієві солі 55 фосфорновольфрамової кислоти або кремнієвофосфорної кислоти.

Особливо придатні цеоліти включають такі цеоліти, які включають 2-мірну або 3-мірну систему каналів і включають принаймні один канал, який містить 10-членне кільце. Конкретні необмежуючі приклади таких цеолітів включають цеоліти каркасного типу FER (прикладом

яких є фер'єрит і ZSM-35), MFI (прикладом яких є ZSM-5), MFS (прикладом яких є ZSM-57), HEU (наприклад, клиноптилоліт) і NES (прикладом яких є NU-87).

Краще, якщо цеоліт додатково включає принаймні один канал, який містить 8-членне кільце. Необмежуючі приклади включають цеоліти каркасного типу, вибрані з групи, яка включає FER, HEU і MFS.

Трибуквенні коди, такі як 'FER' означають типи каркасної структури цеолітів, що використовуються в номенклатурі, запропонованій Міжнародною цеолітною асоціацією. Інформація про коди структур і цеолітах приведена в публікації Atlas of Zeolite Framework Types, C.H. Baerlocher, L.B. McCusker and D.H. Olson, 6th Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, 2007 і також приведена в інтернеті на сайті Міжнародної цеолітної асоціації www.iza-online.org.

Цеоліт, який використовується в реакції дегідратації, можна використовувати в підданій іонному обміну формі. Піддані іонному обміну форми цеолітів можна одержати за такими методиками, як іонний обмін і просочення. Ці методики добре відомі і зазвичай включають обмін катіонів водню або амонію в цеоліті на катіони металів. Наприклад, в даному винаході цеоліт може знаходитись в формі, підданій обміну з одним або більшою кількістю катіонів лужних металів, наприклад, натрію, літію, калію і цезію. Придатні піддані іонному обміну цеоліти включають фер'єрит і ZSM-35, піддані обміну з одним або більшою кількістю катіонів натрію, літію, калію і цезію.

Цеоліт, який використовується в реакції дегідратації, можна використовувати в формі композиту з будь-яким підходящим матеріалом зв'язуючого. Приклади придатних матеріалів зв'язуючого включають неорганічні оксиди, такі як діоксиди кремнію, оксиди алюмінію, алюмосилікати, силікати магнію, алюмосилікати магнію, діоксиди титану і діоксиди цирконію. Кращі матеріали зв'язуючого включають оксиди алюмінію, алюмосилікати і діоксиди кремнію. Краще, якщо матеріал зв'язуючого може міститися в композиті в кількості, яка дорівнює від 10 до 90 мас.% в перерахунку на повну масу цеоліту і матеріалу зв'язуючого.

Другий потік використаного метанолу можна дегідрувати у вигляді пари або у вигляді рідини, краще у вигляді пари. При бажанні, якщо потік метанолу містить рідкі компоненти, ці рідкі компоненти можна випарувати, наприклад, за допомогою пристрою попереднього нагріву.

Краще, якщо реакцію дегідратації проводять, як гетерогенний спосіб, в рідкій фазі або в паровій фазі. Таким чином, при практичному здійсненні винаходу другий потік використаного метанолу в рідкій і / або в паровій фазі пропускають через каталізатор або над каталізатором, який ефективний для дегідратації метанолу з утворенням диметилового ефіру і води, краще твердим кислотним каталізатором. Реакцію дегідратації можна провести в будь-якому зручному реакторі, такому як реактор адіабатичного типу або реактор з охолодженням.

Краще, якщо реакцію дегідратації проводять при температурах, які дорівнюють від 100°C до 350°C, наприклад, від 150 до 300°C, наприклад, від 200 до 300°C. Однак і зокрема, якщо використовують реактор адіабатичного типу, то реакцію дегідратації можна провести в більш широкому діапазоні температури, наприклад, при температурах в діапазоні від 100 до 450°C.

Краще, якщо реакцію дегідратації проводять при атмосферному тиску або при тисках, що перевищують атмосферний.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу дегідратацію проводять, як гетерогенний спосіб, в рідкій фазі при температурах, які дорівнюють від 140°C до 210 °C, і краще при тиску, якого достатньо для того, щоб утворений диметиловий ефір залишався в розчині, наприклад, при тисках, які дорівнюють не менше 40 бар надлишкового тиску, наприклад, від 40 до 100 бар надлишкового тиску (від 4000 до 10000 кПа). У таких випадках реакцію дегідратації можна провести при годинній об'ємній швидкості рідини (ГОШР), яка знаходиться в діапазоні від 0,2 до 20 год⁻¹.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу реакцію дегідратації проводять, як гетерогенний спосіб, в паровій фазі при температурах, які дорівнюють від 150°C до 300 °C, краще при тиску від атмосферного до такого, який дорівнює 30 бар надлишкового тиску (від атмосферного до такого, який дорівнює 3000 кПа), наприклад, від 10 до 20 бар надлишкового тиску (від 1000 до 2000 кПа). В таких випадках реакцію дегідратації можна провести при годинній об'ємній швидкості газу-реагенту (ГОШГ), яка знаходиться в діапазоні від 500 до 40000 год⁻¹.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу реакцію дегідратації проводять в присутності принаймні одного каталізатора, вибраного з групи, яка включає гамма-оксиди алюмінію і цеоліти, наприклад, цеоліти каркасного типу FER і MFI, і за робочих умов, які підтримують такими, що дегідратацію проводять в паровій фазі, наприклад, при температурі, яка дорівнює від 150°C до 300 °C, і при тиску від атмосферного до такого, який дорівнює 30 бар надлишкового тиску (від атмосферного до такого, який дорівнює 3000 кПа).

Дегідратація другого потоку метанолу, який використовується, дає диметиловий ефір і воду з утворенням неочищеного продукту дегідратації, який містить диметиловий ефір, воду і метанол, який не прореагував. Зазвичай неочищений продукт дегідратації містить диметиловий ефір, воду і метанол, який не прореагував, і від 0 до 0,1 мол.% оцтової кислоти.

5 Дегідратація метанолу приводить до утворення води *in situ* і внаслідок цього неочищений продукт дегідратації зазвичай містить більшу кількість води, ніж міститься у переданому метанолі. Крім того, велика частина метилацетату, але не весь метилацетат, що міститься в сировині гідролізується з утворенням оцтової кислоти.

10 Неочищений продукт дегідратації може містити приблизно до 45 мол.% диметилового ефіру, наприклад, приблизно від 20 до 45 мол.% диметилового ефіру, от >0 до 60 мол.%, наприклад, приблизно від 20 до 45 мол.% води, приблизно від 10 до 60 мол.% метанолу і приблизно від 0 до 3 мол.% оцтової кислоти, краще приблизно від 0 до 0,1 мол.% оцтової кислоти.

15 Вилучення з неочищеного продукту дегідратації i) потоку води, який містить в основному воду і від 0 до 3 мол.% оцтової кислоти, і ii) потоку диметилового ефіру, який містить диметиловий ефір, воду і метанол, можна, в принципі, провести за будь-якою можливою методикою, однак перевага віддається методикам дистиляції, наприклад, фракційної дистиляції.

20 У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу вилучення потоку води з неочищеного продукту дегідратації проводять за допомогою методик дистиляції, наприклад, за допомогою фракційної дистиляції в одній або більшій кількості дистиляційних колон.

25 У типовій конфігурації дистиляційна колона має принаймні 5, наприклад, принаймні 10 теоретичних ступенів, наприклад, принаймні 15 теоретичних ступенів. Оскільки зони дистиляції можуть мати різну ефективність, 15 теоретичних ступенів можуть бути еквівалентні принаймні 25 реальним ступеням, які мають ефективність, що становить приблизно 0,7, або принаймні 30 реальним ступеням, які мають ефективність, що становить приблизно 0,5.

30 Краще, якщо дистиляційна колона працює при підвищеному тиску, такому як тиск, що дорівнює приблизно 0,5 бар надлишкового тиску (50 кПа) або більше, наприклад, приблизно від 5 бар надлишкового тиску до 30 бар надлишкового тиску (від 500 до 3000 кПа), наприклад, приблизно від 5 до 20 бар надлишкового тиску (від 500 до 2000 кПа).

30 При робочих тисках, які дорівнюють приблизно від 5 бар надлишкового тиску до 30 бар надлишкового тиску (від 500 до 3000 кПа), температуру верха підтримують такою, яка дорівнює від 120 до 180°C.

Краще, якщо дистиляційна колона являє собою тарілчасту або насадкову колони.

35 В одному або більшій кількості варіантів здійснення дистиляційна колона має принаймні 10 теоретичних ступенів, наприклад, принаймні 15 теоретичних ступенів, наприклад, 15 теоретичних ступенів. Краще в цих варіантах здійснення колона працює при тиску, який дорівнює від 5 до 30 бар надлишкового тиску (від 500 до 3000 кПа), і температурі верха, яка дорівнює від 120 до 180°C, наприклад, при тиску, який дорівнює від 5 до 20 бар надлишкового тиску (від 500 до 2000 кПа), і температурі верху, яка дорівнює від 120 до 165°C.

40 Сприятливо, що обробка потоків метанолу відповідно до даного винаходу дозволяє одержати потоки метанолу, які не містять метилацетат або містять дуже невеликі кількості метилацетату, і в кінцевому рахунку дає неочищені продукти дегідратації, які не містять оцтову кислоту або містять дуже невеликі кількості оцтової кислоти. Більш сприятливо, що в основному чисті потоки води, що не містять оцтову кислоту або містять слідові кількості оцтової кислоти, можна легко виділити з неочищеного продукту дегідратації за допомогою звичайної дистиляції і при бажанні видалити з способу без необхідності використання складних або дорогих методик розділення для зменшення вмісту оцтової кислоти в вилучених потоках води із забезпеченням прийнятних вмістів.

50 У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу потік води, вилучений з неочищеного продукту дегідратації, містить не менше 90 мол.% води, наприклад, не менше 95 мол.% води, наприклад, від 90 до 99 мол.% води, і від 0 до 3 мол.% оцтової кислоти, наприклад, від 0 до 1 мол.% оцтової кислоти, наприклад, від 0 до 0,1 мол.% оцтової кислоти.

У кращому варіанті здійснення потік води містить від 0 до 1 мол.% оцтової кислоти, наприклад, від 0 до 0,5 мол.% оцтової кислоти, краще від 0 до 0,1 мол.% оцтової кислоти.

55 У кращому варіанті здійснення потік води містить не менше 95 мол.% води, більш краще не менше 99 мол.% води, і від 0 до 1 мол.% оцтової кислоти, більш краще від 0 до 0,1 мол.% оцтової кислоти.

60 Кількість води, що міститься в потоці води, який відбирається з дистиляційної колони в якій піддають дистиляції неочищений продукт дегідратації, можна регулювати залежно від бажаної кількості води, яка подається в систему дегідратації-гідролізу. Кількість води, яка подається в

систему дегідратації-гідролізу, можна визначити шляхом аналізу складу, наприклад, за допомогою газової хроматографії, потоків, що подаються в спосіб. Якщо загальна кількість води, яка подається в систему дегідратації-гідролізу, менше бажаної, то кількість води в потоці води, що виходить з дистиляційної колони, можна зменшити. Аналогічним чином, якщо загальна кількість води, яка подається в систему дегідратації-гідролізу, більше бажаної, то кількість води в потоці води, що виходить з колони, можна зменшити.

Регулювання кількості води, що міститься в потоці води, який відбирається з дистиляційної колони можна провести шляхом регулювання одного або обох наступних: флегмове число колони і паропроодуктивність ребойлера (відношення кількості пари до кількості сировини).

Краще, якщо дистиляційна колона працює з повернення рідкої флегми в верх колони при відношенні кількості флегми до кількості головного потоку, що залежить від таких факторів, як необхідний склад потоку, який відводиться з верху колони. Відповідне флегмове число може знаходитись в діапазоні від 0,05 до 1. Збільшення флегмового числа приводить до збільшення швидкості потоку води, що виходить з колони.

Дистиляційна колона може бути забезпечена і краще забезпечена ребойлером, що знаходяться в основі колони. Можна використовувати ребойлер будь-якого типу, придатного для використання з дистиляційною колоною, наприклад, типу кожухо-трубчатого теплообмінника, наприклад, ребойлер типу термосифону або випарного типу. Як джерело тепла для ребойлера можна використовувати пару. Збільшення паропроодуктивності ребойлера (відношення кількості пари до кількості сировини) колони, зазвичай за допомогою регулятора температури, приводить до зменшення швидкості потоку води, що виходить з колони. Краще відношення кількості пари до кількості сировини дорівнює від 0,01 до 5.

Потоки води, вилучені при дистиляції або іншим чином, можна використовувати для вироблення пари, повторно використовувати в інших технологіях і/або при бажанні можна видалити у вигляді стічних вод.

Краще, якщо потік води, вилучений з неочищеного продукту дегідратації, відбирають з дистиляційної колони у вигляді основного потоку, зазвичай у вигляді рідини.

Потік диметилового ефіру, який містить диметиловий ефір і метанол, можна вийняти у вигляді головного потоку з дистиляційної колони. Зазвичай потік диметилового ефіру також містить деяку кількість води. Точний склад головного потоку буде змінюватися в залежності від складу сировини і бажаної кількості води, яка видаляється в потоці води з колони. Чим більше води видалено з колони, тим більше диметилового ефіру і метанолу буде містити головний потік. Однак як правило дистиляція продукту дегідратації дає потік диметилового ефіру, який в основному являє собою диметиловий ефір разом з меншими кількостями метанолу і води. Бажано, якщо потік диметилового ефіру містить від >0 до 60 мол.%, наприклад, від 5 до 40 мол.% метанолу і >0 до 60 мол.%, наприклад, від >0 до 40 мол.% води і решта являє собою диметиловий ефір, наприклад, від 40 до 90 мол.% диметилового ефіру.

Зазвичай потік диметилового ефіру, який відбирається з дистиляційної колони як головний продукт, відбирають у вигляді пари. Однак при бажанні потік диметилового ефіру можна додатково або альтернативно відбирати з дистиляційної колони у вигляді рідини.

Краще, якщо виділення диметилового ефіру з вилученого потоку диметилового ефіру, який містить диметиловий ефір, воду і метанол, проводять за допомогою методик дистиляції.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу диметиловий ефір можна виділити з вилученого потоку диметилового ефіру або його частини за допомогою методик дистиляції, наприклад, за допомогою фракційної дистиляції в одній або більшій кількості дистиляційних колон. Перевага віддається методиці дистиляції, в якій використовують одну або більшу кількість дистиляційних колон, краще одну дистиляційну колону. Якщо використовують одну колону, вона має принаймні 5, наприклад, принаймні 15 теоретичних ступенів, наприклад, принаймні 20 теоретичних ступенів, наприклад, від 20 до 40 теоретичних ступенів.

Краще, якщо дистиляційна колона для вилучення диметилового ефіру з потоку диметилового ефіру працює при підвищеному тиску, такому як тиск, який дорівнює приблизно 0,5 бар надлишкового тиску (50 кПа) або більше, наприклад, приблизно від 0,5 бар надлишкового тиску до 30 бар надлишкового тиску (від 50 до 3000 кПа), наприклад, приблизно від 10 до 30 бар надлишкового тиску (від 1000 до 3000 кПа).

В одному або більшій кількості варіантів здійснення дистиляційна колона для вилучення диметилового ефіру з потоку диметилового ефіру має 20 теоретичних ступенів або близько того і як правило працює при тиску, який дорівнює приблизно 0,5 бар надлишкового тиску (50 кПа) або більше, наприклад, приблизно від 0,5 бар надлишкового тиску до 30 бар надлишкового тиску (від 50 до 3000 кПа), наприклад, приблизно від 10 до 30 бар надлишкового тиску (від 1000 до 3000 кПа).

В одному або більшій кількості варіантів здійснення дистиляційна колона для вилучення диметилового ефіру з потоку диметилового ефіру працює при тиску, який дорівнює приблизно від 10 до 30 бар надлишкового тиску (від 1000 до 3000 кПа), і температурі верха, яка дорівнює приблизно від 40 до 90°C.

5 Потік диметилового ефіру можна вводити в колону у вигляді пари або у вигляді рідини.

Краще, якщо диметиловий ефір вилучають з потоку диметилового ефіру, який містить диметиловий ефір і метанол, шляхом дистиляції в дистиляційній колоні, в якій

(i) диметиловий ефір вилучають як головний продукт з дистиляційної колоні;

10 (ii) потік метанолу, який містить метанол і воду, вилучають у вигляді основного потоку з дистиляційної колоні.

Зазвичай більшу частину диметилового ефіру, що міститься в завантаженні диметилового ефіру в дистиляційну колону, видаляють як головний продукт з колоні. Головний продукт можна видаляти у вигляді рідини або у вигляді пари, краще у вигляді рідини. Вилучений диметиловий ефір можна направити в спосіб, для якого диметиловий ефір необхідний як вихідна речовина, або для іншої мети.

15 Краще, якщо потік метанолу, видалений з дистиляційної колоні, містить метанол і воду і він також може містити деяку кількість диметилового ефіру. Зазвичай потік метанолу може мати вміст диметилового ефіру, що дорівнює 3 мол.% або менше, наприклад, від 0 до 2 мол.%.

20 Краще, якщо дистиляційна колона працює з повернення рідкої флегми в верх колоні при відношенні кількості флегми до кількості головного потоку, що залежить від таких факторів, як необхідний склад потоку, який відводиться з верха колоні. Відповідне флегмове число може знаходитись в діапазоні від 1 до 10, наприклад, від 1,5 до 2,5. Підходяще відношення кількості пари до кількості сировини може дорівнювати від 0,01 до 5.

25 У кращих варіантах здійснення даного винаходу один або більша кількість збагачених метилацетатом потоків у вигляді свіжих або у вигляді рециклових потоків вводять в дистиляційну колону і метилацетат вилучають з колоні як компонент потоку метанолу. Бажано, якщо збагачена метилацетатом сировина, що вводиться в дистиляційну колону, містить в основному метилацетат, краще в кількості, яка дорівнює не менше 50 мол.%. Метилацетатну сировину, що подається в дистиляційну колону, можна вводити в колону у вигляді рідини або пари або їх суміші.

Метилацетат для подачі в дистиляційну колону можна вилучити з продуктів реакції карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності каталізатора карбонілювання, краще цеолітного каталізатора, такого як морденіт, і краще в присутності водню. Такі способи описані, наприклад, в US 7465822, WO 2008/132438 і WO 2008/132468.

35 Зазвичай потоки метилацетату, вилучені з таких продуктів реакції карбонілювання, містять в основному метилацетат і також можуть містити додаткові компоненти, такі як один або більшу кількість наступних: диметиловий ефір, який не прореагував, метанол і вода. Зазвичай потік метилацетату може містити диметиловий ефір в кількості, яка дорівнює 50 мол.% або менше, наприклад, приблизно від 5 до 45 мол.%. Зазвичай потік метилацетату може містити від 50 до 40 95 мол.% метилацетату і від 5 до 45 мол.% диметилового ефіру.

Забруднюючі речовини, такі як або ацетальдегід і/або метилформіат, можуть утворитися в результаті побічних реакцій, що протікають в одному або обох способах синтезу метанолу і одержання метилацетату. Сприятливо, що такі забруднюючі речовини, що містяться в одній або 45 більшій кількості завантажень метилацетату і метанолу в дистиляційну колону для вилучення диметилового ефіру, можна легко видалити з колоні у вигляді бічного потоку. Краще, якщо бічний потік відбирають з дистиляційної колоні в положенні вище низу колоні і в положенні або вище положення завантаження сировини в колону. Краще, якщо бічний потік відбирають з дистиляційної колоні у вигляді рідини.

Вилучення забруднюючих речовин у вигляді бічного потоку з колоні можна поліпшити шляхом забезпечення достатньої очищаючої здатності в дистиляційній колоні нижче положення (положень) завантаження в колону. Краще, якщо дистиляційна колона має принаймні 3 теоретичні ступені, наприклад, від 3 до 33, наприклад, від 3 до 10 теоретичних ступенів нижче положення завантаження диметилового ефіру в колону.

50 Перший потік метанолу, який використовується, містить метанол і метилацетат і також може містити одну або більшу кількість наступних: вода і диметиловий ефір.

60 У кращому варіанті здійснення даного винаходу перший потік метанолу, який використовується, або його частину об'єднують з потоком, який містить метилацетат, вилученим з продуктів реакції карбонілювання, який краще містить в основному метилацетат, і об'єднаний потік дистилюють в дистиляційній колоні разом з одним або більшою кількістю потоків диметилового ефіру, вилучених з одного або обох неочищеного продукту дегідратаци

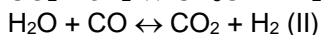
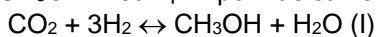
або продукту реакції дегідратації-гідролізу, для вилучення з колони диметилового ефіру, краще у вигляді потоку, який відводиться з верху колони, і потоку метанолу, який містить метанол, воду і метилацетат, краще як основного потоку з колони.

Альтернативно, перший потік метанолу, який використовується, або його частину, потік, який містить метилацетат, з реакції карбонілювання і один або більшу кількість потоків диметилового ефіру, вилучених з одного або обох неочищеного продукту дегідратації і продукту реакції дегідратації-гідролізу, можна подавати в дистиляційну колону у вигляді окремих завантажень і дистилювати в ній для вилучення з колони диметилового ефіру, краще у вигляді потоку, який відводиться з верху колони і потоку метанолу, який містить метанол, воду і метилацетат, краще як основного потоку з колони.

У кращих варіантах здійснення даного винаходу в дистиляційній колоні, яка має від 20 до 40 теоретичних ступенів, положення завантаження метилацетатної сировини може знаходитись на ступені від 10 до 25 при відліку від верху, положення завантаження диметилового ефіру може знаходитись на ступені від 5 до 25 при відліку від верху і бічний потік можна відібрати, краще у вигляді рідини, на ступенях від 4 до 15 при відліку від верху і в положенні або вище положень завантаження диметилового ефіру і метилацетатної сировини в колону.

Потік метанолу або його частину, що містить метанол і воду, і необов'язково і краще метилацетат, подають як сировину на стадію реакції дегідратації-гідролізу. Бажано, якщо загальна кількість забруднюючих ацетальдегіду і метилформіату, які містилися в потоці метанольної сировини, дорівнює 1 мол.% або менше.

Зазвичай в промисловості метанол одержують шляхом перетворення суміші монооксиду вуглецю, водню і діоксиду вуглецю в присутності каталізатора за сумарним рівнянням $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$. Реакція протікає за наступних рівнянь:



Метанол для використання в способі, запропонованому в даному винаході, можна одержати безпосередньо з таких способів синтезу або ввести метанол з інших придатних джерел, таких, які зберігаються в звичайних резервуарах-сховищах метанолу. Однак краще, якщо перша і друга порції метанолу надходять з способу синтезу метанолу, де цей спосіб синтезу об'єднаний зі способами, описаними в даному винаході.

Таким чином, даний винахід також стосується об'єданого способу спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру за допомогою дегідратації-гідролізу метанолу і метилацетату, де спосіб включає:

взаємодію газоподібної суміші монооксиду вуглецю, водню і краще діоксиду вуглецю в присутності каталізатора синтезу метанолу з одержанням метанолу;

взаємодію газоподібної суміші монооксиду вуглецю, водню і метилацетату, який являє собою забруднення і необов'язково діоксиду вуглецю в першій зоні очистки з першою порцією метанолу для вилучення очищеної газоподібної суміші, збідненої метилацетатом, і першого потоку використаного метанолу, який містить метилацетат;

взаємодію очищеної газоподібної суміші в другій зоні очистки з другою порцією метанолу для вилучення очищеної газоподібної суміші, додатково збідненої метилацетатом, і другого потоку використаного метанолу, який містить зменшену кількість метилацетату в порівнянні з першим потоком метанолу, який використовується; і

дегідратацію принаймні частини другого потоку використаного метанолу в присутності принаймні одного каталізатора з одержанням неочищеного продукту реакції дегідратації, який містить диметиловий ефір, метанол, який не прореагував, воду і оцтову кислоту;

вилучення з неочищеного продукту дегідратації потоку води, який містить в основному воду і 3 мол.% або менше оцтової кислоти, і потоку диметилового ефіру, який містить диметиловий ефір і метанол;

виділення диметилового ефіру з потоку диметилового ефіру з одержанням потоку метанолу, який містить метанол і воду; і

взаємодію потоку метанолу або його частини, метилацетату і необов'язково одного або більшої кількості рециклових потоків, які містять один або більшу кількість наступних: метанол, метилацетат і вода, в присутності принаймні одного каталізатора з одержанням продукту реакції дегідратації-гідролізу, який містить диметиловий ефір і оцтову кислоту.

В одному або у всіх варіантах здійснення даного винаходу перша і друга порції метанолу надходять з метанолу, одержаного в способі синтезу метанолу, де в цьому способі синтезу газоподібну суміш монооксиду вуглецю, водню і діоксиду вуглецю подають в реактор синтезу метанолу і в ньому вводять у взаємодію в присутності каталізатора синтезу метанолу з одержанням метанолу, де метанол відбирають з реактора синтезу метанолу. На додаток до

метанолу, одержаний метанол може містити один або більшу кількість наступних: диметиловий ефір, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю, водень і вода. Одержаний метанол можна обробити за допомогою звичайних методик очистки, наприклад, за допомогою методик розділення газу і рідини для вилучення рідкого потоку очищеного метанолу, де потік метанолу або його частину потім, необов'язково за допомогою одного або більшої кількості теплообмінників, подають в першу і другу зони очистки і використовують в них для очистки газоподібної суміші монооксиду вуглецю, водню і метилацетату, який являє собою забруднення. Альтернативно, одержаний метанол або його частину, одержану зі способу синтезу, зріджують, наприклад, з використанням одного або більшої кількості засобів конденсації, і одержують потік рідкого метанолу, де потік рідкого метанолу утворює першу і другу порції метанолу для використання в першій і другій зонах очистки. Краще, якщо в цих варіантах здійснення потік рідкого метанолу розділяють так, щоб забезпечити відношення кількості першої порції метанолу до кількості другої порції, що знаходиться в діапазоні від 1 : 5 до 1 : 15, наприклад, 1 : 10. Краще, якщо в цих варіантах здійснення спосіб синтезу метанолу утворює об'єднаний спосіб з способами очистки, описаними в даному винаході. Краще, якщо об'єднаний спосіб синтезу метанолу дає весь метанол, необхідний для використання в першій і другій зонах очистки. Однак при бажанні в низ можна додатково використовувати деяку кількість метанолу, який надійшов з інших джерел.

Зазвичай газоподібна завантажувана суміш для синтезу метанолу містить монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю. Стехіометричне число ("СЧ") газоподібної суміші, що містить монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю, як правило розраховують за рівнянням $SCH = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$, де H_2 , CO і CO_2 означають молярні вмісти компонентів газу. Бажано, якщо СЧ газоподібної суміші для синтезу метанолу дорівнює від 1,5 до 2,5, краще від 2,0 до 2,1.

Очистка газоподібних сумішей, які містять монооксид вуглецю, водень і необов'язково діоксид вуглецю, чистим метанолом не призводить до значної зміни кількостей монооксиду вуглецю, водню або діоксиду вуглецю, що містяться в таких сумішах. Однак, якщо один або більша кількість наступних: монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю, містяться в очищаючому метанолі, частину цих компонентів може виділитися з метанолу під час очистки і утворити частину витягнутої очищеної газоподібної суміші. Однак як правило стехіометричне число газоподібної суміші, що вводиться у взаємодію з другою порцією метанолу в другій зоні очистки, приблизно дорівнює стехіометричному числу газоподібної суміші до взаємодії з першою порцією метанолу.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу очищену газоподібну суміш або її частину, вилучену з другої зони очистки, подають як сировину в спосіб синтезу метанолу. У цих варіантах здійснення краще, якщо очищена газоподібна суміш містить метилацетат в кількості, яка дорівнює від 0 до 0,1 мол.%, і ще краще, якщо вона додатково містить діоксид вуглецю. При бажанні, один або декілька наступних: додатковий діоксид вуглецю і синтез-газ, можна ввести в спосіб синтезу метанолу у вигляді окремих завантажень або разом з очищеною газоподібною сумішшю. Бажано, якщо СЧ очищеної газоподібної суміші, вилученої з другої зони очистки разом з будь-якими додатковими завантаженнями свіжого синтез-газу або діоксиду вуглецю, що подаються в спосіб синтезу метанолу, дорівнює від 1,5 до 2,5, краще від 2,0 до 2,1.

Синтез метанолу як правило проводять в присутності каталізатора. Цілий ряд каталізаторів, активних для синтезу метанолу, відомі в даній галузі техніки і також є в продажу. Зазвичай такі каталізатори синтезу метанолу містять мідь як активний каталітичний компонент і також можуть містити один або більшу кількість додаткових металів, таких як цинк, магній і алюміній. Приклади каталізаторів синтезу метанолу включають, але не обмежуються тільки ними, каталізатори, що містять оксид цинку і оксид алюмінію як підкладку і мідь як активний каталітичний компонент.

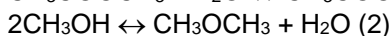
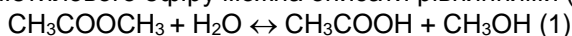
Каталізатор синтезу метанолу можна використовувати в нерухомому шарі, наприклад, в форм трубок або трубочок, де суміш монооксиду вуглецю і водню і необов'язково діоксиду вуглецю пропускають над каталізатором або через каталізатор.

Зазвичай синтез метанолу проводять при температурі, яка дорівнює від 210°C до 300°C, і при повному тиску, який дорівнює від 25 до 150 бар надлишкового тиску (від 2500 до 15000 кПа).

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу газоподібна суміш монооксиду вуглецю і водню і діоксид вуглецю вводять у взаємодію в присутності каталізатора синтезу метанолу, який містить мідь як активний каталітичний компонент, і одержують метанол, який містить воду і диметиловий ефір. Краще, якщо одержаний метанол містить воду і диметиловий ефір в загальній кількості, яка дорівнює від >0 до 35 мол.%, наприклад, в загальній кількості, яка

дорівнює від >0 до 20 мол.%. Компонентами одержаного метанолу також можуть бути один або більша кількість наступних: монооксид вуглецю, діоксид вуглецю і водень.

Спільне одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру за допомогою гідролізу метилацетату з одержанням оцтової кислоти і дегідратації метанолу з одержанням диметилового ефіру можна описати рівняннями (1) і (2) відповідно:



У способі, запропонованому в даному винаході, метанольну сировину для способу спільного одержання одержують, наприклад, за допомогою дистиляції потоків диметилового ефіру, який містить диметиловий ефір і метанол, вилучені з потоків неочищеного продукту дегідратації. Зазвичай такі процедури дистиляції дають метанол у вигляді компонента основного потоку. Такі потоки, які містять метанол, можна використовувати як метанольну сировину для способу спільного одержання.

При бажанні, одержані за допомогою дистиляції потоки диметилового ефіру, які містять метанол, наприклад, потоки диметилового ефіру, вилучені з продуктів дистиляції неочищеного продукту дегідратації, або потоки диметилового ефіру, вилучені з способу спільного одержання, можна дистилювати разом з потоками, які містять метилацетат, наприклад, з потоками, які містять метилацетат, що включають метилацетат і один або більшу кількість наступних: диметиловий ефір, вода і метанол. У таких випадках метанол і також метилацетат, ймовірно, будуть компонентами основного потоку, що відбирається з колони. Такі основні потоки або їх частину і які містять і метанол, і метилацетат, можна ввести у вигляді об'єднаного потоку метанольної і метилацетатної сировини в дегідратацію-гідроліз способу спільного одержання. Альтернативно і/або додатково, один або більшу кількість окремих потоків метилацетатної сировини можна подавати в систему дегідратації-гідролізу.

Залежно від точного складу основного потоку, який містить метанол і необов'язково метилацетат, вилученого з продуктів дистиляції, може бути бажаним додатково подавати метанол, метилацетат і/або воду в систему дегідратації-гідролізу.

Для гідролізу метилацетату з одержанням оцтової кислоти необхідна вода як реагент. Ця вода може утворитися *in situ* внаслідок реакції дегідратації. Для зменшення флуктуацій і непостійності концентрації води в метанольній і/або метилацетатній сировині, що подаються в систему дегідратації-гідролізу, концентрацію води в сировині, у тому числі будь-яку рециркулюючи в спосіб, можна визначати періодично або безперервно, наприклад, за допомогою газової хроматографії, і при бажанні кількість води, яка подається в спосіб спільного одержання, можна регулювати. Як показано вище, кількість води, що міститься в сировині, що подається в систему дегідратації-гідролізу, можна контролювати або регулювати шляхом використання реакції дегідратації метанолу в відповідно до даного винаходу, тобто коли очищаючий метанол після очистки сумішей монооксиду вуглецю, водню і метилацетату, який являє собою забруднення вводять в реакцію дегідратації з одержанням неочищеного продукту дегідратації, який містить диметиловий ефір, метанол і воду, де неочищений продукт дегідратації можна піддати дистиляції, краще за допомогою фракційної дистиляції, в дистиляційній колоні, обладнаній ребойлером. Кількість води, що видалається під час дистиляції, регулюють шляхом регулювання одного або обох наступних: флегмове число і паропроодуктивність ребойлера (відношення кількості пари до кількості сировини) колони, для збільшення або зменшення кількості води, що міститься в потоці води, який вилучається з дистиляційної колони і, отже, зі способу.

Краще, якщо воду вводять в реакцію дегідратації-гідролізу в кількості, яка дорівнює від приблизно 0,1 до приблизно 50 мол.%, краще від приблизно 5 до приблизно 30 мол.%, наприклад, приблизно від 20 до 30 мол.% в перерахунку на повне завантаження метилацетату, води і метанолу, що вводиться в спосіб.

Відношення кількості молей метанолу до кількості молей метилацетату, яке як правило використовується в реакції дегідратації-гідролізу, може бути будь-яким, але краще, якщо молярне відношення метанол:метилацетат знаходиться в діапазоні від 1:0,1 до 1:20.

Один або більшу кількість каталізаторів можна використовувати в реакції дегідратації-гідролізу. Можна використовувати будь-який відповідний каталізатор або каталізатори за умови, що він/вони ефективні для каталізу гідролізу метилацетату з утворенням оцтової кислоти і також ефективні для каталізу дегідратації метанолу з утворенням диметилового ефіру. Можна використовувати один або більшу кількість каталізаторів, які ефективні для каталізу реакцій і гідролізу, і дегідратації. Альтернативно, один або більшу кількість каталізаторів, ефективних для каталізу гідролізу, можна використовувати на додаток або у вигляді суміші з одним або більшою кількістю каталізаторів для реакції дегідратації. Якщо бажано використовувати два або більшу

кількість різних каталізаторів, такі каталізатори можна використовувати в формі шарів каталізаторів, що чергуються або у вигляді одного або більшої кількості ретельно змішаних шарів каталізаторів.

Краще, якщо в реакції дегідратації-гідролізу використовують один або більшу кількість твердих кислотних каталізаторів, таких як один або більшу кількість твердих каталізаторів - кислот Бренстеда. Тверді кислотні каталізатори, які застосовуються для дегідратації метанолу з одержанням диметилового ефіру включають один або більшу кількість каталізаторів, описаних вище в даному винаході, які можна використовувати в дегідратації другого потоку метанолу, який використовується, з утворенням диметилового ефіру.

Цеоліти, для яких відомо, що вони ефективні для гідролізу метилацетату з одержанням оцтової кислоти, включають цеоліт Y, цеоліт A, цеоліт X і морденіт цеоліт. При бажанні ці цеоліти можна з успіхом використовувати як каталізатор на стадії реакції дегідратації-гідролізу, запропонованої в даному винаході.

Цеолітні каталізатори, особливо придатні для використання в реакції дегідратації-гідролізу, включають цеоліти, які містять 2-мірну або 3-мірну систему каналів, і принаймні один канал якої містить 10-членне кільце. Конкретні необмежуючі приклади таких цеолітів включають цеоліти каркасного типу FER (прикладами яких є фер'єрит і ZSM-35), MFI (прикладом яких є ZSM-5), MFS (прикладом яких є ZSM-57), HEU (наприклад, клиноптилоліт) і NES (прикладом яких є NU-87).

Цеолітний каталізатор можна використовувати в підданій іонному обміну формі. Піддані іонному обміну форми цеолітів можна одержати за такими методиками, як іонний обмін і просочення. Ці методики добре відомі в даній галузі техніки і як правило включають обмін катіонів водню або амонію в цеоліті на катіони металів. Для використання в реакції дегідратації-гідролізу, цеоліт може знаходитись в формі, підданій обміну з одним або більшою кількістю катіонів лужних металів, таких як катіони натрію, літію, калію і цезію. Придатні піддані іонному обміну цеоліти включають фер'єрит і ZSM-35, піддані обміну з одним або більшою кількістю катіонів натрію, літію, калію і цезію.

Цеоліт можна використовувати в формі композиту з будь-яким підходящим матеріалом зв'язуючого.

Приклади придатних матеріалів зв'язуючого включають неорганічні оксиди, такі як діоксиди кремнію, оксиди алюмінію, алюмосилікати, силікати магнію, алюмосилікати магнію, діоксиди титану і діоксиди цирконію. Кращі матеріали зв'язуючого включають оксиди алюмінію, алюмосилікати і діоксиди кремнію. Краще, якщо матеріал зв'язуючого може міститися в композиті в кількості, яка дорівнює від 10 до 90 мас.% в перерахунку на повну масу цеоліту і матеріалу зв'язуючого.

Реакцію дегідратації-гідролізу можна провести у вигляді гетерогенного парофазного способу або у вигляді рідиннофазного способу. Якщо бажано провести спосіб у вигляді парофазного способу, то краще випарувати рідку сировину, наприклад, в пристрої попереднього нагрівання до взаємодії з каталізатором.

Реакцію дегідратації-гідролізу можна провести при температурах в діапазоні приблизно від 100°C до 350°C і при атмосферному тиску або тисках, які перевищують атмосферний.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу реакцію дегідратації-гідролізу проводять у вигляді парофазного способу при температурі, яка дорівнює приблизно від 150°C до 350°C, і при тиску від атмосферного до такого, який дорівнює 30 бар надлишкового тиску (від атмосферного до такого, який дорівнює 3000 кПа), наприклад, від 5 до 20 бар надлишкового тиску (від 500 кПа до 2000 кПа). Краще, якщо в таких випадках дегідратацію-гідроліз проводять при годинній об'ємній швидкості газу-реагенту (ГОШГ), яка знаходиться в діапазоні від 500 до 40000 год⁻¹.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу дегідратацію-гідроліз проводять у вигляді рідиннофазного способу і проводять при температурах, які дорівнюють від приблизно 140°C до приблизно 210 °C, і при тиску, якого достатньо для того, щоб утворений диметиловий ефір залишався в розчині, таке як тиски, які дорівнюють 40 бар надлишкового тиску (4000 кПа) або більш високі, наприклад, від 40 до 100 бар надлишкового тиску (від 4000 до 10000 кПа). Краще, якщо в таких випадках дегідратацію-гідроліз проводять при годинній об'ємній швидкості рідини (ГОШР), яка знаходиться в діапазоні від 0,2 до 20 год⁻¹.

У даному винаході реакцію дегідратації-гідролізу можна провести з використанням будь-якої зручної технології і апаратури, наприклад, за допомогою реакційної дистиляції. Методики і апарати реакційної дистиляції добре відомі. В таких процедурах реакційної дистиляції сировину, тобто метанольну сировину, що містить метанол і воду, об'єднану з метилацетатною сировиною або відокремлену від нього, можна ввести в звичайну реакційну дистиляційну колону, яка

працює, наприклад, при тиску в діапазоні від атмосферного до такого, який дорівнює 20 бар надлишкового тиску (від атмосферного до такого, який дорівнює 2000 кПа), і температурі реакції, яка дорівнює приблизно від 100°C до 350°C, для одержання неочищеного продукту реакції, що представляє собою суміш оцтової кислоти і диметилового ефіру, і ця суміш за своєю природою розділяється в реакційній дистиляційній колоні для вилучення потоку продукту, збагаченого диметиловим ефіром, який як правило вилучається з колони у вигляді потоку, який відводиться з верху колони, і потоку продукту, збагаченого оцтовою кислотою, який як правило вилучається як основний потік з колони.

Альтернативно, реакцію дегідратації-гідролізу можна провести в реакторі з нерухомим шаром або в суспензійному реакторі. Диметиловий ефір має низьку температуру кипіння (-24°C) і оцтова кислота має високу температуру кипіння (118°C). Таким чином, оцтову кислоту і диметиловий ефір, що містяться в продукті реакції дегідратації-гідролізу, можна вилучити з нього за допомогою звичайних методик очистки, наприклад, за допомогою дистиляції в одній або більшій кількості звичайних дистиляційних колон. Придатні дистиляційні колони включають тарілчасті або насадкові колони. Температури і тиски, що використовуються в колонах, можуть змінюватися. Краще, якщо дистиляційна колона може працювати при тиску, наприклад, від атмосферного до такого, який дорівнює 20 бар надлишкового тиску (від 0 до 2000 кПа). Зазвичай потік, збагачений диметиловим ефіром, вилучають з дистиляційної колони у вигляді потоку, який відводиться з верху колони і потік, збагачений оцтовою кислотою, вилучають як основний потік з колони.

Один або обидва збагачений диметиловим ефіром та збагачений оцтовою кислотою потоки можуть містити додаткові компоненти, такі як один або декілька наступних: метанол, метилацетат і вода. Ці компоненти можна видалити за допомогою звичайних методик очистки, наприклад, за допомогою дистиляції збагаченого диметиловим ефіром і/або збагаченого оцтовою кислотою потоку в одній або більшій кількості дистиляційних колон для вилучення потоків очищеного диметилового ефіру і/або очищеної оцтової кислоти і потоків, які містять один або більшу кількість наступних: метанол, метилацетат і вода, які можна використовувати як рециклові потоки.

Краще, якщо один або більшу кількість рециклових потоків повертають в систему дегідратації-гідролізу, яка містить один або більшу кількість наступних: метанол, метилацетат і вода.

Спосіб спільного одержання можна провести у вигляді безперервного способу або у вигляді періодичного способу, краще у вигляді безперервного способу.

Диметиловий ефір можна продати або використати в як паливо або в як сировину в хімічних технологіях, таких як реакції карбонілювання з одержанням карбонових кислот і/або ефірів карбонових кислот.

Оцтову кислоту можна продати або можна використовувати як сировину в різних хімічних технологіях, таких як одержання вінілацетату або етилацетату.

Нижче даний винахід ілюструється за допомогою наступних необмежуваних прикладів.

Приклад 1

Цей приклад ілюструє спосіб спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру, в якому чистоту потоку води, що скидається, і, зокрема, вміст оцтової кислоти в потоці води, що скидається регулюють відповідно до даного винаходу. Дається посилання на фіг. 1 і таблицю 1. Фіг. 1 схематично ілюструє об'єднаний апарат (110) для реалізації варіантів здійснення способу, запропонованого в даному винаході. Апарат (110) включає першу і другу зони очистки (111) і (113), кожна зона має 5 ступенів і працює при тиску, який дорівнює 74 бар надлишкового тиску і температурі, яка дорівнює приблизно 50°C. Газоподібний потік (11), який містить суміш монооксиду вуглецю, водню і метилацетату, такий як одержаний з продуктів реакції карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності каталізатора, такого як цеолітний каталізатор, водню і діоксиду вуглецю (реакція карбонілювання не відображена), направляють в першу зону очистки (111) і в протиток вводять у взаємодію з першою порцією очищаючого розчинника - метанолу (42), що надходить з апарату для розділення потоку метанолу (112); в апарат для розділення потоку метанолу (112) надходить свіжий метанол, такий як синтезований в апараті для одержання метанолу (не показаний), за допомогою потоку (14). Потік використаного метанолу, який містить абсорбований метилацетат, видаляють з першої зони очистки (111) у вигляді потоку (40). Потік (18) очищеної газоподібної суміші, яка має зменшений вміст метилацетату, прямо направляють з першої зони очистки (111) в другу зону очистки (113), в якій його в протиток вводять у взаємодію з другою порцією метанолу (41), що надходить з апарату для розділення потоку метанолу (112). Очищену газоподібну суміш, додатково збіднену метилацетатом, видаляють з другої зони очистки (113) у вигляді потоку (37).

Потік використаного метанолу (39), який містить метанол, воду, диметиловий ефір і менше 0,1 мол.% метилацетату, видаляють з другої зони очистки (113) і вводять в реактор дегідратації (114), який містить каталізатор дегідратації, краще твердий кислотний каталізатор, краще цеолітний каталізатор. Краще, якщо в реакторі дегідратації (114) підтримують температуру, яка дорівнює від 100 до 350°C, краще від 150 до 300°C, і тиск, який дорівнює від 10 до 20 бар надлишкового тиску. У реакторі дегідратації (114) метанол дегідратують в присутності каталізатора з одержанням потоку неочищеного продукту дегідратації (10), який містить диметиловий ефір, воду і метанол, який не прореагував, який відбирають з реактора (114), охолоджують в теплообміннику (115) і потім вводять в дистиляційну колону (116), забезпечену ребойлером. Дистиляційна колона (116) має 15 теоретичних ступенів із завантаженням неочищеного продукту дегідратації на ступінь 10 (при відліку від верху колони) і працює при 13,5 бар надлишкового тиску і температурі верха, яка дорівнює 146°C, температурі низу, яка дорівнює 176°C, при флегмовому числі, який дорівнює 0,3, і відношенні кількості пари до кількості сировини, яке дорівнює 0,025. Потік води, що скидається (9), який містить в основному воду і менше 0,1 мол.% оцтової кислоти, видаляють у вигляді основного потоку з колони (116). Потік (8), який містить диметиловий ефір, метанол і воду, видаляють з колони (116) у вигляді головного потоку. Потік диметилового ефіру (8) направляють в дистиляційну колону (117), обладнану ребойлером. Дистиляційна колона (117) має 20 теоретичних ступенів з положенням завантаження потоку диметилового ефіру (8) на ступені 10 колони (при відліку від верху колони) і працює при 11,7 бар надлишкового тиску, температурі верха, яка дорівнює 45°C, температурі низу, яка дорівнює 162°C, при флегмовому числі, яке дорівнює 2,0, і відношенні кількості пари до кількості сировини, яке дорівнює 0,19. Диметиловий ефір відбирають з дистиляційної колони (117) у вигляді головного потоку (12). Потік, що скидається (43), який в основному містить оксиди вуглецю і водень, також відбирають з колони (117). Потік (13), який містить метанол і воду, відбирають у вигляді основного потоку з колони (117). Потік (13) і потік метилацетату (17) змішують у змішувачі (118), наприклад, в змішувачі з Т-подібною лопатою, і змішаний потік (15) подають в реактор дегідратації-гідролізу (119), такий як реактор з нерухомим шаром. У реакторі (119) потік (15) вводять у взаємодію принаймні з одним твердим кислотним каталізатором, наприклад, гетерополікислотою або цеолітним каталізатором, при підвищеному тиску і температурі, яка дорівнює від 100 до 350°C, з одержанням продукту реакції, який містить оцтову кислоту і диметиловий ефір, який відбирають з реактора (119) у вигляді потоку продукту (16).

З використанням методики і апарату типу, представленого на фіг. 1, проводили моделювання з використанням програмного забезпечення ASPEN version 7.3. Склади потоків (в одиницях кмоль/год і мол.%), які використовуються в цьому прикладі, наведені в таблиці 1, в якій використані наступні аббревіатури:

CO – монооксид вуглецю
CO₂ – діоксид вуглецю
H₂ - водень
MeOH - метанол
AcOH – оцтова кислота
DME - диметиловий ефір
MeOAc – метилацетат.

Таблиця 1

Потік (молей потоку/мол.%)	11		14		41		42		40		18		37	
CO	550,0	22,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,7	1,1	547,3	23,2	542,6	23,7
CO ₂	100,0	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,0	2,8	93,0	3,9	84,1	3,7
H ₂	1625,0	65,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,3	1,7	1620,7	68,7	1610,6	70,4
MeOH	0,0	0,0	979,0	89,0	881,1	89,0	97,9	89,0	75,9	30,1	22,0	0,9	22,3	1,0
AcOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Вода	0,0	0,0	99,0	9,0	89,1	9,9	9,9	9,0	8,9	3,5	1,0	0,0	0,9	0,0
DME	125,0	5,0	22,0	2,0	19,8	2,0	2,2	2,0	54,3	21,5	72,9	3,1	27,9	1,2
MeOAc	100,0	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	99,1	39,3	0,9	363 част./млн	0,0	0,007 част./млн

Продовження Таблица 1

Потік (молей потоку/мол.%)	39		10		9		8	
CO	4,7	0,4	4,7	0,4	0,0	0,0	4,7	0,6
CO ₂	8,8	0,8	8,8	0,8	0,0	0,0	8,8	1,1
H ₂	10,1	1,0	10,1	1,0	0,0	0,0	10,1	1,2
MeOH	880,8	83,2	127,7	12,1	12,0	5,0	115,7	14,2
AcOH	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Вода	89,1	8,4	465,6	44,0	228,5	94,2	237,1	29,0
ДМЕ	64,9	6,1	441,5	41,7	1,8	0,7	439,7	53,8
MeOAc	0,9	0,08	0,7	0,07	0,0	0,0	0,7	0,1

Продовження Таблица 1,

Потік (молей потоку/мол.%)	43		12		13		17		15		16	
CO	4,5	4,3	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO ₂	5,2	4,9	3,7	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₂	9,8	9,4	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MeOH	0,0	0,0	0,2	0,0	115,5	32,7	0,0	0,0	115,5	8,5	43,1	3,2
AcOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	171,6	12,7
Вода	0,0	0,0	0,0	0,0	237,1	67,0	0,0	0,0	237,1	17,5	187,6	13,9
ДМЕ	85,2	81,4	354,2	98,8	0,4	0,1	0,0	0,0	0,4	0,0	122,4	9,0
MeOAc	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,2	1000,0	100,0	1000,7	73,9	829,1	61,2

Приклад 2

- 5 Цей приклад ілюструє регулювання потоку води, що надходить в синтез оцтової кислоти і диметилового ефіру відповідно до варіантів здійснення способу, запропонованого в даному винаході. Приклад 1 повторювали з використанням апарату і блок-схеми, наведеної на фіг. 1, з тією відмінністю, що флегмове число і паропроодуктивність ребойлера дистиляційної колони (116) регулювали з встановленням наступних значень; флегмове число дорівнює 0,25 і
- 10 відношення кількості пара до кількості сировини дорівнює 1,5. Склади потоків (в одиницях кмоль/год і мол.%), які використовуються в цьому прикладі 2, наведені в таблиці 2, в якій використані наступні аббревіатури:

CO – монооксид вуглецю

CO₂ – діоксид вуглецюH₂ - водень

MeOH - метанол

AcOH – оцтова кислота

ДМЕ - диметилловий ефір

MeOAc – метилацетат.

Таблица 2

Потік (молей потоку/мол.%)	11		14		41		42		40		18		37	
CO	550,0	22,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,7	1,1	547,3	23,2	542,6	23,7
CO ₂	100,0	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,0	2,8	93,0	3,9	84,1	3,7
H ₂	1625,0	65,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,3	1,7	1620,7	68,7	1610,6	70,4
MeOH	0,0	0,0	979,0	89,0	881,1	89,0	97,9	89,0	75,9	30,1	22,0	0,9	22,3	1,0
AcOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Вода	0,0	0,0	99,0	9,0	89,1	9,0	9,9	9,0	8,9	3,5	1,0	0,0	0,9	0,0
ДМЕ	125,0	5,0	22,0	2,0	19,8	2,0	2,2	2,0	54,3	21,5	72,9	3,1	27,9	1,2
MeOAc	100,0	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	99,1	39,3	0,9	363 част./млн	0,0	0,007 част./

Таблиця 2

Потік (молей потоку/мол.%)	11	14	41	42	40	18	37
							млн

Продовження Таблиця 2,

Потік (молей потоку/мол.%)	39		10		9		8	
CO	4,7	0,4	4,7	0,4	0,0	0,0	4,7	0,5
CO ₂	8,8	0,8	8,8	0,8	0,0	0,0	8,8	0,9
H ₂	10,1	1,0	10,1	1,0	0,0	0,0	10,1	1,1
MeOH	880,8	83,2	127,7	12,1	0,0	0,0	127,7	13,4
AcOH	0,0	0,0	0,14	0,01	0,09	0,09	0,1	0,0
Вода	89,1	8,4	465,6	44,0	102,5	99,9	363,1	38,0
ДМЕ	64,9	6,1	441,5	41,7	0,0	0,0	441,5	46,1
MeOAc	0,9	0,08	0,7	0,07	0,0	0,0	0,7	0,1

Продовження Таблиця 2,

Потік (молей потоку/мол.%)	43		12		13		17		15		16	
CO	4,5	4,3	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO ₂	5,1	4,9	3,7	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₂	9,8	9,4	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MeOH	0,0	0,0	0,2	0,0	127,5	25,9	0,0	0,0	127,5	8,5	57,6	3,9
AcOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	206,0	13,8
Вода	0,0	0,0	0,0	0,0	363,1	73,8	0,0	0,0	363,1	24,3	295,1	19,8
ДМЕ	85,1	81,4	355,9	98,8	0,5	0,1	0,0	0,0	0,5	0,0	138,4	9,3
MeOAc	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,1	1000,0	100,0	1000,7	67,1	794,8	53,3

5

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру за допомогою дегідратації-гідролізу метанолу і метилацетату, де спосіб включає: взаємодію газоподібної суміші монооксиду вуглецю, водню і метилацетату, який являє собою забруднення, в першій зоні очистки з першою порцією метанолу для вилучення очищеної газоподібної суміші, збідненої метилацетатом, і першого потоку використаного метанолу, який містить метилацетат; взаємодію очищеної газоподібної суміші в другій зоні очистки з другою порцією метанолу для вилучення очищеної газоподібної суміші, додатково збідненої метилацетатом, і другого потоку використаного метанолу, який містить зменшену кількість метилацетату в порівнянні з першим потоком метанолу, який використовується;
- дегідратацію принаймні частини другого потоку використаного метанолу в присутності принаймні одного каталізатора з одержанням неочищеного продукту реакції дегідратації, який містить диметиловий ефір, метанол, який не прореагував, воду і оцтову кислоту;
- вилучення з неочищеного продукту дегідратації потоку води, який містить воду і 3 мол. % або менше оцтової кислоти, і потоку диметилового ефіру, який містить диметиловий ефір і метанол;
- виділення диметилового ефіру з потоку диметилового ефіру з одержанням потоку метанолу, який містить метанол і воду; і
- взаємодію потоку метанолу або його частини, метилацетату і необов'язково одного або більшої кількості рециклових потоків, які містять один або більшу кількість наступних: метанол, метилацетат і вода, в присутності принаймні одного каталізатора з одержанням продукту реакції дегідратації-гідролізу, який містить диметиловий ефір і оцтову кислоту.

2. Спосіб за п. 1, в якому газоподібна суміш, що вводиться в першу зону очистки, містить метилацетат в кількості, яка дорівнює від >0 до 5 мол. %.
3. Спосіб за п. 1, в якому потік води, вилучений з неочищеного продукту дегідратації, містить воду в кількості, яка дорівнює не менше 95 мол. %, і від 0 до 1 мол. % оцтової кислоти.
- 5 4. Спосіб за п. 1, в якому перша і друга зони очистки об'єднані в одній скруберній колоні.
5. Спосіб за п. 1, в якому першу порцію метанолу і другу порцію метанолу вводять з єдиної метанольної сировини.
6. Спосіб за п. 5, в якому єдину метанольну сировину розділяють із забезпеченням відношення кількості першої порції метанолу до кількості другої порції метанолу, яка знаходиться в діапазоні від 1:5 до 1:15.
- 10 7. Спосіб за п. 1, в якому відношення кількості першої порції метанолу до кількості другої порції метанолу знаходиться в діапазоні від 1:5 до 1:15.
8. Спосіб за п. 1, в якому перша порція метанолу видаляє від 90 до <100 мас. % метилацетату з газоподібної суміші.
- 15 9. Спосіб за п. 1, в якому другий потік використаного метанолу містить від 0 до 0,5 мол. % метилацетату.
10. Спосіб за п. 1, в якому дегідратацію другого потоку метанолу, який використовується, проводять як гетерогенний спосіб, і в якому гетерогенний спосіб проводять в паровій фазі при температурах, які дорівнюють від 150 до 300 °C.
- 20 11. Спосіб за п. 1, в якому потік води, вилучений з неочищеного продукту дегідратації, вилучають за допомогою фракційної дистиляції в дистиляційній колоні, і кількість води, яка міститься в потоці води, який відбирається з колони, регулюють шляхом регулювання одного або обох наступних: флегмове число колони і паропроодуктивність ребойлера.
12. Спосіб за п. 1, в якому газоподібна суміш, яка містить монооксид вуглецю, водень і метилацетат, який являє собою забруднення, введена у взаємодію з першою порцією метанолу, являє собою газоподібну суміш, вилучену з неочищеного продукту карбонілювання, який містить метилацетат, монооксид вуглецю, який не прореагував, і водень, де неочищений продукт карбонілювання одержують шляхом карбонілювання диметилового ефіру газом, який містить монооксид вуглецю в присутності каталізатора карбонілювання і водню.
- 25 13. Спосіб за п. 1, в якому перша і друга порції метанолу надходять з метанолу, одержаного в способі синтезу метанолу, і в цьому способі синтезу газоподібну суміш монооксиду вуглецю, водню і діоксиду вуглецю подають в реактор синтезу метанолу і в ньому вводять у взаємодію в присутності каталізатора синтезу метанолу з одержанням метанолу, і цей спосіб синтезу метанолу утворює об'єднаний спосіб зі способом за п. 1.
- 30 14. Спосіб за п. 13, в якому газоподібну суміш або її частину, вилучену з другої зони очистки, подають як сировину в спосіб синтезу метанолу.
15. Спосіб за п. 1, в якому одне або більшу кількість наступних: дегідратацію метанолу і дегідратацію-гідроліз метанолу і метилацетату проводять в присутності твердого кислотного каталізатора.
- 40 16. Спосіб за п. 15, в якому твердий кислотний каталізатор вибраний з групи, яка включає оксиди алюмінію, кислий діоксид цирконію, фосфат алюмінію, оксиди вольфраму на підкладці з алюмосилікату, гетерополікислоти і їх солі і алюмосилікатні цеоліти.
17. Спосіб за п. 1, в якому один або більшу кількість рециклових потоків, які містять один або більшу кількість наступних: метанол, метилацетат і вода, повертають на дегідратацію-гідроліз.
- 45 18. Спосіб за п. 1, в якому дегідратацію-гідроліз проводять при температурах в діапазоні від 100 до 350 °C і при атмосферному тиску або тисках, що перевищують атмосферний.
19. Спосіб за п. 1, де спосіб спільного одержання проводять у вигляді безперервного способу.

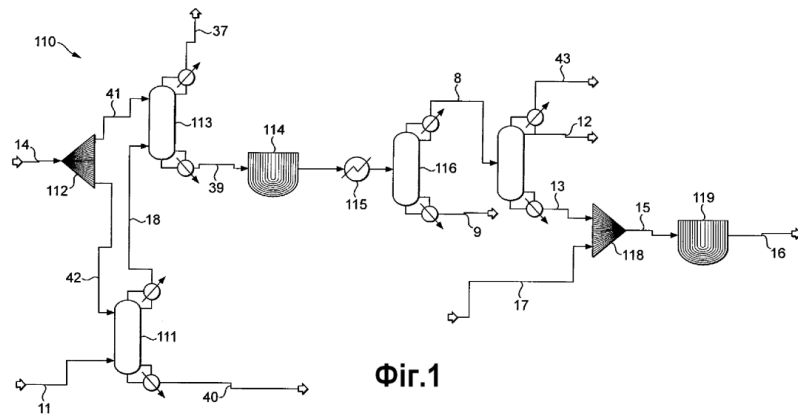


Fig.1