



УКРАЇНА

(19) **UA**  
(51) МПК

(11) **120931**

(13) **C2**

**C07C 67/37** (2006.01)  
**C07C 67/54** (2006.01)  
**C07C 41/16** (2006.01)  
**C07C 41/42** (2006.01)  
**C07C 51/09** (2006.01)  
**C07C 43/04** (2006.01)  
**C07C 53/08** (2006.01)  
**C07C 69/14** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ  
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА  
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2016 11895	(72) Винахідник(и):	Брістоу Тімоті Кріспін (GB)
(22) Дата подання заявки:	12.06.2015	(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:	10.03.2020	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	14173354.3	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2011/027105 A1, 10.03.2011 WO 2013/124404 A1, 29.08.2013 WO 2013/124423 A1, 29.08.2013
(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 видачу патенту:	10.03.2020, Бюл.№ 5		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2015/063147, 12.06.2015		

## (54) СПОСІБ ОЧИСТКИ СУМІШЕЙ МЕТИЛАЦЕТАТУ

### (57) Реферат:

Винахід стосується способу видалення ацетальдегіду з суміші метилацетату, диметилового ефіру і ацетальдегіду, що включає дистиляцію сумішей, одержаних карбонілюванням диметилового ефіру в присутності цеолітного каталізатора з одержанням потоку, який відводиться зверху колони, збідненого ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю, основного потоку, збідненого ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю, і бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом в порівнянні з завантаженою сумішшю, і відбір з колони бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом, в положенні вище положення завантаження суміші, що завантажуються в колону. Очищені суміші можна використовувати як сировину для способів спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру.

UA 120931 C2



Даний винахід стосується способу видалення ацетальдегіду з сумішей метилацетату, ацетальдегіду і диметилового ефіру. Очищений метилацетат є підходящим для використання як сировини в способах спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру.

У способах спільного одержання для одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру використовують метилацетат і метанол як сировину для способу. Нижчі складні алкілові ефіри, такі як метилацетат, можна одержати карбонілюванням простих алкілових ефірів, наприклад, диметилового ефіру, завантаженнями, які містять монооксид вуглецю в присутності цеолітних каталізаторів. Такі процедури карбонілювання описані, наприклад, в US 7465822.

В WO 2011027105 описані способи спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру, в яких використовуються кислі цеоліти для каталізу дегідратації і гідролізу сумішей метанольної і метилацетатної сировини.

В WO 2013124404 описані способи спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру з сумішей метанолу та метилацетату шляхом взаємодії суміші при температурі, яка дорівнює від 200 до 260 °C, з каталітичною композицією, яка містить цеоліт, який включає 2-мірну систему каналів, яка містить принаймні один канал, який містить 10-членне кільце, і при молярному відношенні діоксид кремнію:оксид алюмінію, який дорівнює принаймні 22:1.

В WO 2013124423 описані способи спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру з сумішей метанолу і метилацетату шляхом взаємодії суміші з цеолітним каталізатором, який включає 2-мірну систему каналів, яка містить принаймні один канал, який містить 10-членне кільце, і не менше 5 % його катіонообмінних центрів зайняті одним або більшою кількістю катіонів лужних металів.

Відповідно до винаходу було встановлено, що неочищені продукти реакції, вилучені з реакцій карбонілювання, і, зокрема, неочищені продукти реакції, вилучені з реакцій карбонілювання диметилового ефіру газом, який містить монооксид вуглецю, в присутності цеолітного каталізатора, можуть містити ацетальдегід. Однак наявність великої кількості ацетальдегіду в потоках сировини для способів спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру небажано, оскільки встановлено, що ацетальдегід дає шкідливий вплив на каталітичні характеристики твердих кислотних каталізаторів і, зокрема, твердих каталізаторів - кислот Бренстеда, що використовуються в таких способах.

Таким чином, зберігається необхідність в одержанні очищеної сировини і, зокрема, в одержанні очищеної метилацетатної сировини, яку можна безпосередньо використовувати в способах одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру з очищеної метанольної і метилацетатної сировини, що проводяться в присутності каталізатора, і, зокрема, в присутності твердих кислотних каталізаторів, таких як тверді каталізатори - кислоти Бренстеда.

Відповідно, даний винахід стосується способу видалення ацетальдегіду з суміші метилацетату, диметилового ефіру і ацетальдегіду, що включає:

(i) завантаження суміші метилацетату, ацетальдегіду і диметилового ефіру в дистиляційну колону;

(ii) дистиляцію суміші з одержанням потоку, що відводиться з верху колони, збідненого ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю, основного потоку, збідненого ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю, і бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю;

(iii) відбір з колони бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом, в положенні вище положення завантаження суміші, що завантажується в колону;

в якому суміш, що завантажується в дистиляційну колону, одержують за допомогою одного або більшої кількості способів карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності цеолітного каталізатора карбонілювання.

У способі, запропонованому в даному винаході, видалення ацетальдегіду з завантажуваної суміші метилацетату, ацетальдегіду і диметилового ефіру проводять за допомогою методики фракційної дистиляції в дистиляційній колоні. Ацетальдегід видаляють у вигляді леткого компонента у вигляді бічного потоку вище положення завантаження суміші, яка завантажується в колону, диметиловий ефір видаляють у вигляді легкого компонента з верху колони і метилацетат видаляють у вигляді важкого компонента з низу колони.

При бажанні дистилюваний диметиловий ефір можна безпосередньо використовувати як сировину для способів карбонілювання диметилового ефіру газом, який містить монооксид вуглецю з одержанням метилацетату без необхідності додаткової очистки і/або використовувати як сировину в інших хімічних технологіях.

Сприятливо, що очищений метилацетат можна направити безпосередньо в спосіб спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру без необхідності додаткової очистки.

Таким чином даний винахід також стосується способу спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру, що включає:

очистку суміші метилацетату, ацетальдегіду і диметилового ефіру за допомогою:

(i) завантаження суміші метилацетату, ацетальдегіду і диметилового ефіру в дистиляційну колону;

(ii) дистиляції завантаженої суміші з одержанням потоку, який відводиться з верху колони, збідненого ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю, основного потоку, який містить метилацетат і збідненого ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю, і бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю;

(iii) відбору з колони бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом, в положенні вище положення завантаження суміші, яка завантажується в колону;

(b) завантаження принаймні частини основного потоку разом з необов'язковим метанолом в реакційну зону, яка містить принаймні один каталізатор, ефективний для одержання неочищеного продукту реакції, що містить оцтову кислоту і диметиловий ефір;

(c) вилучення оцтової кислоти і диметилового ефіру з неочищеного продукту реакції.

На фіг. 1 представлена схематична діаграма, яка ілюструє варіант здійснення даного винаходу для очистки за одну стадію дистиляції завантаженої суміші, яка містить метилацетат, диметиловий ефір і ацетальдегід, для видалення з неї ацетальдегіду.

На фіг. 2 наведений профіль рідкої композиції ацетальдегіду на різних ступенях дистиляційної колони.

На фіг. 3 представлена схематична діаграма, яка ілюструє варіант здійснення даного винаходу для двостадійної очистки суміші, яка завантажується, яка містить метилацетат, диметиловий ефір, ацетальдегід і метилформіат, для видалення з неї домішок ацетальдегіду і метилформіату.

На фіг. 4 представлена схематична діаграма, яка ілюструє варіант здійснення даного винаходу для очистки за одну стадію дистиляції об'єднаної суміші, яка завантажується, яка містить метилацетат, диметиловий ефір, метанол, воду, ацетальдегід і метилформіат, для видалення з неї домішок ацетальдегіду і метилформіату.

Ацетальдегід може міститися в суміші, яка завантажується в колону, в кількості, яка дорівнює від >100 част./млн. до 1 мол.%, наприклад, більше 100 част./млн., більше 200 част./млн. або більше 500 част./млн., або більше 1000 част./млн., або більше 2000 част./млн., або до 1 мол.% ацетальдегіду.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу на стадії (i) суміш, яка завантажується в колону, містить метилацетат, ацетальдегід і від >0 до 50 мол.% диметилового ефіру, наприклад, від 5 до 45 мол.%, наприклад, від 10 до 40 мол.%, наприклад, від 10 до 30 мол.% диметилового ефіру.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу на стадії (i) завантажувана суміш метилацетату, ацетальдегіду і диметилового ефіру містить від >0 до 50 мол.% диметилового ефіру і до 1 мол.%, наприклад, від >100 част./млн. до 1 мол.% ацетальдегіду.

На стадії (i) завантажувану суміш можна одержати за допомогою одного або більшої кількості способів карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності цеоліту каталізатора карбонілювання, наприклад, одного або обох морденітного і фер'єритного цеолітних каталізаторів і необов'язково водню для одержання метилацетату. Така завантажувана суміш зазвичай містить як головні компоненти метилацетат і диметиловий ефір разом з домішковими кількостями ацетальдегіду. У таких випадках суміш, завантажувана в дистиляційну колону, може мати вміст ацетальдегіду, який дорівнює від >100 част./млн. до 1 мол.%, наприклад, 100 част./млн. або більше, або 200 част./млн. або більше, або 500 част./млн. або більше, або 1000 част./млн. або більше, або 2000 част./млн. або більше, або до 1 мол.% ацетальдегіду. Суміш, яка завантажується може додатково містити один або більшу кількість наступних: невеликі кількості оцтової кислоти, води і розчинених газів, таких як один або декілька наступних: оксиди вуглецю і водень, і метан. Таким чином, на додаток до ацетальдегіду завантажувана суміш може містити від 50 до 80 мол.% метилацетату, від >0 до 30 мол.%, наприклад, від 10 до 20 мол.% диметилового ефіру, від 0 до 3 мол.% оцтової кислоти, від 0 до 20 мол.% води і від 0 до 10 мол.% одного або більшої кількості наступних: оксиди вуглецю і водень.

Краще, якщо на стадії (ii) дистиляційна колона працює при підвищеному тиску, такому як тиск, який дорівнює приблизно 0,5 бар надлишкового тиску (50 кПа) або більше, наприклад, від приблизно 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 більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу на стадії (ii) дистиляційна колона працює при тиску, який дорівнює від 10 до 30 бар надлишкового тиску (від 1000 до 3000 кПа), і температурі верху, яка дорівнює від 40 до 90 °C.

На стадії (ii) дистиляційна колона може працювати з повернення рідкої флегми в верх колони при відношенні кількості флегми до кількості головного потоку, що залежить від таких факторів, як бажаний склад головного потоку. При робочих тисках, які дорівнюють від 10 до 30 бар надлишкового тиску (від 1000 до 3000 кПа), і температурі верху, яка дорівнює від 40 до 90 °C, підходяще флегмове число знаходиться в діапазоні від 1 до 4, наприклад, від 1,5 до 2,5. Краще, якщо відношення кількості пара до кількості сировини може знаходитися в діапазоні від 2 до 8.

Краще, якщо дистиляційна колона має принаймні 5, наприклад, принаймні 15 теоретичних ступенів, наприклад, від 20 до 60 теоретичних ступенів. Оскільки дистиляційні колони можуть мати різні ефективності, 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.

На стадії (i) завантажувану суміш можна подавати в дистиляційну колону у вигляді пари або у вигляді рідини. Бажано, якщо завантажувану суміш подають в колону у вигляді рідини. Головний потік, збіднений ацетальдегідом і який містить в основному диметиловий ефір, можна відбирати у вигляді пари. Зазвичай головний потік може містити не менше 60 мол.% диметилового ефіру, наприклад, від 60 до 95 мол.% диметилового ефіру. Принаймні частину пари, що відводиться з верху колони, можна сконденсувати і порцію конденсованої рідини повернути в колону у вигляді флегми.

На стадії (iii) бічний потік, збагачений ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю, відбирають з дистиляційної колони в положенні вище положення завантаження суміші, що завантажується в колону. Вилучення ацетальдегіду, що міститься в бічному потоці, можна поліпшити шляхом забезпечення достатньої очищаючої здатності в дистиляційній колоні нижче положення завантаження суміші, що завантажується в колону. Таким чином, переважно, якщо дистиляційна колона має принаймні 3 теоретичні ступеня, наприклад, від 3 до 10 теоретичних ступенів, нижче положення завантаження завантажуваної суміші.

Для оптимізації вилучення ацетальдегіду, що міститься в бічному потоці, краще, якщо на стадії (iii) бічний потік відбирають з колони в положенні або поблизу від положення максимальної концентрації ацетальдегіду в колоні. Як повинен розуміти спеціаліст в даній галузі техніки, положення в колоні, в якому концентрація ацетальдегіду буде найбільшою, залежить від конкретних робочих умов, які використовуються і, зокрема, від конкретних тиску, температури і флегмового числа, які використовуються. Концентрації компонентів в колоні можна легко визначити, наприклад, шляхом аналізу складу одержаних за допомогою дистиляції сумішей на різних ступенях колони, наприклад, аналізу складу за допомогою методик газової хроматографії.

Зазвичай для колони, що має 40 ступенів, положення завантаження суміші, завантажуваної в колону, може знаходитись на ступенях від 10 до 25 при відліку від верху колони і бічний потік відбирають на ступенях від 4 до 15 при відліку від верху, за умови, що бічний потік відбирають з колони на ступені вище ступеня завантаження колони.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу дистиляційна колона на стадії (i) являє собою колону, яка має 40 ступенів, яка працює при тиску, який дорівнює від 10 до 30 бар надлишкового тиску, температурі верху, яка дорівнює від 40 до 90 °C, і флегмовому числі, яке дорівнює від 1 до 4, положення завантаження суміші, завантажуваної в колону, може знаходитись на ступенях від 10 до 25 при відліку від верху колони і бічний потік відбирають на ступенях від 4 до 15 при відліку від верху.

Краще, якщо на стадії (iii) бічний потік відбирають з дистиляційної колони у вигляді рідини. На додаток до ацетальдегіду бічний потік може додатково містити деякі кількості одного або обох диметилового ефіру та метилацетату.

Дистиляція завантажуваної суміші дає основний потік, збіднений ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю. Основний потік містить метилацетат і переважно містить велику частину метилацетату, що міститься в суміші, яка завантажується в колону. Основний потік також може мати невеликий вміст ацетальдегіду, що міститься в завантажуваній суміші, наприклад, 100 част./млн. або менше ацетальдегід.

У різних варіантах здійснення даного винаходу спосіб ефективний для забезпечення вмісту ацетальдегіду в основному потоці, що дорівнює 100 част./млн. або менше, 75 част./млн. або менше, або 50 част./млн. або менше, де завантажувана суміш має вміст ацетальдегіду, що

дорівнює більше 100 част./млн. або більше, або більше 200 част./млн., або більше 500 част./млн., або більше 1000 част./млн., або більше 2000 част./млн.

На стадії (i) завантажувана суміш може містити від >0 до 80 мол.% метилацетату, наприклад, від 50 до 80 мол.%, більше 100 част./млн. ацетальдегіду або більше 500 част./млн. ацетальдегіду, або більше 1000 част./млн. ацетальдегіду, або від більше 2000 част./млн. ацетальдегіду до 1 мол.% ацетальдегіду і від >0 до 50 мол.% диметилового ефіру, наприклад, від 10 до 30 мол.%. У таких випадках спосіб, запропонований в даному винаході, ефективний для одержання основного потоку, який має вміст ацетальдегіду, що дорівнює приблизно від 0 до 100 част./млн.

Сприятливо, що основний потік або його частину, збіднену ацетальдегідом і який містить метилацетат, можна ввести безпосередньо в спосіб спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру за допомогою дегідратації-гідролізу в присутності каталізатора без необхідності додаткової очистки.

Таким чином, в одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу основний потік або його частину, що містить метилацетат, використовують як сировину в способі спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру за допомогою гідролізу метилацетату і дегідратації метанолу в присутності принаймні одного каталізатора, наприклад, принаймні одного твердого кислотного каталізатора, наприклад, принаймні одного твердого каталізатора - кислоти Бренстеда.

У способах, запропонованих в даному винаході для спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру, необхідне джерело метилацетату і джерело метанолу. Метанольну сировину для таких способів можна синтезувати за допомогою каталітичного перетворення газоподібних сумішей монооксиду вуглецю, водню і діоксиду вуглецю. Зазвичай неочищений продукт реакції в цих способах синтезу метанолу містить метанол, диметиловий ефір, воду і, внаслідок побічних реакцій, невеликі кількості метилформіату.

Присутність метилформіату в технологічних потоках для застосування в способах спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру з метанолу та метилацетату небажано, оскільки це може привести до утворення мурашиної кислоти. Мурашину кислоту відокремити від утвореної оцтової кислоти за допомогою звичайних методик фракційної дистиляції внаслідок близькості їх температур кипіння. Замість них для забезпечення чистоти одержуваної оцтової кислоти використовували більш складні екстрактивні методики дистиляції. Складні методики цього типу для відокремлення мурашиної кислоти від оцтової кислоти описані, наприклад, в US 4692219 і US 5227029.

Сприятливо, що відповідно до винаходу було встановлено, що суміші диметилового ефіру, метилацетату і ацетальдегіду можна дистилювати відповідно до способу, запропонованого в даному винаході, разом із сумішами, які містять метилформіат, такими як суміші диметилового ефіру, метанолу, води і метилформіату. У таких випадках метилформіат видалюють у вигляді легкого компонента бокового потоку з дистиляційної колони, диметиловий ефір видалюють у вигляді легкого компонента з верху колони і метанол видалюють у вигляді важкого компонента з низу колони.

Краще, якщо завантажувана суміш диметилового ефіру, метанолу, води і метилформіату містить диметиловий ефір, метанол і воду як головні компоненти і метилформіат як домішку. Завантажувана суміш також може містити невеликі кількості інших компонентів, таких як один або декілька наступних: оксиди вуглецю, водень, ацетальдегід і метилацетат.

Таким чином, в одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу на стадії (i) в дистиляційну колону додатково вводять завантажувану суміш диметилового ефіру, метанолу, води і метилформіату, наприклад, в якій вміст метилформіату дорівнює 100 част./млн. або більше, або 500 част./млн. або більше. Краще, якщо більшу частину метилформіату, що міститься в завантаженні, видалюють у вигляді компонента бічного потоку.

Суміш диметилового ефіру, метанолу, води і метилформіату можна ввести в дистиляційну колону у вигляді об'єднаного завантаження з сумішшю метилацетату, ацетальдегіду і диметилового ефіру або у вигляді окремого завантаження в колону.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу суміш диметилового ефіру, метанолу, води і метилформіату, яка краще містить від >0 до 1000 част./млн. метилформіату, наприклад, 100 част./млн. або більше, або 500 част./млн. або більше метилформіату, одержують за допомогою одного або більшої кількості способів, вибраних з групи, що включає способи одержання диметилового ефіру з метанолу за допомогою дегідратації, краще за допомогою дегідратації метанолу в присутності цеоліту каталізатора, і способи одержання метанолу за допомогою каталітичного перетворення одного або більшої кількості наступних: оксиди вуглецю і водень.

Завантажувана суміш диметилового ефіру, метанолу, води і метилформіату може містити від >0 до 60 мол.%, наприклад, від 10 до 40 мол.% метанолу, від >0 до 60 мол.%, наприклад, від 5 до 40 мол.% води, і решта являє собою диметиловий ефір, наприклад, від 40 до 90 мол.% диметилового ефіру і метилформіат, наприклад, більше 100 част./млн. або більше 500 част./млн. метилформіату.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу суміш, завантажувана в дистиляційну колону, містить метилацетат, диметиловий ефір і ацетальдегід, краще в кількості, яка дорівнює до 1 мол.%, наприклад, від >100 част./млн. до 1 мол.% ацетальдегіду, і її дистилюють разом з сумішшю диметилового ефіру, метанолу, води і метилформіату, яка завантажується, краще в кількості, яка дорівнює від >0 до 1000 част./млн. метилформіату, наприклад, 100 част./млн. або більше, або 500 част./млн. або більше метилформіату.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу на стадії (i) в дистиляційну колону вводять об'єднану завантажувану суміш диметилового ефіру, метилацетату, метанолу, води, ацетальдегіду і метилформіату. Об'єднана завантажувана суміш також може містити невеликі кількості інших компонентів, таких як один або декілька наступних: оксиди вуглецю, водень, оцтова кислота і мурашина кислота. Краще, якщо об'єднана завантажувана суміш, яка подається в дистиляційну колону містить ацетальдегід в кількості, яка дорівнює до 1 мол.% і до 1000 мол. част./млн. метилформіату.

Якщо на стадії (i) завантажувану суміш диметилового ефіру, метанолу, води і метилформіату вводять в дистиляційну колону у вигляді окремого завантаження, його краще подають у колону в положенні нижче положення, в якому бічний потік відбирають з колони. Зазвичай для колони, що має 40 ступенів, положення завантаження завантажуваної суміші диметилового ефіру, метанолу, води і метилформіату в колону може знаходитись на ступенях від 10 до 25 при відліку від верху колони і бічний потік відбирають на ступенях від 4 до 15 при відліку від верху за умови, що бічний потік відбирають в положенні вище положення завантаження в колону.

Завантажувану суміш диметилового ефіру, метанолу, води і метилформіату можна подавати в колону у вигляді рідини і/або у вигляді пари.

Метанол як важкий компонент при дистиляції, видаляють з колони разом з метилацетатом як частину основного потоку. Зазвичай основний потік більшу частину води, що міститься в завантаженні(завантаженнях) в колону. Таким чином, основний потік, який містить метилацетат, може додатково містити метанол і воду і краще має вміст ацетальдегіду, який дорівнює не більше 100 част./млн.

Спосіб, запропонований в даному винаході, ефективний для очищення об'єднаної завантажуваної суміші диметилового ефіру, метанолу, води, метилацетату, ацетальдегіду і метилформіату, так що основний потік з дистиляційної колони має вміст метилформіату, що дорівнює від 0 до 100 част./млн., у випадках, коли суміш, завантажувана в колону, має повний вміст метилформіату, який дорівнює 100 част./млн. або більше, або 500 част./млн. або більше.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу основний потік з дистиляційної колони має вміст метилформіату, який дорівнює від 0 до 100 част./млн., де завантажувана суміш диметилового ефіру, метанолу, води і метилформіату має вміст метилформіату, який дорівнює 100 част./млн. або більше, або 500 част./млн. або більше, і також вміст ацетальдегіду, який дорівнює від 0 до 100 част./млн., наприклад, 100 част./млн. або менше, або 75 част./млн. або менше, або 50 част./млн. або менше, де завантажувана суміш диметилового ефіру, метилацетату і ацетальдегіду має вміст ацетальдегіду, який дорівнює більше 100 част./млн.

Зазвичай на стадії (iii) бічний потік, що відбирається з дистиляційної колони і збагачений ацетальдегідом, також містить один або більшу кількість компонентів, що завантажуються в колону. Таким чином, бічний потік може додатково містити один або більшу кількість наступних: метилацетат і диметиловий ефір. У випадках, якщо один або більшу кількість наступних: (i) додаткові потоки сировини, такі, які повертаються (рециклові) потоки, що містять метилформіат, або (ii) потоки сировини, що містять суміш диметилового ефіру, метанолу, води і метилформіату, також подають в дистиляційну колону, більшу частину метилформіату, введеного в колону також видаляють у вигляді компонента бічного потоку. У таких випадках метанол, диметиловий ефір і вода також можуть бути компонентами бічного потоку.

Диметиловий ефір, метанол і метилацетат є цінними в як компоненти сировини для способів, запропонованих в даному винаході, і для інших хімічних технологій. Тому бажано вилучити ці компоненти з їх сумішей і додатково видалити ацетальдегід і метилформіат зі способу.

Таким чином, даний винахід також відноситься до додаткової стадії (iv), на якій принаймні частину бічного потоку, що відбирається з дистиляційної колони на стадії (iii), який містить ацетальдегід, диметиловий ефір і один або більшу кількість наступних: метилацетат, метанол і вода, подають як сировину в другу дистиляційну колону і дистилюють в ній для відбору з колони бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю, головного потоку, що містить диметиловий ефір, і основного потоку, що містить один або більшу кількість наступних: метилацетат, метанол і вода.

На стадії (iv) ацетальдегід видаляють як леткий компонент у вигляді бічного потоку з дистиляційної колони, диметиловий ефір видаляють у вигляді легкого компонента з верху колони і метилацетат, метанол і воду видаляють у вигляді важких компонентів з низу колони.

У кращих варіантах здійснення стадії (iv) бічний потік, що відбирається з дистиляційної колони на стадії (iii), додатково містить метилформіат і його подають як сировину в другу дистиляційну колону. У цьому варіанті здійснення метилформіат видаляють у вигляді компонента бічного потоку з другої дистиляційної колони.

У кращих варіантах здійснення стадії (iv) бічний потік, що відбирається з другої дистиляційної колони, містить велику частину ацетальдегіду, який міститься в завантаженні в колону, і ще краще, якщо він міститься в завантаженні в другу колону більшу частину метилформіату. Бажано, якщо 90 % або більше, наприклад, 95 % або більше ацетальдегіду і, якщо він міститься, 90 % або більше, наприклад, 95 % або більше метилформіату видаляють у вигляді компонентів бічного потоку, що відбирається з другої дистиляційної колони.

У типовій конфігурації дистиляційна колона для використання на стадії (iv) має до 40 теоретичних ступенів. Краще, якщо дистиляційна колона може мати від 20 до 35 теоретичних ступенів розділення і сировину в колону можна ввести на ступенях від 5 до 25 при відліку від верху колони і бічний потік відбирають з колони на ступенях від 5 до 25 при відліку від верху.

На стадії (iv) не потрібно відбирати бічний потік з положення вище положення завантаження в другу дистиляційну колону, бічний потік можна відібрати з колони в будь-якому бажаному положенні, але бажано відбирати бічний потік з колони в положенні або поблизу від положення максимальної концентрації ацетальдегіду або, якщо він міститься, метилформіату, в колоні. Таким чином більшу частину ацетальдегіду і, якщо він міститься, більшу частину метилформіату, який подається в колону і містяться при їх найбільшій концентрації, можна видалити з колони.

Краще, якщо на стадії (iv) бічний потік відбирають з другої дистиляційної колони у вигляді пари.

При бажанні на стадії (iv) бічний потік, який відбирається з дистиляційної колони, можна видалити з способу, наприклад, шляхом спалювання.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу на стадії (iv) завантаження в другу дистиляційну колону може містити від 0 до 30 мол.%, наприклад, від 5 до 20 мол.% метанолу, від 0 до 30 мол.%, наприклад, від 5 до 20 мол.% води, від 0 до 30 мол.%, наприклад, від 5 до 20 мол.% метилацетату, від 0 до 1 мол.% або більше, наприклад, від 1 до 2 мол.% метилформіату і 2 мол.% або більше, наприклад, від 2 до 3 мол.% ацетальдегіду і решта являє собою диметиловий ефір. У таких випадках дистиляція ефективна для одержання бічного потоку, який містить ацетальдегід і метилформіат, при повній концентрації, яка дорівнює від 20 до 40 мол.%, і де бічний потік містить не менше 90 %, наприклад, не менше 95 % ацетальдегіду і метилформіату, які містяться в завантаженні в другу дистиляційну колону.

Краще, щоб на стадії (iv) друга дистиляційна колона працювала 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).

Для спрощення обладнання та зниження вартості способу бажано, щоб на стадії (iv) друга дистиляційна колона працювала при трохи більш низькому тиску або при такому ж тиску, як тиск в дистиляційній колоні на стадії (i). Бажано, щоб на стадії (iv) друга дистиляційна колона працювала при тиску, на 0,1-1 бар надлишкового тиску більш низькому, ніж тиск в дистиляційній колоні на стадії (i).

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу на стадії (iv) друга дистиляційна колона працює при тиску, який дорівнює від 10 до 30 бар надлишкового тиску (від 1000 до 3000 кПа), і температурі верху, яка дорівнює приблизно від 40 до 90 °C.

Краще, якщо на стадії (iv) завантаження в другу дистиляційну колону, тобто бічний потік, видалений з дистиляційної колони на стадії (iii), подають в другу дистиляційну колону у вигляді рідини.



Зазвичай, як легкий компонент більшу частину диметилового ефіру, що міститься в завантаженні в другу дистиляційну колону, видаляють у вигляді головного потоку з колони. Головний потік можна видаляти у вигляді рідини або пари, краще у вигляді рідини.

Зазвичай, диметиловий ефір, який відбирається у вигляді головного потоку з другої дистиляційної колони, можна сконденсувати і можна подавати у вигляді рідкого потоку, який повертається, або як частину потоку, який повертається, в дистиляційну колону на стадії (i), краще в положенні завантаження або нижче положення завантаження в колону суміші, завантажуваної в колону, і краще нижче положення, в якому бічний потік відбирають з колони.

Краще, якщо на стадії (iv) друга дистиляційна колона може працювати при флегмовому числі, яке дорівнює від 1 до 4, і відношенні кількості пари до кількості сировини, що дорівнює від 2 до 8.

Зазвичай, як важкі компоненти більшу частину метилацетату і, якщо вони містяться в завантаженні в другу дистиляційну колону, метанол і воду, видаляють у вигляді компонентів основного потоку з колони. Зазвичай основний потік видаляють з другої дистиляційної колони у вигляді рідини.

Зазвичай на стадії (iv) основний потік або його частину з другої дистиляційної колони, що містить один або більшу кількість наступних: метилацетат, метанол і вода, можна подавати у вигляді рідкого потоку, який повертається, або як частину потоку, який повертається, в дистиляційну колону на стадії (i), краще в положенні завантаження або нижче положення завантаження в колону завантажуваної суміші і краще нижче положення, в якому бічний потік відбирають з колони.

Краще, якщо принаймні частину основного потоку з другої дистиляційної колони і принаймні частину рідкого диметилового ефіру можна подавати у вигляді одного об'єднаного потоку, який повертається, в дистиляційну колону на стадії (i).

Таким чином, в кращих варіантах здійснення даного винаходу один або більшу кількість потоків або принаймні їх частину, що відбираються на стадії (iv) з другої дистиляційної колони, використовують як завантаження (завантажень) в дистиляційну колону на стадії (i). Краще, якщо таким потоком сировини, який повертається, може бути головний потік або його частина. Один або більша кількість потоків можуть містити один або більшу кількість компонентів, вибраних з групи, що включає диметиловий ефір, метанол, воду і метилацетат.

Сприятливо, що варіанти здійснення даного винаходу забезпечують засоби одночасного зменшення вмісту небажаних метилформіату і ацетальдегіду в сировину для способів спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру до значень, прийнятних для використання в цих способах. В результаті зменшення вмісту метилформіату кількість мурашиної кислоти, введеної в спосіб спільного одержання або утвореної в ньому, зменшується. В результаті зменшення вмісту ацетальдегіду його шкідливий вплив на робочі характеристики каталізаторів, які використовуються в способі, і, зокрема, на каталітичні властивості твердих кислотних каталізаторів, таких як каталізатори - кислоти Бренстеда, усувається або принаймні зменшується.

Спосіб спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру, запропонований в даному винаході, включає стадії:

(а) очистки суміші метилацетату, ацетальдегіду і диметилового ефіру за допомогою:

(i) завантаження суміші метилацетату, ацетальдегіду і диметилового ефіру в дистиляційну колону;

(ii) дистиляції завантаженої суміші з одержанням головного потоку, збідненого ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю, основного потоку, збідненого ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю і який містить метилацетат, і бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю;

(iii) відбору з колони бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом, в положенні вище положення завантаження суміші, завантажуваної в колону;

(b) завантаження принаймні частини основного потоку разом з необов'язковим метанолом в реакційну зону, яка містить принаймні один каталізатор, ефективний для одержання неочищеного продукту реакції, який містить оцтову кислоту і диметиловий ефір;

(c) вилучення оцтової кислоти і диметилового ефіру з неочищеного продукту реакції.

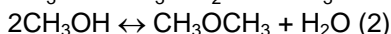
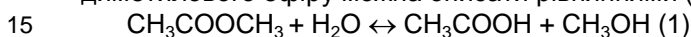
Основний потік з дистиляційної колони або його частина містить метилацетат і необов'язково може додатково містити один або обидва метанол і воду. Принаймні частину основного потоку подають в реакційну зону, яка містить принаймні один каталізатор, ефективний для одержання з метанольної і метилацетатної сировини неочищеного продукту реакції, який містить оцтову кислоту і диметиловий ефір.

Метанол може бути компонентом основного потоку з дистиляційної колони. У випадках, якщо метанол не є компонентом основного потоку, на стадії (b) метанол подають в реакційну зону.

Залежно від точного складу основного потоку може бути бажаним на стадії (b) подавати в реакційну зону один або більшу кількість компонентів, вибраних з групи, яка включає метанол, метилацетат і воду. При бажанні один або більшу кількість цих компонентів можна вводити в реакційну зону в вигляді однієї або більшої кількості окремих завантажень.

На стадії (b) способу спільного одержання використовується принаймні один каталізатор, ефективний для одержання з реагентів - метилацетату і метанолу неочищеного продукту реакції, який містить оцтову кислоту і диметиловий ефір. Оцтову кислоту одержують з допомогою гідролізу метилацетату. Диметиловий ефір одержують за допомогою дегідратації метанолу.

Гідроліз метилацетату з одержанням оцтової кислоти і дегідратацію метанолу з одержанням диметилового ефіру можна описати рівняннями (1) і (2) відповідно:



В реакції дегідратації вода утворюється *in situ* і її можна використовувати в реакції гідролізу. Однак краще, якщо в реакційну зону додатково подають воду. Краще, якщо воду можна подавати в кількості, яка дорівнює від 0,1 до 50 мол.% в перерахунку на повне завантаження метилацетату, метанолу та води, що вводиться в реакційну зону.

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

Принаймні один каталізатор використовують для каталізу реакцій дегідратації і 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 використовують один або більшу кількість твердих кислотних каталізаторів, таких як один або більша кількість твердих каталізаторів - кислот Бренстеда. "Каталізатор - кислота Бренстеда" означає кислотний каталізатор, який має здатність віддавати кислий протон для полегшення перебігу хімічної реакції. Тверді кислотні каталізатори, які застосовуються для дегідратації метанолу, включають 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 вільні кислоти. Гетерополікислоти при використанні в даному винаході можна застосовувати у вигляді вільних кислот або у вигляді неповних солей. Зазвичай гетерополікислоти або відповідні їм 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. Периферійні атоми зазвичай являють собою один або більша кількість 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, олова, титану, цирконію, ванадію, сірки, телуру, марганцю, нікелю, платини, торію, гафнію, церію та 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 Кеггіна, Уелса-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 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 ( $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ ); 12-молібденовофосфорну кислоту ( $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ ); 12-вольфрамовокремнієву кислоту ( $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ ); 12-молібденовокремнієву кислоту ( $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ ), і амонієві солі гетерополікислот, такі як амонієві солі фосфорновольфрамової кислоти або кремнійвольфрамової кислоти.

Цеоліти, для яких відомо, що вони ефективні для гідролізу метилацетату з одержанням оцтової кислоти, включають цеоліт Y, цеоліт A, цеоліт X і морденіт. При бажанні ці цеоліти можна з успіхом використовувати як каталізатор на стадії (b) способу спільного одержання.

Цеолітні каталізатори, особливо придатні для використання на стадії (b), включають цеоліти, що включають 2-мірну або 3-мірну систему каналів, 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).

Трибуквені коди, такі як 'FER' означають типи каркасної структури цеолітів, що використовуються в номенклатурі, запропонованій Міжнародною цеолітною асоціацією. Інформація про коди структур і цеоліти 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](http://www.iza-online.org).

Цеолітні каталізатори можна використовувати в підданій іонному обміну формі. Підданій іонному обміну форми цеолітів можна одержати за такими методиками, як іонний обмін і просочення. Ці методики добре відомі в даній галузі техніки 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 підданій іонному обміну цеоліти включають фер'єрит і ZSM-35, підданій 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.

Стадію (b) 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 (каталізаторами).

Стадію (b) можна провести при температурах, рівних приблизно від 100 °C до 350 °C, і при атмосферному тиску або тиску, що перевищують атмосферний.

В одному або більшій кількості варіантів здійснення стадії (b) проводять у вигляді парофазного способу при температурі, яка дорівнює приблизно від 150 °C до 350 °C, і при тиску від атмосферного до такого, що дорівнює 30 бар надлишкового тиску (від атмосферного до такого, що дорівнює 3000 кПа), наприклад, від 5 до 20 бар надлишкового тиску (від 500 кПа до 2000 кПа). Краще, якщо в таких випадках стадію (b) проводять при годинній об'ємній швидкості газу-реагенту (ГОШГ), яка знаходиться в діапазоні від 500 до 40000 год.<sup>-1</sup>.

В одному або більшій кількості варіантів здійснення стадії (b) проводять у вигляді рідиннофазного способу і при температурі, яка дорівнює від приблизно 140 °C до приблизно 210 °C, і при тиску, якого досить для того, щоб утворений диметилловий ефір залишався в розчині, такі 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 стадію (b) проводять при годинній об'ємній швидкості рідини (ГОШР), яка знаходиться в діапазоні від 0,2 до 20 год.<sup>-1</sup>.

Стадію (b) можна провести з використанням будь-якої зручної технології та апаратури, наприклад, за допомогою реакційної дистиляції. Методики і апарати реакційної дистиляції добре відомі. Основний потік, який містить метилацетат і необов'язково додатково метанол можна подавати в звичайну реакційну дистиляційну колону, яка працює, наприклад, при тиску в діапазоні від атмосферного до такого, що дорівнює 20 бар надлишкового тиску (від атмосферного до такого, що дорівнює 2000 кПа), і температурі реакції, що дорівнює приблизно від 100 °C до 350 °C, для одержання неочищеного продукту реакції, який 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 зазвичай вилучається з колони у вигляді потоку, який відводиться з верху колони, і потоку продукту, збагаченого оцтовою кислотою, який зазвичай вилучають як основний потік з колони.

Альтернативно, реакційною зоною на стадії (b) може бути реактор з нерухомим шаром або суспензійний реактор.

Неочищений продукт реакції стадії (b), містить диметиловий ефір і оцтову кислоту. Неочищений продукт реакції може додатково містити один або більшу кількість наступних: метилацетат, метанол, вода, ацетальдегід, метилформіат і мурашина кислота.

Залежно від тиску диметиловий ефір має температуру кипіння, яка дорівнює -24 °C, і оцтова кислота має температуру кипіння, яка дорівнює 118 °C. Внаслідок відмінності їх температур кипіння оцтову кислоту і диметиловий ефір можна вилучити з неочищеного продукту реакції, одержаного на стадії (b), 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, що дорівнює 20 бар надлишкового тиску (від 0 до 2000 кПа). Зазвичай потік, збагачений диметиловим ефіром, вилучають з дистиляційної колони у вигляді потоку, що відводиться з верху колони і потік, збагачений оцтовою кислотою, вилучають як основний потік з колони.

Один або обидва вилучені збагачений диметиловим ефіром та збагачений оцтовою кислотою потоки можуть містити один або більшу кількість наступних: метанол, метилацетат і вода. Ці компоненти можна видаляти з одного або обох збагаченого диметиловим ефіром та збагаченого оцтовою кислотою потоків за допомогою звичайних методик очистки, наприклад, за допомогою дистиляції в одній або більшій кількості дистиляційних колон, і повторно як рециклові потоки для способу. Ці компоненти можна видаляти з одного або обох збагаченого диметиловим ефіром та збагаченого оцтовою кислотою потоків за допомогою звичайних методик очистки, наприклад, за допомогою дистиляції в одній або більшій кількості дистиляційних колон, і повторно використовувати в як рециклові потоки для способу.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу неочищений продукт реакції стадії (b) обробляють за методикою дистиляції в одній або більшій кількості дистиляційних колон, для вилучення збагаченого оцтовою кислотою потоку, краще у вигляді основного потоку і збагаченого диметиловим ефіром потоку, який містить диметиловий ефір і один або більшу кількість наступних: ацетальдегід, метилформіат і мурашина кислота, краще у вигляді головного потоку, і принаймні частину збагаченого диметиловим ефіром потоку повертають як сировину в дистиляційну колону на стадії (i).

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

Диметиловий ефір можна продати або використати як паливо, або як сировину для карбонілювання, або в інших хімічних технологіях.

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

Нижче даний винахід ілюструється за допомогою наступних необмежуваних прикладів.

#### Приклад 1

Цей приклад ілюструє запропонований в даному винаході спосіб очистки за одну стадію дистиляції суміші, що містить метилацетат, диметиловий ефір і ацетальдегід, такий як можна одержати з продуктів реакції карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності каталізатора, наприклад, цеолітного каталізатора і водню. Дається посилання на фіг. 1 і 2 та таблиці 1 - 3. Фіг. 1 схематично ілюструє дистиляційну колону (110) для реалізації варіантів здійснення способу, запропонованого в даному винаході. Потік сировини (1), який містить в основному метилацетат, диметиловий ефір і невеликі кількості ацетальдегіду, вводять в дистиляційну колону (110), обладнану ребойлером. Дистиляційна колона (110) має 30

теоретичних ступенів з положенням завантаження на ступені 15 (при відліку від верху колони) і працює при тиску, який дорівнює 11,7 бар надлишкового тиску, температурі верха, яка дорівнює 45 °С, і температурі низу, яка дорівнює 148 °С. Головний потік (3), який містить в основному диметилловий ефір, видаляють з колони (110). Потік, який скидається (2) видаляють з колони (110), конденсують і його частину повертають в колону при флегмовому числі, яке дорівнює 2,1, і відношенні кількості пари до кількості сировини, яка дорівнює 0,70. Потік (4), який містить в основному метилацетат з меншими кількостями води і ацетальдегіду, видаляють як основний потік з колони (110). Бічний потік (5), який містить більшу частину ацетальдегіду, що подається в колону (110), видаляють з колони на одному із ступенів 3, 6 або 12.

На фіг. 2 наведений профіль концентрації ацетальдегіду на різних ступенях в колоні при використанні складу сировини, що застосовується в цьому прикладі. Профіль показує, що в випадку складу сировини, що застосовується в цьому прикладі, максимальна концентрація ацетальдегіду спостерігається на ступені 6.

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.%) наведені нижче в таблицях 1-3. В таблицях 1-3 наведені дані по видаленню бічного потоку на ступені 6, на ступені 3 і на ступені 12 відповідно. У таблицях використані наступні аббревіатури:

CO - монооксид вуглецю

CO<sub>2</sub> - діоксид вуглецю

H<sub>2</sub> - водень

MeOH - метанол

AcOH - оцтова кислота

ДМЭ - диметилловий ефір

MeOAc - метилацетат

AcH - ацетальдегід.

Як можна бачити з результатів, наведених в таблицях 1-3, відбір бічного потоку в положенні максимальної концентрації ацетальдегіду в колоні (ступінь 6) приводить до набагато більшої кількості ацетальдегіду, який видаляється у вигляді компонента бічного потоку, ніж кількості, які видаляються, коли бічний потік відбирають з розташованих вище і нижче ступенів колони, де концентрація ацетальдегіду нижче.

Таблиця 1

Потік (молей потoku/ мол.%)	1		2		3		4		5	
CO	5,0	0,03	4,5	1,1	0,5	0,01	0,0	0,0	0,0	0,0
CO <sub>2</sub>	194,0	1,3	67,9	16,7	126	3,5	0,0	0,0	0,3	0,3
H <sub>2</sub>	11,0	0,1	10,2	2,5	0,8	0,02	0,0	0,0	0,0	0,0
MeOH	927,0	6,0	0,0	0,0	0,2	0,01	926,2	8,1	0,6	0,6
AcOH	108,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	108,0	0,9	0,0	0,0
Вода	2208,0	14,3	0,0	0,0	0,5	0,01	2204,2	19,4	3,2	3,2
ДМЕ	3917,0	25,3	322,3	79,6	3438,6	96,4	56,9	0,5	82,5	82,5
MeOAc	8092,0	52,3	0,001	0,0	0,04	0,002	8080,6	71,0	11,4	11,4
AcH	5,0	0,00	0,035	0,009	1,3	0,035	1,6	0,015	2,1	2,1

Таблиця 2

Потік (молей потіку/ мол.%)	1		2		3		4		5	
CO	5,0	0,03	4,5	1,1	0,5	0,01	0,0	0,0	0,0	0,0
CO <sub>2</sub>	194,0	1,3	67,9	16,8	125,7	3,5	0,0	0,0	0,4	0,4
H <sub>2</sub>	11,0	0,1	10,2	2,5	0,8	0,02	0,0	0,0	0,0	0,0
MeOH	927,0	6,0	0,0	0,0	0,2	0,005	926,8	8,1	0,0	0,03
AcOH	108,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,00	108,0	0,9	0,0	0,0
Вода	2208,0	14,3	0,0	0,0	0,5	0,015	2207,3	19,4	0,2	0,15
ДМЕ	3917,0	25,3	322,6	79,6	3438,6	96,35	57,0	0,5	98,8	98,80
MeOAc	8092,0	52,3	0,0	0,0	0,04	0,001	8091,9	71,0	0,1	0,06
AcH	5,0	0,03	0,07	0,018	2,6	0,074	1,7	0,015	0,6	0,57

Таблиця 3

Потік (молей потіку/ мол.%)	1		2		3		4		5	
CO	5,0	0,03	4,5	1,1	0,5	0,01	0,0	0,0	0,0	0,0
CO <sub>2</sub>	194,0	1,3	65,7	16,7	128,1	3,5	0,0	0,0	0,2	0,2
H <sub>2</sub>	11,0	0,1	10,1	2,6	0,9	0,024	0,0	0,0	0,0	0,0
MeOH	927,0	6,0	0,0	0,0	0,2	0,005	921,4	8,1	5,4	5,4
AcOH	108,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	108,0	1,0	0,0	0,0
Вода	2208,0	14,3	0,0	0,0	0,6	0,02	2193,2	19,4	14,2	14,2
ДМЕ	3917,0	25,3	313,8	79,6	3526,3	96,4	56,6	0,5	20,4	20,4
MeOAc	8092,0	52,3	00003	00001	0,04	0,001	8032,2	71,0	59,7	59,7
AcH	5,0	0,0	0,083	0,021	3,1	0,085	1,7	0,015	0,10	0,10

5

## Приклад 2

Цей приклад ілюструє вплив домішок ацетальдегіду на каталітичні властивості цеолітних каталізаторів в способах одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру.

Експерименти проводили в реакторній системі, придатній для проведення газофазних реакцій на твердих кислотних каталізаторах. Система включала 64 окремих реактора з прямими трубками, які мають внутрішній діаметр, що дорівнює приблизно 2 мм, здатних вміщати від 0,01 до 0,1 г твердого матеріалу каталізатора, подрібненого і просіяного з одержанням фракції розміром від 100 до 200 мкм.

Досліджувані цеолітні каталізатори представляли собою екструдати оксиду алюмінію - цеолітів H-ZSM-5 і H- фер'єриту. Перед використанням кожен із каталізаторів подрібнювали і просівали з одержанням частинок з розміром, що знаходиться в діапазоні 100-200 мкм.

10 мг Каталізатора поміщали в реактор і нагрівали до температури, яка дорівнює 180 °С, протягом 1 год. в потоці інертного газу (суміш N<sub>2</sub>/He), потім потік газу в реактор замінювали газоподібним потоком сировини, що містить 20 мол.% метанолу та метилацетату при молярному відношенні, що становить 1:1, і 80 мол.% інертного газу. Сировина містила 1,1-диметоксиетан в кількостях, що знаходяться в діапазоні від 115 до 2100 мас. част./млн., так щоб забезпечити повні концентрації ацетальдегіду і 1,1-диметоксиетану, наведені нижче в таблицях 1 і 2, при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду.

Реакції давали протікати протягом 96 годин при температурі, яка дорівнює 180 °С, і при повному тиску, який дорівнює 10 бар надлишкового тиску, і при наявності 56 мас. част./млн. 1,1 диметоксиетану. Через 96 год. кількість 1,1-диметоксиетану, що міститься в сировині, збільшувалася до 703 мас. част./млн. Реакції давали протікати при температурі, яка дорівнює 180 °С, і при повному тиску, який дорівнює 10 бар надлишкового тиску протягом ще 96 год.

Потік продукту з реактора аналізували за допомогою газової хроматографії для одержання даних про вміст компонентів завантаження і продуктів. Результати експериментів наведені нижче в таблицях 4 і 5. У таблицях "ВЕР" означає вихід продукту за один прохід в одиницю часу.

5

Таблиця 4

Каталізатор	Період часу (годин проведення)	Кількість мас-еквівалентів ацетальдегіду (мас. част./млн.)	Швидкість зниження ВЕР диметилового ефіру в день (г/кг/год./день)	Швидкість зниження ВЕР оцтової кислоти в день (г/кг/ч/день)	Оцінений термін служби каталізатора до нульової продуктивності (дні)
H-ZSM-5	140-190	56	8	29	499
H-ZSM-5	140-190	703	2072	360	2
H-FER	140-190	56	13	7	312
H-FER	140-190	703	61	31	65

Таблиця 5

Каталізатор	Період часу (годин проведення)	Кількість мас-еквівалентів ацетальдегіду (мас. част./млн.)	Швидкість зниження ВЕР диметилового ефіру в день (г/кг/год./день)	Швидкість зниження ВЕР оцтової кислоти в день (г/кг/ч/день)	Оцінений термін служби каталізатора до нульової продуктивності (дні)
H-ZSM-5	140-225	56	12	28	291
H-ZSM-5	225-250	1034	2751	478	1
H-FER	140-225	56	4	8	806
H-FER	225-300	1034	77	29	45

Результати, наведені в таблицях 4 і 5, показують, що присутність більше 100 мас. част./млн. ацетальдегіду шкідливо впливає на активність і термін служби цеолітних каталізаторів.

#### Приклад 4

Цей приклад ілюструє запропонований в даному винаході двостадійний спосіб очистки суміші, що містить метилацетат, диметиловий ефір, метанол, ацетальдегід і метилформіат, з використанням двох дистиляційних колон. Дається посилання на фіг. 3 і таблицю 6. Фіг. 3 схематично ілюструє дві дистиляційні колони (310) і (316) для реалізації варіантів здійснення способу, запропонованого в даному винаході. Потік сировини (311), який містить метилацетат, диметиловий ефір і невеликі кількості ацетальдегіду і метилформіату, вводять в дистиляційну колону (310), забезпечену ребойлером, і дистилюють в ній. Дистиляційна колона (310) має 30 теоретичних ступенів з положенням завантаження на ступені 15 (при відліку від верху колони) і працює при тиску, який дорівнює 11,7 бар надлишкового тиску, температурі верха, яка дорівнює 45 °С, і температурі низу, яка дорівнює 146 °С. Потік, що скидається (312) видаляють з колони (310), конденсують і його частину повертають в колону при флегмовому числі, яке дорівнює 3,9, і відношенні кількості пари до кількості сировини, яке дорівнює 0,46. Потік (313), який містить в основному диметиловий ефір, відбирають у вигляді головного потоку з дистиляційної колони (310). Потік (314), який містить в основному метилацетат і збіднений ацетальдегідом, видаляють як основний потік з колони (310). Бічний потік (315), який містить диметиловий ефір, метилацетат, воду, метанол і більшу частину ацетальдегіду і метилформіату, що подається в колону (310), видаляють зі ступеня 6 колони (310) у вигляді рідини.

Бічний потік (315), який відбирається з дистиляційної колони (310), подають як сировину в другу дистиляційну колону (316) і дистилюють в ній. Дистиляційна колона (316) має 30

теоретичних ступенів з положенням завантаження на ступені 10 (при відліку від верху колони) і працює при тиску, який дорівнює 10,5 бар надлишкового тиску, температурі верха, яка дорівнює 51 °С, і температурі низу, яка дорівнює 152 °С. Головний потік (317), який містить диметиловий ефір, видаляють з колони (316), конденсують і його частину повертають в колону при флегмовому числі, яке дорівнює 3,9, і відношенні кількості пари до кількості сировини, що дорівнює 7,4. Частину потоку (317), яка залишилася, повертають в колону (310) за допомогою насоса (319) і компресора (320) як частину рециклового потоку (318). Потік (323), який містить в основному метилацетат, видаляють як основний потік з колони (316) і повертають в колону (310) за допомогою насоса (321) і компресора (320) як частину рециклового потоку (318). Бічний потік (322), збагачений ацетальдегідом і метилформіатом в порівнянні з сировиною, завантаженим в колону (316), видаляють з колони (316) на ступені 18 колони (310) у вигляді пари.

З використанням методики і апарату типу, представленого на фіг. 3, моделювання дистиляції проводили з використанням програмного забезпечення ASPEN version 7.3. Склади різних потоків (в одиницях кмоль/год. і мол.%) наведені нижче в таблиці 6. У таблиці 6 використані наступні аббревіатури:

CO - монооксид вуглецю  
CO<sub>2</sub> - діоксид вуглецю  
H<sub>2</sub> - водень  
CH<sub>4</sub> - метан  
MeOH - метанол  
AcOH - оцтова кислота  
DME - диметиловий ефір  
MeOAc - метилацетат  
AcH - ацетальдегід  
MeOFO - метилформіат.

Як можна бачити з результатів, наведених в таблиці 6, спосіб, запропонований в даному винаході, ефективний для очистки потоків сировини, що містять метилацетат і метанол, і ацетальдегід і метилформіат як домішок, із забезпеченням вмістів ацетальдегіду і метилформіату, прийнятних для подальшого застосування в способах спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру з сировини, яка містить метилацетат і метанол.

Таблиця 6

Потік (молей потоку/ мол.%)	311		312		313		314		315	
CO	3,00	0,04	2,76	1,96	0,24	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	40,00	0,53	16,13	11,48	23,87	2,40	0,00	0,00	0,06	0,11
H <sub>2</sub>	7,00	0,09	10,20	2,50	0,42	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>4</sub>	3,00	0,04	2,15	1,53	0,85	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00
MeOH	1000,00	13,32	0,01	0,01	0,33	0,03	999,07	15,69	4,40	7,33
AcOH	69,00	0,92	0,00	0,00	0,00	0,00	69,00	1,08	0,00	0,00
Вода	2000,00	26,63	0,00	0,00	0,16	0,02	1999,00	31,39	3,46	5,76
DME	1175,00	15,65	112,75	80,30	966,71	97,29	95,54	1,50	33,40	55,66
MeOAc	3207,00	42,71	0,00	0,00	0,03	0,00	3204,96	50,32	15,46	25,77
AcH	4,00	0,05	0,03	0,02	0,96	0,01	0,83	0,01	2,76	4,60
MeOFO	1,00	0,01	0,00	0,00	0,06	0,01	0,53	0,01	0,46	0,76

Продовження таблиці 6

Потік (молей потоку/мол.%)	317		318		322		323	
CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	0,06	0,19	0,06	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00



Продовження таблиці 6

Потік (молей потоку/мол.%)	317		318		322		323	
MeOH	0,00	0,00	3,82	7,07	0,58	9,70	3,82	19,19
AcOH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Вода	0,01	0,02	2,62	4,86	0,83	13,88	2,62	13,16
DME	33,39	97,90	33,39	61,84	0,00	0,00	0,00	0,00
MeOAc	0,00	0,00	13,45	24,92	2,01	33,48	13,45	67,65
AcH	0,58	1,71	0,59	1,08	2,18	36,27	0,00	0,00
MeOFO	0,06	0,17	0,06	0,11	0,40	6,66	0,00	0,00

## Приклад 5

- Цей приклад ілюструє запропонований в даному винаході спосіб очистки за одну стадію дистиляції об'єднаної завантажуваної суміші, що містить метилацетат, диметиловий ефір, воду, метанол, ацетальдегід і метилформіат. Дається посилання на фіг. 4 і таблицю 7. Фіг. 4 схематично ілюструє дистиляційну колону (410) для реалізації варіантів здійснення способу, запропонованого в даному винаході. Дистиляційна колона (410) забезпечена ребойлером і в неї подають перший потік сировини (411), який містить метилацетат, диметиловий ефір і невеликі кількості ацетальдегіду, і другий потік сировини (412), який містить диметиловий ефір, метанол, воду і метилформіат як забруднюючу речовину, і в ній разом дистилюють перший і другий потоки сировини. Дистиляційна колона (410) має 30 теоретичних ступенів з положенням завантаження для потоку сировини (411) на ступені 24 і для потоку сировини (412) на ступені 11 (при відліку від верху колони) і працює при тиску, який дорівнює 11,7 бар надлишкового тиску, температурі верху, яка дорівнює 45 °С, і температурі низу, яка дорівнює 147 °С. Потік, що скидається (413) видаляють з колони (410), конденсують і частину конденсованого потоку повертають в колону при флегмовому числі, яке дорівнює 3,7, і відношенні кількості пари до кількості сировини, яке дорівнює 0,92. Потік (414), який містить в основному диметиловий ефір, відбирають у вигляді головного потоку з дистиляційної колони (410). Потік (416), який містить в основному метилацетат, метанол і воду і збіднений ацетальдегідом і також метилформіатом, видаляють у вигляді основного потоку з колони (410). Бічний потік (415), який містить диметиловий ефір і більшу частину ацетальдегіду і метилформіату, що подається в колону (410), видаляють зі ступеня 6 колони (410) у вигляді рідини.

- З використанням методики і апарату типу, представленого на фіг. 4, моделювання дистиляції проводили з використанням програмного забезпечення ASPEN version 7.3. Склади (в одиницях кмоль/год. і мол.%) різних потоків наведені нижче в таблиці 7. У таблиці 7 використані наступні аббревіатури:

- CO - монооксид вуглецю
- CO<sub>2</sub> - діоксид вуглецю
- H<sub>2</sub> - водень
- MeOH - метанол
- AcOH - оцтова кислота
- DME - диметиловий ефір
- MeOAc - метилацетат
- AcH - ацетальдегід
- MeOFO - метилформіат.

- Як можна бачити з результатів, наведених у таблиці 7, спосіб, запропонований в даному винаході, ефективний для очистки за одну стадію дистиляції об'єднаних завантажуваних сумішей метилацетату, метанолу, води, диметилового ефіру і містять як забруднюючі речовини ацетальдегід і метилформіат, із забезпеченням вмістів ацетальдегіду і метилформіату, прийнятних для подальшого застосування в способах спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру з сировини, яка містить метилацетат і метанол.

Таблиця 7

Потік (молей потіку/ мол.%)	411		412		413		414		415		416	
CO	0,00	0,00	3,00	0,14	1,27	5,89	1,73	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	17,00	0,78	0,69	3,21	16,29	0,67	0,02	0,03	0,00	0,00
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	4,00	0,18	2,00	9,29	2,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00
MeOH	286,00	3,97	320,00	14,59	0,00	0,01	1,10	0,05	4,67	7,79	600,23	8,73
AcOH	36,00	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	36,00	0,52
Вода	670,00	9,30	735,00	33,52	0,00	0,00	0,12	0,00	1,30	2,16	1403,58	20,41
DME	1404,00	19,48	1113,00	50,75	17,58	81,57	2419,48	99,06	45,56	75,93	34,39	0,50
MeOAc	4807,00	66,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	4,73	7,88	4802,26	69,83
AcH	5,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,02	1,50	0,06	2,91	4,85	0,59	0,009
MeOFO	0,00	0,00	1,00	0,05	0,00	0,00	0,18	0,01	0,82	1,36	0,00	0,00

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

5

1. Спосіб видалення ацетальдегіду з суміші метилацетату, диметилового ефіру і ацетальдегіду, який включає:

(i) завантаження суміші метилацетату, ацетальдегіду і диметилового ефіру в дистиляційну колону;

10 (ii) дистиляцію суміші з одержанням потоку, який відводиться зверху колони, збідненого ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю, основного потоку, збідненого ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю, і бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю;

15 (iii) відбір з колони бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом, в положенні вище положення завантаження суміші, яка завантажується в колону; і в якому суміш, яка завантажується в дистиляційну колону, одержують за допомогою одного або більшої кількості способів карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності цеолітного каталізатора карбонілювання.

20 2. Спосіб за п. 1, який включає додаткову стадію (iv), на якій принаймні частину бічного потоку, що відбирається з продуктів дистиляції на стадії (iii), який містить ацетальдегід, диметиловий ефір і один або більшу кількість наступних: метилацетат, метанол і вода, подають як сировину в другу дистиляційну колону і дистилюють в ній для відбору з колони бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом в порівнянні з завантаженою сумішшю, головного потоку, який містить диметиловий ефір, і основного потоку, який містить один або більшу кількість наступних:

25 метилацетат, метанол і вода.

3. Спосіб за п. 1 або п. 2, в якому на стадії (i) суміш, яка завантажується, містить метилацетат, ацетальдегід і від >0 до 50 мол. % диметилового ефіру.

4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, в якому на стадії (i) суміш, яка завантажується, містить від >100 част./млн до 1 мол. % ацетальдегіду.

30 5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, в якому на стадії (i) суміш, яка завантажується, додатково містить одну або більшу кількість наступних: оцтова кислота, вода, оксиди вуглецю і водень.

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, в якому на стадії (ii) дистиляційна колона працює при тиску, який дорівнює від 10 бар надлишкового тиску до 30 бар надлишкового тиску (від 1000 до 3000 кПа), і температурі верху, яка дорівнює від 40 до 90 °C.

35 7. Спосіб за п. 6, в якому дистиляційна колона працює з поверненням рідкої флегми вверх колони при відношенні кількості флегми до кількості головного потоку, що знаходиться в діапазоні від 1 до 4.

8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, в якому дистиляційна колона на стадії (i) має принаймні 3 теоретичні ступені нижче положення завантаження суміші, яка завантажується в колону.

40 9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, в якому на стадії (iii) бічний потік відбирають з колони в положенні або поблизу від положення максимальної концентрації ацетальдегіду.

10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, в якому на стадії (iii) бічний потік відбирають з дистиляційної колони у вигляді рідини.

45 11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, в якому на стадії (ii) основний потік містить 100 част./млн або менше ацетальдегіду.

12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-11, в якому на стадії (i) в дистиляційну колону додатково вводять суміш диметилового ефіру, метанолу, води і метилформіату і в якому більшу частину метилформіату, що міститься в завантаженні, видаляють як компонент бічного потоку.

5 13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-12, в якому основний потік на стадії (ii) або його частину, що містить метилацетат, використовують як сировину в способі спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру за допомогою гідролізу метилацетату і дегідратації метанолу і в присутності принаймні одного каталізатора.

14. Спосіб спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру, який включає:

(a) очистку суміші метилацетату, ацетальдегіду і диметилового ефіру за допомогою:

10 (i) завантаження суміші метилацетату, ацетальдегіду і диметилового ефіру в дистиляційну колону;

(ii) дистиляції завантаженої суміші з одержанням потоку, що відводиться зверху колони, збідненого ацетальдегідом в порівнянні із завантаженою сумішшю, основного потоку, збідненого ацетальдегідом в порівнянні з завантаженою сумішшю і який містить метилацетат, і бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом в порівнянні з завантаженою сумішшю;

15 (iii) відбору з колони бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом, в положенні вище положення завантаження суміші, яка завантажується в колону;

(b) завантаження принаймні частини основного потоку разом з необов'язковим метанолом в реакційну зону, яка містить принаймні один каталізатор, ефективний для одержання неочищеного продукту реакції, який містить оцтову кислоту і диметиловий ефір;

20 (c) вилучення оцтової кислоти і диметилового ефіру з неочищеного продукту реакції.

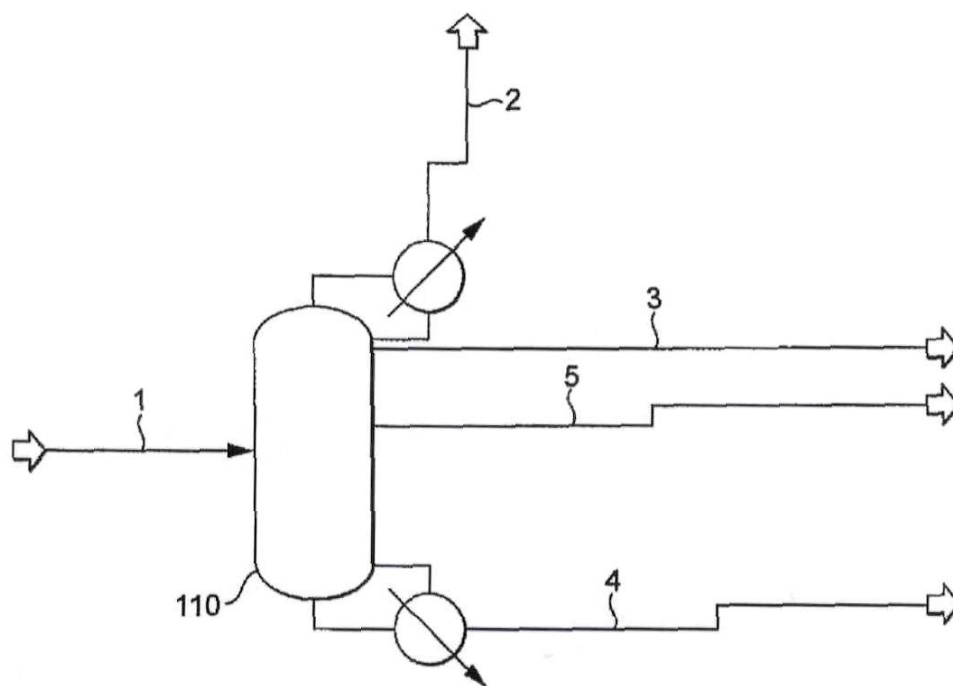
15. Спосіб за п. 14, який включає додаткову стадію (iv), на якій принаймні частину бічного потоку, що відбирається з продуктів дистиляції на стадії (iii), який містить ацетальдегід, диметиловий ефір і один або більшу кількість наступних: метилацетат, метанол і вода, подають як сировину в другу дистиляційну колону і дистилюють в ній для відбору з колони бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом в порівнянні з завантаженою сумішшю, головного потоку, який містить диметиловий ефір, і основного потоку, який містить один або більшу кількість наступних: метилацетат, метанол і вода.

16. Спосіб за п. 14 або п. 15, в якому на стадії (i) завантажувану суміш одержують за допомогою одного або більшої кількості способів карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності цеолітного каталізатора карбонілювання.

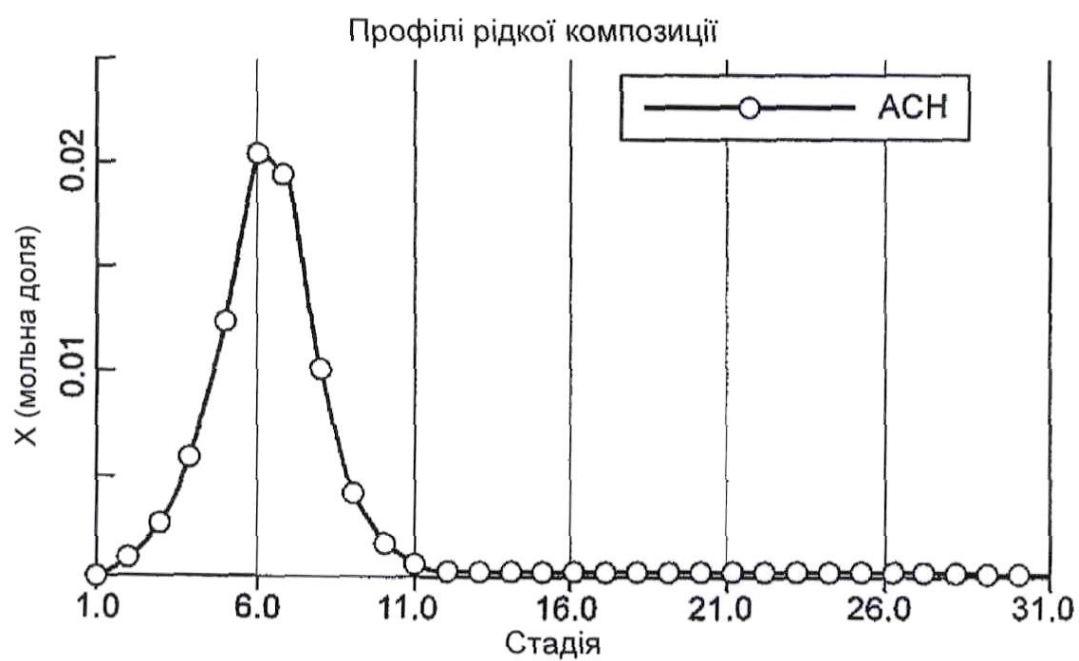
17. Спосіб за будь-яким з п. 14-16, в якому на стадії (b) принаймні один каталізатор являє собою твердий каталізатор - кислоту Бренстеда.

18. Спосіб за будь-яким з пп. 14-17, в якому неочищений продукт реакції, одержаний на стадії (b), обробляють для вилучення збагаченого оцтовою кислотою потоку і збагаченого диметиловим ефіром потоку, який містить диметиловий ефір і один або більшу кількість наступних: ацетальдегід, метилформіат і мурашина кислота, і принаймні частину збагаченого диметиловим ефіром потоку повертають як сировину в дистиляційну колону на стадії (i).

19. Спосіб за будь-яким з пп. 14-18, в якому на стадії (b) в реакційну зону подають один або 40 більшу кількість компонентів, вибраних з групи, що включає метанол, метилацетат і воду.



Фіг. 1



Фіг. 2

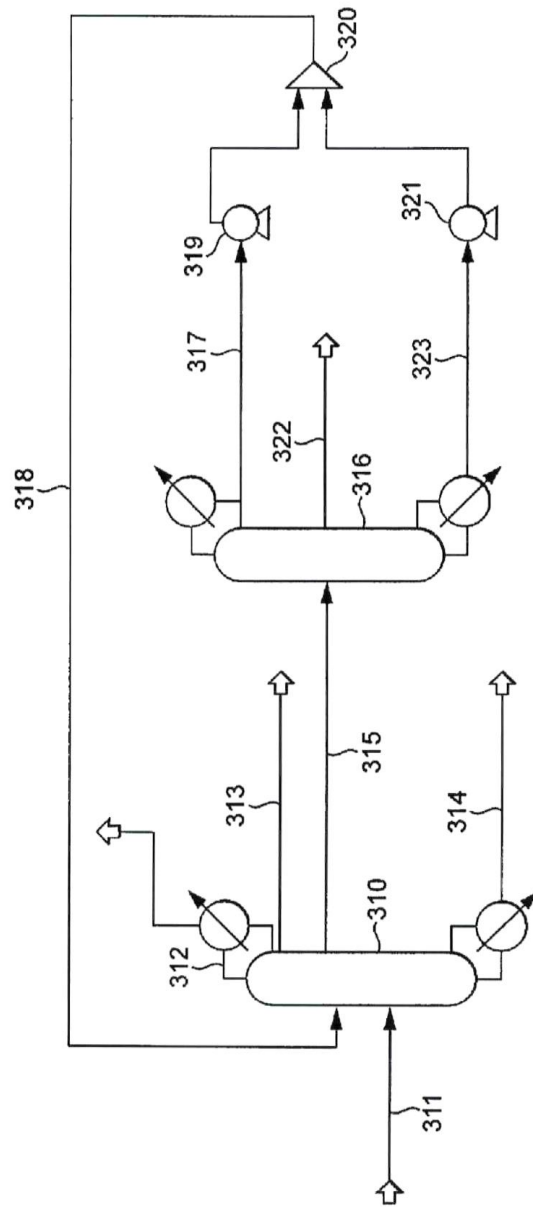
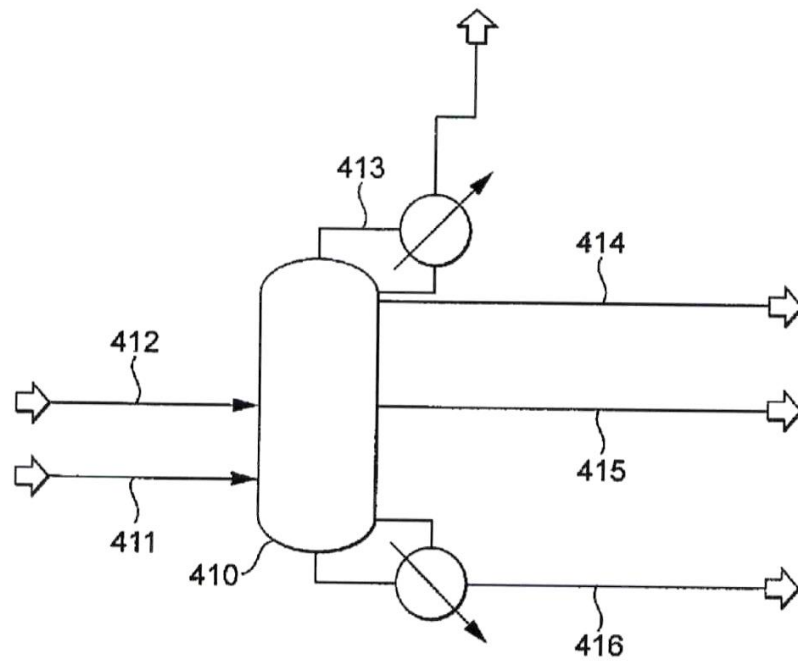


Fig. 3



Фіг. 4

---

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

---

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,  
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

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