

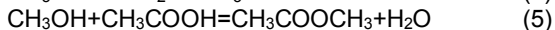
Даний винахід стосується способу одержання оцтової кислоти реакційною дистиляцією в процесі карбонілювання метанолу (MeOH) та/або диметилового ефіру (ДМЕ).

Зокрема, винахід стосується поліпшеного способу одержання оцтової кислоти із метанолу, ДМЕ або суміші цих сполук у гомогенній каталітичній системі, яка міститься в дистиляційній колоні.

Каталізатором може бути будь-який гомогенний каталізатор карбонілювання, який розчиняється у реакційному середовищі.

Звичайний синтез оцтової кислоти проводять гомогенним шляхом, у якому метанол карбонілюють у рідині, каталітичному середовищі, яке міститься в реакторі змішування. Похідні метанолу, такі як метилацетат і диметиловий ефір можуть бути використані замість або в сполученні з метанолом. Монооксид вуглецю звичайно вводять у нижню частину реактора і розподіляють у рідині. Каталітична система містить один або більше металів групи VIII, переважно родій або іридій і галогенний промотор, наприклад, метилйодид (MeI).

Крім основної реакції (1), у реакційному середовищі проходять і інші реакції. Найбільш переважними з них є:



У даному процесі також синтезується незначна кількість вищих кислот, у першу чергу, пропіонової кислоти.

Присутність води є істотним фактором для стабілізації каталітичної системи. Для зниження концентрації води в реакційне середовище можуть бути додані, так називані, стабілізатори. Для збереження активності каталітичної системи потрібен надлишок монооксиду вуглецю, і монооксид вуглецю, який не прореагував, виводять із рідкого реакційного середовища у верхній частині реактора. Потік монооксиду вуглецю (і інертних газів і водню, що утворився по реакції (2)) виносить із рідини фракцію летючих сполук, які відокремлюють і повертають у реакційну зону.

Отриману оцтову кислоту виділяють із реактора в потоці рідкого продукту і відокремлюють від реакційного середовища, яке містить каталізатор, випаровуванням у випарній колоні із низхідним потоком, що працює під тиском нижчим, ніж тиск у реакторі, звичайно біля 1-2 бар. Рідину з випарної колоні, що містить каталізатор на основі металу групи VIII, повертають у реактор за допомогою насоса.

Тому що оцтова кислота є найменш летючою сполукою у середовищі, що випаровується, виділення отриманої оцтової кислоти неминуче призводить до небажаного випаровування більш летючих сполук, які також знаходяться у випаровуваному середовищі, таких як вода, метилйодид, метилацетат, йодистий водень і метанол, що не прореагував, і диметиловий ефір.

Для відділення цих компонентів із низхідного потоку продукту реакційної зони, їх відокремлюють у декількох дистиляційних колонах і абсорберах, і повертають у реакційну зону.

Процес відокремлення в низхідному потоці включає, власне кажучи, три стадії.

1. Метилйодид і йодистий водень відокремлюють у головних погонах колоні і повертають у реактор.

2. Воду, метилацетат, а також метилйодид і йодистий водень, які залишилися, відокремлюють у колоні дегідратації і повертають у реактор.

3. Пропіонову кислоту і фракцію оцтової кислоти добувають із тяжких погонів колоні, із яких також виділяють оцтову кислоту.

В абсорбційній системі відокремлюють різні дистилятні гази від метилйодиду.

У колоні дегідратації безперервно утворюється йодистий водень в результаті гідролізу метилйодиду (рівняння 4). У підсумку це призводить до утворення азеотропу йодистий водень/вода/оцтова кислота. Цей азеотроп може бути дисоційований додаванням у колону дегідратації невеликої кількості метанолу.

У підсумку потоки сполук, що виходять, отриманих у результаті синтезу оцтової кислоти і очищення, являють собою монооксид вуглецю, що не прореагував, (плюс гази) і оцтову кислоту (плюс побічні продукти).

Той факт, що оцтова кислота є найменш летючою сполукою у реакційній суміші, призводить до зниження економічності процесу через значне споживання енергії і капіталовкладень у звичайний процес.

У процесі даного винаходу найменш летюча оцтова кислота добувається з низу дистиляційної колоні, у той час як монооксид вуглецю, що не прореагував, добувається з верха колоні. Реагенти реакційного середовища, що залишилися, або продукти, що знаходяться в хімічній рівновазі залишаються усередині дистиляційної колоні, забезпечуючи одночасне утворення і очищення оцтової кислоти усередині дистиляційної колоні. Відповідно, даний винахід представляє спосіб одержання оцтової кислоти, що включає стадії:

а) карбонілювання метанолу, ДМЕ або їх реакційноздатних похідних у розчині, який містить гомогенний каталізатор, активний при карбонілюванні;

б) одночасний відбір компонентів, які беруть участь у даних реакціях, і добування основної частини монооксиду вуглецю, що не прореагував, водню і інертних газів, не торкаючись інших сполук, що беруть участь у даних реакціях; і

с) одночасно зі стадією (б) відгін оцтової кислоти від, принаймні, частини компонентів, що залишилися, які беруть участь у даних реакціях, і повторне додавання відділених таким чином від оцтової кислоти компонентів, що залишилися, і які беруть участь у даних реакціях, на стадії карбонілювання.

Перевагою даного винаходу є те, що оцтову кислоту ефективно виділяють із реакційної зони за допомогою процесу реакційної дистиляції, використовуючи її низьку летючість.

Даний винахід більш докладно описаний на представленій далі схемі, де на фіг. представлена схема процесу даного винаходу.

Шар тарілок, який містить рідину з каталізатором, є реакційною зоною. Каталізатор, який розчинений у реакційному середовищі, утримується в реакційній зоні за допомогою розташованих по всій окружності колоні насосів: уся рідина, що стікає в нижню частину реакційної зони добувається (потік 30) і повертається

на верхню тарілку.

Тарілка насподі колони наповняється рідиною (основний байпас 40) із тарілки, що знаходиться над реакційною зоною. Необов'язковий потік 50 (байпас 2), який містить більшу кількість води, ніж потік 40, що поступає з тарілки, яка знаходиться вище основного байпаса 40, слугує для збереження бажаної концентрації води в реакційній зоні. Потік 50 випаровується таким чином, що насиченість водою утворюється в реакційній зоні, але не утворюється в зоні ректифікації оцтової кислоти, яка знаходиться нижче реакційної зони.

Конденсатор у верхній частині колони знижує інтенсивність віддувки високо летючого метилйодиду.

Шар тарілок нижче реакційної зони використовується для відокремлення оцтової кислоти і вищих кислот від компонентів, що залишилися.

Монооксид вуглецю і насичені киснем вихідні суміші вводять нижче реакційної зони. Коли реагенти проходять шар тарілок, що містять каталізатор, вони перетворюються в оцтову кислоту. Надлишок монооксиду вуглецю слугує для збереження достатнього тиску монооксиду вуглецю над каталітичною рідиною і далі для виносу синтезованого продукту (і інших сполук, утворених в результаті реакцій в умовах рівноваги рідина-рідина), що випаровується у верхній частині колони з реакційної зони. Монооксид вуглецю добувають із верхньої частини колони разом із невеликою кількістю метилйодиду. Компоненти, що залишилися, добувають у вигляді рідкого потоку (основний байпас 1, потік 40) і переносять у нижню частину колони. У нижній частині колони оцтову кислоту (потік 60) добувають разом із вищими кислотами, у той час як компоненти з більш високою летючістю повертають у реакційну зону.

З верхньої частини колони розділений потік (потік 70) монооксиду вуглецю, який не прореагував, необов'язково пропускають через ресайкл-компресор і змішують із свіжим монооксидом вуглецю (потік 10). Здувку монооксиду вуглецю (потік 80) очищають від метилйодиду в абсорбери, і метилйодид повертають у дистиляційну колону.

З нижньої частини колони оцтова кислота, яка містить вищу кислоту, (потік 60), може бути спрямована в так називаний важкий погон колони звичайним способом.

Колона працює при 25-40 кг/см<sup>2</sup>. Температура в колоні від 150 до 280°C в реакційній зоні і в нижній частині колони, у той час як у верхній частині колони робоча температура знаходиться в інтервалі від температури конденсатора до приблизно 200°C.

Мольне співвідношення потоків 10 і 20 може складати 1,2:1-2:1. Мольне співвідношення потоків 10 і домішки 70 повинно бути таким, щоб забезпечувати парціальний тиск монооксиду вуглецю, принаймні, 1 кг/см<sup>2</sup>, переважно понад 5 кг/см<sup>2</sup> у реакційній зоні колони. Мольне співвідношення між об'єднаними потоками 10 і 70 і об'єднаними потоками 20, 40 і 50 складає від 0,5:1 до 3:1. Мольне співвідношення між потоками 30 і об'єднаними потоками 10, 20, 40, 50 і 70 складає від 0,5:1 до 2:1.

Мольне співвідношення між потоками 40 і 60 складає від 2:1 до 10:1.

Тепло реакції, що виділяється в результаті високо екзотермічного процесу знімають і, наприклад, регенерують у паровому котлі, нагрітим потоком, що перекачується насосом (потік 30).

Перевагою даного винаходу є те, що реакційна дистиляційна колона заміняє декілька одиниць устаткування, використовуваних у звичайному процесі, таких як реактор карбонілювання, що перемішується, випарник, колона для головних погонів, колона дегідратації, LP абсорбери, насоси і труби.

Другою перевагою даного винаходу є те, що розчин каталізатора, на противагу відомим процесам не піддається миттєвому випаровуванню. Миттєве випаровування, яке проводиться у звичайних процесах, призводить до значного зниження парціального тиску монооксиду вуглецю, піддаючи каталізатор дезактивації і осадженню, як описано, наприклад, у Європейських патентах EP 55,618, 161,874 і 250,189.

Миттєве випаровування, яке використовується у звичайному способі може також призвести до утворення туману у випарній колоні, внаслідок чого утворюються маленькі крапельки, що містять каталізатор, які виносяться низхідним потоком дистиляційної системи. Спосіб даного винаходу виключає втрату каталізатора, пов'язану з миттєвим випаровуванням.

Для економічності процесу істотним є збереження втрати родієвого каталізатора на мінімальному рівні, тому що родій є досить дорогим продуктом.

Ще однією перевагою даного винаходу є те, що йодистий водень не буде накопичуватися в колоні, тому що насичену киснем вихідну суміш (потік 20) вводять у дистиляційну колону на стадії, що виключає критичний ліміт води в колоні, при якому йодистий водень звичайно накопичується через дисоціацію утвореного азеотропу. При введенні насиченої киснем вихідної суміші в шар тарілок, що знаходиться нижче реакційної зони, йодистий водень ефективно перетворюється в метилйодид у присутності метанолу.

Якщо необхідна концентрація води є низькою, швидкості внутрішнього потоку рідини і потоку монооксиду вуглецю відносно низькі.

Якщо необхідна концентрація води висока, потрібна більша кількість монооксиду вуглецю, який рециркулює і, переважно, використовують вторинний байпас, який більше насичений водою в порівнянні з байпасом 1 (потік 50). Кількість тарілок, що знаходяться нижче реакційної зони, повинна бути відповідно збільшена для досягнення належного поділу.

При високих швидкостях внутрішніх потоків потрібна подача тепла приблизно 0,8 Гкал/МТ НОАс (що дорівнює еквівалентному значенню, використовуваному у звичайному процесі синтезу оцтової кислоти), у той час як при низьких значеннях швидкостей внутрішніх потоків, потреби подачі тепла значно зменшуються або навіть стають небажаними.

