

Изобретение относится к технологии получения низших карбоновых кислот, в частности, к способам получения уксусной кислоты газофазным карбонилированием метанола.

Известен способ получения уксусной кислоты карбонилированием метанола в газовой фазе в присутствии каталитической системы, содержащей соединения борной и фосфорной кислот и галоидалкил, при температуре 240-260°C, давлении 30-40 атм, объемной скорости 3000-7000 час<sup>-1</sup> и мольном соотношении  $\text{CO}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_3\text{I}=5,74:1,0:0,074$  (1).

Недостатком описанного способа является низкая степень конверсии оксида углерода в уксусную кислоту.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ получения уксусной кислоты газофазным карбонилированием метанола в присутствии каталитической системы, содержащей соединения борной и фосфорной кислот и галоидалкил, при температуре 240-300°C, давлении 40 атм, объемной скорости 3000 час<sup>-1</sup> и мольном соотношении  $\text{CO}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_3\text{I}=5,74:1,0:0,074$  (2).

Недостатком известного способа является низкая степень конверсии оксида углерода в уксусную кислоту, не превышающая 10%, а также использование в качестве исходного газа чистого оксида углерода, что связано со значительными затратами для его получения.

В основу изобретения поставлена задача создания такой технологии получения уксусной кислоты, в которой использование циркуляционного газа в смеси со свежим СО-содержащим газом позволяет повысить степень конверсии оксида углерода в уксусную кислоту и значительно сократить расход чистого оксида углерода.

Поставленная задача решается так, что в способе получения уксусной кислоты путем газофазного карбонилирования метанола в присутствии каталитической системы, содержащей кислотнo-основной компонент, например соединения борной и фосфорной кислот и галоидалкил, при повышенных температуре и давлении с последующим выделением целевого продукта ректификацией согласно изобретению карбонилирования осуществляют в проточно-циркуляционной установке при объемном соотношении циркуляционного газа к свежему СО-содержащему газу, равном 14,17-37,92:1 и мольном соотношении реагирующих компонентов на входе в реактор  $\text{CO}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_3\text{I}$ , равном 2,20:5,24:1,0:0,08-0,152 при температуре на входе в реактор 185-213°C и на выходе из реактора 237-250°C и давлении 40-60 атм.

В основу предлагаемого способа положена выявленная авторами и не описанная ранее зависимость степени конверсии оксида углерода в уксусную кислоту в присутствии борфосфатного катализатора от объемного соотношения циркуляционный газ - свежий газ. При этом оптимальная степень конверсии наблюдается в диапазоне объемного соотношения циркуляционный газ:свежий газ, равном 14,17-37,92:1. При более низких и более высоких соотношениях степень конверсии оксида углерода в уксусную кислоту снижается.

Выбор заявляемых пределов мольных соотношений компонентов на входе в реактор, температуры на входе и выходе из реактора и давления процесса объясняется тем, что в указанных пределах достигается оптимальная степень конверсии оксида углерода в уксусную кислоту.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Примеры 1-19. В обогреваемый реактор проточно-циркуляционной установки загружают 1 л катализатора, содержащего 1,57 мас. % борфосфата на угле марки "АРБ". После продувки реактора азотом и опрессовки реакционным газом начинают разогрев катализатора в потоке синтез-газа до температуры синтеза со скоростью 30°C в час. После достижения в зоне катализатора температуры 180°C катализатор выдерживают в этих условиях в течение 2-х часов и затем шприц - насосом подают в испаритель рабочую жидкость, содержащую метанол, йодистый метил, воду и метилацетат. В испарителе пары рабочей жидкости смешиваются со свежим СО-содержащим и циркуляционным газом и полученная смесь поступает в реактор. Систему выдерживают при указанных параметрах в течение 20 часов для стабилизации технологического режима. После этого проводят опыт в течение 4 часов при давлении 40-60 атм и температуре на входе в реактор 185-213°C и на выходе из реактора 237-250°C. Полученную реакционную смесь направляют через последовательно соединенные холодильники в соответствующие им сепараторы. Сливаемый конденсат подвергают хроматографическому анализу (носитель ПЭГ-40М на полихrome-1). Выходящий из сепараторов циркуляционный газ циркуляционным компрессором направляют в испаритель, часть его отбирают и подают на продувку. Состав газа также определяют хроматографически.

Товарную уксусную кислоту выделяют ректификацией.

Условия и результаты осуществления заявляемого способа получения уксусной кислоты приведены в таблицах 1-6.

В таблице 1 приведены количество и состав свежего исходного газа.

В таблице 2 приведены количество и состав продувочного и циркуляционного газов.

В таблице 3 даны количество подаваемой рабочей жидкости, количество и состав сливаемого конденсата.

В таблице 4 приведен баланс реагирующих веществ на входе и на выходе из реактора.

В таблице 5 приведена сработка оксида углерода в уксусную кислоту по сравнению с получаемой уксусной кислотой.

В таблице 6 приведены основные технологические параметры проведения экспериментов и полученные результаты, а именно:

соотношение циркуляционного газа к свежему равно 14,17-37,92:1, соотношение реагирующих компонентов на входе в реактор  $\text{CO}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_3\text{I}$ , равное 2,20-5,24:1,0:0,08-0,152, и полученная степень конверсии оксида углерода, равная 88,0-93,6%.

Пример 20 (сравнительный). В реактор проточной установки загружают 10 мл угля марки "АРБ" в качестве катализатора. После продувки реактора азотом и опрессовки реакционным газом начинают разогрев катализатора в потоке синтез-газа до температуры 290°C. Подают рабочую жидкость со скоростью 21,81 г/час, имеющую состав:  $\text{CH}_3\text{OH}$  - 76,58 вес. %,  $\text{CH}_3\text{I}$  - 23,42 вес. %. Расход синтез-газа - 51,54 л/час. Его состав, об. %:  $\text{CO}$  - 23,88;  $\text{H}_2$  - 70,96;  $\text{CO}_2$  - 0,46;  $\text{N}_2$  - 4,29;  $\text{CH}_4$  - 0,41. Давление 50 атм,  $W$  - 6149 час<sup>-1</sup>. При таких условиях сливают 11,93 г/час конденсата, имеющего, вес. %:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  - 59,0;  $\text{CH}_3\text{OH}$  - 6,7;  $\text{CH}_3\text{I}$  - 5,5;  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  - 10,3;  $\text{H}_2\text{O}$  - 18,5. При этом конверсия  $\text{CO}$  составляет 19,8%.

Из таблиц видно, что положительный эффект предлагаемого способа получения уксусной кислоты по сравнению с прототипом заключается в том, что предлагаемый способ позволяет повысить степень конверсии оксида углерода с 19,8% до 9,6%.

При изменении соотношения циркуляционный газ: свежий газ, как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения, наблюдается снижение степени конверсии оксида углерода в уксусную кислоту (см. примеры 16 и 19).

При изменении мольного соотношения оксида углерода ниже 2,2 и выше 5,24 также наблюдается снижение степени конверсии оксида углерода (см. примеры 19 и 20).

Увеличение соотношения йодистого метила приводит к неоправданным затратам этого соотношения дорогого и дефицитного вещества.

Снижение количества йодистого метила уменьшает конверсию оксида углерода (см. пример 20).

В результате после ректификации получают товарную уксусную кислоту, соответствующую требованиям потребителя по ГОСТ 19814-74 с изменениями № 1 и № 2 сорт I.

Таблица 1

Количество и состав свежего газа

№ примера	Кол-во, л/час	Состав, об. %				
		CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
1	225,3	39,1	53,3	2,0	5,0	0,6
2	231,8	37,5	47,9	3,2	10,2	1,2
3	212,1	37,9	47,7	2,8	10,1	1,5
4	255,6	34,1	51,6	3,0	9,6	1,7
5	246,7	36,4	48,2	2,7	11,0	1,7
6	269,1	36,4	43,8	4,0	13,8	2,1
7	206,9	40,9	52,7	1,7	4,2	0,5
8	200,1	38,6	54,9	1,9	4,1	0,5
9	207,8	39,0	53,7	2,2	4,6	0,5
10	239,8	38,2	54,0	2,9	4,4	0,5
11	215,6	37,7	52,8	4,2	4,7	0,6
12	228,5	36,9	48,3	3,1	9,7	2,0
13	290,7	31,2	61,2	0,9	4,3	2,4
14	251,8	38,1	53,6	1,0	4,3	3,0
15	296,5	33,3	58,0	0,9	5,4	2,4
16	261,4	39,3	53,3	1,7	5,1	0,6
17	256,5	36,2	56,2	0,8	4,4	2,4
18	428,0	26,3	69,1	1,3	3,0	0,3
19	157,5	25,0	70,0	1,4	3,1	0,5
20	51,54	23,88	70,96	0,46	4,29	0,41

Таблица 2

Количество и состав циркуляционного и продувочного газа

№ примера	Кол-во циркуляционного газа, л/час	Кол-во продувочного газа, л/час	Состав циркуляционного газа и продувки, об. %					
			CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Неконденсирующиеся примеси
1	7929	149,0	6,2	63,95	2,25	8,05	19,4	0,15
2	8230	149,8	6,75	62,52	3,55	12,45	14,55	0,18
3	8045	156,8	5,65	60,16	3,65	14,35	16,0	0,19
4	7905	162,8	6,25	58,17	4,05	14,35	17,0	0,18

Продолжение табл. 2

№ примера	Кол-во циркуляционного газа, л/час	Кол-во продувочного газа, л/час	Состав циркуляционного газа и продувки, об. %					
			CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Неконденсирующиеся примеси
5	4929	159,5	6,65	55,03	3,65	17,3	17,15	0,22
6	6614	181,0	6,2	50,71	5,20	20,98	16,76	0,15
7	7410	152,0	6,3	67,92	2,45	6,20	16,95	0,18
8	7475	151,3	6,15	67,76	2,40	7,0	16,15	0,54
9	7372	152,0	6,35	66,52	2,70	7,01	17,15	0,27
10	7372	174,5	6,20	67,57	3,60	6,25	16,20	0,18
11	7106	155,8	6,15	67,17	4,55	6,40	15,5	0,23
12	4980	112,3	6,9	55,67	3,80	15,45	18,0	0,18
13	7391	139,7	5,9	65,80	1,20	7,0	19,9	0,20

14	7410	156,0	7,25	66,41	1,30	6,60	18,2	0,24
15	7486	156,3	6,25	67,69	1,10	6,35	18,4	0,21
16	3705	148,8	6,6	67,88	2,2	7,0	16,1	0,22
17	7770	120,5	6,55	69,48	1,10	5,60	17,05	0,22
18	5420	381,0	7,35	79,46	1,40	3,65	7,95	0,19
19	6300	150,0	11,00	73,10	1,50	4,00	10,2	0,20
20	Установка проточная							

Таблица 3

Количество подаваемой рабочей жидкости, количество и состав сливаемого конденсата

№ примера	Кол-во рабочей жидкости, г/час	Конденсат из сепаратора						
		г/час	Состав, мас. %					
			CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> I	CH <sub>3</sub> COOH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COOH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O
1	307,76	392,1	5,26	11,21	11,92	19,72	51,8	0,09
2	307,76	379,97	5,32	11,56	12,92	17,84	52,19	0,17
3	307,76	361,39	5,37	12,13	12,80	17,90	51,55	0,25
4	307,76	372,32	4,51	11,77	12,95	16,97	53,54	0,26
5	307,76	383,6	3,90	11,44	14,41	17,62	52,0	0,63
6	307,76	390,2	3,12	11,22	10,13	15,88	59,56	0,09
7	316,06	398,55	3,03	14,05	12,98	21,70	48,19	0,05
8	316,06	398,51	2,42	14,05	13,93	26,82	42,68	0,10
9	316,06	404,26	1,91	13,85	11,10	26,44	46,52	0,18
10	336,82	422,0	2,33	14,12	12,12	21,53	49,8	0,10
11	316,06	408,13	0,34	13,72	9,04	28,20	47,87	0,83
12	307,76	377,76	6,00	11,68	13,35	16,80	52,01	0,16
13	357,35	420,42	5,37	11,85	14,27	15,12	53,21	0,18
14	406,83	478,63	9,51	10,41	16,20	17,82	45,39	0,67
15	413,80	486,82	9,05	10,24	17,75	17,16	45,60	0,20
16	398,80	469,23	9,05	10,65	17,87	16,72	45,35	0,36
17	416,03	524,21	5,3	10,80	14,9	21,8	46,9	0,30
18	302,25	405,15	0	10,90	11,50	18,3	55,99	3,31
19	161,30	189,76	19,0	11,0	17,0	17,3	33,2	2,5
20	21,81	11,93	6,7	5,5	10,3	18,5	59,0	-

Таблица 4

Баланс реагирующих веществ на входе и выходе из реактора

№ примера	Вход, г/час				Выход, г/час			
	Циркуляционный газ	Рабочая жидкость	Свежий газ		Продукта	Конденсат	Циркуляционный газ	
1	3365,62	307,76	144,76	3818,14	63,25	392,1	3365,62	3820,97
2	3929,57	307,76	164,67	4402,0	71,52	379,97	3929,57	4381,06
3	4007,01	307,76	150,24	4465,01	78,07	361,38	4007,01	4446,46
4	4099,68	307,76	169,55	4576,99	84,40	372,32	4099,68	4556,40
5	2718,68	307,76	172,84	3199,28	87,98	383,60	2718,68	3190,26
6	4062,31	307,76	204,26	4574,33	111,16	390,20	4062,31	4563,67
7	2926,27	316,06	133,34	3375,67	60,03	398,55	2926,27	3384,85
8	2982,08	316,06	124,81	3422,95	60,38	398,51	2982,08	3440,97
9	3035,93	316,06	132,95	3484,94	62,60	404,26	3035,93	3502,79
10	3032,24	336,82	153,75	3522,81	71,78	422,0	3032,24	3526,02
11	3030,81	316,06	143,17	3490,04	66,43	408,13	3030,81	3505,37
12	2691,08	307,76	160,03	3158,87	60,66	377,76	2691,08	3129,50
13	2914,44	357,35	155,02	3426,81	55,08	420,42	2914,44	3389,94
14	2942,67	406,83	155,86	350536	62,02	478,63	2942,67	3483,22
15	2841,69	485,82	169,13	3497,64	59,32	486,82	2841,69	3387,83
16	1474,97	416,03	167,40	2058,40	59,22	524,20	1474,97	2058,39
17	2845,30	398,80	151,46	3395,65	44,04	469,23	2845,39	3358,66
18	1630,10	302,25	202,30	2134,65	114,60	405,15	1630,10	2149,85
19	1929,42	161,30	74,44	2165,16	60,2	189,76	1929,42	2119,18
20	-	21,81	22,06	43,87	33,15	11,93	-	45,08

Таблица 5

Сработка оксида углерода в уксусную кислоту

№ примера	Вход в реактор СО							Выход из реактора СО			Моль	Сработк а СО, моль	Образов ание уксусно й к-ты, моль
	Свежий газ			Циркуляционный газ			Σ, моль	циркуля ционный газ, л/час	продукта				
	л/час	%об,	моль	л/час	%об,	моль			л/час	% об.			
1	225,3	39,1	3,93	7929	6,20	21,95	25,88	7929	149,0	6,20	22,36	3,52	3,38
2	231,8	37,5	3,88	8231	6,75	24,80	28,68	8231	149,8	6,75	25,25	3,42	3,31

3	212,1	37,9	3,59	8044	5,65	20,29	23,88	8044	156,8	5,65	20,68	3,19	3,11
4	255,6	34,1	3,89	7905	6,25	22,06	25,95	7905	162,8	6,25	22,51	3,44	3,32
5	246,7	36,4	4,00	4929	6,65	14,63	18,63	4929	159,5	6,65	15,11	3,52	3,32
6	269,1	36,4	4,37	6614	6,20	18,31	22,68	6614	181,0	6,20	18,81	3,87	3,87
7	206,9	40,9	3,78	7410	6,30	20,84	24,62	7410	152,0	6,30	21,27	3,35	3,20
8	200,1	38,6	3,45	7475	6,15	20,52	23,97	7475	151,3	6,15	20,94	3,03	2,83
9	207,8	39,0	3,62	7372	6,35	20,90	24,52	7372	152,0	6,35	21,33	3,19	3,13
10	239,8	38,2	4,09	7372	6,20	20,40	24,49	7372	174,5	6,20	20,89	3,60	3,50
11	215,6	37,7	3,63	7106	6,15	19,51	23,14	7106	155,8	6,15	19,94	3,20	3,26
12	228,5	36,9	3,76	4980	6,90	15,34	19,10	4980	112,5	6,90	15,69	3,41	3,27
13	290,7	31,2	4,05	7391	5,90	19,47	23,52	7391	139,7	5,90	19,83	3,68	3,72
14	251,8	38,1	4,28	7410	7,25	23,98	28,26	7410	156,0	7,25	24,49	3,77	3,62
15	296,5	33,3	4,41	7486	6,25	20,89	25,30	7486	156,3	6,25	21,32	3,98	3,70
16	261,4	39,3	4,59	3705	6,60	10,92	15,51	3705	148,8	6,60	11,35	4,16	4,10
17	256,5	36,2	4,14	7770	6,55	22,72	26,86	7770	120,3	6,55	23,07	-3,79	3,54
18	428,0	26,3	5,02	5420	7,35	17,78	22,80	5420	381,0	7,35	19,03	3,77	3,78
19	157,5	25,0	1,75	6300	11,0	30,94	32,69	6300	150,0	11,0	31,67	1,02	1,05
20	51,54	23,88	0,55	-	-	-	0,55	-	57,94	17,99	0,45	0,105	0,11

Таблица 6

Условия и результаты осуществления получения уксусной кислоты по предлагаемому способу

№ пример а	Дав ление, атм	t, °С		Количество реагирующих компонентов на входе в реактор						Мольное соотношение			Соотно шение цирк. газ свежий газ	Конвер сия СО в уксусну ю кислоту , %
		вход	выход	СО		СН <sub>3</sub> ОН		СН <sub>3</sub> І		СО	СН <sub>3</sub> ОН	СН <sub>3</sub> І		
				г/час	моль/час	г/час	моль/час	г/час	моль/час					
1	50	202	241	724,64	25,88	175,1	5,47	78,4	0,552	4,73	1,0	0,099	35,19	89,6
2	60	207	240	803,04	28,68	175,0	5,47	90,6	0,638	5,24	1,0	0,117	35,51	88,1
3	50	203	237	668,64	23,88	174,6	5,45	92,2	0,649	4,38	1,0	0,119	37,92	88,9
4	50	203	240	726,60	25,95	174,9	5,46	89,8	0,632	4,75	1,0	0,116	30,98	88,4
5	60	185	240	521,64	18,63	174,5	5,45	71,9	0,506	3,42	1,0	0,093	19,98	88,0
6	50	196	241	635,04	22,68	174,5	5,45	80,8	0,569	4,16	1,0	0,100	24,58	88,6
7	50	194	239	689,36	24,62	168,1	5,25	107,3	0,755	4,69	1,0	0,144	35,81	88,7
8	50	194	241	671,16	23,97	168,0	5,25	107,7	0,755	4,79	1,0	0,152	37,35	88,0
9	50	196	241	686,56	24,52	167,9	5,25	106,5	0,750	4,67	1,0	0,143	35,47	88,1
10	50	193	240	685,72	24,49	179,0	5,61	111,2	0,783	4,38	1,0	0,140	30,74	88,2
11	50	196	241	647,92	23,14	167,8	5,25	104,3	0,734	4,41	1,0	0,140	32,96	88,2
12	50	185	240	534,80	19,10	174,7	5,45	72,8	0,513	3,50	1,0	0,090	21,79	90,7
13	40	200	250	658,56	23,52	203,1	6,35	94,1	0,663	3,80	1,0	0,104	25,42	90,9
14	50	213	250	791,28	28,26	231,9	7,24	96,3	0,678	4,55	1,0	0,094	29,43	88,2
15	50	212	250	708,40	25,30	235,7	7,36	97,2	0,684	4,08	1,0	0,093	25,25	93,6
16	50	202	249	434,10	15,5	225,2	7,04	81,6	0,575	2,20	1,0	0,08	14,17	99,4
17	40	202	250	752,08	28,86	227,3	7,10	97,9	0,689	4,33	1,0	0,097	30,29	91,5
18	50	194	250	638,40	22,80	169,5	5,30	73,5	0,518	3,20	1,0	0,098	12,66	75,2
19	50	200	240	915,32	32,69	180,0	5,62	70,0	0,493	5,81	1,0	0,087	40,00	75,0
20	50	-	290	15,40	0,55	9,36	0,29	2,86	0,02	2,0	1,0	0,07	-	19,8