



(19) **SU** (11) **1223598** **A**

(51) 4 C 07 C 69/06, 67/29

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3701399/23-04

(22) 08.02.84

(72) Ю.А.Паздерский, И.И.Станчак,
В.П.Скачко, В.В.Лещок, М.Д.Андру-
хов, И.И.Моисеев, Н.М.Жаворонков,
В.М.Зимин, И.Ф.Пименов, В.А.Роман-
чук, О.А.Тагаев и Г.В.Щемелев

(53) 547.291⁷.26.07(088.8)

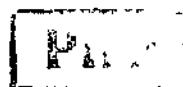
(56) Патент ФРГ № 2243811,
кл. C 07 C 69/06, опублик. 1974.

Патент ФРГ № 2710726,
кл. C 07 C 69/06, опублик. 1977.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛФОР-
МИАТА карбонилированием метанола
при повышенной температуре и дав-
лении 2,0-4,0 МПа в присутствии
алкоголята щелочного металла в ка-
честве катализатора, отлича-
ющийся тем, что, с целью
увеличения конверсии оксида угле-
рода, повышения удельной произво-
дительности и устранения забивок
реакторного узла продуктами раз-
ложения катализатора, карбонилирова-
ние метанола осуществляют при тем-
пературе 60-110°C в присутствии
0,2-6 мас.% метилата натрия в вер-
тикальном аппарате, создающем раз-
витую поверхность контакта газа и
жидкой смеси метанола, образующе-

гося метилформиата и катализатора
за счет диспергирования оксида уг-
лерода в нижней части аппарата под-
вижными соплами, приводимыми в дви-
жение вращающимся вертикальным пу-
стотелым валом, через который в ап-
парат вводят исходный оксид угле-
рода, непрореагировавший оксид уг-
лерода, собирающийся у центра ап-
парата, по высоте слоя жидкости
диспергируют расположенными на том
же валу горизонтальными вращающи-
мися дисками, снабженными по пери-
ферии диспергирующими отверстиями,
при линейной скорости движения
диспергирующих сопел и дисков от-
носительно жидкости 3-7,5 м/с, при
этом свежий метанольный раствор ка-
тализатора подают в верхнюю часть
аппарата противотоком к выводимой
из него газовой смеси, содержащей
оксид углерода, а из нижней части
аппарата выводят на разделение жид-
кую смесь метанола, метилформи-
ата, катализатора и продуктов его
разложения, съем тепла реакции
карбонилирования осуществляют при
помощи метанола, циркулирующего в
змеевиковом холодильнике, встроен-
ном в аппарат карбонилирования.

(19) **SU** (11) **1223598** **A**



Изобретение относится к усовершенствованному способу получения метилформата карбонилированием метанола, являющегося исходным продуктом при получении муравьиной кислоты - консерванта сельскохозяйственных кормов.

Цель изобретения - увеличение конверсии оксида углерода, повышение удельной производительности и устранение забилок реакторного узла продуктами разложения катализатора.

Процесс карбонилирования метанола проводят в аппарате, создающем развитую поверхность контакта фаз вследствие распыления оксида углерода в завихренном слое жидкой смеси карбонилирования подвижными соплами, приводимыми в движение вращающимся пустотелым валом, через который в аппарат вводят оксид углерода. Для повторного многократного распыления оксида углерода по высоте слоя жидкости, состоящей из метанола, метилата щелочного металла и метилформата, применяют вращающиеся на валу горизонтальные оребренные диски с отверстиями по периферии. Тепло отводят посредством встроеного в аппарат теплообменника.

На фиг. 1 изображен аппарат для карбонилирования метанола, фронтальная проекция и сечение А-А; на фиг. 2 - основные конструктивные элементы аппарата - подвижные сопла, посаженные на вал, и диспергирующий диск.

Аппарат содержит вертикальный цилиндрический корпус 1, в котором размещен пустотелый вращающийся вал 2 с закрепленными на нем в виде Сегнетового колеса соплами 3 и дисками 4, опирающийся на подпятник 5. Вал 2 приводится во вращение электроприводом (на фигурах не показан) и уплотнен торцовым уплотнением 6. Для ввода сырья и вывода продуктов служат штуцер 7 ввода метанола и катализатора, штуцер 8 ввода свежего оксида углерода, штуцер 9 вывода инертных, штуцер 10 вывода жидкой смеси карбонилирования. Оксид углерода вводится в реакционную зону через устройство 11 ввода в вал, пустотелый вал 2 и выбрасывается в жидкую смесь вращающимися соплами 3, закрепленными на валу 2. Для отвода тепла из зоны реакции карбонили-

рования метанола в аппарате предусмотрен змеевик 12.

В аппарат через штуцер 7 непрерывно подают смесь метанола и катализатора карбонилирования. Одновременно приводят во вращение пустотелый вал 2 с диспергирующими соплами 3 и дисками 4 и вводят через штуцер 8, устройство 11 ввода в вал, пустотелый вал 2 и сопла 3 газ, содержащий окись углерода. При достаточно быстром вращении вала 2 (линейная скорость сопел 3-7,5 м/с) достигается высокая степень диспергирования газа в жидкости, обусловленной гидродинамическими условиями движения сопел в жидкой среде.

Дополнительному многократному диспергированию газа в жидкости служат оребренные диспергирующие диски с отверстиями по периферии (фиг. 2). Диски 4 закреплены на валу 2 и вращаются вместе с ним.

Все примеры осуществления способа проводят в аппарате диаметром 0,15 м и высотой 1 м (объемом 16,7 л), в котором на расстоянии 0,1 м от дна на пустотелом валу диаметром 0,02 м размещены в виде Сегнетового колеса сопла ввода окиси углерода. На том же валу закреплено 5-10 распределительных дисков с отверстиями по периферии диаметром 130 мм. Частота вращения вала соответствует линейной скорости движения сопел и диспергирующих отверстий дисков относительно жидкости 3-7,5 м/с. Тепло из реакционной зоны отводят при помощи змеевикового теплообменника с диаметром трубки 0,006 м и теплообменной поверхностью 0,28 м².

Пример 1. Через штуцер 7 в аппарат непрерывно подают 37,47 кг/ч раствора 2,5 мас.% метилата натрия в метаноле. Влажность исходного метанола 0,04 мас.%. Через штуцер 8 непрерывно вводят в аппарат 12,22 кг/ч (9,78 нм³/ч) оксида углерода под давлением 4,0 МПа (содержание влаги 20 ч на млн., оксида углерода 99,2 об.%). В аппарате поддерживают температуру 80±5°C и давление 4,0 МПа. Степень заполнения его 0,91. На валу закреплены 5 распределительных дисков (расстояние между ними 0,1 м). Линейная скорость сопел и диспергирующих отвер-

ствий дисков относительно жидкости 4,0 м/с. Температура охлаждающего агента (метанол) 55°C. Из реактора через штуцер 10 непрерывно отводят 49,16 кг/ч смеси (по данным хроматографического и химического анализов) состава, мас.% (кг/ч): 47,06 (23,21) метанола; 51,0 (25,00) метилформиата; 1,81 (0,89) метилата натрия; 0,13 (0,06) твердых взвешенных частиц формиата и бикарбоната натрия.

Вводимые из аппарата через штуцер 9 газы сдувки (0,53 кг/ч) содержат по данным хроматографического анализа 79,66 об.% (0,43 кг/ч) оксида углерода и 20,34 об.% (0,10 кг/ч) азота и других инертных.

Жидкую смесь продуктов карбонилирования фильтруют и перегоняют в ректификационной колонне. После перегонки выделяют в качестве дистиллята 25 кг/ч смеси, содержащей 99,9 мас.% метилформиата и 0,1 мас.% метанола, в виде кубового остатка 24,09 кг/ч смеси состава, мас.%: 0,10 метилформиата, 96,24 метанола, 3,66 метилата натрия.

На фильтре осажается 0,07 кг/ч смеси формиата и бикарбоната натрия с примесью метилата натрия. Кубовый остаток ректификации непрерывно смешивают с 13,33 кг/ч свежего метанола и 0,06 кг/ч метилата натрия и возвращают в аппарат карбонилирования.

Конверсия метанола 36,5% оксида углерода 96,4%. Удельная производительность 0,415 кг/м³.с.

Пример 2. Аппаратурное оформление процесса, как в примере 1, но на пустотелом вращающемся валу закреплены 8 дисков на расстоянии 80 мм друг от друга.

Карбонилирование метанола осуществляют при давлении 2,0 МПа, температуре в зоне реакции 60°C (температура охлаждающего агента 40°C), концентрация катализатора в жидком исходном растворе 0,2 мас.%. Необходимая для процесса степень диспергирования достигается при линейной скорости движения сопел ввода окиси углерода относительно жидкой фазы 3 м/с.

В аппарат карбонилирования подают 5,34 кг/ч (4,28 нм³) 99,2%-ной окиси углерода влажностью 20 ч. на

мин. и 28,66 кг/ч 0,2%-ного раствора метилата натрия в метаноле. Влажность исходного метанола 0,04 мас.%. Из верхней части аппарата отбирают 0,34 кг/ч (0,28 нм³/ч) газовых сдувок, содержащих 87 об.%, оксида углерода и 13 об.% инертных. Из нижней части отводят 33,66 кг/ч жидкой смеси состава, мас.% (кг/ч): 68,10 (22,92) метанола, 31,69 (10,67) метилформиата, 0,01 (0,02) метилата натрия, 0,14 (0,049) твердых взвешенных частиц продуктов разложения катализатора.

После отделения на фильтре около 53 г/ч осадка жидкую смесь разделяют ректификацией. Дистиллят (10,71 кг/ч) содержит 99,2% метилформиата и 0,8% метанола. Кубовую смесь ректификации (22,89 кг/ч) состава, мас.%: 99,73 метанола, 0,19 метилформиата и 0,08 метилата натрия смешивают с 5,76 кг/ч свежего метанола и 0,04 кг/ч метилата натрия и возвращают в аппарат карбонилирования.

Конверсия метанола 19,8%, оксида углерода 94,4%. Удельная производительность 0,177 кг/м³.с.

Пример 3. Аппаратурное оформление процесса, как в примере 1, но относительная скорость диспергирующих сопел ввода окиси углерода равна 7,5 м/с, а для повторного диспергирования используют 8 расщепительных дисков, закрепленных на валу.

Процесс карбонилирования метанола осуществляют при температуре 80°C и давлении окиси углерода 4,0 МПа. Концентрация метилата натрия в исходном метаноле 0,5 мас.%. Степень заполнения реактора 0,89.

В верхнюю часть аппарата карбонилирования непрерывно вводят 33,98 кг/ч и 0,5%-ного раствора метилата натрия в метаноле. Влажность исходного метанола равна 0,04 мас.%. Одновременно через распылительные сопла в аппарат вводят 10,27 кг/ч (8,22 нм³/ч) 99,2%-ной окиси углерода (остальное инертные) влажностью 30 ч. на млн. При вращении вала линейная скорость сопел относительно жидкости достигает 7,5 м/с.

Из верхней части аппарата отводят 0,37 кг/ч (0,3 нм³/ч) газовых сдувок, содержащих 75,67% окиси углерода, остальное инертные.

Из нижней части выводят 43,89 кг/ч смеси состава, мас.% (кг/ч): 51,33 (22,53) метанола; 48,23 (21,17) метилформиата; 0,29 (0,129) метилата натрия; 0,13 (56) твердых продуктов разложения катализатора.

После отделения на фильтре около 70 г/ч осадка жидкую смесь разделяют ректификацией. Дистиллят (21,2 кг/ч) содержит 99,1 мас.% метилформиата и 0,9 мас.% метанола. Кубовую смесь ректификации 22,61 кг/ч состава, мас.-%: 98,78 метанола; 0,7 метилформиата и 0,51 метилата натрия смешивают с 11,46 кг/ч метанола и 0,055 кг/ч метилата натрия и возвращают на карбонилирование.

Конверсия метанола 33,34% оксида углерода 97,25%. Удельная производительность 0,35 кг/м³·с.

Пример 4. Аппаратурное оформление процесса, как в примере 1, но относительная скорость диспергирующих отверстий сопел и распределительных дисков равна 7,5 м/с, а для повторного диспергирования используют 10 распределительных дисков, закрепленных на валу на расстоянии 60 мм друг от друга.

Метанол карбонилируют малоконцентрированной окисью углерода (86 об.%) при температуре 110°C и общем давлении 4,0 МПа. Парциальное давление окиси углерода 3,3 МПа. Концентрация метилата натрия в исходном метаноле 6 мас.%. Уровень жидкости, поддерживаемый в реакторе, равен 86%-ному заполнению (14,4 л),

В верхнюю часть аппарата подают 33,33 кг/ч 6%-ного раствора метилата натрия в метаноле. Влажность исходного метанола равна 0,04 мас.%. Одновременно движущимися соплами

в жидкости диспергируют 9,43 кг/ч (7,56 нм³/ч) газовой смеси, содержащей 86 об.% окиси углерода (остальное азот, водород и инертные), влажностью 40 ч. на млн.

Для поддержания постоянного уровня из аппарата выводят 41,05 кг/ч смеси состава, мас.% (кг/ч): 54,91 (22,54) метанола; 40,19 (16,5) метилформиата; 4,77 (1,96) метилата натрия; 0,13 (0,052) твердых продуктов разложения щелочного алкоголя.

Газовые сдвиги (1,71 кг/ч или 1,37 нм³/ч), отводимые из верхней части аппарата, содержат 22,8 об.% окиси углерода, 77,2 об.% азота и других инертных (в т.ч. водорода).

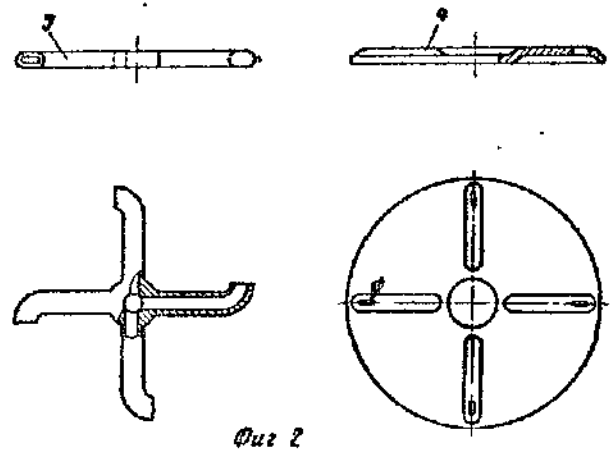
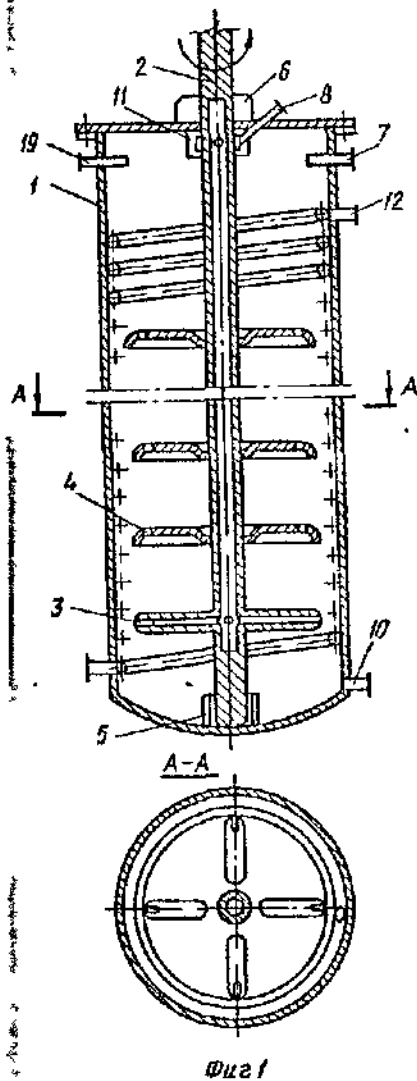
Фильтрованием жидкой смеси получают 60 г осадка, содержащего 86,67 мас.% формиата и бикарбоната натрия и 13,33 мас.% метилата натрия.

Фильтрат непрерывно разделяют ректификацией и получают 16,5 кг/ч дистиллята, содержащего 98,8 мас.% метилформиата и 1,2 мас.% метанола. Кубовый остаток ректификации

(24,49 кг/ч) состава, мас.-%: 91,22 метанола; 0,82 метилформиата и 7,97 метилата натрия непрерывно смешивают с 8,99 кг/ч метанола и 0,05 кг/ч метилата натрия и возвращают в аппарат карбонилирования.

Конверсия метанола 28,0, оксида углерода 95,2%. Удельная производительность 0,271 кг/м³·с.

На протяжении 1200 ч непрерывной работы выделение твердых продуктов разложения катализатора наблюдалось только на фильтрах очистки жидкой смеси карбонилирования метанола и больше ни в одной точке реакторного и ректификационного узла.



Фиг 2

Редактор А.Бородин Составитель Ю.Сучков Техред О.Гортвай Корректор О.Луговая

Заказ 297/ДСП Тираж 261 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

