



УКРАЇНА

(19) UA (11) 92054 (13) C2

(51) МПК

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

C07C 51/25 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ КАРБОНІЛЮВАННЯ СПИРТУ

1

(21) а200809074
(22) 22.11.2006
(24) 27.09.2010
(86) PCT/GB2006/004358, 22.11.2006
(31) 60/751,989
(32) 21.12.2005
(33) US
(46) 27.09.2010, Бюл.№ 18, 2010 р.
(72) БІВІС РІЧАРД, GB, ХЕННІГАН ШОН ЕНТОНІ, GB, МАСКЕТТ МАЙКЛ ДЖЕЙМС, GB
(73) БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, GB
(56) WO, 2005092829, A1, 06.10.2005
GB, 1261170, A, 26.01.1972
US, 6114576, A, 05.09.2000
(57) 1. Спосіб карбонілювання спирту й/або його реакційноздатного похідного, який включає наступні стадії:
(а) подача одного або декількох потоків вихідних матеріалів реакційної зони в реакційну зону, де щонайменше один потік вихідних матеріалів реакційної зони включає спирт і/або його реакційноздатне похідне й щонайменше один потік вихідних матеріалів реакційної зони включає монооксид вуглецю,
(б) підтримування в реакційній зоні температури й тиску, достатніх для створення можливості протікання екзотермічної реакції карбонілювання з одержанням карбонової кислоти й/або ангідриду карбонової кислоти,
(в) видалення з реакційної зони одного або декількох потоків продуктів, що включають карбонову кислоту й/або ангідрид карбонової кислоти,
(г) передача тепла, яке має щонайменше частину одного або декількох потоків продуктів, першому теплообмінному потоку, який відрізняється тим, що додатково тепло від другого теплообмінного потоку передають потоку вихідних матеріалів реакційної зони стадії (а) перед подачею цього потоку вихідних матеріалів реакційної зони в реакційну зону, причому температура другого теплообмінного потоку перед передачею тепла нижче температури одного або декількох потоків продуктів.
2. Спосіб за п. 1, у якому температура другого теплообмінного потоку перед передачею тепла потоку вихідних матеріалів реакційної зони нижче

2

температури першого теплообмінного потоку перед передачею тепла стадії (г).
3. Спосіб за п. 1 або п. 2, у якому температура другого теплообмінного потоку перед передачею тепла потоку вихідних матеріалів реакційної зони нижче 150 °C.
4. Спосіб за одним з пп. 1-3, у якому перший теплообмінний потік являє собою стиснену водяну пару, яку подають.
5. Спосіб за п. 4, у якому стисла водяна пара, яку подають, перебуває під тиском до 0,7 МПа.
6. Спосіб за одним з пп. 1-5, у якому потік вихідних матеріалів реакційної зони стадії (а) являє собою рідкий потік.
7. Спосіб за одним з пп. 1 або 2, у якому потік вихідних матеріалів реакційної зони, якому тепло передають від другого теплообмінного потоку, включає спирт і/або його реакційноздатне похідне.
8. Спосіб за п. 1 або п. 2, у якому будь-який потік продуктів або його частина, тепло якого передають першому теплообмінному потоку на стадії (г), після передачі тепла повертають у реакційну зону.
9. Спосіб за п. 1 або п. 2, у якому температура потоку вихідних матеріалів реакційної зони перед передачею тепла від другого теплообмінного потоку становить 80 °C або нижче.
10. Спосіб за п. 1 або п. 2, у якому щонайменше частину одного або декількох потоків продуктів додатково направляють у зону очищення, а другий теплообмінний потік являє собою технологічний потік зони очищення.
11. Спосіб за п. 10, у якому другий теплообмінний потік являє собою потік очищених карбонової кислоти й/або ангідриду карбонової кислоти як продукту зони очищення.
12. Спосіб за п. 1 або п. 2, у якому процес каталізують гомогенно й у реакційній зоні присутня рідка реакційна композиція, що містить спирт і/або його реакційноздатне похідне, карбонову кислоту й/або ангідрид карбонової кислоти й каталізатор карбонілювання з елементом VIII групи.
13. Спосіб за п. 12, у якому елемент VIII групи як каталізатор карбонілювання вибирають із родію й/або іридію.
14. Спосіб за п. 12 або п. 13, у якому зона очищення включає зону поділу однократним рівноважним

(13) C2
(11) 92054
(19) UA

випарюванням і дистиляційну зону, де щонайменше частину одного або декількох потоків продуктів направляють у зону поділу однократним рівноважним випаром з одержанням рідкої фракції, що включає елемент VIII групи як каталізатор карбонілювання, і парової фракції, що включає карбонову кислоту й/або ангідрид карбонової кислоти, у якому рідку фракцію повертають у реактор, а парову фракцію направляють у дистиляційну зону з

Даний винахід належить до передачі тепла, більш конкретно до способу вловлювання й повторного використання низькопотенціальної теплоти в процесі карбонілювання спирту й/або його реакційноздатного похідного.

Карбонілювання спирту й/або його реакційноздатного похідного з одержанням карбонової кислоти й/або ангідриду карбонової кислоти відомо, як це викладено, наприклад, в EP-A-0144935, EP-A-0643034 і US 6211405.

Типовий гомогенно каталізуємий процес карбонілювання включає контактування монооксиду вуглецю з рідкою реакційною композицією, що включає спирт і/або його реакційноздатне похідне й каталізатор карбонілювання з елементом групи VIII (як правило родієм і/або іридієм) у реакційній зоні при підвищених температурі й тиску, необов'язково в присутності одного або декількох співкаталізаторів і/або промоторів. Карбонову кислоту й/або ангідрид карбонової кислоти виділяють із рідкої реакційної композиції подачею рідкої реакційної композиції в зону поділу однократним рівноважним випаром, з якої рідку фракцію, що включає каталізатор карбонілювання, повертають у реакційну зону, а парову фракцію, що включає карбонову кислоту й/або ангідрид карбонової кислоти, направляють в одну або кілька дистиляційних колон для відділення непрореагувавших реагентів і побічних продуктів від цільових карбонової кислоти й/або ангідриду карбонової кислоти як продуктів. Однак проблема, зв'язана зі способами карбонілювання, полягає в тому, що тепло здатне губитися технологічними потоками, температура яких занадто низька для того щоб воно могло бути де-небудь легко й економічно утилізовано, наприклад температура яких недостатня для того щоб воно могло бути перетворене в подавану стислу водяну пару. Такі технологічні потоки перед напрямком у засіб зберігання або транспортування часто прохолоджують подачею охолодженої води, внаслідок чого, на противагу вловлюванню й ефективній утилізації, тепло губиться у вигляді відходів.

В US 6114576 описаний спосіб екзотермічного гетерогенно каталізуємого карбонілювання, у якому тепло потоку, що відводить із реактора, утилізують нагріванням технологічних потоків у секції витягу продукту процесу. Більше того в GB 1261170 описаний спосіб утилізації тепла при одержанні сечовини, при здійсненні якого тепло, що вивільняє конденсацією в рецикловому потоці, передають потоку реагентів.

одержанням очищеної карбонової кислоти й/або ангідриду карбонової кислоти.

15. Спосіб за п. 1 або п. 2, у якому спирт і/або його реакційноздатне похідне являє собою метанол і/або його реакційноздатне похідне, а продукт являє собою оцтову кислоту.

16. Спосіб за п. 1 або п. 2, у якому в реакційній зоні підтримують температуру в інтервалі від 100 до 300 °C і тиск від 1,7 до 10,0 МПа.

Однак усе ще зберігається потреба в розробці способу карбонілювання, у якому тепло, що у протилежному випадку губиться у вигляді відходів, може бути утилізоване й ефективно використане де-небудь в іншому місці, тобто або в тім же процесі карбонілювання, або в іншому процесі.

Відповідно до даного винаходу пропонується спосіб карбонілювання спирту й/або його реакційноздатного похідного, котрий включає наступні стадії:

(а) подача одного або декількох потоків вихідних матеріалів реакційної зони в реакційну зону, де щонайменше один потік вихідних матеріалів реакційної зони включає спирт і/або його реакційноздатне похідне, і щонайменше один потік вихідних матеріалів реакційної зони включає монооксид вуглецю;

(б) підтримка в реакційній зоні температури й тиску, достатніх для створення можливості протікання екзотермічної реакції карбонілювання з одержанням карбонової кислоти й/або ангідриду карбонової кислоти;

(в) видалення з реакційної зони одного або декількох потоків продуктів, що включають карбонову кислоту й/або ангідрид карбонової кислоти;

(г) передача тепла, що втримується в щонайменше частині одного або декількох потоків продуктів, першому теплообмінному потоку;

який характеризується тим, що тепло передають від другого теплообмінного потоку потоку вихідних матеріалів реакційної зони стадії (а) перед напрямком цього потоку вихідних матеріалів реакційної зони в реакційну зону, у якій температура другого теплообмінного потоку перед передачею тепла нижче температури одного або декількох потоків продуктів.

У способі карбонілювання по даному винаходу один або кілька потоків вихідних матеріалів реакційної зони направляють у реакційну зону, у якій протікає екзотермічна реакція карбонілювання з утворенням одного або декількох потоків продуктів. Першому теплообмінному потоку передають, зокрема подачею стислої водяної пари, тепло від щонайменше частини одного або декількох потоків продуктів, що може бути ефективно використане де-небудь в іншому місці, зокрема в інших частинах того ж процесу карбонілювання або навіть у зовсім іншому процесі. Щонайменше один з потоків вихідних матеріалів реакційної зони нагрівають другим теплообмінним потоком, що має більше низьку температуру, чим температура одного або декількох потоків продуктів, і який як правило являє собою потік, тепло якого в протилежному випадку зви-

чайно губиться у вигляді відкидного тепла. Як наслідок, один або кілька потоків продуктів містять тепло, що надходить від другого теплообмінного потоку разом з теплом, що виділяється екзотермічною реакцією карбонілювання, і це об'єднане тепло може бути передано першому теплообмінному потоку. Таким чином, тепло, що надходить від другого теплообмінного потоку, передають першому теплообмінному потоку для застосування де-небудь в іншій місці, що приведе до зменшеної тепловтрати й підвищеної ефективності процесу.

Другим теплообмінним потоком може бути будь-який потік, що має більше високу температуру, чим потік вихідних матеріалів реакційної зони, що повинен бути нагрітий, температура якого занадто низька для того, щоб бути ефективно використано де-небудь в іншій місці за допомогою засобу прямого теплопереносу, і тепло якого процесом звичайно губиться у вигляді відкидного тепла. Температура другого теплообмінного потоку перед передачею тепла нижче, ніж в одного або декількох потоків продуктів, а переважно нижче, ніж у першого теплообмінного потоку перед нагріванням щонайменше частиною одного або декількох потоків продуктів.

Потік вихідних матеріалів реакційної зони, що нагрівають другим теплообмінним потоком, являє собою будь-який потік вихідних матеріалів, що направляють у реакційну зону і який має більше низьку температуру, чим у другого теплообмінного потоку перед передачею тепла. Прийнятні потоки вихідних матеріалів реакційної зони включають подачу свіжого спирту й/або його реакціноздатного похідного, подачу свіжого монооксида вуглецю або рецикловий потік. У кращому варіанті потік вихідних матеріалів реакційної зони, що нагрівають другим теплообмінним потоком, перебуває в рідкій фазі, оскільки кількість тепла, що поглинає в ході даного підвищення температури, звичайно більше, ніж кількість тепла, що поглинає газоподібним потоком за той же температурний інтервал. Кількість тепла, що може бути поглинено потоком вихідних матеріалів реакційної зони, також пов'язано з його температурою перед передачею тепла, завдяки чому більше низькотемпературний потік вихідних матеріалів реакційної зони в стані поглинати більшу кількість тепла, чим більше високотемпературний потік вихідних матеріалів.

Потік вихідних матеріалів реакційної зони після передачі тепла направляють у реакційну зону, як правило з іншими потоками вихідних матеріалів реакційної зони, такими як інші реагентні й рециклові потоки. У реакційній зоні відбувається екзотермічне карбонілювання з утворенням одного або декількох потоків продуктів, що включають карбонову кислоту й/або ангідрид карбонової кислоти, температура яких вище, ніж у потоку вихідних матеріалів реакційної зони, нагрітого другим теплообмінним потоком. У кращому варіанті один або кілька потоків продуктів мають температуру, що вище, ніж у всіх потоків вихідних матеріалів реакційної зони.

Щонайменше частину одного або декількох потоків продуктів у кращому варіанті направляють у зону очищення для одержання очищених карбо-

нової кислоти й/або ангідриду, що як правило включає одну або кілька дистиляційних колон. Точна природа й конфігурація зони очищення звичайно залежать від сполуки потоку продуктів і робочих умов в інших частинах процесу, таких як реакційна зона. Зона очищення як правило включає один або декілька рециклових потоків, де не-прореагувавши реагенти й компоненти, які можуть бути перетворені в цільові продукти, виділяють із одного або декількох потоків карбонової кислоти й/або ангідриду карбонової кислоти як продуктів і повертають у реакційну зону. Зона очищення як правило також включає потоки, що направляють у відхід, які не повертають назад у реакційну зону і які включають компоненти, які могли б забруднювати продукт. Оскільки очищені потоки продуктів і потоки, що направляють у відхід, назад у реакційну зону не повертають і оскільки їхньої температури як правило занадто низькі для передачі тепла з метою подачі, наприклад, стислої водяної пари, що втримується в них тепло може бути передано потоку вихідних матеріалів реакційної зони відповідно до даного винаходу й, отже, їм може служити другий теплообмінний потік. Для нагрівання потоку вихідних матеріалів реакційної зони, якщо тепло, що втримується в ньому, у протилежному випадку може бути загублено, наприклад якщо відбувається екзотермічна конденсація компонентів газоподібного рециклового потоку, може бути також використаний потік, що повертає із зони очищення в реакційну зону. У кращому варіанті другий теплообмінний потік являє собою технологічний потік, що не повертають назад у реакційну зону, причому кращі потоки являють собою потік, що направляє у відхід, зони очищення або потік очищених карбонової кислоти й/або ангідриду карбонової кислоти як продуктів зони очищення. У найбільш кращому варіанті другий теплообмінний потік являє собою очищений потік карбонової кислоти й/або ангідриду карбонової кислоти як продуктів, оскільки об'єм і, отже, кількість тепла, що втримується в ньому, у загальному більше. Перший теплообмінний потік, якому тепло передають від щонайменше частини одного або декількох потоків продуктів, може являти собою будь-який технологічний потік, температура якого спочатку нижче температури одного або декількох потоків продуктів перед передачею тепла й температура якого в кращому варіанті вище, ніж температура другого теплообмінного потоку перед передачею тепла потоку вихідних матеріалів реакційної зони.

Температура одного або декількох потоків продуктів у кращому варіанті достатня для підвищення температури подаваної водяної пари низького тиску, що як правило перебуває під манометричним тиском до 6 бар (0,7МПа), зокрема від приблизно 5 до 6 бар (від 0,6 до 0,7МПа), а температура як правило становить 150°C або вище. Перший теплообмінний потік, що нагрівають щонайменше частиною одного або декількох потоків продуктів, може являти собою подавану водяну пару низького тиску, як він представлений вище, що може, у свою чергу, бути використано для подальших цілей передачі тепла або усередині того ж процесу, або усередині іншого процесу. По ін-

шому варіанті перший теплообмінний потік може являти собою технологічний потік усередині того ж процесу карбонілювання по даному винаході, наприклад потік вихідних матеріалів для однієї або декількох дистиляційних колон у зоні очищення. В іншому варіанті виконання винаходу перший теплообмінний потік може являти собою технологічний потік з іншого процесу, наприклад технологічний потік процесу одержання вінілацетату, що може розміщатися поблизу джерела оцтової кислоти як вихідного матеріалу. У кращому варіанті перший теплообмінний потік являє собою подаваний стислий потік, що забезпечує більше значну багатосторонність у тому розумінні, яким образом можна використати передачу йому тепла. У кращому варіанті температура одного або декількох потоків продуктів, від яких тепло передають першому теплообмінному потоку, достатня для нагрівання подаваної стислої водяної пари, що володіє температурою 150°C або вище.

Перенос тепла між одним технологічним потоком і іншим як правило досягається за допомогою теплообмінника, у якому обидва потоки перебувають у тепловому контакті між собою, що приводить до охолодження більше гарячого потоку й нагрівання більше холодного потоку.

Будь-який потік продуктів або його частину, що використають для передачі тепла першому теплообмінному потоку, повертають, що необов'язково, у реакційну зону, завдяки чому охолоджений потік продуктів може сприяти регулюванню температури усередині реакційної зони. Температуру реакційної зони можна додатково регулювати додатковим охолодженням потоку продуктів перед його поверненням у реакційну зону, наприклад подаваною охолодженою водою. У кращому варіанті виконання даного винаходу з реакційної зони видаляють два потоки продуктів. Тепло від одного з потоків продуктів передають першому теплообмінному потоку перед тим як охолоджений потік продуктів надалі повертають у реакційну зону. Інший потік продуктів направляють у зону очищення, у якій одержують очищену карбонову кислоту й/або ангідрид карбонової кислоти.

Екзотермічну реакцію карбонілювання по даному винаході в кращому варіанті каталізують. Це може бути досягнуте гетерогенно або гомогенно. У кращому варіанті виконання даного винаходу реакцію карбонілювання каталізують гомогенним каталізатором карбонілювання з елементом групи VIII, причому в ході її проведення рідку реакційну композицію містять у реакційній зоні, де рідка реакційна композиція включає спирт і/або його реакційноздатне похідне, карбонову кислоту й/або ангідрид карбонової кислоти й каталізатор карбонілювання з елементом групи VIII.

Реакційноздатні похідні спирту включають сполуки, які в результаті реакції гідролізу здатні утворювати спирт, прикладами яких служать алкілкарбоксилати, прості аліфатичні ефіри й алкілгалогеніди. Кращим продуктом процесу карбонілювання є карбонова кислота й/або ангідрид карбонової кислоти. Карбонілювання алкілкарбоксилата в безводних умовах як правило приводить до утворення ангідриду карбонової кислоти. У

присутності спирту й/або невеликих кількостей води утвориться також карбонова кислота. У присутності в рідкій реакційній композиції води в концентрації вище граничної, як правило 0,1% або вище по масі, що превалює продуктом є карбонова кислота.

Число вуглецевих атомів у спирті або алкільної групі або групах реакційноздатного похідного спирту є числом, що менше числа вуглецевих атомів у кожній з карбоксильних груп одержуваних карбонової кислоти й/або ангідриду карбонової кислоти. Так, наприклад, оцтова кислота й оцтовий ангідрид містять по двох вуглецевих атома в кожній з їхніх ацетатних груп і за одним вуглецевому атомі втримується в кожній з алкільних груп метанолу й пов'язаних з ним реакційноздатних похідних, таких як метиліодид, диметиловий ефір і метилацетат.

Додатково в реакційній зоні може втримуватися вода. Вона може бути уведена у вигляді свіжого вихідного матеріалу, що додають, або по іншому варіанті або додатково може бути отримана в реакційній зоні в результаті реакцій між одним або декількома компонентами рідкої реакційної композиції, зокрема реакції конденсації спирту з карбоновою кислотою з утворенням алкілкарбоксилата й води. Даний винахід особливий прийнятно для карбонілювання метанолу й/або його реакційноздатного похідного, причому кращими реакційноздатними похідними метанолу є метилацетат, диметиловий ефір і метиліодид. Кращий продукт являє собою оцтову кислоту й/або оцтовий ангідрид. У найбільш кращому варіанті продуктом є оцтова кислота, внаслідок чого в кращому варіанті в рідкій реакційній композиції реакційної зони втримується вода. Концентрацію води в рідкій реакційній композиції можна варіювати залежно від використовуваного як каталізатор металу групи VIII. Звичайно у випадку каталізуемого родієм карбонілювання вода може втримуватися в кількості, що перебуває в інтервалі від 0,1 до 30%, переважно від 1 до 15мас.%. У випадку каталізуемого іридієм карбонілювання вода може втримуватися в кількості від 0,1 до 10%, переважно від 1 до 6,5мас.%.

Елемент групи VIII як каталізатор карбонілювання в кращому варіанті вибирають із родію й/або іридію, а кращий іридій. Каталізатор карбонілювання з елементом групи VIII можна додавати в рідку реакційну композицію в будь-якій прийнятній формі, у якій він розчиняється в рідкій реакційній композиції або здатний перетворюватися в ній у розчинну форму. Прийнятні сполуки описані в EP-A-0144935, EP-A-0643034 і US 6211405. Як правило можна використати карбонільні комплекси, галогенні солі й ацетатні солі металів. Родій може втримуватися в кількості від 50 до 5000част./млн, переважно від 100 до 1500част./млн, у перерахуванні на елементарний родій. Іридій може втримуватися в кількості в інтервалі від 100 до 6000част./млн, переважно від 400 до 3000част./млн, у перерахуванні на елементарний іридій.

У рідкій реакційній композиції може також утримуватися промотор каталізатора карбонілю-

вання. До деякої міри відмітні властивості промотору залежать від каталізатора карбонілювання з елементом групи VIII. Коли як каталізатор карбонілювання використовують іридій, у доцільному варіанті необов'язковим промотором служить метал, обраний із групи, що включає рутеній, осмій, кадмій, реній, ртуть, галій, індій, вольфрам і їхньої суміші, переважно рутеній або осмій. Прийнятне молярне співвідношення промотор/іридій перебуває в інтервалі [від 0,5 до 15]:1. Коли як каталізатор карбонілювання використовують родій, прийнятний необов'язковий промотор вибирають із групи, що включає іодидні солі лужних і луго-земельних металів, наприклад іодид літію, іодиді четвертинного амонію й іодиді четвертинного фосфонію. Прийнятний необов'язковий промотор може втримуватися в кількості аж до межі його розчинності. У рідкій реакційній композиції може втримуватися алкілгалогенідний співкаталізатор, причому кращим галогенідним компонентом є іодид. При карбонілюванні метанолу й/або його реакційноздатного похідного метиліодид у кращому варіанті втримується в рідкій реакційній композиції в кількості від 2 до 20%, переважно від 4 до 16мас.%.

У рідкій реакційній композиції може також утримуватися одне або кілька сполук, які в рідкій реакційній композиції здатні утворювати іоногенний іодид, зокрема в каталізуємих родієм процесах, у яких вони можуть виконувати функції стабілізатора каталізатора. Прийнятні сполуки включають іодидні солі лужних або луго-земельних металів, або іодидні солі четвертинних амонієвих або фосфонієвих іонів. У кращому варіанті іодидна сіль являє собою іодид лужного металу, найбільше переважно іодид літію. У кращому варіанті в каталізуємих іридієм процесах утворюючих іоногенний іодид сполук уникають, оскільки вони здатні інгібувати реакцію. У рідкій реакційній композиції може також утримуватися алкілкарбоксилат, або уведений у реактор карбонілювання як реагент, або утворений реакцією спирту й/або його реакційноздатного похідного з карбоною кислотою або ангідридом карбоною кислоти. При карбонілюванні метанолу й/або його реакційноздатного похідного в рідкій реакційній композиції втримується, очевидно, метилацетат. У випадку каталізуємого іридієм процесу метилацетат у кращому варіанті втримується в концентрації від 1 до 70мас.%, більш переважно від 2 до 50мас.%, а найбільше переважно від 5 до 40мас.%. У випадку каталізуємого родієм процесу краща концентрація метилацетата становить від 2 до 15мас.%, більш переважно від 3 до 10 мас. %.

Моноксид вуглецю втримується в реакційній зоні під кращим парціальним тиском від 2,5 до 100 бар (від 0,25 до 10МПа), більш переважно від 3 до 20 бар (від 0,3 до 2МПа). Моноксид вуглецю може бути по суті чистим або може включати інертні домішки, такі як діоксид вуглецю, метан, азот, інертні гази, вода й парафінові вуглеводні з C₁ по C₄. Вміст водню в моноксиді вуглецю як вихідному матеріалі й утвореного *in situ* реакцією конверсії водяного газу в кращому варіанті підтримують на низькому рівні, оскільки його присутність може привести до утворення продуктів гідрогенізації.

Таким чином, кількість водню в моноксиді вуглецю як реагенті в кращому варіанті становить менше 1 мольного %, більш переважно менше 0,5 мольного % і проте більш переважно менше 0,3 мольного % і/або парціальний тиск водню в реакторі карбонілювання в кращому варіанті становить менше 1 бара (0,1МПа), більш переважно менше 0,5 бара (50кПа) і проте ще більш переважно менше 0,3 бари (30кПа). Парціальний тиск монооксида вуглецю в реакторі в доцільному варіанті перебуває в інтервалі від більше 0 до 40 бар (від 0 до 4МПа), як правило від 4 до 30 бар (від 0,4 до 3МПа). Потік вихідних матеріалів реакційної зони, що нагрівають другим теплообмінним потоком, може бути, наприклад, свіжим джерелом спирту й/або його реакційноздатного похідного, подаваним свіжим каталізатором або рецикловим потоком з інших частин процесу, зокрема рецикловим потоком компонентів, придатних для повернення із зони очищення в реакційну зону. Потік вихідних матеріалів реакційної зони перед передачею тепла звичайно має більше низьку температуру, чим другий теплообмінний потік. Температура потоку вихідних матеріалів реакційної зони як правило становить 80°C або нижче, більш переважно 60°C або нижче, а найбільше переважно 40°C або нижче. Після теплообміну температура потоку вихідних матеріалів реакційної зони в кращому варіанті перевищує 40°C, переважніше вище 60°C, а найбільше переважно вище 80°C. У кращому варіанті потік вихідних матеріалів реакційної зони являє собою спирт, більш переважно спирт у рідкій фазі.

В кращому варіанті в реакційній зоні, у якій протікає екзотермічна реакція карбонілювання, підтримують температуру й тиск, достатні для гарантії того, щоб підтримати екзотермічне карбонілювання. Як правило температура становить від 100 до 300°C, більш переважно від 170 до 220°C. Усередині реакційної зони як правило підтримують абсолютний тиск від 17 до 100 бар (від 1,7 до 10,0МПа), переважно від 20 до 80 бар (від 2,0 до 8,0МПа), більш переважно від 20 до 40 бар (від 2,0 до 4,0МПа).

У кращому варіанті виконання винаходу з реакційної зони відводять рідку реакційну композицію з одержанням щонайменше двох потоків продуктів. Тепло одного з потоків продуктів перед напрямком назад у реакційну зону передають першому теплообмінному потоку з необов'язковим додатковим охолодженням. Температуру рідкої реакційної композиції регулюють шляхом регулювання кількості тепла, переданого першому теплообмінному потоку. Таким чином, коли більше гарячі реагенти вводять у реакційну зону, з метою регулювання температури рідкої реакційної композиції, що відводить із реакційної зони, першому теплообмінному потоку передають більше тепла. Після стадії передачі тепла можна здійснювати необов'язкове додаткове охолодження з метою забезпечити додаткове регулювання температури усередині реакційної зони. Проте в ще одному варіанті потік продуктів, що повертають назад у реакційну зону, перед передачею тепла першому теплообмінному потоку спочатку направляють у другу реакційну зону. Друга реакційна зона дозволяє протікати

додаткової реакції захопленого й/або розчиненого монооксиду вуглецю, у ще більшій мірі підвищуючи в такий спосіб температуру потоку продуктів, що в ще більшому ступені забезпечує передачу більшої кількості тепла першому теплообмінному потоку. У цьому варіанті виконання винаходу іншої із щонайменше двох потоків продуктів направляють у зону очищення й необов'язково першим подають у другу реакційну зону таким чином, що розчинений і/або захоплений їм монооксид вуглецю має додаткову можливість взаємодіяти з утворенням додаткової кількості продукту карбонілювання.

При виконанні даного винаходу щонайменше частина одного або декількох потоків продуктів направляють у зону очищення, у якій одержують очищені карбонову кислоту й/або ангідрид карбонової кислоти. Зона очищення як правило включає зону поділу однократним рівноважним випаром і дистиляційною зоною. У кращому варіанті виконання даного винаходу, у якому реакцію карбонілювання каталізують гомогенно, будь-який потік продуктів або його частина, що направляють у зону очищення, у зоні поділу однократним рівноважним випаром розділяють на парову фракцію й рідку фракцію. Рідка фракція включає відносно нелетучі компоненти, такі як каталізатор карбонілювання з елементом групи VIII і всі металеві промотори й/або іоногенні іодидні промотори, які можуть, що необов'язково, бути присутнім. Рідку фракцію повертають у реакційну зону, необов'язково з попереднім охолодженням для регулювання температури усередині реакційної зони. Парова фракція зони поділу однократним рівноважним випаром включає відносно летучі компоненти, такі як непрореагувавший спирт і/або його реакційноздатне похідне, одержувана карбонова кислота й/або ангідрид і інші летучі компоненти, такі як вода й алкілідид.

Парову фракцію направляють у дистиляційну зону, що включає одну або кілька дистиляційних колон, які очищають одержувані карбонову кислоту й/або ангідрид карбонової кислоти видаленням домішок і побічних продуктів з одержанням очищеного потоку продуктів. Зона очищення як правило включає рециклові потоки, які включають такі компоненти, як непрореагувавши реагенти, вода, або компоненти, які можуть бути повернуті в реакційну зону, де вони можуть взаємодіяти з утворенням цільових продуктів реакції. Оскільки тепло, що втримується в таких рециклових потоках, повертають у реактор, їх як правило не використовують для передачі тепла потоку вихідних матеріалів реакційної зони. Однак коли тепло рецикловим потоком може бути загублено, наприклад внаслідок екзотермічних процесів, таких як конденсація, тоді тепло може бути ефективно утилізоване відповідно до даного винаходу передачею іншому потоку вихідних матеріалів реакційної зони.

У кращих варіантах виконання винаходу тепло одного або декількох потоків, що направляють у відхід, і/або очищених потоків продуктів зони очищення передають одному або декільком потокам вихідних матеріалів реакційної зони, оскільки тепло таких потоків у противному випадку губилося б процесом, якщо його не утилізувати. В одному

варіанті виконання винаходу метанол і/або його реакційноздатне похідне карбонілюють з одержанням оцтової кислоти, де дистиляційна зона включає три дистиляційні колони, як це викладено, наприклад, у роботі Howard і ін. в *Catalysis Today*, 18 (1993), сс.325-354. Більше летучі компоненти або легкі фракції видаляють із головної частини першої дистиляційної колони й у кращому варіанті щонайменше почасти повертають у реактор. Ці легкі фракції як правило включають метилацетат, непрореагувавший метанол, метиліодид і деяка кількість води. З підстави першої дистиляційної колони в реакційну зону повертають, що необов'язково, потік, що включає захоплений металевий каталізатор карбонілювання й/або промотор. Бічний погон, що включає одержувану оцтову кислоту й воду, направляють у другу дистиляційну колону, у якій з головної частини колони видаляють воду, що у кращому варіанті щонайменше почасти повертають у реакційну зону. Із другої колони видаляють по суті потік сухої оцтової кислоти й направляють у третю дистиляційну колону, у якій більше важкі домішки, такі як пропіонова кислота, видаляють і ліквідують, залишаючи очищену оцтову кислоту. По суті суха оцтова кислота як правило має концентрацію води 0,5мас.% або нижче, переважно 0,2% або нижче, а найбільше переважно 0,1мас.% або нижче.

В альтернативному варіанті виконання винаходу, що належить до одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу й/або його реакційноздатного похідного, дистиляційна зона включає дві дистиляційні колони, як це викладено в EP-A-0849250, причому перша дистиляційна колона являє собою колону видалення й сушіння об'єднаних легких фракцій.

В іншому варіанті виконання винаходу, у якому метанол піддають карбонілюванню з одержанням оцтової кислоти, у дистиляційній зоні є тільки одна дистиляційна колона, як це викладено в EP-A-0573189. Таким чином, легкі фракції, важкі домішки й воду - усі видаляють із оцтової кислоти як продукти в одній дистиляційній колоні. Проте в іншому варіанті виконання даного винаходу карбонілюванням метилацетата так, як викладено, наприклад, у вищезгаданій статті Howard і ін. в *"Catalysis Today"*, одночасно одержують оцтову кислоту й оцтовий ангідрид. Дистиляційна зона включає першу дистиляційну колону для видалення легких фракцій з парової фракції зони поділу однократним рівноважним випаром. Оцтову кислоту й оцтовий ангідрид розділяють у другій дистиляційній колоні, колоні поділу кислоти/ангідриду, де оцтову кислоту видаляють із верхньої частини колони, а ангідрид - з нижньої частини. Оцтову кислоту переміщують у третю дистиляційну колону, де додаткові легкі фракції з головної частини колони видаляють і необов'язково повертають, щонайменше почасти, назад у реактор. Легкі фракції, які можуть включати деяка кількість води й метиліодид, можуть бути, що необов'язково, використано для естерифікації всієї наявної в них оцтової кислоти до метилацетата з метою регулювання відношень одержуваних у процесі оцтової кислоти до оцтового ангідриду. Очищену оцтову

кислоту витягають у вигляді бічного погону з колони остаточного очищення. Оцтовий ангідрид направляють із колони поділу кислоти/ангідриду в додаткову дистиляційну колону, де з підстави колони видаляють важкі домішки, такі як етилідендіацетат. Оцтовий ангідрид видаляють у вигляді бічного погону з верхньої частини колони й направляють у кінцеву колону однократного рівноважного випару для видалення залишкових більше легких домішок.

Легкі фракції, що видаляють із потоку продуктів у зоні очищення, можуть виявитися прийнятними для повернення в реакційну зону, оскільки вони як правило містять такі компоненти, як метилідид, метилацетат, вода й метанол, які можуть бути повторно використані для одержання додаткових оцтової кислоти й/або оцтового ангідриду. Отже, що втримується в цих потоках, що повертають у процес, тепло повертають у реакційну зону, завдяки чому наявне в них тепло процесом у загальному не губиться, і в його передачі потоку вихідних матеріалів реакційної зони необхідності немає.

У вигляді потоків, що направляють у відхід, із процесу видаляють більше важкі компоненти, такі як пропіонова кислота й етилідендіацетат, внаслідок чого тепло цих потоків, що направляють у відхід, процесом потенційно губиться. Отже, такі потоки, що направляють у відхід, можна використати в якості другого теплообмінного потоку для передачі тепла потоку вихідних матеріалів реакційної зони з метою запобігати або зменшити кількість тепла, що втрачає процесом.

Потоки очищених оцтової кислоти й/або оцтового ангідриду звичайно також містять тепло, що процесом може бути загублено, оскільки очищений продукт назад у реакційну зону звичайно не повертають. Таким чином, потоки очищених оцтової кислоти й/або оцтового ангідриду в доцільному варіанті також використають у якості другого теплообмінного потоку для передачі тепла, що втримується в них, потоку вихідних матеріалів реакційної зони з метою зменшити тепловтрату процесу.

Таким чином, у кращому варіанті виконання даного винаходу другий теплообмінний потік являє собою потік, що направляє у відхід, що включає важкі домішки із зони очищення, або очищений потік продуктів, що включає очищені оцтову кислоту й/або оцтовий ангідрид. У найбільш кращому варіанті потік очищених одержуваних оцтової кислоти й/або ангідриду оцтової кислоти являє собою другий теплообмінний потік, оскільки об'єм матеріалу звичайно більше, ніж об'єм, що направляють із зони очищення у відхід потоків.

Спосіб по даному винаході далі проілюстрований наступними необмежуваними прикладами з посиланням на Фіг.1, 2 і 3, де:

на Фіг.1 представлена схематична ілюстрація способу карбонілювання метанолу з одержанням оцтової кислоти не відповідно до даного винаходу, а

на Фіг.2 і 3 представлені схематичні ілюстрації способів карбонілювання метанолу з одержанням оцтової кислоти, які відповідають даним винаходом.

На Фіг.1 представлена схематична ілюстрація способу карбонілювання метанолу з одержанням оцтової кислоти. Цей спосіб не відповідає дійсним винаходом, оскільки в ньому відсутня передача тепла від другого теплообмінного потоку вихідних матеріалів реакційної зони.

Метанол при температурі 20°C направляють по живильній лінії 101 у реактор 102. По живильній лінії 103 у реактор 102 при температурі 40°C направляють монооксид вуглецю. Усередині реактора втримується рідка реакційна композиція, що включає метанол, іридієвий каталізатор, воду, оцтову кислоту й метилацетат. Перший потік продуктів при температурі 190°C відводять із реактора по лініях 104 і 110. Компоненти лінії 104 направляють через теплообмінник 105, у якому тепло передають водяній парі низького тиску, що подається по лінії 106 (перший теплообмінний потік) під манометричним тиском у межах від 5 до 6 бар (від 0,6 до 0,7МПа) і при температурі перед передачею тепла 150°C. У результаті охолоджену рідку реакційну композицію додатково проохолоджують у теплообміннику 107 теплообміном з охолодженою водою, що подається по лінії 108, і повертають у реактор 102 по лінії 109. Другий потік продуктів також при 190°C відводять із реактора 102 по лінії 110 і направляють у зону поділу однократним рівноважним випаром (не показана), з якої парову фракцію подають у дистиляційну зону 111, що включає одну або кілька дистиляційних колон 112, у кожній з яких є кип'ятильник 113. Один з кип'ятильників 113 нагрівають подачею водяної пари 114 середнього тиску, під манометричним тиском 13 бар і при температурі 190°C. Швидкість потоку водяної пари в кип'ятильник 113 регулюють клапаном 115. Із зони очищення по лінії 116 відводять очищену оцтову кислоту при температурі 130°C і проохолоджують у теплообміннику 117 подаваною охолодженою водою 118. Потім потік охолодженої очищеної оцтової кислоти при температурі 30°C по лінії 119 транспортують на зберігання.

На Фіг.2 представлена схематична ілюстрація способу відповідно до даного винаходу. У реактор 202 метанол направляють по живильній лінії 201 через теплообмінник 217, у якому температуру метанолу підвищують із 20 до 100°C. У реактор 202 по живильній лінії 203 також подають монооксид вуглецю при температурі 40°C. Усередині реактора втримується рідка реакційна композиція, що включає метанол, іридієвий каталізатор, воду, оцтову кислоту й метилацетат. З реактора по лініях 204 і 210 відводять перший потік продуктів при температурі 190°C. Компоненти лінії 204 направляють через теплообмінник 205, у якому тепло передають водяній парі низького тиску, що подається по лінії 206 (перший теплообмінний потік) під манометричним тиском у межах від 5 до 6 бар (від 0,6 до 0,7МПа) і при температурі перед передачею тепла 150°C. У результаті охолоджену рідку реакційну композицію додатково проохолоджують у теплообміннику 207 теплообміном з охолодженою водою, що подається по лінії 208, і повертають у реактор 202 по лінії 209. З реактора 202 по лінії 210 відводять другий потік продуктів і направляють у зону поділу однократним рівноважним випа-

ром (не показана), з якої парову фракцію подають у дистиляційну зону 211, що включає одну або кілька дистиляційних колон 212, у кожній з яких є кип'ятильник 213. Один з кип'ятильників 213 нагрівають подачею водяної пари 214 середнього тиску, під манометричним тиском 13 бар і при температурі 190°C. Швидкість потоку водяної пари в кип'ятильник 213 регулюють клапаном 215. Із зони очищення по лінії 216 відводять очищену оцтову кислоту (другий теплообмінний потік) при температурі 130°C і прохолоджують у теплообміннику 217 передачею тепла вихідному метанолу, що подається по лінії 201. Потім потік охолодженої очищеної оцтової кислоти при температурі 30°C транспортують на зберігання по лінії 219.

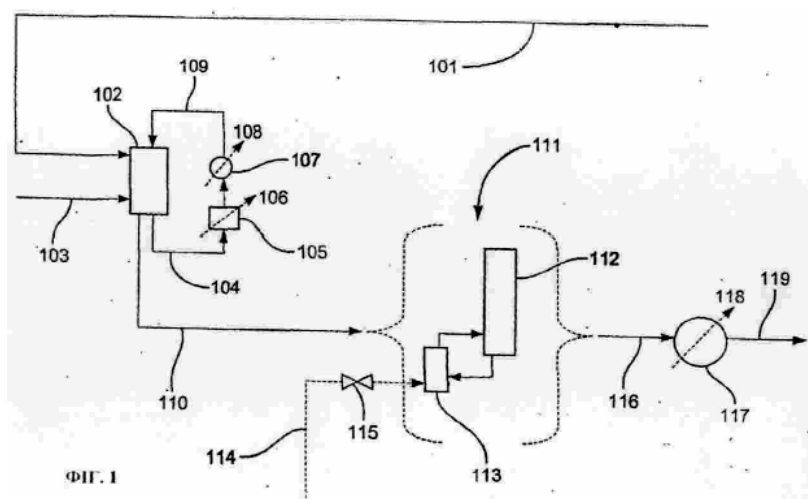
Температуру будь-якого потоку продуктів, що видаляється з реактора, підтримують на рівні 190°C шляхом регулювання кількості тепла, переданого водяній парі низького тиску, що подається по лінії 206 у теплообміннику 205. За допомогою такого засобу з метою підтримати температуру реакційної композиції, що відводить рідкої, на рівні 190°C теплообмінником 205 видаляють додаткове тепло, що втримується в більше гарячому потоці 201 метанолу, що подається в реактор. У цьому варіанті виконання винаходу в лінії 206 водяній парі низького тиску (перший теплообмінний потік) передають у межах від 1 до 2Мвт додаткові тепла в порівнянні з передачею тепла в лінію 106 у способі, проілюстрованому на Фіг.1, у якому відсутнє попереднє нагрівання метанолу, що подається по лінії одержуваної очищеної оцтової кислоти.

На Фіг.3 представлена схематична ілюстрація іншого способу відповідно до даного винаходу. У реактор 302 метанол направляють по живильній лінії 301 через теплообмінник 317, у якому температуру метанолу підвищують із 20 до 100°C. У реактор 302 по живильній лінії 303 також подають моноксид вуглецю при температурі 40°C. У середині реактора втримується рідка реакційна композиція, що включає метанол, іридієвий каталізатор, воду, оцтову кислоту й метилацетат. З реактора по лініях 304 і 310 відводять перший потік продуктів при температурі 190°C. Компоненти лінії 304 направляють через теплообмінник 305, у якому тепло передають водяній парі низького тиску, що подається по лінії 306 (перший теплообмінний потік) під манометричним тиском у межах від 5 до 6 бар (від 0,6 до 0,7МПа) і при температурі перед передачею тепла 150°C. У результаті потім охолоджену рідку реакційну композицію додатково прохолоджують у теплообміннику 307 теплообміном з

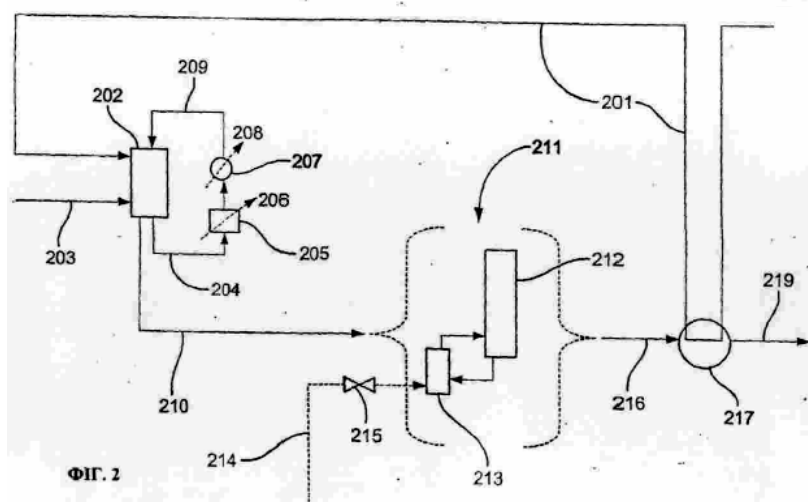
охолодженою водою, що подається по лінії 308, і повертають у реактор 302 по лінії 309.

З реактора 302 по лінії 310 відводять другий потік продуктів і направляють у зону поділу однократним рівноважним випаром (не показана), з якої парову фракцію подають у дистиляційну зону 311, що включає одну або кілька дистиляційних колон 312, у кожній з яких є кип'ятильник 313. У цьому варіанті виконання винаходу щонайменше один з кип'ятильників нагрівають джерелом водяної пари, одержуваного шляхом сполучення нагрітої водяної пари низького тиску в лінії 306 (перший теплообмінний потік) і джерела водяної пари середнього тиску в лінії 314, де водяна пара середнього тиску перед змішанням з водяною парою більше низького тиску лінії 306 у тепловому насосі 320 має температуру 190°C і манометричним тиском 13 бар, з одержанням водяної пари під манометричним тиском 10 бар (1,1Мпа). Швидкість потоку змішаної водяної пари в кип'ятильник регулюють за допомогою клапана 315, що відкривають у більше високому ступені, чим клапани 115 і 215 у способах, проілюстрованих на Фіг. відповідно 1 і 2.

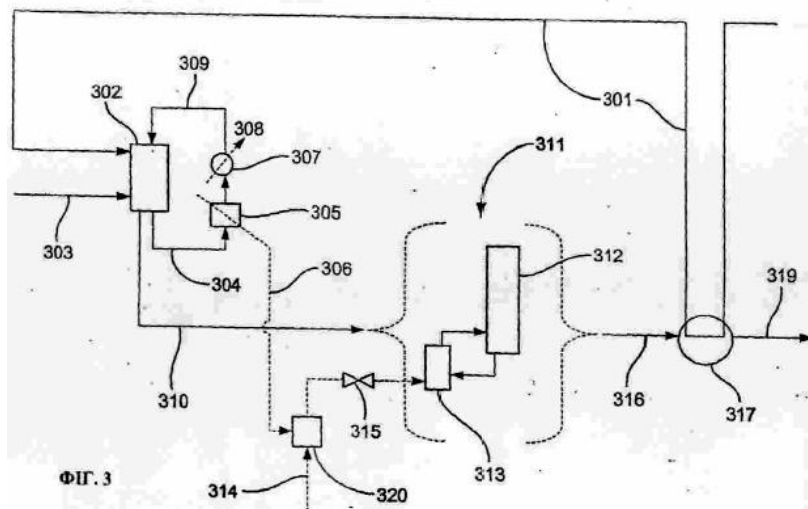
З зони очищення по лінії 316 відводять очищену оцтову кислоту при температурі 130°C (другий теплообмінний потік) і прохолоджують у теплообміннику 317 передачею тепла метанолу, що подається по лінії 301. Далі потік охолодженої очищеної оцтової кислоти при температурі 30°C транспортують на зберігання по лінії 319. Температуру рідкої реакційної композиції, що відводить із реактора, підтримують на рівні 190°C шляхом регулювання кількості тепла, переданого водяній парі низького тиску, що подається по лінії 306 у теплообмінник 305. Таким чином, якщо з метою підтримки температури рідкої реакційної композиції на рівні 190°C у реактор направляють більше гарячий вихідний матеріал, теплообмінником 305 видаляють більше тепла. У цьому варіанті виконання винаходу в лінії 306 водяній парі низького тиску (перший теплообмінний потік) передають у межах від 1 і 2Мвт додаткові тепла в порівнянні з передачею тепла в лінію 106 у способі, проілюстрованому на Фіг.1, у якому відсутнє попереднє нагрівання метанолу, що подається по лінії одержуваної очищеної оцтової кислоти. Оскільки ця додатково нагріта водяна пара низького тиску змішують із водяною парою середнього тиску для нагрівання потоку вихідних матеріалів в одну з дистиляційних колон у зоні очищення, утилізація водяної пари середнього тиску в прикладах, проілюстрованих на Фіг.1 і 2, менше на кількість від 1 до 2Мвт.



ФІГ. 1



ФІГ. 2



ФІГ. 3