

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036198**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.10.13

(21) Номер заявки
201792111

(22) Дата подачи заявки
2016.03.17

(51) Int. Cl. **B01D 3/00** (2006.01)
B01D 3/34 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ В РЕАКЦИОННОЙ КОЛОННЕ(31) **1504948.9**(32) **2015.03.24**(33) **GB**(43) **2018.01.31**(86) **PCT/GB2016/050741**(87) **WO 2016/151289 2016.09.29**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДЖОНСОН МЭТТИ ДЭЙВИ
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (GB)**

(72) Изобретатель:
**Хайлз Эндрю Джордж, Андерссон
Рикард Умберто, Уилльямс Майкл
Гэйвин Джон (GB)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) US-A1-2002026070
US-A1-2012277481
US-A1-2014364655

(57) Способ проведения реакции в реакционной колонне, причем указанный способ включает подачу первого реагента в реакционную колонну в жидкой фазе; контактирование указанного первого реагента с избытком второго реагента, благодаря чему внутри реакционной колонны протекает реакция с образованием низкокипящего продукта и высококипящего продукта, причем по меньшей мере часть указанного второго реагента подается в реакционную колонну в паровой фазе; извлечение головного потока по месту или вблизи верхней части реакционной колонны, причем указанный головной поток содержит непрореагировавший второй реагент и низкокипящий продукт; и извлечение кубового потока по месту или вблизи кубовой части реакционной колонны, содержащего высококипящий продукт; при этом по меньшей мере часть тепла, необходимого для испарения второго реагента, подаваемого в реакционную колонну в паровой фазе, обеспечивается за счет теплообмена в теплообменнике с горячим потоком, образованным внутри способа, который отличается от горячего потока, образованного в реакционной колонне.

036198
B1

036198
B1

Изобретение относится к способу проведения реакции в реакционной колонне и, в частности, к эффективной интеграции связанной с этим энергии. В частности, оно относится к способу проведения реакции этерификации в реакционной колонне.

Реакционная колонна представляет собой колонну, в которой реакция осуществляется одновременно с отделением основного продукта (продуктов) от вторичного продукта (продуктов) и/или, в некоторых случаях, от реагентов. Такие реакционные колонны и их использование известны уже много лет. Такие реакции могут не требовать использования катализатора, но в некоторых реакциях будет требоваться использование катализатора. Требуется ли катализатор и является ли катализатор, если он присутствует, гомогенным или гетерогенным, будет зависеть от реакции, которая должна быть проведена. Реакционные колонны особенно полезны для проведения обратимых реакций в жидкой фазе, например реакций этерификации. Преимущество использования реакционной колонны заключается в том, что одновременное отделение основного продукта (продуктов) от вторичного продукта (продуктов) и/или реагента (реагентов) сдвигает равновесие таким образом, что реакция может быть смещена в направлении к завершению. Они особенно полезны для ограничиваемых равновесием реакций.

В процессах, проводимых в реакционных колоннах, один реагент будет обычно присутствовать в паровой фазе. В данной конфигурации частично или полностью этот реагент может подаваться в жидкой фазе, но практически весь он будет испаряться внутри колонны. Этот парофазный реагент не только служит для подачи реагента, но также служит для усиления смешивания реагентов и для удаления легких вторичных продуктов из реакционной смеси, что смещает жидкофазную реакцию в направлении к завершению.

Один пример реакции, проводимой в реакционной колонне, описан в US 5536856. В описанном способе этерификация осуществляется в реакционной колонне, в которой имеется множество тарелок для этерификации, каждая из которых имеет определенное время задержки жидкости и содержит загрузку твердого катализатора этерификации. Жидкая фаза, содержащая карбокислотный реагент, перетекает вниз по реакционной колонне с одной тарелки для этерификации на следующую, расположенную ниже, в противотоке с поднимающимся потоком паров спирта. Относительно обезвоженный спирт подают в кубовую часть реакционной колонны. Вода этерификации удаляется из верхней части реакционной колонны в потоке пара, тогда как сложноэфирный продукт отводится из кубовой части реакционной колонны. Часть паров спирта будет конденсироваться на тарелках для реакции с карбоновой кислотой, и по мере того, как жидкость перетекает вниз по тарелкам, она встречает все более осушенный спирт, и равновесная реакция этерификации смещается в направлении завершения.

Таким образом, в данном способе поток паров спирта служит для подачи реагента, обеспечивает избыток пара для смешивания спирта, карбоновой кислоты и твердого катализатора на каждой ступени, и в тоже время служит для удаления воды из реакции этерификации на каждой реакционной тарелке, тем самым смещая реакцию в направлении к завершению.

В US 2002/026070 применяется аналогичный подход, хотя используется гомогенный катализатор. Пример аналогичного способа, осуществляемого в отсутствие катализатора, можно найти в US 3402458.

Хотя все эти примеры относятся к реакциям этерификации, следует понимать, что такие реакционные колонны могут использоваться для целого ряда реакций.

Независимо от того, какая реакция осуществляется, требуемое количество парофазного реагента должно быть достаточным для обеспечения реагента, должно обеспечивать необходимый пар для смешивания реагентов, а также для удаления легкого вторичного продукта и/или реагента. Таким образом, понятно, что требуется значительно большее количество парофазного реагента, чем стехиометрически необходимо для реакции. В некоторых случаях, как, например, в реакциях этерификации, нужно в два или три раза больше парофазного реагента, чем стехиометрическое количество.

Продукт (продукты), удаленные из реакционной колонны, могут подвергаться дальнейшей переработке. Например, в случае реакции этерификации сложный эфир, полученный в реакционной колонне и удаляемый с потоком из кубовой части колонны, может далее перерабатываться для получения других продуктов. В одном примере, когда реакция этерификации приводит к образованию диалкилмалеата, извлекаемый поток диалкилмалеата может подвергаться гидрированию с образованием 1,4-бутандиола. Примеры этой дальнейшей реакции могут быть найдены в US 4584419, US 4751334 и WO 88/00937. Еще один пример последующей реакции описан в US 5157168, где сложные алкиловые эфиры жирных кислот подвергаются гидрированию с образованием жирных спиртов.

В то время как избыток второго реагента в паровой фазе обычно перемещается вверх в реакционной колонне и может быть удален с головным потоком, некоторое количество будет сохраняться и удаляться с кубовым потоком, который обычно находится в жидкой фазе. Когда кубовый поток должен подвергаться дальнейшей реакции, такой как обсуждавшееся выше гидрирование, желательно минимизировать количество второго реагента в потоке продукта, извлекаемом из кубовой части.

Таким образом, когда реакция является реакцией этерификации, желательно свести к минимуму содержание спирта в потоке, извлекаемом из кубовой части реакционной колонны, и, следовательно, в сложном эфире, подаваемом в реакцию гидрирования. Это позволит свести к минимуму загрязнение находящихся ниже по потоку реакционных систем спиртом, который в противном случае может образовыв-

вать нежелательные побочные продукты. Дополнительно или в качестве альтернативы могут потребоваться затраты на обработку, извлечение и рециркуляцию избыточного спирта, который поступает в эти находящиеся ниже по потоку технологические установки. Если сложный эфир имеет высокую температуру кипения, тогда теплообмен с паром обычно среднего давления потребуется для минимизации содержания спирта в сложном эфире из куба реакционной колонны.

Следует понимать, что в традиционных способах для получения, например, бутандиола или жирных спиртов после реактора гидрирования требуется одна или большее число колонн для перегонки неочищенного продукта гидрирования с получением высокочистых продуктов. Каждая из этих колонн обычно имеет конденсаторы, в которых осуществляется обмен тепла из процесса с охлаждающей водой. Таким образом, это тепло, по существу, теряется из дистилляционной системы.

Как указано выше, в реакционных колоннах могут осуществляться и другие процессы. В этих процессах продукты из кубовой части реакционной колонны могут подвергаться дальнейшим реакциям и, соответственно, возникают те же вопросы, что обсуждались выше, связанные с необходимостью удаления избыточного реагента и потерей тепла, образованного в системе.

Следует отметить, что реакционные колонны представляют собой сложные системы со множеством ступеней, каждая из которых обеспечивает совместную дистилляцию и реакцию. Режимы перемешивания и удерживание содержимого на отдельных тарелках, которые также могут содержать катализатор, требуют высокой степени стабильности в работе реакционной колонны.

Основная проблема, связанная с этими реакциями, заключается в том, что большой избыток легкого реагента, такого как спирт в реакциях этерификации, требует большого количества энергии, обычно в виде пара, для испарения данного реагента. Обычно тепло, требуемое для испарения легкого реагента (реагентов), для проведения реакции, отгонки и смешивания, будет обеспечиваться за счет использования традиционных средств, таких как пар или горячее масло в качестве теплоносителя в теплообменнике. Несмотря на то что это удобно, с этим связана высокая потребность в энергии и, следовательно, стоимость.

Кроме того, необходимость свести к минимуму количество легкого реагента в потоке продукта, отводимом из кубовой части реактора, требует теплообмена обычно с паром среднего давления. Эти факторы повышают стоимость получения и переработки сложных эфиров или других продуктов, которые будут подаваться в последующие процессы, делая способы в целом менее энергоэффективными.

Поэтому желательно обеспечить способ проведения реакций в реакционной колонне, который направлен на решение и, предпочтительно, преодоление части или всех этих проблем и в котором энергия сохраняется интеграцией потоков внутри системы и передачей тепла между ними.

Данная проблема решена путем использования отработанного тепла, которое традиционно сбрасывается в охлаждающую воду, и/или путем использования низкотемпературного отработанного пара, который в других случаях будет конденсироваться при теплообмене с охлаждающей водой, для испарения легкого реагента, который будет образовывать парофазный реагент для подачи в реакционную колонну.

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением предлагается способ проведения реакции в реакционной колонне, причем указанный способ включает

подачу первого реагента в реакционную колонну в жидкой фазе;

контактирование указанного первого реагента со вторым реагентом, находящимся в избыточном количестве, благодаря чему внутри реакционной колонны протекает реакция с образованием низкокипящего продукта и высококипящего продукта, причем часть указанного второго реагента подается в реакционную колонну в паровой фазе;

извлечение головного потока по месту или вблизи верхней части реакционной колонны, причем указанный головной поток содержит непрореагировавший второй реагент и низкокипящий продукт; и

извлечение кубового потока по месту или вблизи кубовой части реакционной колонны, содержащего высококипящий продукт;

при этом по меньшей мере часть тепла, необходимого для испарения части второго реагента, подаваемой в реакционную колонну в паровой фазе, обеспечивают за счет теплообмена в теплообменнике с горячим потоком, подаваемым извне отличным от горячего потока, образованного в реакционной колонне, при этом часть второго реагента, поданного в реакционную колонну в виде жидкости, подвергают испарению в ребойлере реакционной колонны.

В одной конфигурации большая часть тепла, необходимого для испарения второго реагента, обеспечивается за счет теплообмена в теплообменнике с горячим потоком, образованным внутри способа. В одной конфигурации по меньшей мере 90% тепла, необходимого для испарения второго реагента, обеспечивается за счет теплообмена в теплообменнике с горячим потоком, образованным внутри способа. По меньшей мере 92%, по меньшей мере 95%, по меньшей мере 97%, по меньшей мере 99% тепла может обеспечиваться за счет теплообмена в теплообменнике с горячим потоком, образованным внутри способа. В еще одной конфигурации, по существу, все требуемое тепло обеспечивается таким способом.

Следует понимать, что ссылка на "высококипящий продукт" и "низкокипящий продукт" указывает на их относительные температуры кипения, а не на конкретную температуру кипения. Таким образом, высококипящий продукт будет иметь более высокую температуру кипения, которая выше, чем у низкокипящего продукта.

Таким образом, по меньшей мере часть тепла, необходимого для испарения второго реагента, не обеспечивается из внешних источников тепла. Соответственно, потребность в энергии уменьшается. Следует понимать, что внешнее тепло может потребоваться для испарения второго реагента при пуске. Однако в процессе продолжения реакции по меньшей мере часть требуемого тепла будет обеспечиваться внутри способа.

Преимущество способа настоящего изобретения заключается в том, что тепло, которое образуется внутри способа и которое обычно теряется за счет отведения в охлаждающую воду или которое отводится при конденсации с охлаждающей водой, используется, тем самым, устраняя необходимость организации отведения этого тепла. Использование данного тепла, образованного внутри способа, повышает рентабельность всего способа. Кроме того, поскольку для охлаждения горячих потоков требуется меньшее количество охлаждающей воды по сравнению с традиционными способами, также достигаются и экологические преимущества.

Любой подходящий источник или источники тепла внутри способа, отличные от горячего потока, образуемого в реакционной колонне, могут использоваться для испарения второго реагента. В этой связи будет понятно, что способ, внутри которого образуется горячий поток, входит в состав способа в целом и, соответственно, будет включать обработку потоков, извлекаемых из реакционной колонны, например сепарацию и дальнейшие реакции. "Горячий поток" будет иметь любую подходящую температуру при условии, что эта температура достаточна, чтобы обеспечить испарение второго реагента.

В общепринятых способах, как правило, считается невозможным использовать эти источники тепла, поскольку можно ожидать, что они не будут соответствовать требованиям к стабильности реакционной колонны. Обычно можно ожидать, что источники тепла, используемые в настоящем изобретении, будут подвержены долговременному запаздыванию и изменениям из-за проблем, связанных с работой оборудования в той части способа, в которой образуется горячий поток. Однако в противоположность этой традиционной точке зрения было обнаружено, что такие потоки тепла на самом деле отвечают требованиям стабильности реакционной колонны. Действительно, при некоторых обстоятельствах было неожиданно обнаружено, что использование источников тепла внутри способа может повысить стабильность работы.

Действительно, не желая ограничиваться какой-либо теорией, считается, что при эксплуатации ребойлера для реакционной колонны с использованием традиционного парового подогрева, в реакционной колонне могут существовать циклы изменения давления из-за различий в относительной летучести используемых текучих сред. При высоких скоростях пара может возникнуть ситуация, когда второй реагент вскипает очень быстро и покидает вещество более тяжелого продукта. Поскольку оно не кипит при применяемых температурах, в ребойлере достигается гораздо меньшая разница плотностей, чем необходимо, и процесс замедляется. Это замедление дает возможность второму реагенту накапливаться снова. Затем он испаряется. Это снижение и последующее увеличение количества присутствующего второго реагента вызывает цикл изменения давления в традиционных системах.

В противоположность этому в способе настоящего изобретения за счет интеграции тепловых потоков обеспечивается более равномерная подача испарившегося второго реагента, при этом ребойлер реакционной колонны, если он присутствует, используется для обеспечения точной и/или резервной регулировки, что приводит к превосходной стабильности колонны.

По меньшей мере часть потока второго реагента подается в реакционную колонну в паровой фазе. Как правило, большая часть потока второго реагента подается в реакционную колонну в паровой фазе. В одной конфигурации весь поток второго реагента подается в реакционную колонну в паровой фазе. В данной конфигурации часть, подаваемая в виде жидкости в реакционную колонну, будет, как правило, испаряться внутри реакционной колонны.

Испарение внутри реакционной колонны обычно будет обеспечиваться в ребойлере реакционной колонны. Наличие ребойлера позволяет осуществлять испарение при пуске и обеспечивает дополнительный уровень парового потока реакционной колонны и позволяет регулировать температуру.

Поток второго реагента может быть непрореагировавшим вторым реагентом, извлекаемым из головного потока, необязательно с подпиточным вторым реагентом. В одной конфигурации часть или весь этот извлеченный второй реагент может подаваться в установки утилизации тепла для испарения, при этом остальная часть подается в виде жидкости в реакционную колонну. Опять же, часть, подаваемая в виде жидкости в реакционную колонну, будет, как правило, испаряться внутри реакционной колонны.

Любой подходящий тепловой поток внутри способа может использоваться для испарения второго реагента. В одной конфигурации тепло, необходимое для испарения второго реагента, обеспечивается за счет теплообмена с горячим потоком, извлеченным из дистилляционной колонны. Может использоваться любая дистилляционная колонна. Дистилляционная колонна может быть колонной, используемой для очистки продуктов. Горячий поток, извлекаемый из дистилляционной колонны, может быть любым потоком. Соответственно, он может быть потоком головного пара или, в альтернативной конфигурации, он может быть внутренним потоком пара колонны.

Если горячий поток, извлеченный из дистилляционной колонны, находится в форме пара, обычно он будет конденсироваться в теплообменнике.

В одной конфигурации горячий поток может быть горячим жидким потоком. Жидкий поток может

образовываться с помощью циркуляции жидкого потока над одним или более насадочными слоями, которые могут быть расположены по месту или вблизи верхней части дистилляционной колонны. В данной конфигурации циркулирующая жидкость выступает в качестве смешивающего конденсатора или парциального конденсатора для дистилляционной колонны.

В одной конфигурации дистилляционная колонна может быть колонной, которая используется для выделения высококипящего продукта в кубовый поток, либо непосредственно получаемый из реакционной колонны, либо подвергающийся одной или нескольким последующим реакциям. Под "последующими реакциями" авторы изобретения подразумевают, что кубовый поток может быть обработан после извлечения из реакционной колонны перед тем, как он будет подан в теплообменник для обеспечения тепла для испарения второго реагента.

Испарение второго реагента может происходить путем направления потока, содержащего второй реагент, в теплообмен с паровым потоком, извлеченным из дистилляционной колонны, при котором продукт в кубовом потоке, который необязательно может подвергаться одной или более последующим реакциям, разделяется таким образом, что второй реагент в головном потоке испаряется, и кубовый поток охлаждается, при этом испарившийся второй реагент подается в реакционную колонну.

Таким образом, в данной конфигурации паровой поток из дистилляционной колонны, используемый для выделения кубового продукта, извлекаемого из колонного реактора, обеспечивает тепло для испарения второго реагента. Так, например, когда вторым реагентом является алканол, такой как метанол, поскольку он имеет низкую температуру кипения, он может испаряться при относительно низкой температуре и может утилизировать тепло технологических потоков, которые в противном случае обычно охлаждаются и конденсируются с помощью охлаждающей воды.

Теплообменник, используемый для испарения второго реагента, может быть единственным устройством для отвода тепла для дистилляционной колонны. Однако, в одной конфигурации, он может быть одним из множества устройств для отвода тепла. Таким образом, в одной конфигурации можно использовать второе и, если имеются, последующие устройства для отвода тепла, для образования пара. В одной альтернативной конфигурации множество устройств для отвода тепла может использоваться для испарения второго реагента при различных температурах и/или давлениях для максимальной утилизации тепла из головного потока дистилляционной колонны. В данной конфигурации второй реагент при различных температурах и/или давлениях может подаваться в разные местоположения в реакционной колонне. Таким образом, тогда как один поток испарившегося второго реагента обычно будет подаваться по месту или вблизи кубовой части реакционной колонны, другие потоки могут подаваться, необязательно, в местоположения, находящиеся частично выше в реакционной колонне, для интеграции с повышенным давлением второго реагента.

Такая конфигурация позволяет обеспечивать различную чистоту потоков второго реагента с помощью подачи в соответствующее местоположение внутри реакционной колонны.

Дополнительно или в качестве альтернативы испарение второго реагента может происходить путем направления потока, содержащего второй реагент, в теплообмен с потоком горячего продукта, извлеченного из дистилляционной колонны, который используется для выделения высококипящего продукта в кубовый поток, либо непосредственно получаемый из реакционной колонны, либо подвергающийся одной или нескольким последующим реакциям.

Дополнительно или в качестве альтернативы испарение второго реагента может происходить путем направления потока, содержащего второй реагент, в теплообмен с паром, который образовался при мгновенном испарении потоков отработавшего конденсата при атмосферном давлении или при давлении, близком к атмосферному.

Следует понимать, что способ будет включать в себя множество теплообменников, таких как ребойлеры колонн, и что тепло этого конденсата или пара мгновенного испарения, образующегося из конденсата, часто расходуется впустую. Хотя в традиционных системах они не используются в качестве теплоносителя, в настоящем изобретении это можно использовать для испарения второго реагента, который впоследствии подается в колонный реактор.

В способе настоящего изобретения может использоваться один горячий поток для испарения всего второго реагента. В качестве альтернативы может использоваться множество горячих потоков. Эти горячие потоки могут быть объединены и поданы в один и тот же теплообменник или могут использоваться два или более отдельных теплообменника. В тех случаях, когда присутствуют два или более отдельных теплообменника, они могут быть расположены последовательно, таким образом, что последующие теплообменники обеспечивают дальнейший контакт с горячими потоками. Это может обеспечить дополнительное испарение второго реагента.

Соответственно, теплообменники могут быть соединены в каскад таким образом, что жидкость с температурой начала кипения, которая не испаряется в одном теплообменнике, направляется в другой теплообменник для образования дополнительного пара.

В качестве альтернативы, два или более отдельных теплообменника могут быть установлены на отдельные потоки второго реагента. Они могут быть расположены параллельно или же могут быть расположены в разных частях способа. Это дает преимущество, заключающееся в том, что можно регулиро-

вать температуру начала кипения и, следовательно, приближение температуры к конденсирующей технологической текучей среде.

Теплообменник, применяемый для того, чтобы тепло, извлеченное из пара, полученного из дистилляционной колонны, использовалось для испарения второго реагента, может иметь любую подходящую конфигурацию. Обычно он может быть выполнен с возможностью конденсации пара из дистилляционной колонны и возможностью испарения второго реагента.

Независимо от того, какой горячий поток используется для испарения второго реагента, головной поток, содержащий второй реагент, может направляться в сепаратор, где низкокипящий продукт отделяется от потока второго реагента до того, как второй реагент будет направлен в теплообменник (теплообменники).

Независимо от используемой системы теплообменник может включать в себя систему регулирования, которая может включать регулирование давления, позволяющее изменять давление по мере испарения второго реагента. Это дает преимущество, заключающееся в том, что можно регулировать температуру начала кипения и, следовательно, приближение температуры к конденсирующей технологической текучей среде. Эта способность регулировать и изменять давление, при котором испаряется второй реагент, может также использоваться для того, чтобы помочь управлять любыми рабочими колебаниями, которые могут возникать между теплообменником и реакционной колонной.

Образовавшийся каким-либо образом пар можно подавать непосредственно в реакционную колонну без необходимости использования промежуточных теплообменников или любых других сосудов или насосов. Таким образом, способ настоящего изобретения снижает капитальные и эксплуатационные расходы.

В одной конфигурации настоящего изобретения по мере того, как второй реагент испаряется, поток загрязненного второго реагента может быть мгновенно испарен из потока второго реагента. Более чистый второй реагент затем может быть направлен в реакционную колонну, тогда как загрязненный поток может быть удален, например, в продувочном потоке.

Настоящее изобретение особенно подходит для получения сложного эфира. В данной конфигурации первым реагентом будет карбоновая кислота и вторым реагентом будет спирт. В данном способе может использоваться катализатор.

При реакции этерификации головной поток содержит непрореагировавший спирт, и низкокипящим продуктом будет вода. Кубовый поток будет содержать сложноэфирный продукт. Он будет также включать некоторое количество непрореагировавшего спирта.

В частности, способ настоящего изобретения может быть способом получения сложных эфиров карбоновой кислоты путем реакции карбокислотного компонента, выбранного из моно-, ди- и поликарбоновых кислот, их ангидридов и их смесей, и спиртового компонента, выбранного из одноатомного, двухатомного и многоатомного спиртов, фенолов и их смесей, в присутствии твердого катализатора этерификации, выбранного из порошкообразных ионообменных смол с сульфоновыми группами, карбокисильными группами или с теми и другими группами.

Примеры реакций моноэтерификации включают получение сложных алкиловых эфиров алифатических монокарбоновых кислот из алканолов и алифатических монокарбоновых кислот или их ангидридов. Такие монокарбоновые кислоты могут содержать, например, от примерно 6 до примерно 26 атомов углерода и могут включать смеси двух или более кислот.

Особенно важно получение сложных алкиловых эфиров из алканолов, содержащих от 1 до примерно 10 атомов углерода. Может использоваться любой подходящий алканол. Короткоцепочечные низкокипящие алканолы, такие как метанол и этанол, могут давать преимущества.

Такие монокарбоновые кислоты включают жирные кислоты, такие как декановая кислота, додекановая кислота, тетрадекановая кислота, гексадекановая кислота, октадекановая кислота, линолевая кислота, эйкозановая кислота, изостеариновая кислота и тому подобное, а также смеси двух или более кислот. Смеси жирных кислот получают в промышленности путем гидролиза природных триглицеридов растительного происхождения, таких как кокосовое масло, рапсовое и пальмовое масла, и триглицеридов животного происхождения, таких как ляд, сало и рыбий жир. При желании такие смеси кислот могут перегоняться для удаления более низкокипящих кислот с температурой кипения ниже, чем выбранная температура (например, кислот C_8-C_{10}), и, в результате, получают смесь кислот без низкокипящих ("головных") кислот, или, наоборот, удаляют более высококипящие кислоты с температурой кипения выше второй выбранной температуры (например, кислоты C_{22+}) и, тем самым, получают смесь высококипящих ("хвостовых") кислот, или же удаляют как низко-, так и высококипящие кислоты и в результате получают смесь без "головных" и "хвостовых" кислот. Такие смеси жирных кислот могут также содержать этиленненасыщенные кислоты, такие как олеиновая кислота. Эти смеси жирных кислот можно этерифицировать метанолом с образованием смесей метиловых сложных эфиров жирных кислот, которые можно гидрировать с образованием смесей алканолов, например алканолов C_8-C_{20} (часто называемых моющими спиртами), которые подходят для получения моющих средств без предварительного разделения алканолов.

Другим классом сложных эфиров карбоновых кислот, которые можно получить способом по изобретению, являются сложные диалкиловые эфиры алифатических и циклоалифатических насыщенных и ненасыщенных дикарбоновых кислот C_4-C_{18} . Их получают по реакции алканолов с дикарбоновыми ки-

слотами или их ангидридами, или со смесями дикарбоновой кислоты и ее ангидрида. Примерами таких сложных эфиров дикарбоновых кислот являются диалкилоксалаты, диалкилмалеаты, диалкилсукцинаты, диалкилфумараты, диалкилглутараты, диалкилпимелаты и диалкилазелаты. Другие примеры таких сложных эфиров включают сложные диалкиловые эфиры тетрагидрофталевой кислоты. Сложные алкиловые эфиры C_1 - C_{10} таких дикарбоновых кислот представляют особый интерес. Свободную дикарбоновую кислоту или ее ангидрид, если такой существует, или смесь дикарбоновых кислот и ангидридов можно использовать в качестве исходного материала карбоксильного компонента для получения таких сложных диалкиловых эфиров. Сложные алкиловые эфиры ароматических монокарбоновых кислот C_7 - C_{20} и их смеси также можно получать с помощью способа по изобретению. Примерами таких кислот являются бензойная кислота и 1-нафтойная кислота.

Сложные алкиловые эфиры ароматических дикарбоновых кислот C_8 - C_{20} также можно получать способом по изобретению из кислот, их ангидридов и их смесей.

Способом по изобретению также можно получать полиалкиловые сложные эфиры поликарбоновых кислот. Такие фрагменты поликарбоновых кислот включают, например, лимонную кислоту, пиромеллитовый ангидрид и тому подобное.

Способом по изобретению можно получать сложные эфиры карбоновых кислот и двухатомных и многоатомных спиртов. Примеры таких сложных эфиров включают этиленгликольдиформат, этиленгликольдиацетат, пропиленгликольдиформат, пропиленгликольдиацетат, глицерилтриацетат, ацетаты гексозы и ацетатные, пропионатные и н-бутиратные сложные эфиры сорбита, маннита и ксилита и т.п.

Дополнительные примеры реакций, которые можно осуществить в способе настоящего изобретения, включают без ограничения

образование пирролидинов, например из сукцинатов или из лактонов типа γ -бутиролактона;

переэтерификация, например образование ароматических карбонатов из диалкилкарбоната и ароматического моногидроксисоединения, образование алкандиола и диалкилкарбоната из алкиленкарбоната и алканола, образование сложных эфиров диарилкарбонатов по реакции диалкилкарбоната и реакции ароматического спирта с образованием диарилкарбоната и алкилового спирта, причем такие реакции переэтерификации проводятся в колонне экстрактивно-реакционной дистилляции в присутствии катализатора переэтерификации;

получение эпоксидов из водной щелочи и галогенгидрина;

получение ацетатов из уксусной кислоты;

получение полиамидов;

получение диоксилаана из этиленгликоля и водного раствора формальдегида;

олигомеризация пропилена, например, с использованием катализатора на основе вольфрамирванного диоксида циркония;

получение кумола из бензола и пропилена с помощью колонны, загруженной твердокислотным цеолитным катализатором;

получение диэтилентриамина (DETA) путем непрерывной реакции этилендиамин (EDA) в присутствии гетерогенного катализатора;

алкилирование легких ароматических углеводородов, таких как бензол, C_2 - C_{30} олефинами с использованием твердокислотного катализатора алкилирования;

получение монохлоруксусной кислоты из хлора и уксусной кислоты;

получение диметилформамида путем реакции метилформиата и диметиламина;

реакции гидролиза, такие как получение сложных эфиров, первичных и вторичных амидов и галогеналканов;

реакции эфиризации, такие как получение простого метил-трет-бутилового эфира (МТБЕ) и простого этил-трет-бутилового эфира (ЕТБЕ); а также

метатезис олефинов.

Идентичность низкокипящего продукта и высококипящего продукта будет зависеть от проводимой реакции. Однако обычно низкокипящий продукт будет вторичным продуктом, и продукт с высокой температурой кипения будет основным продуктом.

Сырье для способа по настоящему изобретению может происходить из любого подходящего источника и может быть получено нефтехимическими путями и/или биохимическими путями, например ферментацией сахаров.

Рабочие условия реакционной колонны будут зависеть от проводимой реакции. Если реакция является этерификацией, диапазон нормальных температур кипения используемого легкого реагента обычно находится в области от примерно 50°C до примерно 200°C , и нормальный диапазон кипения высококипящего продукта находится в области от примерно 130°C до примерно 400°C .

Изобретение будет теперь описано с помощью примера со ссылкой на прилагаемый чертеж, где на фигуре представлено схематическое изображение одного варианта осуществления способа изобретения.

Следует понимать, что чертеж является схематическим и что дополнительные элементы оборудования, такие как емкости для орошения, насосы, вакуумные насосы, температурные датчики, клапаны сброса давления, регулирующие клапаны, регуляторы расхода, регуляторы уровня, сборные резервуары,

резервуары для хранения и тому подобное могут быть необходимы в промышленной установке. Представление таких вспомогательных элементов оборудования не является частью настоящего изобретения и соответствует обычной химико-технологической практике.

Для удобства настоящее изобретение будет конкретно описано со ссылкой на этерификацию карбоновой кислоты со спиртом, в частности где спирт представляет собой метанол. Однако следует понимать, что оно в равной степени применимо и к другим процессам.

Жидкое сырье 2 первого реагента (в данном примере карбоновая кислота) подается в реакционную колонну 1, где оно протекает сверху вниз через реакционную колонну 1 в противотоке с восходящим паром второго реагента (в данном примере метанола), который добавляют в реакционную колонну 1 по трубопроводу 3. Дополнительный второй реагент 42 может быть добавлен в реакционную колонну 1 в жидкой фазе, которая испаряется в ребойлере 4. Реакционная колонна 1 может иметь любую подходящую конфигурацию, но может включать множество тарелок, каждая из которых имеет определенное время задержки жидкости и содержит катализатор, если требуется (если реакция представляет собой этерификацию, каждая из тарелок содержит загрузку твердого катализатора этерификации). Второй реагент в паровой фазе (в данном примере метанол), подаваемый на тарелки, смешивается с первым реагентом (карбоновой кислотой) и катализатором и отгоняет низкокипящий продукт (которым в случае этерификации будет вода). По мере того как первый реагент (в данном примере карбоновая кислота) перетекает вниз по тарелкам, он контактирует со все более осушенным вторым реагентом (в данном примере метанолом).

Избыток второго реагента (например, метанола) и низкокипящего продукта (например, воды) затем удаляются в головном потоке 6 из реакционной колонны 1. Реакционная колонна 1 обычно будет включать ребойлер 4, в котором может осуществляться теплообмен с паром высокого давления, добавляемым по трубопроводу 5. Низкокипящий продукт (например, вода) вместе с избытком второго реагента (например, метанола) отводятся в виде головного погона по трубопроводу 6 и поступают в разделительную колонну 7. Легкий продукт (например, вода) отводится из кубовой части разделительной колонны 7 по трубопроводу 8.

Второй реагент (например, метанол) будет выходить из колонны по трубопроводу 9 и будет конденсироваться в конденсаторе 10. Часть сконденсировавшегося второго реагента (например, метанола) будет возвращаться в верхнюю часть разделительной колонны 7 по трубопроводу 11 в качестве орошения.

Высококипящий продукт (например, сложный эфир) будет извлекаться из реакционной колонны 1 по трубопроводу 13 и может необязательно быть подвергнут дальнейшей реакции (например, гидрированию) в реакторе 14. Поток неочищенного продукта далее передается по трубопроводу 18 в колонну 19 очистки продукта. Горячий головной погон из колонны 19 очистки продукта отводится по трубопроводу 28 и поступает в первый теплообменник 17, где он вступает в противотоке в теплообмен с жидким вторым реагентом (метанолом), который не возвращается в разделительную колонну 7 по трубопроводу 11, а направляется в первый теплообменник 17 по трубопроводу 15. Далее второй реагент (метанол) может направляться в другие конденсаторы (не показаны) по трубопроводу 12.

Жидкий второй реагент (метанол) испаряется в первом теплообменнике 17 в противотоке с горячим потоком в трубопроводе 28 из колонны 19 очистки продукта. Испарившийся второй реагент (например, метанол) является потоком, подаваемым в реакционную колонну 1 по трубопроводу 3. Испарившийся второй реагент (например, метанол) из других конденсаторов может подаваться по трубопроводу 27 в поток, добавляемый в реакционную колонну 1 по трубопроводу 3.

В первом теплообменнике 17 пар в горячем потоке 28 охлаждается и конденсируется и может быть возвращен в колонну 19 в виде орошения по трубопроводу 29. Некоторое количество может быть получено по трубопроводу 30.

Необязательно, жидкий легкий реагент с температурой начала кипения может направляться в другие теплообменники (не показаны) для испарения, по трубопроводу 41. Необязательно, дополнительно или в качестве альтернативы, по меньшей мере часть жидкого легкого реагента с температурой начала кипения (например, содержащего воду и метанол) может быть возвращена по трубопроводу 40 в разделительную колонну 7.

В одном варианте часть жидкого легкого второго реагента (например, метанола), отведенного из конденсатора 10, направляется по трубопроводу 36 во второй теплообменник 37, где она испаряется в противотоке с горячим паром 38 мгновенного испарения. Испарившийся второй реагент (например, метанол) добавляется по трубопроводу 39 в поток 3, добавляемый в реакционную колонну 1.

Необязательно, второй реагент (например, метанол), полученный в результате необязательной дальнейшей реакции в реакторе 14, может отводиться по трубопроводу 16 и добавляться в поток, поступающий в первый теплообменник 17 по трубопроводу 15 для испарения.

В альтернативной конфигурации часть легкого второго реагента (например, метанола) может направляться по трубопроводу 34 в третий теплообменник 32, где она испаряется в противотоке с горячим продуктом, удаляемым из колонны 19 очистки продукта. Испарившийся второй реагент (например, метанол) может затем направляться по трубопроводу 35 в поток 3 испарившегося второго реагента, подаваемый в реакционную колонну 1. В третьем теплообменнике 32 горячий продукт в потоке 31 охлаждается и затем извлекается по трубопроводу 33.

Колонна 19 очистки продукта может включать ребойлер 21, где кубовый поток нагревается в противотоке паром, добавляемым по трубопроводу 22. Пар конденсируется в ребойлере 21. Конденсат может включать другие конденсаты из других мест в системе, добавленные в трубопровод 23. Они направляются в сепаратор 24. Пар мгновенного испарения может извлекаться по трубопроводу 25, и жидкость - по трубопроводу 26. Кубовые продукты колонны отводятся по трубопроводу 20. Поток мгновенного испарения в трубопроводе 25 может использоваться для дальнейшего испарения метанола в конденсаторе 37, через посредство трубопровода 38.

Любой неиспарившийся второй реагент из конденсатора 10 может быть возвращен в реакционную колонну 1 посредством трубопроводов 42 и 3 для испарения в ребойлере 4. В одной конфигурации поток может подаваться в реактор отдельно от трубопровода 3.

Настоящее изобретение теперь будет описано со ссылкой на сопровождающие примеры.

Пример 1.

В способе получения 1,4-бутандиола из малеинового ангидрида малеиновый ангидрид сначала этерифицируют в автокаталитическом реакторе в контакте с метанолом при близком к стехиометрическому соотношению для получения потока монометилмалеата и нагревают до температуры примерно 110°C. Этот поток подают вблизи верхней части реакционной колонны, содержащей твердый катализатор этерификации, суспендированный на реакционных тарелках колонны. Безводный метанол подают в кубовую часть реакционной колонны со скоростью подачи, эквивалентной примерно 3 моль метанола на каждый моль подаваемого малеинового ангидрида. Метанол испаряется в ребойлере, который нагревается паром при давлении примерно 20 бар изб. (2,0 МПа). Этот метанол перемещается вверх по колонне в виде пара, смешиваясь и суспендируя смолу на реакционных тарелках, отгоняя воду из реакционных тарелок и частично конденсируясь на тарелках для реакции с монометилмалеатом с образованием диметилмалеата и воды. Конверсия в диметилмалеат составляет >99%. Отводимая кубовая жидкость нагревается до примерно 160°C в ребойлере, что снижает содержание метанола в кубовой жидкости до <5 мас.%. Пар головного погона из реакционной колонны, содержащий избыток метанола и воду из реакции этерификации, подается в дистилляционную колонну (метанольная колонна) для удаления воды из данного потока и получения обезвоженного потока метанола для рециркуляции в кубовую часть реакционной колонны. Диметилмалеат подается в реакционную систему гидрирования для конверсии в смесь 1,4-бутандиола и побочных продуктов тетрагидрофурана и γ -бутиролактона. Они отделяются друг от друга, от других примесей и от метанола и воды, образующихся при гидрировании, в серии дистилляционных колонн с получением 1,4-бутандиола товарного качества, тетрагидрофурана и γ -бутиролактона. В данной конфигурации потребность в паре ребойлера реакционной колонны составляет примерно 0,7 т пара на 1 т всех продуктов.

Пример 2.

В способе, аналогичном способу примера 1, одна из дистилляционных колонн, используемых при очистке 1,4-бутандиольного продукта, выполнена с возможностью работы при давлении, которое дает температуру конденсации головного погона примерно 100-150°C. Примерно 65% обезвоженного метанола, полученного в метанольной колонне, подается в межтрубное пространство данного конденсатора и обменивается теплотой с конденсирующейся в трубном пространстве текучей средой, что вызывает кипение метанола при температуре примерно 80-90°C. Эти пары метанола подаются в реакционную колонну, и оставшийся обезвоженный метанол подается в реакционную колонну и испаряется в ребойлере реакционной колонны. В данной конфигурации потребность в паре ребойлера реакционной колонны составляет примерно 0,3 т пара на 1 т всех продуктов.

Пример 3.

В способе, аналогичном способу примера 1, одна из дистилляционных колонн, используемых при очистке γ -бутиролактонового продукта, выполнена с возможностью работы при давлении, которое дает температуру конденсации головного погона примерно 100-130°C, как и колонна, используемая при очистке 1,4-бутандиольного продукта. Всего примерно 90% обезвоженного метанола, полученного в метанольной колонне, подается в межтрубное пространство этих двух конденсаторов и обменивается теплотой с конденсирующейся в трубном пространстве текучей средой, что вызывает кипение метанола при температуре примерно 80-90°C. Эти пары метанола из обоих конденсаторов подаются в реакционную колонну, и оставшийся обезвоженный метанол подается в реакционную колонну и испаряется в ребойлере реакционной колонны. В данной конфигурации потребность в паре ребойлера реакционной колонны составляет примерно 0,25 т пара на 1 т всех продуктов.

Пример 4.

В способе получения средней фракции натурального моющего спирта (MCNDA) из жирных кислот предварительно перегнанную среднюю фракцию жирных кислот нагревают до температуры примерно 120°C. Этот поток подают вблизи верхней части реакционной колонны, содержащей твердый катализатор этерификации, суспендированный на реакционных тарелках колонны. Безводный метанол подают в кубовую часть реакционной колонны со скоростью подачи, эквивалентной примерно 3 моль метанола на каждый моль подаваемого сырья жирных кислот. Метанол испаряется в ребойлере, который нагревается

паром обычно при давлении в диапазоне 5-15 бар изб. (0,5-1,5 МПа). Этот метанол перемещается вверх по колонне в виде пара, смешиваясь и суспендируя смолу на реакционных тарелках, отгоняя воду из реакционных тарелок и частично конденсируясь на тарелках для реакции с жирной кислотой с образованием сложного метилового эфира жирной кислоты и воды. Конверсия в сложный метиловый эфир жирной кислоты составляет >99%. Отводимую кубовую жидкость нагревают до примерно 130°C в ребойлере, что снижает содержание метанола в кубовой жидкости до <5 мас.%. Пар головного погона из реакционной колонны, содержащий избыток метанола и воду из реакции этерификации, подается в дистилляционную колонну (метанольная колонна) для удаления воды из данного потока и получения обезвоженного потока метанола для рециркуляции в кубовую часть реакционной колонны. Сложный метиловый эфир жирной кислоты подают в реакционную систему гидрирования для конверсии в жирный спирт. Неочищенный продукт жирного спирта затем обрабатывают и перегоняют для отделения легких и тяжелых примесей в очистительной колонне, перед конечной обработкой продукта для получения MCNDA товарного качества. Система горячего масла обычно используется для обеспечения повторного кипения в очистительной колонне вследствие низкой летучести жирного спирта. В данной конфигурации потребность в паре ребойлера реакционной колонны составляет примерно 0,35 т пара на 1 т MCNDA.

Пример 5.

В способе, аналогичном способу примера 5, очистительные колонны, используемые при очистке неочищенного продукта жирного спирта, выполнены с возможностью работы при давлении, которое дает температуру конденсации головного погона примерно 120-140°C. Примерно 60-90% обезвоженного метанола, полученного в метанольной колонне, подается в межтрубное пространство конденсатора головного погона и обменивается теплотой с конденсирующейся в трубном пространстве текучей средой, что вызывает кипение метанола при температуре примерно 95-105°C. Эти пары метанола подаются в реакционную колонну, и часть оставшегося обезвоженного метанола подается в реакционную колонну и испаряется в ребойлере реакционной колонны. В данной конфигурации потребность в паре ребойлера реакционной колонны составляет примерно 0,06 т пара на 1 т MCNDA.

Пример 6.

В способах, описанных в примерах 4 и 5, имеется краткосрочный перерыв в подаче пара из-за отключения системы выпуска пара. В примере 4 это приводит к быстрой потере поступления паров метанола в реакционную колонну, и необходимо останавливать подачу кислоты в установку до тех пор, пока подача пара не будет восстановлена.

В примере 5 наблюдается лишь относительно небольшое падение поступления паров метанола в реакционную колонну, и при снижении скорости подачи кислоты до 70% от нормального уровня установка способна поддерживать постоянное получение жирного спирта в пониженном темпе. Установка также готова к быстрому возврату к 100% производительности при восстановлении подачи пара.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ проведения реакции в реакционной колонне, включающий подачу первого реагента в реакционную колонну в жидкой фазе; контактирование указанного первого реагента со вторым реагентом, находящимся в избыточном количестве, благодаря чему внутри реакционной колонны протекает реакция с образованием низкокипящего продукта и высококипящего продукта, причем часть указанного второго реагента подается в реакционную колонну в паровой фазе; извлечение головного потока по месту или вблизи верхней части реакционной колонны, причем указанный головной поток содержит непрореагировавший второй реагент и низкокипящий продукт; и извлечение кубового потока по месту или вблизи кубовой части реакционной колонны, содержащего высококипящий продукт, при этом по меньшей мере часть тепла, необходимого для испарения части второго реагента, подаваемой в реакционную колонну в паровой фазе, обеспечивают за счет теплообмена в теплообменнике с горячим потоком, подаваемым извне отличным от горячего потока, образованного в реакционной колонне, при этом часть второго реагента, поданного в реакционную колонну в виде жидкости, подвергают испарению в ребойлере реакционной колонны.
2. Способ по п.1, в котором тепло, необходимое для испарения второго реагента в теплообменнике, обеспечивают за счет горячего потока, отводимого из дистилляционной колонны.
3. Способ по п.2, в котором горячий поток представляет собой поток головного пара или внутренний поток пара дистилляционной колонны.
4. Способ по п.2, в котором горячий поток представляет собой горячий жидкий поток, образованный с помощью циркуляции жидкого потока над одним или более насадочными слоями в дистилляционной колонне.
5. Способ по любому из пп.2-4, в котором дистилляционная колонна используется для очистки продуктов.
6. Способ по п.5, в котором дистилляционная колонна представляет собой колонну, используемую

для выделения высококипящего продукта в кубовый поток, непосредственно получаемый из реакционной колонны.

7. Способ по п.5, в котором дистилляционная колонна представляет собой колонну, используемую для выделения высококипящего продукта из кубового потока, подвергнутого одной или нескольким последующим реакциям.

8. Способ по любому из пп.2-7, в котором теплообменник, используемый для испарения части второго реагента, является единственным устройством для отвода тепла для дистилляционной колонны.

9. Способ по любому из пп.2-7, в котором теплообменник, используемый для испарения части второго реагента, является одним из множества устройств для отвода тепла.

10. Способ по п.9, в котором второе и, если имеются, последующие устройства для отвода тепла используются для образования пара или нагревания охлаждающей воды.

11. Способ по п.9 или 10, в котором два или более устройств для отвода тепла используются для испарения второго реагента при различных температурах и/или давлениях.

12. Способ по п.11, в котором испарившийся второй реагент при различных температурах и/или давлениях подается в разные местоположения в реакционной колонне.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором испарение части второго реагента происходит путем направления потока, содержащего второй реагент, в теплообмен с потоком горячего продукта, извлеченным из дистилляционной колонны, который используется для выделения высококипящего продукта в кубовый поток, либо подвергнутого одной или нескольким последующим реакциям.

14. Способ по любому из пп.1-13, в котором испарение части второго реагента может происходить путем направления потока, содержащего второй реагент, в теплообмен с паром, который образовался при мгновенном испарении потоков отработавшего конденсата при атмосферном давлении или при давлении, близком к атмосферному.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором один горячий поток используется для испарения части второго реагента.

16. Способ по любому из пп.1-14, в котором множество горячих потоков используется для испарения части второго реагента.

17. Способ по п.16, в котором множество горячих потоков объединяют и подают в один и тот же теплообменник.

18. Способ по п.16, в котором множество горячих потоков подают в два или более отдельных теплообменника.

19. Способ по п.16, в котором два или более отдельных теплообменника расположены последовательно.

20. Способ по п.16, в котором два или более отдельных теплообменника расположены на отдельных потоках второго реагента.

21. Способ по любому из пп.1-20, в котором теплообменник включает в себя систему регулирования, которая включает регулирование давления, позволяющее изменять давление по мере испарения второго реагента.

22. Способ по любому из пп.1-21, в котором по мере того, как второй реагент испаряется, поток загрязненного второго реагента мгновенно испаряется из потока второго реагента.

23. Способ по любому из пп.1-22, в котором проводимая реакция является реакцией этерификации.

