

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202391587 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.10.31(51) Int. Cl. C07C 57/05 (2006.01)
C07C 29/151 (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01)
C07C 67/40 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2021.11.04

(54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ОТХОДОВ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ СО СНИЖЕННЫМ УГЛЕРОДНЫМ СЛЕДОМ

(31) 63/118,103

(72) Изобретатель:

(32) 2020.11.25

Линч Дэвид, Кумар Прашант, Ахмед
Имтиаз (CA)

(33) US

(86) PCT/CA2021/051565

(74) Представитель:

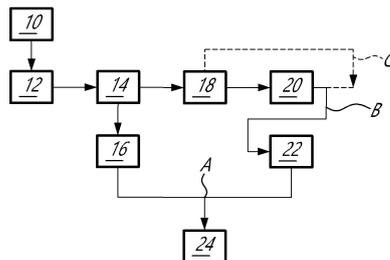
(87) WO 2022/109716 2022.06.02

Медведев В.Н. (RU)

(71) Заявитель:

ИНЕРКЕМ ИНК. (CA)

(57) Предложен способ конверсии синтез-газа, полученного в результате газификации углеродсодержащего материала, в уксусную кислоту и акриловую кислоту, предусматривающий конверсию сингаза в метанол и разделение метанола на первый и второй поток, карбонилирование первого потока метанола с получением метилацетата, гидролиз метилацетата с получением уксусной кислоты, окисление второго потока метанола до формальдегида в газофазной реакции и реакцию путем альдольной конденсации формальдегида и уксусной кислоты с образованием акриловой кислоты. В частности, первый поток метанола дегидратируют с получением простого диметилового эфира (DME) и далее DME приводят в контакт с сингазом в не содержащей иодидов среде для получения метилацетата путем карбонилирования и впоследствии уксусной кислоты, используя колонну реакционной дистилляции.



A1

202391587

202391587

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-578270EA/019

СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ОТХОДОВ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ СО СНИЖЕННЫМ УГЛЕРОДНЫМ СЛЕДОМ

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

[0001] Настоящая заявка испрашивает приоритет над предварительной заявкой США № 63/118103 от 25 ноября 2021 года, полное содержание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[0002] Предлагается способ конверсии сингаза в уксусную кислоту и/или акриловую кислоту через производство метанола.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0003] Акриловая кислота (АК) является ценным продуктом химической промышленности. Основным применением АК и ее производных является производство различных полимерных материалов, суперабсорбентов, лакокрасочных материалов и т.д. Мировое производство подскочило с 1,3 млн метрических тонн в 2000 году до 5,0 млн метрических тонн в 2015 году и, как ожидается, вырастет до 7,2 млн метрических тонн к 2023 году. Хотя акриловая кислота преимущественно используется в качестве сырья для получения сложных акриловых эфиров, тенденцией в отрасли является растущий спрос на суперабсорбирующие полимеры. С учетом примерно 33% мировых поставок акриловой кислоты в 2016 году, произошел очень сильный рост преимущественно в одноразовых изделиях для личной гигиены, таких как детские подгузники, защитное нижнее белье для взрослых и гигиенические салфетки.

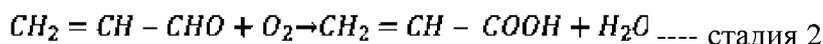
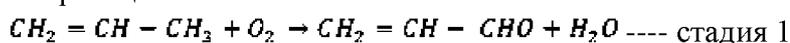
[0004] Поскольку нефтехимические ресурсы становятся все более труднодоступными, более дорогостоящими и подпадают под действие нормативов на выбросы CO₂, существует растущая потребность в получаемых на основе биологического сырья акриловой кислоте, производных акриловой кислоты или их смесях, которые могут служить альтернативой получаемым на основе ископаемого сырья акриловой кислоте, производным акриловой кислоты или их смесям. Одним из наиболее ценных применений акриловой кислоты является ее использование для получения полиакрилата натрия. Этот полиакрилат представляет собой суперабсорбирующий полимер (SAP) и используется в гигиенических изделиях, таких как подгузники. Данный материал способен поглощать жидкости (более чем в 500 раз больше своего веса).

[0005] В настоящее время использованные подгузники выбрасываются на свалку, и было бы желательно использовать такие отходы в экономике замкнутого цикла в качестве сырья.

[0006] Долгое время дегидратация глицерина и конденсация формальдегида с ацетальдегидом были практически единственными коммерческими способами синтеза

акролеина. В настоящее время весь акролеин в мире производится в результате окисления пропилена.

[0007] В способе синтеза акриловой кислоты, наиболее широко применяемом в промышленности, используют каталитическую реакцию пропилена с использованием кислородсодержащей смеси. Эту реакцию обычно осуществляют в паровой фазе и, как правило, в две стадии: на первой стадии проводят по существу количественное окисление пропилена с получением богатой акролеином смеси, в которой акриловая кислота является второстепенным компонентом, и затем на второй стадии проводят селективное окисление акролеина с получением акриловой кислоты. Условия реакции на этих двух стадиях, проводимых в двух последовательно расположенных реакторах или в двух реакционных зонах одного реактора, различны и требуют катализаторов, подходящих для каждой из реакций.



[0008] В последнее время производители проводят научно-исследовательские работы по способам синтеза акролеина и акриловой кислоты с использованием исходных материалов на основе биологических ресурсов. Эти исследования вызваны стремлением избежать использования в будущем исходных материалов на основе ископаемого сырья, таких как пропилен, нефтяное происхождение которого вносит вклад в глобальное потепление из-за парникового эффекта. Кроме того, его стоимость в будущем может только возрасти в связи с сокращением мировых запасов нефти.

[0009] Кроме того, существующий промышленный способ, использующий технологию альдольной конденсации, включая получение кротонового альдегида ($CH_3CH=CHCHO$), имеет много недостатков из-за высокого содержания солей, что часто приводит к нежелательному загрязнению конечного продукта.

[0010] Таким образом, крайне желательно предложить новые средства для производства акриловой кислоты и ее производных.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0011] Предложен способ конверсии сингаза в акриловую кислоту, предусматривающий конверсию сингаза в метанол и разделение метанола на первый и второй поток; карбонилирование первого потока метанола с получением метилацетата; гидролиз метилацетата с получением уксусной кислоты; и реакцию путем альдольной конденсации с формальдегидом и уксусной кислотой для получения акриловой кислоты.

[0012] В варианте осуществления первый поток метанола дегидратируют с получением простого диметилового эфира (DME), и далее DME приводят в контакт с сингазом в не содержащей иодидов среде для получения метилацетата путем карбонилирования. В варианте осуществления соотношение H_2/CO составляет от 0 до 2.

[0013] В другом варианте осуществления карбонилирование метанола и гидролиз метилацетата проводят в одном каталитическом сосуде с получением уксусной кислоты и простого диметилового эфира (DME).

[0014] В дополнительном варианте осуществления один сосуд представляет собой реактор с неподвижным слоем.

[0015] В другом варианте осуществления формальдегид вводят после окисления второго потока метанола в газофазной реакции.

[0016] В варианте осуществления метилацетат гидролизуют в процессе реакционной дистилляции с получением уксусной кислоты. В еще одном варианте осуществления получают по меньшей мере 95% или 95-99% (на основе углерода) чистой уксусной кислоты.

[0017] В другом варианте осуществления метанол окисляют избытком воздуха при температуре 250-400 °С, конвертируя до 99% метанола в формальдегид.

[0018] В еще одном варианте осуществления гидролиз метилацетата проводят в присутствии метанола с получением уксусной кислоты.

[0019] В дополнительном варианте осуществления карбонилирование первого потока метанола с получением метилацетата осуществляют в газовой фазе.

[0020] В варианте осуществления дегидратацию метанола с получением DME проводят в присутствии катализатора дегидратации.

[0021] В еще одном варианте осуществления катализатором дегидратации является гамма-оксид алюминия.

[0022] В варианте осуществления DME далее подают в реактор с насадочным слоем в присутствии катализатора для получения метилацетата.

[0023] В другом варианте осуществления катализатором является цеолит или модифицированный металлом цеолит.

[0024] В варианте осуществления катализатор содержит морденитный цеолит, цинк и медь.

[0025] В другом варианте осуществления непрореагировавший сингаз после контактирования с DME и получения метилацетата рециркулируют обратно для конверсии указанного непрореагировавшего сингаза в метанол.

[0026] В варианте осуществления реакцию альдольной конденсации проводят в однопроходном реакторе проточного типа с неподвижным слоем, работающем при атмосферном давлении.

[0027] В другом варианте осуществления метилацетат гидролизуют в колонне реакционной дистилляции, содержащей гетерогенный катализатор.

[0028] В другом варианте осуществления гетерогенный катализатор представляет собой катализатор типа Amberlyst.

[0029] В варианте осуществления катализатор активируют в присутствии смеси воздуха и сырьевого газа.

[0030] В варианте осуществления способ, описанный в данном документе, дополнительно предусматривает первую стадию газификации углеродсодержащего материала для получения сингаза.

[0031] В другом варианте осуществления углеродсодержащий материал представляет собой жидкость, твердое вещество и/или газ, содержащие углерод.

[0032] В дополнительном варианте осуществления углеродсодержащий материал представляет собой биомассу.

[0033] В варианте осуществления углеродсодержащий материал содержит пластик, металл, неорганическую соль, органическое соединение, промышленные отходы, отходы предприятий по переработке отходов, автомобильный хлам, муниципальные твердые отходы, отходы ICI, отходы C&D, топливо из отходов (RDF), твердое восстановленное топливо, осадок сточных вод, использованные деревянные столбы для подсобных работ, деревянные железнодорожные шпалы, древесину, шины, синтетический текстиль, ковры, синтетический каучук, материалы из ископаемого топлива, вспененный полистирол, полиплёночную нить, строительный древесный материал, или любое их сочетание.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0034] Обратимся теперь к прилагаемым чертежам.

[0035] На фиг.1 проиллюстрирован неокислительный способ производства акриловой кислоты в соответствии с вариантом осуществления.

[0036] На фиг.2 проиллюстрирована блок-схема способа производства уксусной кислоты и DME непосредственно с помощью реакционной дистилляции (RD) в соответствии с вариантом осуществления.

[0037] На фиг.3 проиллюстрирована тестовая установка каталитической альдольной конденсации.

[0038] На фиг.4 проиллюстрирован экспериментальный график константы равновесия, показывающий снижение гидролиза метилацетата при понижении температуры.

[0039] На фиг.5 проиллюстрирована конфигурация колонны реакционной дистилляции, включенной в настоящее описание.

[0040] На фиг.6 проиллюстрирована катализаторная корзина в соответствии с вариантом осуществления, в которой, по существу, содержится катализатор; причем на фигуре показан в (а) катализатор Amberlyst, (b) SS-сетка, (с) катализаторная корзина.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[0041] Предлагается производство уксусной кислоты и акриловой кислоты и их производных из углеродсодержащих материалов, полученных из отходов, таких как промышленные отходы, муниципальные твердые отходы и биомасса.

[0042] В частности, способ, описанный в данном документе, предусматривает получение синтез-газа из углеродсодержащих материалов посредством процесса газификации с образованием синтез-газа и использование синтез-газа для производства акриловой кислоты. Углеродсодержащие материалы, полученные из отходов, таких как

твердые бытовые отходы и биомасса, считаются возобновляемыми и могут использоваться в пределах существующей инфраструктуры, предназначенной ископаемого топлива, которая может включать угольные электростанции (одновременное сжигание), системы распределения транспортного топлива (метанол, простой диметиловый эфир и этанол), а также для производства химических реагентов. Процесс газификации позволяет получать синтез-газ из любых отходов биомассы, таких как лесосечные остатки, сельскохозяйственные отходы, отработанные конструкционные древесные материалы и городская биомасса, такая как муниципальные твердые отходы.

[0043] Синтез-газ, также называемый сингазом, представляет собой смесь топливного газа, состоящую в основном из монооксида углерода (CO), диоксида углерода (CO₂) и водорода (H₂). Сингаз может быть получен из многих источников, включая биомассу или практически любой углеродсодержащий материал, с помощью реакции с водяным паром (паровой риформинг), с диоксидом углерода (сухой риформинг), с воздухом (парциальное окисление), с кислородом (парциальное окисление) или с любой смесью из перечисленных реагентов.

[0044] Углеродсодержащий материал относится к любому газу, жидкости или твердому веществу, содержащему атомы углерода. В большинстве случаев эти атомы могут происходить из растений или животных и их производных, или из ископаемого топлива и его производных. Примеры углеродсодержащих материалов включают, без ограничения, муниципальные твердые отходы (MSW); промышленные отходы, использованную тару и отходы общественных учреждений (IC&I); отходы строительства и сноса (C&D); любые нефтепродукты; пластик; гомогенную и/или негетерогенную биомассу.

[0045] Углеродсодержащие материалы, включенные в настоящее описание, могут быть богатыми биомассой материалами, которые могут быть газифицированы в соответствии с вариантом осуществления, и включают, без ограничения, гомогенные богатые биомассой материалы, негетерогенные богатые биомассой материалы, гетерогенные богатые биомассой материалы и городскую биомассу. Углеродсодержащий материал также может быть богатыми пластиком остатками или любыми отходами/продуктами/газом/жидкостью/твердым веществом, которые включают углерод. Например, использованные подгузники выбрасываются на свалку, и описанный здесь способ позволяет использовать такой отработанный материал в качестве сырья для описанного процесса газификации как углеродсодержащий материал; и, таким образом, приводит к использованию подгузников в замкнутом цикле, аналогичному повторному использованию пластика в замкнутом цикле.

[0046] Как правило, городские гетерогенные отходы представляют собой материалы, полученные из муниципальных твердых отходов, таких как топливо из отходов, твердое восстановленное топливо, осадок сточных вод, разложившиеся подгузники. Газификация таких материалов отходов известна специалистам в данной области. Например, в неограничивающем варианте осуществления биомасса может быть

газифицирована в газификаторе, который включает в себя секцию псевдоожигенного слоя и секцию риформинга или секцию свободного пространства. Примеры таких газификаторов описаны в опубликованных патентах, таких как US 8080693, US 8436215, US 8137655, US 8192647 и US 8636923, для получения чистого сингаза.

[0047] Углеродсодержащие материалы, включенные в настоящее описание, могут также представлять собой любой тип угля и таких производных, как нефтяной кокс, нефтепродукты и побочные продукты, отработанное масло, нефтяное топливо, углеводороды и гудрон.

[0048] Гомогенные богатые биомассой материалы представляют собой богатые биомассой материалы, полученные из одного источника. Такие материалы включают, без ограничения, материалы из хвойных деревьев или лиственных деревьев одного вида, сельскохозяйственные материалы из растений одного вида, такие как сено, кукуруза или пшеница, или, например, первичный шлам из древесной массы и древесную щепу. Это также могут быть материалы из одного рафинированного источника, такого как отработанное растительное масло, кора плодов личи или барда, полученная из побочного продукта переработки кукурузы в метанол.

[0049] Неомогенные богатые биомассой материалы, как правило, представляют собой материалы, полученные из растений более чем одного вида. Такие материалы включают, без ограничения, лесосечные остатки из смешанных пород, и древесные остатки смешанных пород, полученные в результате обдирки коры или лесопильных работ.

[0050] Конверсия углеродсодержащих материалов и отходов в синтез-газ может быть достигнута с помощью методов газификации. Сингаз может быть получен путем газификации углеродсодержащего сырья. Газификация дает неочищенный сингаз, который включает в себя примеси, такие как аммиак (NH_3), сера (в виде сероводорода (H_2S) и карбонилсульфида (COS)), хлор (в виде HCl), летучие металлы, ароматические смолы (NBTX - нафталин, бензол, толуол и ксилол), смолы (включая НАР), зольную пыль (в виде частиц, содержащих металлы и соли металлов), материал слоя и древесный уголь (твердые частицы, обычно крупнее 0,001 мм, и содержащие металлы, соли и в основном углерод). Однако, такие примеси ограничивают возможность использования сингаза в качестве топлива или для применения в синтезе других полезных материалов без процесса очистки.

[0051] В варианте осуществления включается комбинированный способ получения акриловой кислоты, предусматривающий синтез формальдегида и уксусной кислоты из метанола и сингаза, полученных из отходов или биомассы. В еще одном варианте осуществления получают по меньшей мере 95% или 95-99% (на основе углерода) чистой уксусной кислоты. Предложен способ получения акриловой кислоты путем (а) взаимодействия метанола с избытком воздуха при 250-400 °C (конверсия метанола до 99%) для получения потока продукта, содержащего формальдегид; (b) с уксусной

кислотой (с) и совместной реакцией в присутствии катализатора для получения продукта, содержащего акриловую кислоту.

[0052] Настоящее изобретение относится к способу и конструкции системы для получения акрилатов из отходов производства метанола. Также предложено производство акриловой кислоты и ее производных из углеродсодержащих материалов, полученных из отходов, таких как промышленные отходы, муниципальные твердые отходы и биомасса. В частности, настоящее изобретение относится к получению синтез-газа из отходов углерода и биомассы посредством процесса газификации с образованием синтез-газа и к использованию синтез-газа для производства топлива, такого как акриловая кислота и ее производные, на основе метанола. Как формальдегид, так и уксусную кислоту сначала получают из метанола (формальдегид с использованием окисления на воздухе) и уксусной кислоты с помощью нового метода реакционной дистилляции и карбонилирования в отсутствие иодида. В альтернативном варианте осуществления формальдегид получают извне, из независимого источника сырья и, соответственно, не получают из метанола. Далее все побочные продукты, такие как CO_2 , рециркулируют обратно в дополнительный сингаз с помощью метода риформинга. Использовали известный коммерческий катализатор и получали акриловую кислоту с селективностью более 92% на основе конверсии формальдегида примерно 50% (формальдегид является ограничивающим агентом). Соответственно, способ, описанный в данном документе, обеспечивает оптимизированные условия для конверсии с наивысшей селективностью.

[0053] Сырье, например уксусную кислоту, используемое в связи с описанным здесь способом, получают в результате карбонилирования метанола. В частности, уксусная кислота может быть получена в результате гидролиза метилацетата в присутствии метанола. В другом варианте осуществления метилацетат получают каталитическим способом, который не использует метилиодид в качестве сокатализатора, а также позволяет избежать использования благородного металла, такого как Rh, в качестве катализатора карбонилирования. В частности, альтернативным источником производства уксусной кислоты и формальдегида может быть полученный из отходов сингаз. Промежуточные продукты, такие как метанол и монооксид углерода, получают из муниципальных твердых отходов или биомассы в качестве альтернативного источника углерода. Путем модернизации установки по выпуску метанола, значительные капитальные затраты, связанные с образованием CO , для новой установки по производству уксусной кислоты, значительно сокращаются или в основном устраняются. Весь сингаз или его часть отводится из контура синтеза метанола и подается в сепараторную установку для извлечения CO , который затем используют для получения уксусной кислоты.

[0054] В соответствии с вариантом осуществления предлагается способ получения акриловой кислоты из углеродсодержащего материала. Способ включает в себя газификацию углеродсодержащего материала для получения неочищенного синтез-газа. Затем неочищенный синтез-газ очищают для получения очищенного синтез-газа. По

меньшей мере часть монооксида углерода из очищенного синтез-газа вступает в реакцию с водородом из очищенного синтез-газа с образованием метанола, как описано в РСТ/СА2020/050464, содержание которого включено во всей полноте посредством ссылки. Затем метанол подвергается реакции при определенных условиях с образованием потока формальдегида и другого потока промежуточного продукта - простого диметилового эфира (DME). Далее DME приводят в контакт с сингазом в не содержащей иодидов среде для получения метилацетата. Метилацетат подвергают одной или более стадиям реакции для получения уксусной кислоты. Уксусная кислота и формальдегид далее контактируют при определенных условиях реакции с катализатором для образования акриловой кислоты.

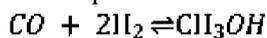
[0055] Как проиллюстрировано на фиг.1, предлагается способ, предусматривающий газификацию отходов 10, способный производить сингаз 12 такого состава без добавления внешнего водорода, который не только улучшает содержание биогенных веществ, но также значительно снижает выбросы парниковых газов. Формальдегид 16 и уксусная кислота 22, как было установлено, участвуют в реакции альдольной конденсации с образованием акриловой кислоты 24. В варианте осуществления метанол 14 получают из отходов 10 через синтез-газ 12. Карбонилирование в отсутствие иодида и стадия В реакционной дистилляции используются для получения уксусной кислоты 22 с использованием простого диметилового эфира (DME) 18, производного метанола, который затем гидролизуют с получением метилацетата 20, образующегося в результате карбонилирования в отсутствие иодида, который гидролизуют в процессе реакционной дистилляции с получением уксусной кислоты 22.

[0056] Способ альдольной конденсации дает экономически выгодный процесс образования акриловой кислоты, не зависящий от нефтехимической промышленности и обладающий огромным потенциалом улавливания углерода.

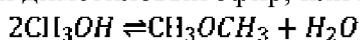
[0057] На фиг.1 в варианте осуществления проиллюстрировано упрощенное представление способа производства формальдегида 16 из метанола 14. Общая конверсия CH_3OH с помощью процесса Formox™ в формальдегид составляет 90-92%. Окисление только избытком воздуха в присутствии модифицированного катализатора оксида железа-молибдена-ванадия (например, типа V-P-O) при температуре 250-400 °C при атмосферном давлении (конверсия метанола=98-99%); коммерческий катализатор со сроком службы катализатора в пределах 18-24 месяцев доступен от поставщиков катализаторов. Также на фиг.1 представлена простая блок-схема способа получения метилацетата 20 с использованием полученного из метанола DME 18, без использования CH_3I в качестве сокатализатора. В описанном здесь способе используется последовательность технологических установок, которые преобразуют отходы в сингаз, очищают сингаз, компримируют сингаз и затем конвертируют сингаз после корректировки правильного соотношения H_2/CO для получения представляющего интерес продукта, - 2:1 в случае метанола или этанола, 1:1 в случае уксусной кислоты. В одном примере соотношение

H_2/CO составляет от 0 до 2. Кроме того, каталитическое карбонилирование в избытке метанола используют в газовой фазе с гетерогенным катализатором вместо коммерчески применяемой жидкой фазы для получения метилацетата. Метилацетат 20 также может быть получен по существу путем карбонилирования DME 18 - в этом случае вода отсутствует, и использование метилиодида в качестве сокатализатора может быть исключено.

[0058] В общем, водород и монооксид углерода (в виде сингаза) вступают в реакцию с образованием метанола согласно следующему уравнению:



[0059] В неограничивающем варианте осуществления метанол далее подвергают дегидратации для получения, по меньшей мере, одного простого эфира, такого как простой диметиловый эфир, или DME, согласно следующему уравнению:



[0060] Метанол может быть подвергнут дегидратации с получением простого диметилового эфира в присутствии катализатора дегидратации. В неограничивающем варианте осуществления катализатором дегидратации является гамма-оксид алюминия.

[0061] В неограничивающем варианте осуществления водород и монооксид углерода вступают в реакцию в присутствии «комбинированного» катализатора синтеза и дегидратации метанола, который может быть суспендирован в инертном масле, таком как белое минеральное масло или Drakeol, в которое барботируют водород и монооксид углерода. В таком варианте осуществления водород и монооксид углерода вступают в реакцию в присутствии «комбинированного» катализатора с образованием метанола. Затем метанол немедленно вступает в реакцию в присутствии «комбинированного» катализатора с образованием DME и воды. В неограничивающем варианте осуществления водород и монооксид углерода вступают в реакцию в присутствии метанольного катализатора в первом реакторе с образованием метанола, и затем метанол вступает в реакцию в присутствии катализатора дегидратации во втором реакторе с образованием, по меньшей мере, одного простого эфира, такого как DME.

[0062] Затем DME очищают для удаления остаточного водорода, монооксида углерода и воды. Очищенный DME далее подают в реактор, такой как, например, в неограничивающем варианте осуществления, реактор с насадочным слоем, в присутствии катализатора, такого как цеолит или модифицированный металлом цеолит, для селективного получения метилацетата. Примеры такого описаны в US 10695756, где катализатор относится к катализаторам, используемым при конверсии простого диметилового эфира в метилацетат, при этом простой диметиловый эфир реагирует с монооксидом углерода с образованием метилацетата. Более конкретно, сюда относятся катализаторы, используемые при конверсии простого диметилового эфира в метилацетат (МА), где катализатор содержит (i) морденитовый цеолит, (ii) цинк; и (iii) медь, причем указанная медь и указанный цинк присутствуют в указанном катализаторе в молярном соотношении указанной меди к указанному цинку, равном примерно 0,25. В зависимости

от катализатора, используемого для синтеза МА, селективность может составлять от 80% до 95%.

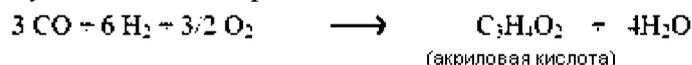
[0063] Реакции альдольной конденсации карбонильных соединений могут протекать на активных центрах катализатора как основного, так и кислотного типов. В настоящее время используются катализаторы как основного, так и кислотного типа. В большинстве случаев использование катализаторов основного типа характеризуется удовлетворительной селективностью образования АК, однако степень конверсии в реакторе с ограничением на катализаторах относительно низкая. В противоположность этому, катализаторы кислотного типа дают более высокую конверсию реагентов, однако их использование сопровождается образованием большого количества побочных продуктов.

[0064] Реакция альдольной конденсации может быть катализована с помощью кислотных, щелочных и кислотно-щелочных бифункциональных катализаторов, включающих оксиды щелочноземельных металлов, такие как оксид магния или оксид кальция, промотированные щелочью оксиды щелочноземельных металлов, такие как промотированный литием, натрием, калием или цезием оксид магния, нанесенные щелочные катализаторы, кислотные цеолиты, модифицированные щелочью цеолиты, магниевые-алюминиевые гидроталькиты, анионную глину, диоксид циркония, модифицированный сульфатом диоксид циркония, оксид лантана, оксид ниобия, оксид церия, оксид титана.

[0065] Как показано на фиг.1 и представлено в настоящем описании, в способе используется альдольная конденсация уксусной кислоты и формальдегида, и то и другое традиционно на основе метанола. Способ карбонилирования в отсутствие иодида, описанный в данном документе, производит метилацетат и использует непосредственно сингаз и DME. В качестве альтернативы, в настоящее описание входит способ интенсификации процесса реакционной дистилляции, который использует метанол и метилацетат и производит DME и уксусную кислоту. В варианте осуществления, весь сингаз или его часть могут быть рециркулированы.

[0066] Общая стехиометрия, связанная с исходным синтез-газом, различна для этих двух путей:

Путь окисления пропилена:



[0067] Требуемое соотношение H_2/CO синтез-газа равно 2/1.

[0068] *Путь альдольной конденсации:*



[0069] Требуемое соотношение H_2/CO синтез-газа равно 4/3.

[0070] Таким образом, путь альдольной конденсации представляется более эффективным, поскольку для него требуется меньше водорода на единицу CO (1,34 по сравнению с 2). Используемая здесь стадия газификации позволяет получать сингаз такого

состава без добавления внешнего водорода, который не только улучшает содержание биогенных веществ, но и значительно снижает выбросы парниковых газов. Путь альдольной конденсации, используемый в настоящем документе, обеспечивает возможность осуществления экономически выгодного способа образования акриловой кислоты, не зависящего от нефтехимической промышленности. Комбинированный способ получения сингаза из отходов, основанный на неокислительном подходе, позволяет производить акриловую кислоту независимо от ископаемого топлива и с огромным потенциалом улавливания углерода.

[0071] Было продемонстрировано, что предложенная здесь реакция альдольной конденсации в паровой фазе осуществляется в однопроходном реакторе проточного типа с неподвижным слоем, работающем при атмосферном давлении. Температура реакции находилась в диапазоне 623-693 К, и смешанная подача из уксусной кислоты и формальдегида (различная концентрация от 25% до 37% в метаноле и воде) с соотношением в диапазоне 1-10 тестировалась на различных катализаторах. В зависимости от лимитирующего реагента получали селективность более 90% (мол.%) для акриловой кислоты.

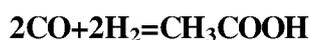
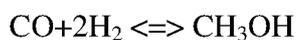
[0072] Описанный способ получения акриловой кислоты из уксусной кислоты и формальдегида предусматривает по меньшей мере следующие стадии: полученный из отходов метанол подвергают окислению в присутствии избытка воздуха и коммерчески доступного катализатора при 250-400 °С при атмосферном давлении (конверсия метанола=98-99%); коммерческий катализатор доступен от Johnson Matthey; срок службы катализатора=18-24 месяца. Общая конверсия метанола с помощью процесса Formox™ в формальдегид составляла 86% (90-92%).

[0073] Карбонилирование также осуществляют промышленным способом в газовой фазе с использованием Rh-катализатора в присутствии метилиодида, который при соответствующих условиях обеспечивает получение уксусной кислоты и сопутствующих продуктов (US 8080693). Если реакцию метанола и монооксида углерода проводят в условиях, имеющих достаточное молярное соотношение метанола и монооксида углерода, т.е. при достаточном эквимолярном содержании метанола по отношению к монооксиду углерода и достаточной кислотности, в результате каталитического карбонилирования образуется уксусная кислота. Молярный избыток метанола по сравнению с СО также может привести к этерификации до метилацетата, однако молярное соотношение метилацетата к уксусной кислоте в продукте реакции является результатом кинетической скорости кислотного катализа, следующего за реакцией карбонилирования, и ограничено равновесием между реагентами и продуктами. Равновесие между реагентами и продуктами может быть изменено путем изменения условий реакции, таких как температура, давление и состав реагентов.

[0074] Например, известно, что Enerkem Inc. проводит карбонилирование в парогазовой фазе каталитического проточного реактора с избытком метанола в качестве реагента (по отношению к СО) для получения метилацетата ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, МА) в качестве

основного продукта. МА является хорошо известным растворителем и также используется в органическом синтезе, включающем уксусную кислоту. Основным недостатком существующего способа является то, что для него требуется CH_3I , который неизбежно образует HI , обладающий высокой коррозионной активностью, и также требующий полного извлечения (>99,99%) ниже по потоку из-за своей токсичности. Это приводит к значительным капитальным и эксплуатационным расходам. Таким образом, в частности, раскрывается способ получения уксусной кислоты при использовании вспомогательной реакции гидролиза метилацетата с помощью процесса реакционной дистилляции. Это позволяет, в частности, осуществлять газофазное карбонилирование простого диметилового эфира (DME) в отсутствие иодида в уксусную кислоту.

[0075] Как предложено в настоящем описании, метилацетат (МА) получают способом в отсутствие иодида, из чего следует, что производство уксусной кислоты также осуществляется без иодида. Реакция требует соотношения H_2/CO 1/1, как показано ниже, для синтеза уксусной кислоты:



где CO_2 может быть подвергнут сухому риформингу с CH_4 для получения CO/H_2 1/1, и метанол может быть дегидратирован до DME.

[0076] Накоплен значительный объем знаний о гидролизе МА в полимерной промышленности. Поливиниловый спирт ($(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH})_n$, PVA) является важным материалом для производства синтетического волокна, пленки и т.д. В процессе синтеза PVA метилацетат получают как побочный продукт с высоким выходом. Подсчитано, что 1,5-1,7 т МА образуется на 1 т PVA. МА обычно гидролизуют до метанола и уксусной кислоты и рециркулируют в реакцию метанолиза поливинилацетата и синтеза винилацетатного мономера (VAM), соответственно. Реакцию гидролиза проводят в реакторе с неподвижным слоем, катализируемом ионообменной смолой. Ограниченный константой равновесия $\sim 0,14$ при 25°C , коэффициент гидролиза является относительно низким ($\sim 23\%$), что приводит к большому количеству рециркуляции, приводящей к значительному повышению энергии. На фиг.4 можно увидеть, как экспериментальные константы химического равновесия (K_{eq}) гидролиза метилацетата уменьшаются с понижением температуры.

[0077] Кроме того, для работы с азеотропами метилацетат-метанол и метилацетат-вода, существующими в системе, требуется сложный процесс разделения, и обычно используется до 4 разделительных колонн.

[0078] Проведенные испытания на двух различных типах твердокислотных катализаторов, таких как морденит (H-MOR) и гамма-оксид алюминия, также показывают, что при соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{МА}$, равном 20, высокая конверсия МА достижима при

относительно более низкой температуре (100°C). На основании проведенных экспериментов маловероятно, что конверсия МА может быть улучшена или потребление энергии снижено за счет уменьшения молярного соотношения H₂O/МА подаваемого сырья.

[0079] Ряд усовершенствованных способов был разработан для преодоления упомянутых недостатков. Предполагается, что реакционная дистилляция, процесс, который комбинирует в себе реакцию и разделение, является привлекательным альтернативным процессом и дает явные преимущества для систем с малой константой равновесия.

[0080] Таким образом, наблюдается существование бинарных азеотропов: (1) метилацетат и метанол образуют азеотроп с минимальной температурой кипения с составом 65,9 мол.% метилацетата при 53,7°C, и (2) метилацетат и вода образуют азеотроп с минимальной температурой кипения с составом 89,0 мол.% при 56,4°C. Оба предполагаются при атмосферном давлении. Таким образом, порядок нормальной температуры кипения для чистых компонентов и азеотропов является следующим:



$$118^\circ\text{C} > 100^\circ\text{C} > 64,5^\circ\text{C} > 57,5^\circ\text{C} > 56,4^\circ\text{C} > 53,6^\circ\text{C}$$

[0081] При рассмотрении реакции, представленной в виде AB=CD, температуры кипения компонентов отвечают последовательности A > B > D > C. Традиционная технологическая схема данного способа состоит из реактора, за которым следует ряд дистилляционных колонн

A представляет уксусную кислоту (118)

B представляет метанол (64,5)

C представляет метилацетат (57,5)

D представляет воду (100).

[0082] Наиболее впечатляющим примером преимуществ RD является производство метилацетата. Катализируемая кислотой реакция MeOH+MeOAc=DME+AcOH традиционно проводилась с использованием одного реактора и линии из девяти дистилляционных колонн. Как предлагается в настоящем документе, реализация RD (см. фиг.5) требует только одной колонны, и достигается почти 100% конверсия реагента. Капитальные и эксплуатационные расходы существенно снижаются.

[0083] Исходя из указанного выше, предложен способ синтеза уксусной кислоты, в котором используют соотношение H₂/CO, равное 1.

[0084] Подразумевается, что наиболее эффективным способом получения акриловой кислоты является способ, имеющий эффективные соотношения (H/C_{eff}) максимально близкие к нулю, насколько это возможно для всех соединений, участвующих в способе производства. H/C_{eff} определяется следующим образом, на основе содержания углерода (C), водорода (H) и кислорода (O) в рассматриваемом соединении (выраженного в атомном соотношении):

$$\text{H}/\text{C}_{\text{eff}} = (\text{H} - 2 * \text{O}) / \text{C}.$$

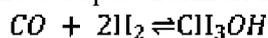
[0085] Для иллюстрации данное определение, применяемое к CH_4 , приводит к $\text{H}/\text{C}_{\text{eff}}=4$. При применении к CO_2 это дает противоположное: $\text{H}/\text{C}_{\text{eff}}=-4$. Неожиданно было обнаружено, что для акриловой кислоты (CH_2CHCOOH) имеется $\text{H}/\text{C}_{\text{eff}}=0$. В отличие от этого, пропилен ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) характеризуется $\text{H}/\text{C}_{\text{eff}}=2$. С другой стороны, как формальдегид (HCHO), так и уксусная кислота (CH_3COOH) выгодно характеризуются $\text{H}/\text{C}_{\text{eff}}$, которое равно нулю, и, следовательно, представляют собой более эффективное сырье или промежуточный продукт для получения акриловой кислоты, как представлено в изобретении.

[0086] В соответствии с вариантом осуществления предлагается способ получения акриловой кислоты из углеродсодержащего материала. Способ включает в себя газификацию углеродсодержащего материала для получения неочищенного синтез-газа. Затем неочищенный синтез-газ очищают для получения очищенного синтез-газа. По меньшей мере часть монооксида углерода из очищенного синтез-газа вступает в реакцию с водородом из очищенного синтез-газа с образованием метанола, как описано в РСТ/СА2020/050464, содержание которого включено во всей полноте посредством ссылки. Затем метанол вступает в реакцию в определенных условиях с образованием потока простого диметилового эфира (DME). Далее DME приводят в контакт с сингазом в не содержащей иодидов среде для получения метилацетата.

[0087] В частности, как показано на фиг.1, предложен способ, в котором метанол 14, полученный, например, из отходов через синтез-газ, используют для получения уксусной кислоты 22. Карбонилирование в отсутствие иодида и стадия В реакционной дистилляции используются для получения уксусной кислоты 22 с использованием простого диметилового эфира (DME) 18, производного метанола, который затем гидролизуют с получением метилацетата 20, образующегося в результате карбонилирования в отсутствие иодида, который гидролизуют в процессе реакционной дистилляции с получением уксусной кислоты 22.

[0088] В варианте осуществления метанол получают из отходов через синтез-газ. Способ включает производство метилацетата с использованием полученного из метанола DME, без использования CH_3I в качестве сокатализатора. В описанном здесь способе используется последовательность технологических установок, которые преобразуют отходы в сингаз, очищают сингаз, компримируют сингаз и затем конвертируют сингаз после корректировки правильного соотношения H_2/CO для получения представляющего интерес продукта; 1:1 в случае уксусной кислоты. Кроме того, каталитическое карбонилирование в избытке метанола используют в газовой фазе с гетерогенным катализатором вместо коммерчески применяемой жидкой фазы для получения метилацетата.

[0089] В общем, водород и монооксид углерода (в виде сингаза) вступают в реакцию с образованием метанола согласно следующему уравнению:



[0090] В неограничивающем варианте осуществления метанол затем подвергают дегидратации для получения, по меньшей мере, одного простого эфира, такого как простой диметиловый эфир, или DME, согласно следующему уравнению:



[0091] В частности, как видно на фиг.1 (стадия С) и фиг.2, описан способ производства уксусной кислоты 22 и DME 18 непосредственно с помощью процесса 30 реакционной дистилляции (RD), интенсифицированного вспомогательной реакцией. Настоящий способ основан на химическом равновесии и конструкции с регулированием кинетики в новом способе, который осуществляет гидролиз MeOAc и MeOH в комбинированном процессе производства уксусной кислоты. По сравнению с традиционными способами не требуется подача дополнительной воды в колонну RD, и способ значительно упрощается. В другом варианте осуществления способа с равным молярным содержанием MeOAc и MeOH в качестве сырья в сочетании с настройкой предварительного реактора близкой к 100% конверсии MeOAc и MeOH, получают высокочистые простой диметиловый эфир и уксусную кислоту в качестве продуктов в колонне RD.

[0092] Описанная реакционная дистилляция позволяет проводить одновременную реакцию (дегидратацию метанола и гидролиз метилацетата) в одном каталитическом сосуде для получения уксусной кислоты и DME, и применяется их разделение по разнице температур кипения без образования какого-либо азеотропа.

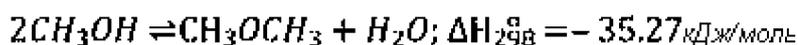
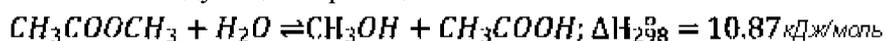
[0093] Способы производства уксусной кислоты из метанола путем карбонилирования широко используются (см. Howard et al., Catalysis Today, 18 (1993) 325-354). Все коммерческие способы получения уксусной кислоты карбонилированием метанола в настоящее время осуществляются в жидкой фазе с использованием гомогенных каталитических систем, содержащих металл VIII группы и йод или йодсодержащее соединение, такое как иодид водорода и/или метилиодид. Родий является наиболее распространенным металлом VIII группы, а метилиодид - наиболее распространенным промотором. Эти реакции проводят в присутствии воды, чтобы предотвратить осаждение катализатора.

[0094] В неограничивающем варианте осуществления гидролиз метилацетата также может привести к образованию уксусной кислоты, как показано на фиг.2. Это представляет собой концептуальную реализацию описанного здесь способа производства уксусной кислоты в качестве привлекательной альтернативы в виде реакционной дистилляции (RD) для интенсификации процесса с преимуществами одновременной реакции и разделения. Гидролиз метилацетата часто проводят в реакторе с неподвижным слоем, за которым следует несколько стадий разделения, включая дистилляцию и экстрактивную дистилляцию. Однако выход реактора с неподвижным слоем ограничен равновесием химической реакции, а это означает, что конверсия метилацетата в уксусную кислоту и метанол будет завершена только до точки равновесия. В связи с тем, что значительное количество метилацетата и воды остается непрореагировавшим в реакторе с

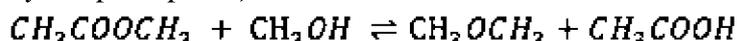
неподвижным слоем, - как следствие, необходимо обеспечивать большие рециркуляционные потоки.

[0095] Как видно на фиг.2, в альтернативном варианте осуществления реализована простая блок-схема способа производства уксусной кислоты 22 и DME 18 непосредственно с помощью процесса 30 реакционной дистилляции (RD), интенсифицированного вспомогательной реакцией. Настоящий способ основан на химическом равновесии и конструкции с регулированием кинетики в новом способе, который осуществляет гидролиз MeOAc и MeOH в комбинированном процессе производства уксусной кислоты. По сравнению с традиционными способами не требуется подача дополнительной воды в колонну RD, и способ значительно упрощается. В другом варианте осуществления способа с равным молярным содержанием MeOAc и MeOH в качестве сырья в сочетании с настройкой предварительного реактора близкой к 100% конверсии MeOAc и MeOH, получают высокочистые простой диметиловый эфир и уксусную кислоту в качестве продуктов в колонне RD.

[0096] Таким образом, описан способ, в котором применяется конфигурация RD для получения уксусной кислоты с использованием вспомогательной реакции в соответствии со следующими реакциями:



Суммарная реакция



[0097] Поскольку RD представляет собой систему, которая позволяет проводить одновременно реакцию и разделение продуктов, она более энергоэффективна при значительном снижении капитальных и эксплуатационных затрат, и, что наиболее важно, более высокой конверсии за счет эффективного разделения продуктов с улучшенными условиями равновесия реакции за счет установки дистилляционной колонны, в которой реакционная секция содержит структурированную насадку для осуществления реакции метанола и метилацетата с образованием DME и уксусной кислоты. Реакционная секция колонны, в которой протекает химическая реакция, содержит гетерогенный катализатор, такой как катализатор типа Amberlyst, при оптимизированных температуре и расходе. Одна из идеальных технологических конфигураций RD состоит из колонны, в которой легкие и тяжелые реагенты подаются в нижнюю и верхнюю части реакционной зоны, тогда как тяжелые и легкие компоненты представляют собой кубовый и головной продукты, соответственно.

[0098] Во время процессов реакции и разделения при реакционной дистилляции по-прежнему возможно, что MeOAc+MeOH поднимаются вверх как легкие компоненты, и вода опускается вниз как тяжелый компонент. Следовательно, контакта реагентов с катализатором не происходит. Таким образом, не вдаваясь в теорию, некоторый отделенный поток жидкости из верхнего конденсатора может быть закачан на более

низкой ступени дистилляционной установки для лучшего контакта с катализатором. По существу, это позволяет достичь более высокой конверсии реагента. Экспериментальные результаты валидировали с помощью моделирования ASPEN-Hysys, и применялись в моделировании для демонстрации эффективности закачивания MeOAc+MeOH для значительного повышения конверсии.

[0099] Как только происходит эффективный контакт реагента с гетерогенным катализатором, реакция прогрессирует. В дополнение к этому, разделение продуктов усиливает реакцию в прямом направлении. Однако, если реакционная зона содержит только катализатор без корзины, возникает проблема перепада давления. Приращение давления в нижней реакционной зоне увеличивает температуру кипения продукта. Это, по существу, создает проблему захлебывания нижней части дистилляционной установки. В конечном счете система дистилляции становится нестабильной, и разделение происходит неэффективно.

[00100] Катализаторы могут быть помещены в систему реакционной дистилляции с использованием специально сконструированной катализаторной корзины (см. фиг.6). Корзина может помочь избежать потенциальных проблем, связанных с перепадом давления в слое катализатора. Как правило, перепад давления в первую очередь вызван сопротивлением из-за небольшого размера катализатора. Катализаторная корзина, показанная на фиг.6с, может быть выполнена с возможностью использования в качестве насадочного материала в реакционной зоне. Это повышает эффективность реакции, а также эффективность разделения продуктов. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления, катализатор типа Amberlyst (см. фиг.6а) оборачивают SS-сеткой (см. фиг.6b), образуя катализаторную корзину (фиг.6с). Катализаторная корзина позволяет избежать данных проблем эксплуатации (например, перепада давления), как обсуждалось в параграфе выше. В дополнение к этому, катализаторные корзины создают большую площадь поверхности для обеспечения большего числа равновесных ступеней разделения продуктов в соответствии с их температурой кипения. Удаление продукта существенно сдвигает равновесие реакции в прямом направлении и повышает эффективность реакции. Непрямая гидратация циклогексена в циклогексанол с использованием реакционного разделителя является типичным примером интенсификации (Steyer et al., 2008, Ind. Eng. Chem. Res. 47, 9581 and Katariya, et al., 2009. Two-step reactive distillation process for cyclohexanol production from cyclohexene. Ind. Eng. Chem. Res. 48, 9534). Поскольку жидкофазное разделение в системе циклогексен/вода ограничивает скорость реакции, муравьиная кислота в качестве реакционного разделителя вводится в систему. Циклогексен сначала вступает в реакцию с муравьиной кислотой, образуя сложный циклогексиловый эфир муравьиной кислоты, и затем этот сложный эфир можно разделить с водой на циклогексанол и муравьиную кислоту. Преимущество этого способа реакции заключается в преодолении ограничений по скорости реакции и в отсутствии значительных количеств побочных продуктов. Аналогичная концепция применяется в одном из описанных здесь аспектов, где разработан новый способ гидролиза MeOAc,

основанный на равновесии и конструкции с регулированием кинетики. Доказано, что по сравнению с традиционными способами, новый способ может быть значительно упрощен при 94% конверсии MeOAc с чистотой уксусной кислоты в ребойлере до 99%. Каталитические эксперименты проводили с использованием стеклянного реактора дистилляции, в котором катализаторы удерживались с помощью катализаторной корзины. Условиями работы были $T=80-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давление, близкое к атмосферному. По сравнению со стеклянным реактором, установка реакционной дистилляции из нержавеющей стали (SS) была по меньшей мере в 5 раз больше. Степень конверсии MeOAc составляла 40-94% в зависимости от условий работы и конфигурации реактора. Чистота уксусной кислоты на основе углерода составляла 95-99 мол.%. Кроме того, высокочистый простой диметиловый эфир (DME) также получали в качестве дополнительного продукта путем дегидратации метанола.

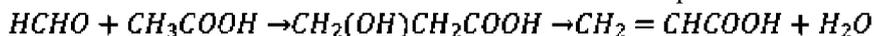
[00101] Было обнаружено, что формальдегид и уксусная кислота участвуют в реакции альдольной конденсации с образованием акриловой кислоты. Способ альдольной конденсации обеспечивает экономически выгодный процесс образования акриловой кислоты, не зависящий от нефтехимических производств. Настоящий способ может быть выполнен с возможностью получения уксусной кислоты в реакторе карбонилирования, и динамика реактора может быть изменена таким образом, чтобы уксусная кислота была основным продуктом. Способ был описан в статье Vitcha и Sims (Vapor Phase Aldol Reaction. Acrylic Acid by Reaction of Acetic Acid and Formaldehyde. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development 1966, 5 (1), 50-53). Впоследствии, в ряде патентов, таких как US 3840587, US 4339598, US 4165438, US 8507721 и US 9120743, описаны способы получения акриловой кислоты из метанола и уксусной кислоты, в которых метанол частично окисляется до формальдегида в гетерогенно катализируемой газофазной реакции. Уксусную кислоту применяют в избытке по сравнению с формальдегидом. Формальдегид, присутствующий во входящей смеси реакционного газа, представляет собой альдол, конденсированный с уксусной кислотой посредством гетерогенного катализа с образованием акриловой кислоты. Неконвертированную уксусную кислоту, все еще присутствующую наряду с акриловой кислотой в газовой смеси продукта, удаляют из нее и рециркулируют во входящую смесь реакционного газа.

[00102] Реакции альдольной конденсации формальдегида и уксусной кислоты и/или сложных эфиров карбоновой кислоты описаны в US 8507721, где реакцию проводят на катализаторе с образованием акриловой кислоты.

[00103] В US 9695099 описан способ получения акриловой кислоты из метанола и уксусной кислоты, в котором метанол частично окисляется до формальдегида в гетерогенно катализируемой газофазной реакции. Полученную таким образом газовую смесь продукта и источник уксусной кислоты используют для получения входящей смеси реакционного газа, которая содержит уксусную кислоту и формальдегид. Уксусную кислоту применяют в избытке по сравнению с формальдегидом. Формальдегид, присутствующий во входящей смеси реакционного газа, представляет собой альдол,

конденсированный с уксусной кислотой посредством гетерогенного катализа с образованием акриловой кислоты. Неконвертированную уксусную кислоту, все еще присутствующую наряду с акриловой кислотой в газовой смеси продукта, удаляют из нее и рециркулируют во входящую смесь реакционного газа.

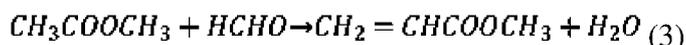
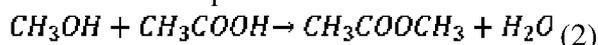
[00104] Реакция альдольной конденсации уксусной кислоты с формальдегидом приводит к образованию акриловой кислоты. Было обнаружено, что данная реакция протекает в области 280-400 °С и является слабо экзотермической.



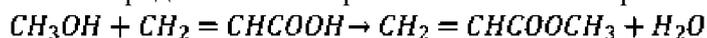
$$\Delta H_f^\circ = -23,43 \text{ кДж/моль (1)}$$

[00105] Однако в системе также возможны различные побочные реакции.

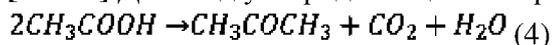
[00106] Этерификация уксусной кислоты с метанолом из формалина приводит к образованию метилацетата, реакция которого с формальдегидом может привести к образованию метилакрилата.



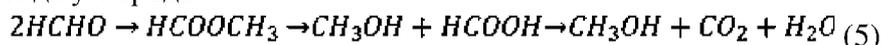
[00107] В качестве альтернативы, метанол также может реагировать с акриловой кислотой непосредственно с образованием метилакрилата.



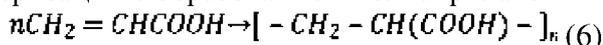
[00108] Диоксид углерода и ацетон образуются при разложении уксусной кислоты.



[00109] Разложение формальдегида также может привести к образованию метанола и диоксида углерода.



[00110] Кроме того, акриловая кислота, получаемая в системе, может подвергаться полимеризации с образованием полиакрилатов.



[00111] Предлагаемый здесь способ позволяет получать ненасыщенные кислоты, например, акриловые кислоты или их сложные эфиры (алкилакрилаты) путем контактирования алкановой кислоты с образующим метиленовые связи реагентом, в условиях, эффективных для получения ненасыщенной кислоты и/или акрилата. Предпочтительно, уксусная кислота реагирует с формальдегидом в присутствии катализатора.

[00112] Сырье, например уксусную кислоту, используемое в связи с описанным здесь способом, получают в результате карбонилирования метанола. В частности, уксусная кислота может быть получена нетрадиционным путем, таким как гидролиз метилацетата в присутствии метанола. В другом варианте осуществления метилацетат получают каталитическим путем, в котором метилиодид не используется в качестве

сокатализатора при использовании карбониллов Rh в качестве катализатора карбонилирования.

[00113] В частности, альтернативным источником производства уксусной кислоты и формальдегида может быть полученный из отходов сингаз. Промежуточные продукты, такие как метанол и монооксид углерода, получают из муниципальных твердых отходов или биомассы в качестве альтернативного источника углерода. Путем модернизации установки по выпуску метанола, значительные капитальные затраты, связанные с образованием CO, для новой установки по производству уксусной кислоты, значительно сокращаются или в основном устраняются. Весь сингаз или его часть отводится из контура синтеза метанола и подается в сепараторную установку для извлечения CO, который затем используют для получения уксусной кислоты. Примеры биомассы включают, без ограничения, сельскохозяйственные отходы, лесные продукты, травы и другие целлюлозные материалы, древесные гранулы, картон, бумагу, пластик и другие коммерческие отходы, содержащие углерод.

Пример I

Реакция альдольной конденсации

[00114] Что касается реакции альдольной конденсации, то используемая экспериментальная установка состояла из реактора 50 с рубашкой номинального диаметра 1 дюйм с охлаждаемым сборным резервуаром 60 ниже по потоку для сбора продукта (см. фиг.3). Жидкую сырьевую смесь из сырьевого резервуара 40 закачивали в установку предварительного нагрева (200°C) с заранее определенной скоростью 0,2-1 мл/мин под действием потока N₂ для переноса паров сырья через испаритель 42 в реактор 50, содержащий катализатор. Реакцию парофазной альдольной конденсации проводили в однопроходном проточном реакторе 50 с неподвижным слоем, работающем при атмосферном давлении.

[00115] Образец катализатора помещали в середину реактора 50, и кварцевые пески использовали как под образцом катализатора, так и над ним. Катализаторы измельчали и просеивали до размера 50-35 меш (300-500 мкм) для оценки активности. Количество катализатора составляло от 5,0 г до 10,0 г, и его дополняли кварцевыми песками до постоянного объема 76 мл. Далее, пространство над слоем катализатора заполняли шариками α -Al₂O₃ размером 0,8 мм для предварительного нагрева поступающей жидкости из испарителя 42. Температура реакции находилась в диапазоне 623-693 К и пространство над слоем катализатора было заполнено толченым кварцем для предварительного нагрева поступающей жидкости. Испаритель 42 подаваемого сырья состоял из цилиндра из нержавеющей стали для образцов объемом 300 мл с закрытым концом и перфорированной погружной трубкой. Цилиндр для образцов нагревали с помощью нагревательной ленты. Термопару помещали внутрь погружной трубки с ее наконечником в центре для контроля скорости нагрева. Цилиндр для образцов заполняли кварцем для обеспечения температуры и минимизации температурных перепадов между центром цилиндра и стенками. Газообразный N₂, а также жидкое сырье закачивали в трубопровод к подающей

трубке. Испаренное сырье подавали в реакторную систему 50. Конденсатор 52 и сборный резервуар 60 помещали ниже по потоку от реактора для сбора продукта.

[00116] Время пребывания оптимизировали (от 5 с до 25 с). Рабочие температуры варьировали от 350°C до 420°C. Различные растворы формальдегида с варьирующей концентрацией (25-37% масс.) использовали в дополнение к триоксану. Смешанный раствор уксусной кислоты и формальдегида вводили в реактор 50 через предварительный нагреватель с помощью насоса ВЭЖХ со скоростью подачи 0,01-0,1 мл/мин. Молярное соотношение уксусной кислоты и формальдегида зависело от используемого катализатора и варьировало либо менее чем на $\frac{1}{2}$, либо более чем на $\frac{1}{2}$. Продукты из реактора 50 пропускали через конденсатор 52, работающий при температуре 4°C. Жидкости собирали на дне конденсатора, и газы пропускали через активированный угольный адсорбент перед выпуском в атмосферу.

[00117] Выходящие продукты жидкой фазы и газовой фазы анализировали с использованием газовой хроматографической системы Agilent 7820A с FID и DB Wax колонкой и Nuysеп колонкой, в сочетании с TCD, соответственно.

[00118] Содержание воды в продукте определяли с помощью объемного титратора Карла Фишера Mettler Toledo V20. Содержание формальдегида в образцах продукта определяли титрованием с использованием метода сульфита натрия. В зависимости от концентрации ограничивающего агента, присутствующего в смеси подаваемого сырья, конверсию, селективность и выходы определяли в соответствии со следующими уравнениями, принимая формальдегид в качестве ограничивающего агента:

Конверсия: $(\text{Моли формальдегида}_{\text{вход}} - \text{Моли формальдегида}_{\text{выход}}) \times 100 / \text{Моли формальдегида}_{\text{вход}}$

Селективность: $\text{Моли образованной акриловой кислоты} \times 100 / \text{Моли израсходованного формальдегида}$

Выходы: $\text{Моли образованной акриловой кислоты} \times 100 / \text{Моли формальдегида}_{\text{вход}}$

[00119] Ванадилпирофосфатные катализаторы (VPO) использовали для селективного окисления легких алканов, эти катализаторы основаны на полугидрате ванадилгидрофосфата ($\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) в качестве предшественника. Катализатор VPO является коммерчески доступным продуктом (катализатор SynDane[®] от Clariant), однако он широко используется при частичном окислении n-бутана до малеинового ангидрида.

[00120] Катализаторы типа VPO также применяли для конверсии уксусной кислоты и формальдегида в акриловую кислоту путем конденсации. Несмотря на то, что данная каталитическая система подвергалась лабораторным и промышленным испытаниям, многие детали остаются неизвестными. Соответствующая процедура активации может быть использована для получения таких катализаторов VPO для функционализации альдольной конденсации.

[00121] Как описано в настоящем документе, как коммерческий катализатор Syndane, так и модифицированная версия катализатора VPO собственного производства

способны достигать селективности по акриловой кислоте (на основе формальдегида) 80-90% и конверсии формальдегида 40-50%.

[00122] Было обнаружено, что катализаторы можно активировать в присутствии воздуха и смеси сырьевого газа для получения более высокой селективности по акриловой кислоте. Обнаружено, что катализаторы должны оставаться в окисленном состоянии при активации. Применяли следующую процедуру активации:

- 1- Устанавливали температуру на 350°C для прокаливания катализатора под N₂ в течение 1 ч
- 2- Повышали температуру до 500°C под N₂ в течение 1 ч
- 3- Переключали на воздух при 500°C до 2 ч
- 4- Понижали температуру до 350°C на воздухе в течение 2 ч (закрывали клапан предварительного нагревателя)
- 5- Запускали насос ВЭЖХ, установленный на 0,001- 0,1 мл/мин при расходе N₂ 10-70 мл/мин в течение 1 ч (открывали клапан предварительного нагревателя)
- 6- Уменьшали поток газа N₂ с 10 до 30 мл/мин в течение 30 мин
- 7- Переключались на подачу воздуха при 30 мл/мин в течение 10-30 мин
- 8- Увеличивали подачу воздуха до 50-90 мл/мин
- 9- Активацию продолжали при концентрации сырьевой смеси и воздуха в течение 1 ч
- 10- Переключались на N₂ с 50 до 90 мл/мин через 1 ч при подаче смеси
- 11- Активацию завершали.

Пример II

Синтез катализатора альдольной конденсации

[00123] Предшественник VPO получали с использованием реакции пентоксида ванадия (32,9 г) с изобутанолом (120 мл) в бензиловом спирте (120 мл). Реакционную смесь охлаждали с обратным холодильником в течение 5 ч при температуре 140°C в течение 5 ч. Расчетное количество PEG 6000 добавляли к указанной выше смеси. Через 1 ч медленно добавляли фосфорную кислоту для получения соотношения P/V, равного 1,05, и охлаждали с обратным холодильником еще 6 ч. Мутную реакционную смесь отфильтровывали, и полученный голубовато-зеленоватый осадок высушивали в сушильном шкафу при 120°C. Получали фазу полугидрата ванадилгидрофосфата (VOHPO₄·0,5H₂O), что подтверждали рентгеноструктурным анализом.

[00124] Предшественник катализатора (VOHPO₄·0,5H₂O) наносили на TiO₂ методом сухой пропитки. Затем активировали при различных условиях для получения соответственно γ-VOPO₄/TiO₂ и δ-VOPO₄/TiO₂. Активацию катализаторов проводили в реакторе. VPO/TiO₂ в количестве 5,0 г загружали в реактор. Предшественник катализатора активировали при температуре 400°C в течение 9 ч на воздухе с получением фазы δ-VOPO₄/TiO₂. Предшественник активировали при 680°C в течение 10 ч с получением γ-VOPO₄/TiO₂. Затем γ-VOPO₄/TiO₂ и δ-VOPO₄/TiO₂ с массовым соотношением 1:3 подвергали твердофазному смачиванию.

[00125] Хотя изобретение было описано в связи со своими конкретными вариантами осуществления, следует понимать, что возможны дальнейшие модификации, и данная заявка предполагает охват любых изменений, применений или адаптаций, включая такие отступления от настоящего изобретения, которые входят в известную или обычную практику в данной области техники и которые могут быть применены к изложенным выше существенным признакам, и не выходят за границы объема прилагаемой формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ конверсии сингаза в акриловую кислоту, предусматривающий:
 - a) конверсию сингаза в метанол и разделение метанола на первый и второй поток;
 - b) карбонилирование первого потока метанола с получением метилацетата;
 - c) гидролиз метилацетата с получением уксусной кислоты; и
 - d) реакцию путем альдольной конденсации формальдегида и уксусной кислоты, образованной в c), с получением акриловой кислоты.
2. Способ по п.1, в котором первый поток метанола дегидратируют с получением простого диметилового эфира (DME), и далее DME приводят в контакт с сингазом в не содержащей иодидов среде для получения метилацетата путем карбонилирования.
3. Способ по п.1, в котором карбонилирование метанола и гидролиз метилацетата проводят в одном каталитическом сосуде с получением уксусной кислоты и простого диметилового эфира (DME).
4. Способ по п.3, в котором один сосуд представляет собой реактор с неподвижным слоем.
5. Способ по п.1, в котором формальдегид вводят после окисления второго потока метанола в газофазной реакции.
6. Способ по любому из п.п.1-5, в котором соотношение H_2/CO составляет от 0 до 2.
7. Способ по любому из п.п.1-6, в котором метилацетат гидролизуют в процессе реакционной дистилляции с получением уксусной кислоты.
8. Способ по п.7, в котором образуется по меньшей мере 95-99% (на основе углерода) чистой уксусной кислоты.
9. Способ по любому из п.п.1-8, в котором метанол окисляют избытком воздуха при температуре 250-400 °С, конвертируя до 99% метанола в формальдегид.
10. Способ по любому из п.п.1-9, в котором гидролиз метилацетата проводят в присутствии метанола с получением уксусной кислоты.
11. Способ по любому из п.п.1-10, в котором карбонилирование первого потока метанола с получением метилацетата осуществляют в газовой фазе.
12. Способ по п.2, в котором дегидратацию метанола с получением DME проводят в присутствии катализатора дегидратации.
13. Способ по п.12, в котором катализатором дегидратации является гамма-оксид алюминия.
14. Способ по п.2, в котором DME далее подают в реактор с насадочным слоем в присутствии катализатора для получения метилацетата.
15. Способ по п.14, в котором катализатором является цеолит или модифицированный металлом цеолит.
16. Способ по п.14 или п.15, в котором катализатор содержит морденитный цеолит, цинк и медь.

17. Способ по п.2, в котором непрореагировавший сингаз после контактирования с DME и получения метилацетата рециркулируют обратно для конверсии указанного непрореагировавшего сингаза в метанол.

18. Способ по любому из п.п.1-17, в котором реакцию альдольной конденсации проводят в однопроходном реакторе проточного типа с неподвижным слоем, работающем при атмосферном давлении, на катализаторе VPO.

19. Способ по п.5, в котором метилацетат гидролизуют в колонне реакционной дистилляции, содержащей гетерогенный катализатор.

20. Способ по п.19, в котором гетерогенный катализатор представляет собой катализатор типа Amberlyst.

21. Способ по п.20, в котором катализатор типа Amberlyst находится в сетке, образующей катализаторную корзину.

22. Способ по п.9, в котором катализатор активируют в присутствии смеси воздуха и сырьевого газа.

23. Способ по любому из п.п.1-22, дополнительно предусматривающий первую стадию газификации углеродсодержащего материала для получения сингаза.

24. Способ по п.23, в котором углеродсодержащий материал представляет собой жидкость, твердое вещество и/или газ, содержащие углерод.

25. Способ по п.23 или п.24, в котором углеродсодержащий материал представляет собой биомассу.

26. Способ по любому из п.п.24-25, в котором углеродсодержащий материал содержит пластик, металл, неорганическую соль, органическое соединение, промышленные отходы, отходы предприятий по переработке отходов, автомобильный хлам, муниципальные твердые отходы, отходы ICI, отходы C&D, топливо из отходов (RDF), твердое восстановленное топливо, осадок сточных вод, использованные деревянные столбы для подсобных работ, деревянные железнодорожные шпалы, древесину, шины, синтетический текстиль, ковры, синтетический каучук, материалы из ископаемого топлива, вспененный полистирол, полиленочную нить, строительный древесный материал, или любое их сочетание.

27. Способ конверсии углеродсодержащего материала в уксусную кислоту с использованием колонны реакционной дистилляции, предусматривающий:

а) карбонилирование углеродсодержащего материала в газовой фазе с получением простого диметилового эфира (DME) в не содержащей иодидов среде;

б) гидролиз DME с получением метилацетата; и

с) гидролиз метилацетата с получением уксусной кислоты,

в котором гидролиз DME, а затем и метилацетата проводят в колонне реакционной дистилляции, и в котором соотношение H_2 к CO углеродсодержащего материала для получения уксусной кислоты составляет 1:1.

28. Способ по п.27, в котором уксусную кислоту и DME, полученные в колонне реакционной дистилляции, разделяют по разности температур кипения. 26. Способ по п.24 или п.25, в котором углеродсодержащий материал представляет собой метанол.

По доверенности

**ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ,
ПРЕДЛОЖЕННАЯ ЗАЯВИТЕЛЕМ ДЛЯ РАССМОТРЕНИЯ**

1. Способ конверсии сингаза в акриловую кислоту, предусматривающий:
 - a) конверсию сингаза в метанол и отделение метанола в первый поток;
 - b) карбонилирование первого потока метанола с получением метилацетата;
 - c) гидролиз метилацетата с получением уксусной кислоты; и
 - d) реакцию путем альдольной конденсации формальдегида и уксусной кислоты, полученной в c), с получением акриловой кислоты;в котором карбонилирование метанола и гидролиз метилацетата проводят в одном каталитическом сосуде с получением уксусной кислоты и простого диметилового эфира (DME).
2. Способ по п.1, в котором один сосуд представляет собой реактор с неподвижным слоем.
3. Способ по п.1, в котором на стадии a) метанол отделяют во второй поток, и формальдегид вводят после окисления второго потока метанола в газофазной реакции.
4. Способ по любому из п.п.1-3, в котором соотношение H_2/CO составляет от 0 до 2.
5. Способ по любому из п.п.1-4, в котором метилацетат гидролизуют в процессе реакционной дистилляции с получением уксусной кислоты.
6. Способ по п.5, в котором образуется по меньшей мере 95-99% (на основе углерода) чистой уксусной кислоты.
7. Способ по п.3, в котором метанол второго потока окисляют избытком воздуха при 250-400 °С, конвертируя до 99% метанола в формальдегид.
8. Способ по любому из п.п.1-7, в котором гидролиз метилацетата проводят в присутствии метанола с получением уксусной кислоты.
9. Способ по любому из п.п.1-8, в котором карбонилирование первого потока метанола с получением метилацетата осуществляют в газовой фазе.
10. Способ по любому из п.п.1-9, в котором реакцию альдольной конденсации проводят в однопроходном реакторе проточного типа с неподвижным слоем, работающем при атмосферном давлении, на ванадилпирофосфатном (VPO) катализаторе.
11. Способ по п.3, в котором метилацетат гидролизуют в колонне реакционной дистилляции, содержащей гетерогенный катализатор.
12. Способ по п.11, в котором гетерогенный катализатор представляет собой катализатор типа Amberlyst.
13. Способ по п.12, в котором катализатор типа Amberlyst находится в сетке, образующей катализаторную корзину.
14. Способ по п.7, в котором катализатор активируют в присутствии смеси воздуха и сырьевого газа.
15. Способ по любому из п.п.1-14, дополнительно предусматривающий первую стадию газификации углеродсодержащего материала для получения сингаза.

16. Способ по п.15, в котором углеродсодержащий материал представляет собой жидкость, твердое вещество и/или газ, содержащие углерод.

17. Способ по п.15 или п.16, в котором углеродсодержащий материал представляет собой биомассу.

18. Способ по п.16 или п.17, в котором углеродсодержащий материал содержит пластик, металл, неорганическую соль, органическое соединение, промышленные отходы, отходы предприятий по переработке отходов, автомобильный хлам, муниципальные твердые отходы, промышленные отходы, использованную тару и отходы общественных учреждений (IC&I), отходы строительства и сноса (C&D), топливо из отходов (RDF), твердое восстановленное топливо, осадок сточных вод, использованные деревянные столбы для подсобных работ, деревянные железнодорожные шпалы, древесину, шины, синтетический текстиль, ковры, синтетический каучук, материалы из ископаемого топлива, вспененный полистирол, полиплёночную нить, строительный древесный материал, или любое их сочетание.

19. Способ конверсии углеродсодержащего материала в уксусную кислоту с использованием колонны реакционной дистилляции, предусматривающий:

а) карбонилирование углеродсодержащего материала в газовой фазе с получением простого диметилового эфира (DME) в не содержащей иодидов среде;

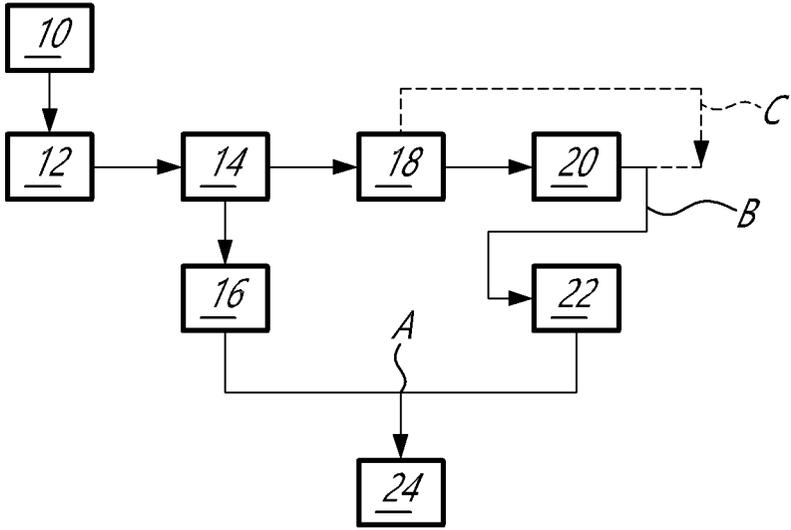
б) гидролиз DME с получением метилацетата; и

с) гидролиз метилацетата с получением уксусной кислоты,

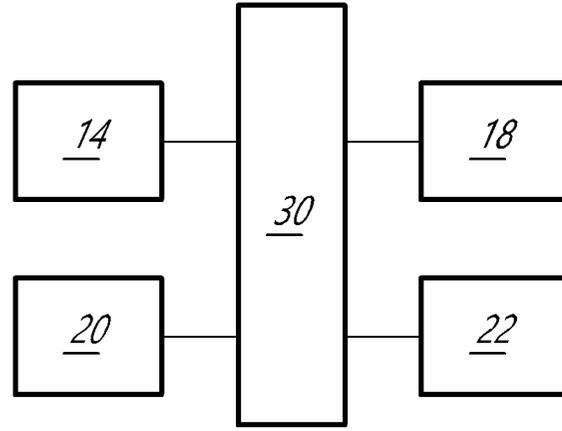
в котором гидролиз DME, а затем и метилацетата проводят в колонне реакционной дистилляции, и в котором соотношение H_2 к CO углеродсодержащего материала для получения уксусной кислоты составляет 1:1.

20. Способ по п.27, в котором уксусную кислоту и DME, полученные в колонне реакционной дистилляции, разделяют по разности температур кипения.

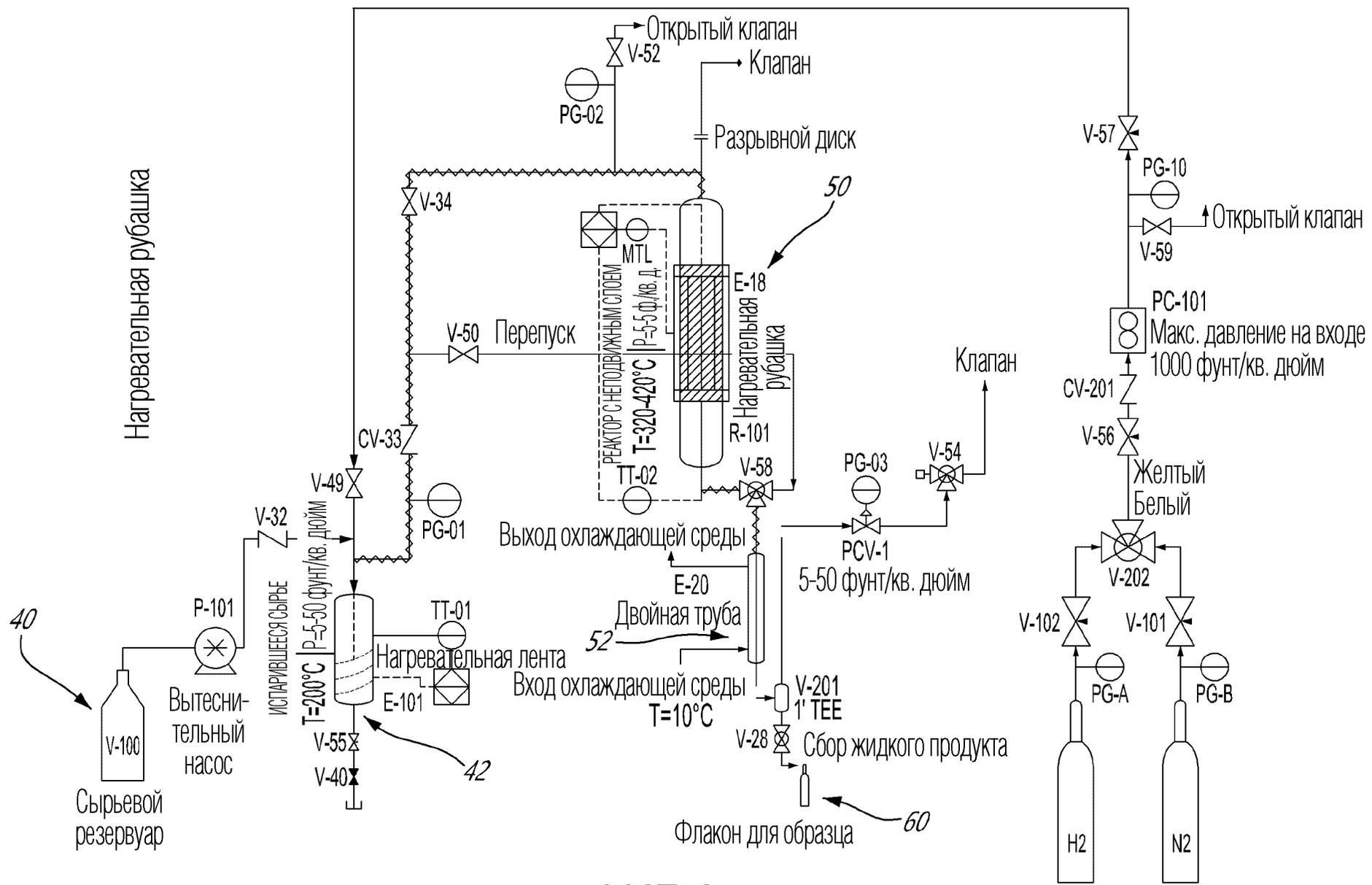
21. Способ по п.19 или п.20, в котором углеродсодержащий материал представляет собой метанол.



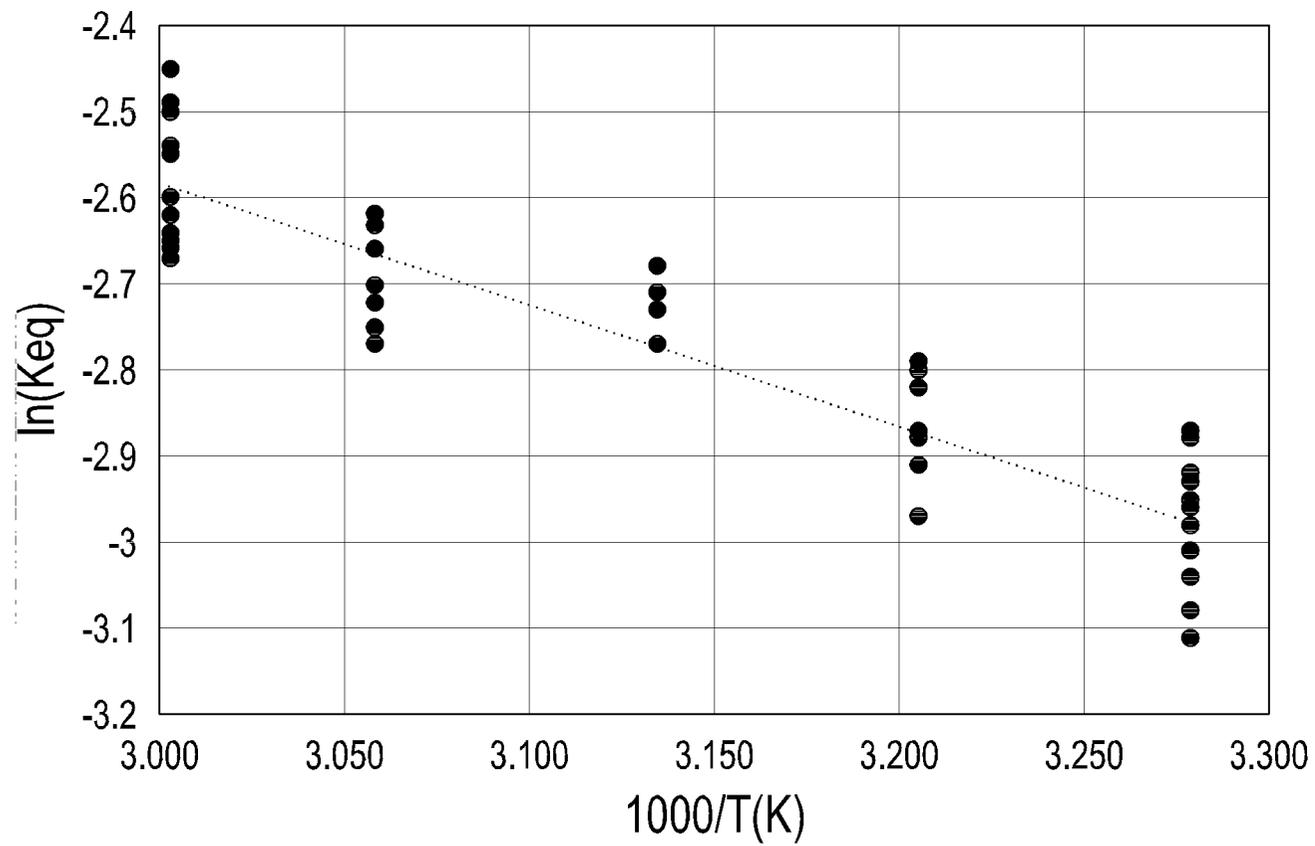
ФИГ. 1



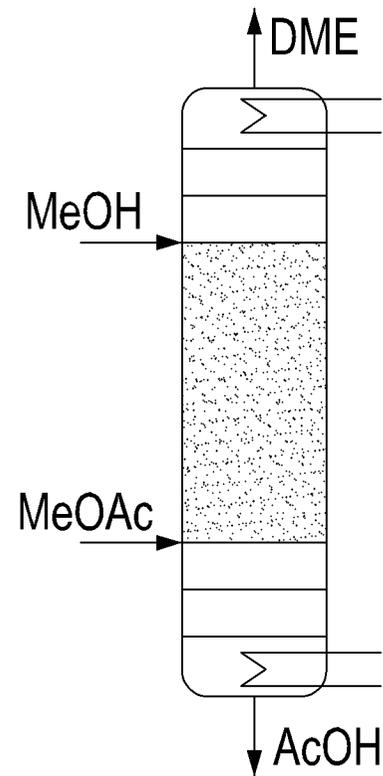
ФИГ. 2



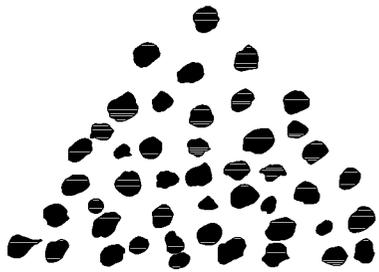
ФИГ. 3



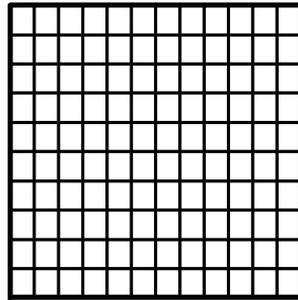
ФИГ. 4



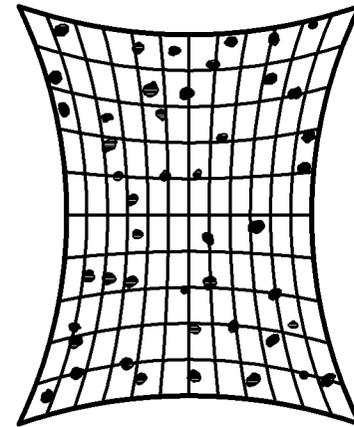
ФИГ. 5



ФИГ. 6А



ФИГ. 6В



ФИГ. 6С