



УКРАЇНА

(19) UA (11) 79962 (13) C2

(51) МПК (2006)

C07C 67/04 (2007.01)

C07C 7/00

C07C 67/055 (2007.01)

C07C 69/14 (2007.01)

C07C 69/15 (2007.01)

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

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АЛКІЛКАРБОКСИЛАТУ, СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АЛКЕНІЛКАРБОКСИЛАТУ ТА СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВІНІЛАЦЕТАТУ

1

(21) 20041007969

(22) 12.02.2003

(24) 10.08.2007

(86) PCT/GB03/00619, 12.02.2003

(31) 0205014.4

(32) 04.03.2002

(33) GB

(46) 10.08.2007, Бюл. № 12, 2007 р.

(72) Кларк Роберт Вілльям, GB, Кролл Роберт, GB, Люсі Андре Ричард, GB, Вілльямс Брюс Лео, GB

(73) БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, GB

(56) "CHEMICAL PROCESS" RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, no. 338, 1 June 1992, pages 445-447, XP000315650

WO 98 05620 A, 12.02.1998

EP 0 985 657 A, 15.03.2000

US 6 147 273 A, 14.11.2000

(57) 1. Спосіб одержання алкілкарбоксилату, який включає наступні стадії:

(а) контактування в окисній реакційній зоні C₂-С₄алкану, газу, який містить молекулярний кисень, відповідного алкену в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисленні алкану до відповідних алкену і карбонової кислоти, з одержанням першого потоку продуктів, який включає алкен, непрореагований алкан, карбонову кислоту і воду;

(б) розділення у першому роздільному засобі принаймні частини потоку продуктів, одержуваного в окисній реакційній зоні, на газоподібний потік, який включає алкен і непрореагований алкан, і рідкий потік, який включає карбонову кислоту і воду;

(в) розділення хімічною обробкою принаймні частини газоподібного потоку, який одержують з першого роздільного засобу, на відповідні потоки, багаті алкеном і алканом, причому хімічна обробка включає наступні стадії:

(1) контактування газоподібного потоку алкену/алкану з розчином солі металу, здатної селективно хімічно абсорбувати алкен, з одержанням

2

рідкого потоку, багатого хімічно абсорбованим алкеном, і

(2) виділення з розчину солі металу багатого алкеном потоку;

(г) контактування в другій реакційній зоні принаймні частини згаданого багатого алкеном потоку, який одержують при хімічній обробці, і відповідної карбонової кислоти в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при одержанні алкілкарбоксилату, з одержанням другого потоку продуктів, який включає алкілкарбоксилат.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що на стадії (а) в окисну реакційну зону додатково вводять воду.

3. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що C₂-С₄алканом є етан, відповідним алкеном є етилен, а відповідною карбоновою кислотою є оцтова кислота.

4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що газом, який містить молекулярний кисень, на стадії (а) є кисень.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що концентрація алкену (у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента) становить від 1 до 50 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону, включаючи рециклові компоненти.

6. Спосіб за п. 5, який відрізняється тим, що концентрація алкену становить від 1 до 20 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону.

7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що концентрація води (у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента) становить від 0 до 50 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону, включаючи рециклові компоненти.

8. Спосіб за п. 7, який відрізняється тим, що концентрація води становить від 0 до 25 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону.

(13) C2

(11) 79962

(19) UA

9. Спосіб за будь-яким з пп. 2-8, який **відрізняється** тим, що алкен і воду подають в окисну реакційну зону спільно.

10. Спосіб за будь-яким з пп. 2-9, який **відрізняється** тим, що алкен і воду використовують у масовому співвідношенні 1:0,1-250.

11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що перший засіб розділення включає мембранне розділення, конденсацію або дистиляцію.

12. Спосіб за п. 11, який **відрізняється** тим, що розділення проводять конденсацією.

13. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що алкеном є етилен, а сіль металу, здатна селективно хімічно абсорбувати алкен, включає хром, мідь (I), марганець, нікель, залізо, ртуть, срібло, золото, платину, паладій, родій, рутеній, осмій, молібден, вольфрам або реній.

14. Спосіб за п. 13, який **відрізняється** тим, що сіль металу включає срібло або мідь (I).

15. Спосіб за п. 14, який **відрізняється** тим, що сіллю металу є сіль срібла.

16. Спосіб за п. 15, який **відрізняється** тим, що сіллю срібла є нітрат срібла або фтороборат срібла.

17. Спосіб за п. 14, який **відрізняється** тим, що сіллю металу є ацетат міді (I), нітрат міді (I) або сульфат міді (I).

18. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що розчин солі металу є водним або включає органічну азотвмісну сполуку.

19. Спосіб за будь-яким з пп. 1-18, який **відрізняється** тим, що контактування газоподібного потоку з розчином солі металу проводять в абсорбційній колоні.

20. Спосіб за будь-яким з пп. 1-19, який **відрізняється** тим, що багатий алкеном потік виділяють з розчину солі металу нагріванням, під зниженим тиском або їх сполученням.

21. Спосіб за п. 20, який **відрізняється** тим, що на розчин впливають зниженим тиском, внаслідок чого комплекс солі металу/алкену розкладається з вивільненням алкену.

22. Спосіб за будь-яким з пп. 1-21, який **відрізняється** тим, що перед контактуванням газоподібного потоку алкену/алкану з розчином солі металу газоподібний потік обробляють для видалення компонентів, вибраних з групи, яка включає діоксид вуглецю, кисень і кисневмісні речовини.

23. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що багатий алканом потік, який одержують при хімічній обробці, у вигляді одного або декількох потоків направляють в окисну реакційну зону разом з додатковим алканом.

24. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що багатий алкеном потік у вигляді одного або декількох потоків направляють у другу реакційну зону з необов'язковим додатковим алкеном.

25. Спосіб за п. 24, який **відрізняється** тим, що додатковим алкеном може служити свіжий алкен і/або рецикловий алкен із другої реакційної зони, і/або частина потоку алкану/алкену з окисної реакційної зони.

26. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що концентрація алкену (необов'язковий додатковий алкеновий вихідний матеріал і алкен, який одержують при хімічній обробці), що направляють в другу реакційну зону, становить принаймні 50 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в другу реакційну зону.

27. Спосіб за п. 26, який **відрізняється** тим, що концентрація алкену становить принаймні 60 мол.% від загальної кількості матеріалу, що вводять в другу реакційну зону.

28. Спосіб за п. 26 або 27, який **відрізняється** тим, що концентрація алкену становить до 85 мол.% від загальної кількості матеріалу, що вводять в другу реакційну зону.

29. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що принаймні частина карбонової кислоти, що вводять в другу реакційну зону, включає карбонову кислоту, одержувану з окисної реакційної зони.

30. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що принаймні частину першого потоку продуктів об'єднують із принаймні частиною другого потоку продуктів і об'єднаний потік у вигляді одного або декількох потоків направляють у дистиляційну колону.

31. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що принаймні частину першого потоку продуктів у вигляді одного або декількох потоків направляють у дистиляційну колону окремо від другого потоку продуктів.

32. Спосіб одержання алкенілкарбоксилату, який включає наступні стадії:

(а) контактування в окисній реакційній зоні C_2 - C_4 алкану, газу, який містить молекулярний кисень, відповідного алкену в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисленні алкану до відповідних алкену і карбонової кислоти, з одержанням першого потоку продуктів, який включає алкен, непрореагований алкан, карбонову кислоту і воду;

(б) розділення у першому роздільному засобі принаймні частини потоку продуктів, одержуваного в окисній реакційній зоні, на газоподібний потік, який включає алкен і непрореагований алкан, і рідкий потік, який включає карбонову кислоту і воду;

(в) розділення хімічною обробкою принаймні частини газоподібного потоку, який одержують з першого роздільного засобу, на відповідні потоки, багаті алкеном і алканом, причому хімічна обробка включає наступні стадії:

(1) контактування газоподібного потоку алкену/алкану з розчином солі металу, здатної селективно хімічно абсорбувати алкен, з одержанням рідкого потоку, багатого хімічно абсорбованим алкеном, і

(2) виділення з розчину солі металу багатого алкеном потоку;

(г) контактування в другій реакційній зоні принаймні частини згаданого багатого алкеном потоку, який одержують з другого роздільного засобу, відповідної карбонової кислоти й газу, який містить молекулярний кисень, в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при одержанні

алкенілкарбоксилату, з одержанням другого потоку продуктів, який включає алкенілкарбоксилат.

33. Спосіб за п. 32, який **відрізняється** тим, що на стадії (а) в окисну реакційну зону додатково вводять воду.

34. Спосіб за п. 32 або 33, який **відрізняється** тим, що газ, який містить молекулярний кисень, що використовують у другій реакційній зоні для одержання алкенілкарбоксилату, включає непрореагований газ, який містить молекулярний кисень, із стадії (а) і/або додатковий газ, що містить молекулярний кисень.

35. Спосіб за п. 34, який **відрізняється** тим, що додатковим газом, який містить молекулярний кисень, є кисень.

36. Спосіб за будь-яким з пп. 32-35, який **відрізняється** тим, що принаймні деяку кількість газу, який містить молекулярний кисень, направляють у другу реакційну зону незалежно від подачі як реагентів алкену і карбонової кислоти.

37. Спосіб за будь-яким з пп. 32-36, який **відрізняється** тим, що принаймні частину другого потоку продуктів разом із принаймні частиною рідкого потоку, який включає карбонову кислоту і воду, одержаного з першого роздільного засобу, направляють у дистиляційну колонну для відділення карбонової кислоти від алкенілкарбоксилату і води.

38. Спосіб за будь-яким з пп. 32-37, який **відрізняється** тим, що C_2 - C_4 алканом є етан, відповідним алкеном є етилен, а відповідною карбоною кислотою є оцтова кислота.

39. Спосіб за будь-яким з пп. 32-38, який **відрізняється** тим, що газом, який містить молекулярний кисень, на стадії (а) є кисень.

40. Спосіб за будь-яким з пп. 32-39, який **відрізняється** тим, концентрація алкену (у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента) становить від 1 до 50 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону, включаючи рециклові компоненти.

41. Спосіб за п. 40, який **відрізняється** тим, що концентрація алкену становить від 1 до 20 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону.

42. Спосіб за будь-яким з пп. 32-41, який **відрізняється** тим, що концентрація води (у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента) становить від 0 до 50 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону, включаючи рециклові компоненти.

43. Спосіб за п. 42, який **відрізняється** тим, що концентрація води становить від 0 до 25 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону.

44. Спосіб за будь-яким з пп. 33-43, який **відрізняється** тим, що алкен і воду подають в окисну реакційну зону спільно.

45. Спосіб за будь-яким з пп. 33-44, який **відрізняється** тим, що алкен і воду використовують у масовому співвідношенні 1:0,1-250.

46. Спосіб за будь-яким з пп. 32-45, який **відрізняється** тим, що перший засіб розділення включає мембранне розділення, конденсацію або дистиляцію.

47. Спосіб за п. 46, який **відрізняється** тим, що розділення проводять конденсацією.

48. Спосіб за п. 32, який **відрізняється** тим, що алкеном є етилен, а сіль металу, здатна селективно хімічно абсорбувати алкен, включає хром, мідь (I), марганець, нікель, залізо, ртуть, срібло, золото, платину, паладій, родій, рутеній, осмій, молібден, вольфрам або реній.

49. Спосіб за п. 48, який **відрізняється** тим, що сіль металу включає срібло або мідь (I).

50. Спосіб за п. 49, який **відрізняється** тим, що сіллю металу є сіль срібла.

51. Спосіб за п. 50, який **відрізняється** тим, що сіллю срібла є нітрат срібла або фтороборат срібла.

52. Спосіб за п. 49, який **відрізняється** тим, що сіллю металу є ацетат міді (I), нітрат міді (I) або сульфат міді (I).

53. Спосіб за п. 33, який **відрізняється** тим, що розчин солі металу є водним або включає органічну азотовмісну сполуку.

54. Спосіб за будь-яким з пп. 33-53, який **відрізняється** тим, що контактування газоподібного потоку з розчином солі металу проводять в абсорбційній колоні.

55. Спосіб за будь-яким з пп. 33-54, який **відрізняється** тим, що багатий алкеном потік виділяють з розчину солі металу нагріванням, під зниженим тиском або їх сполученням.

56. Спосіб за п. 55, який **відрізняється** тим, що на розчин впливають зниженим тиском, внаслідок чого комплекс солі металу/алкену розкладається з вивільненням алкену.

57. Спосіб за будь-яким з пп. 33-56, який **відрізняється** тим, що перед контактуванням газоподібного потоку алкену/алкану з розчином солі металу газоподібний потік обробляють для видалення компонентів, вибраних з групи, яка включає діоксид вуглецю, кисень і кисневмісні речовини.

58. Спосіб за будь-яким з пп. 32-57, який **відрізняється** тим, що багатий алканом потік, який одержують при хімічній обробці, у вигляді одного або декількох потоків направляють в окисну реакційну зону разом з додатковим алканом.

59. Спосіб за будь-яким з пп. 32-58, який **відрізняється** тим, що багатий алкеном потік у вигляді одного або декількох потоків направляють у другу реакційну зону з необов'язковим додатковим алкеном.

60. Спосіб за п. 59, який **відрізняється** тим, що додатковим алкеном може служити свіжий алкен і/або рецикловий алкен із другої реакційної зони, і/або частина потоку алкану/алкену з окисної реакційної зони.

61. Спосіб за будь-яким з пп. 32-60, який **відрізняється** тим, що концентрація алкену (необов'язковий додатковий алкеновий вихідний матеріал і алкен, який одержують при хімічній обробці), що направляють в другу реакційну зону, становить принаймні 50 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в другу реакційну зону.

62. Спосіб за п. 61, який **відрізняється** тим, що концентрація алкену становить принаймні 60 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в другу реакційну зону.

63. Спосіб за п. 61 або 62, який **відрізняється** тим, що концентрація алкену становить до 85 мол.% від загальної кількості матеріалу, що вводять в другу реакційну зону.

64. Спосіб за будь-яким з пп. 32-63, який **відрізняється** тим, що принаймні частина карбонової кислоти, що вводять в другу реакційну зону, включає карбонову кислоту, одержувану з окисної реакційної зони.

65. Спосіб за будь-яким з пп. 32-64, який **відрізняється** тим, що принаймні частину першого потоку продуктів об'єднують із принаймні частиною другого потоку продуктів і об'єднаний потік у вигляді одного або декількох потоків направляють у дистиляційну колону.

66. Спосіб за будь-яким з пп. 32-65, який **відрізняється** тим, що принаймні частину першого потоку продуктів у вигляді одного або декількох потоків направляють у дистиляційну колону окремо від другого потоку продуктів.

67. Спосіб одержання вінілацетату, який включає наступні стадії:

(а) контактування в окисній реакційній зоні етану, газу, який містить молекулярний кисень, етилену в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисненні етану до етилену й оцтової

кислоти, з одержанням першого потоку продуктів, який включає етилен, непрореагований етан, оцтову кислоту і воду;

(б) розділення у першому роздільному засобі принаймні частини потоку продуктів, одержуваного в окисній реакційній зоні, на газоподібний потік, який включає етилен і непрореагований етан, і рідкий потік, який включає оцтову кислоту і воду;

(в) контактування принаймні частини газоподібного потоку, який одержують з першого роздільного засобу, з розчином солі металу, здатної селективно хімічно абсорбувати етилен, з одержанням багатого етаном продукту і рідкого потоку, багатого хімічно абсорбованим етиленом, і виділення цього багатого етиленом потоку з розчину солі металу;

(г) контактування в другій реакційній зоні принаймні частини згаданого багатого етиленом потоку, який виділяють на стадії (в), оцтової кислоти й газу, який містить молекулярний кисень, в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при одержанні вінілацетату, з одержанням другого потоку продуктів, який включає вінілацетат.

68. Спосіб за п. 67, який **відрізняється** тим, що на стадії (а) в окисну реакційну зону додатково вводять воду.

Даний винахід стосується об'єданого способу окислення алкану з C_2 по C_4 з одержанням відповідних алкену і карбонової кислоти, у якому алкен і карбонову кислоту надалі використовують як реагенти для одержання алкенілкарбоксилату або алкілкарбоксилату.

Карбонові кислоти є вихідними матеріалами, які можуть бути використані при одержанні алкенілкарбоксилатів і алкілкарбоксилатів. Так, наприклад, оцтову кислоту використовують для одержання вінілацетату або етилацетату. Оцтова кислота може бути отримана каталітичним окисленням етилену і/або етану.

Вінілацетат у промисловості звичайно одержують введенням етилену й оцтової кислоти в контакт із молекулярним киснем у присутності каталізатора, ефективного при одержанні вінілацетату. Етилацетат звичайно одержують введенням етилену й оцтової кислоти в контакт між собою в присутності каталізатора, ефективного при одержанні етилацетату.

Об'єдані способи одержання оцтової кислоти і/або вінілацетату в даній галузі техніки відомі. У [EP-A 0877727] описаний об'єднаний спосіб одержання оцтової кислоти і/або вінілацетату з газоподібної сировини, яка включає етилен і/або етан. Цей об'єднаний спосіб включає першу стадію, на якій етилен і/або етан у першій реакційній зоні каталітично окисляють з одержанням потоку продуктів, який включає етилен, непрореагований етан, оцтову кислоту і воду. Цей потік продуктів можна направляти безпосередньо в другу реакційну зону й у ній вводити в контакт з газом, який містить мо-

лекулярний кисень, у присутності прийнятного каталізатора з одержанням вінілацетату.

У [дослідницькій роботі 2244, опублікованій в червні 1992р., №338], описаний спосіб окислення етану і/або етилену з одержанням оцтової кислоти, при здійсненні якого одержуваний як побічний продукт монооксид вуглецю окисляють до діоксиду вуглецю. Відповідно до цього документа непрореагований етан і/або етилен можна повертати в окисний реактор. За іншим варіантом етилен можна вводити в реакцію з оцтовою кислотою з одержанням етилацетату або з оцтовою кислотою і киснем з одержанням вінілацетату.

При одержанні вінілацетату або етилацетату з етилену й оцтової кислоти цільове значення молярного співвідношення між етиленом і оцтовою кислотою дорівнює одиниці або приблизно одиниці. Отже, у ході проведення об'єданого процесу, у якому етан окисляють з одержанням етилену й оцтової кислоти, необхідне значення молярного співвідношення між етиленом і оцтовою кислотою, які одержують в реакції окислення, також дорівнює одиниці або приблизно одиниці.

При частковому окисненні газоподібного вихідного матеріалу, який включає етилен і етан, потік продуктів звичайно включає етилен, непрореагований етан, оцтову кислоту і воду. Цей потік продуктів можна сконденсувати і/або обробити в скрубєрі з одержанням газоподібного потоку, який включає етилен і етан, і рідкого потоку, який включає оцтову кислоту і воду. Газоподібний потік, який включає етилен, як правило повертають в окисний реактор. Безперервне повернення такого етиленвмісного потоку звичайно приводить до нагрома-

дження етилену в окисному реакторі. У міру того як концентрація етилену підвищується, каталізатор окислення стає більш селективним у відношенні оцтової кислоти й оксидів вуглецю, внаслідок чого молярне співвідношення між етиленом і оцтовою кислотою відхиляється від цільового значення, що дорівнює одиниці або приблизно одиниці.

Отже, усе ще зберігається потреба в удосконаленому об'єднаному способі одержання алкенілкарбоксилату, такого як вінілацетат, або алкілкарбоксилату, такого як етилацетат.

В об'єднаному способі одержання алкенілкарбоксилату окисленням алкану з C_2 по C_4 з одержанням відповідних алкену і карбонової кислоти, при якому алкен і карбонову кислоту вводять у контакт з газом, який містить молекулярний кисень, з одержанням алкенілкарбоксилату, було б бажано мати можливість, зокрема, оптимізувати кількість алкену, що вводиться в реакційну зону окислення алкану, таким чином, щоб можна було домогтися еквімолярного або наблизитися до еквімолярного співвідношення між кислотою й алкеном, зокрема від 0,8:1 до 1,4:1, а також оптимізувати кількість алкену, що вводиться в алкенілкарбоксилатну реакційну зону, таким чином, щоб можна було домогтися високої селективності у відношенні вінілацетату.

Відповідно, у першому варіанті за даним винаходом пропонується об'єднаний спосіб одержання алкенілкарбоксилату, причому цей спосіб включає наступні стадії:

(а) контактування в окисній реакційній зоні алкану з C_2 по C_4 , газу, який містить молекулярний кисень, відповідного алкену і необов'язково води в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисненні алкану до відповідних алкену і карбонової кислоти, з одержанням першого потоку продуктів, який включає алкен, непрореагований алкан, карбонову кислоту і воду;

(б) розділення у першому роздільному засобі принаймні частини потоку продуктів, одержуваного в окисній реакційній зоні, на газоподібний потік, який включає алкен і непрореагований алкан, і рідкий потік, який включає карбонову кислоту і воду;

(в) розділення у другому роздільному засобі принаймні частини газоподібного потоку, який одержують з першого роздільного засобу, на відповідні потоки, багаті алкеном і алканом;

(г) контактування в другій реакційній зоні принаймні частини згаданого багатого алкеном потоку, який одержують з другого роздільного засобу, відповідної карбонової кислоти й газу, який містить молекулярний кисень, в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при одержанні алкенілкарбоксилату, з одержанням другого потоку продуктів, який включає алкенілкарбоксилат.

В другому варіанті за даним винаходом пропонується об'єднаний спосіб одержання алкілкарбоксилату, причому цей спосіб включає наступні стадії:

(а) контактування в окисній реакційній зоні алкану з C_2 по C_4 , газу, який містить молекулярний кисень, відповідного алкену і необов'язково води в

присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисненні алкану до відповідних алкену і карбонової кислоти, з одержанням першого потоку продуктів, який включає алкен, непрореагований алкан, карбонову кислоту і воду;

(б) розділення у першому роздільному засобі принаймні частини потоку продуктів, одержуваного в окисній реакційній зоні, на газоподібний потік, який включає алкен і непрореагований алкан, і рідкий потік, який включає карбонову кислоту і воду;

(в) розділення у другому роздільному засобі принаймні частини газоподібного потоку, який одержують з першого роздільного засобу, на відповідні потоки, багаті алкеном і алканом;

(г) контактування в другій реакційній зоні принаймні частини згаданого багатого алкеном потоку, який одержують з другого роздільного засобу, і відповідної карбонової кислоти в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при одержанні алкілкарбоксилату, з одержанням другого потоку продуктів, який включає алкілкарбоксилат.

Перевага способу за даним винаходом полягає в тому, що його здійснення дозволяє вводити в кожну з двох реакційних зон оптимальну кількість алкену, підвищуючи тим самим загальну ефективність процесу.

Кожний з алкану, газу, який містить молекулярний кисень, алкену і води можна вводити в окисну реакційну зону у вигляді свіжого вихідного матеріалу і/або рециклового компонента.

При виконанні даного винаходу переважний алкан з C_2 по C_4 являє собою етан, причому відповідним алкеном є етилен, а відповідною карбоною кислотою є оцтова кислота. У першому варіанті виконання даного винаходу етилен і оцтову кислоту вводять у реакцію з газом, який містить молекулярний кисень, з одержанням вінілацетату.

В другому варіанті виконання даного винаходу вводять у реакцію етилен і оцтову кислоту з одержанням етилацетату.

Реакцію окислення як правило проводять у гетерогенних умовах, використовуючи тверді каталізатори і реагенти в рідкій фазі. У цьому випадку концентрації алкену і необов'язкової води в окисній реакційній зоні можна регулювати парціальними тисками.

Каталізатори, ефективні при окисненні алкану до алкену і карбонової кислоти, можуть включати будь-які прийнятні каталізатори, відомі в даній галузі техніки, наприклад такі, що використовуються для окислення етану до етилену й оцтової кислоти, представлені в наступних [патентах і заявках: US 4596787, EP-A 0407091, DE 19620542, WO 99/20592, DE 19630832, WO 98/47850, WO 99/51339, EP-A 1043064, WO 99/13980, US 5300682 і US 5300684], зміст яких включений в даний опис як посилання.

[Патент US 4596787] стосується способу низькотемпературного окисного дегідрування етану до етилену з застосуванням каталізатора, який відповідає емпіричній формулі $Mo_aV_bNb_cSb_dX_e$, як вона представлена у вказаному патенті, причому ці елементи містяться в сполученні з киснем.

[EP-A 0407091] стосується способу і каталізатора одержання етилену і/або оцтової кислоти окисленням етану і/або етилену в присутності каталізатора окислення, що включає молібден, реній і вольфрам.

[DE 19620542] стосується каталізаторів окислення на основі молібдену, паладію і ренію для одержання оцтової кислоти з етану і/або етилену.

[WO 99/20592] стосується способу селективного одержання оцтової кислоти з етану, етилену або їх сумішей і кисню при високій температурі в присутності каталізатора, який відповідає формулі $\text{Mo}_a\text{Pd}_b\text{X}_c\text{Y}_d$, у якій X означає один або декілька наступних елементів: Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te і W; Y означає один або декілька наступних елементів: B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Nb, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti і U, а означає 1, b означає число від 0,0001 до 0,01, c означає число від 0,4 до 1, а d означає число від 0,005 до 1.

[DE-A1 19630832] стосується аналогічної каталітичної композиції, у якій a означає 1, $b > 0$, $c > 0$, d означає число від 0 до 2. У переважному варіанті a означає 1, b означає число від 0,0001 до 0,5, c означає число від 0,1 до 1,0, а d означає число від 0 до 1,0.

[WO 98/47850] стосується способу одержання оцтової кислоти з етану, етилену або їх сумішей у присутності каталізатора, який відповідає формулі $\text{W}_a\text{X}_b\text{Y}_c\text{Z}_d$, у якій X означає один або декілька наступних елементів: Pd, Pt, Ag і Au, Y означає один або декілька наступних елементів: V, Nb, Cr, Mn, Fe, Sn, Sb, Cu, Zn, U, Ni і Bi, а Z означає один або декілька наступних елементів: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ru, Os, Co, Rh, Ir, B, Al, Ga, In, Ti, Si, Ge, Pb, P, As і Te, а означає 1, $b > 0$, $c > 0$, а d означає число від 0 до 2.

[WO 99/51339] стосується каталітичної композиції для селективного окислення етану і/або етилену до оцтової кислоти; ця композиція включає в сполученні з киснем елементи $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Ag}_c\text{Ir}_d\text{X}_e\text{Y}_f$, де X означає елементи Nb і V; Y означає один або декілька елементів, вибраних із групи, яка включає Cr, Mn, Ta, Ti, B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Cu, Au, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, U, Re і Pd; а, b, c, d, e і f означають такі грам-атомні співвідношення елементів, при яких $0 < a \leq 1$; $0 \leq b < 1$ і $a + b = 1$; $0 < (c + d) \leq 0,1$; $0 < e \leq 2$ і $0 \leq f \leq 2$.

[EP-A 1043064] стосується каталітичної композиції для окислення етану до етилену і/або оцтової кислоти і/або для окислення етилену до оцтової кислоти; ця композиція включає в сполученні з киснем елементи молібден, ванадій, ніобій і золото за відсутності паладію відповідно до емпіричної формули $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Au}_c\text{V}_d\text{Nb}_e\text{Y}_f$, у якій Y означає один або декілька елементів, вибраних із групи, яка включає Cr, Mn, Ta, Ti, B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, U, Re, Te і La; a, b, c, d, e і f означають такі грам-атомні співвідношення елементів, при яких $0 < a \leq 1$; $0 \leq b < 1$ і $a + b = 1$; $10^{-5} < c \leq 0,02$; $0 < d \leq 2$; $0 < e \leq 1$ і $0 \leq f \leq 2$.

[WO 99/13980] стосується каталізатора для селективного окислення етану до оцтової кислоти,

що відповідає формулі $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{X}_d$, у якій X означає принаймні один промоторний елемент, вибраний із групи, яка включає P, B, Hf, Te і As; а означає число в інтервалі від приблизно 1 до приблизно 5; b означає 1; c означає число в інтервалі від приблизно 0,01 до приблизно 0,5; а d означає число в інтервалі від більше 0 до приблизно 0,1.

[US 5300682] стосується застосування каталізатора окислення емпіричної формули VP_aMbO_x , де M означає один або декілька елементів ряду Co, Cu, Re, Fe, Ni, Nb, Cr, W, U, Ta, Ti, Zr, Hf, Mn, Pt, Pd, Sn, Sb, Bi, Ce, As, Ag і Au, а означає число від 0,5 до 3, b означає 0 1, а x відповідає вимогам валентності.

[US 5300684] стосується реакції окислення в псевдозрідженому шарі з використанням, наприклад, $\text{Mo}_{0,37}\text{Re}_{0,25}\text{V}_{0,26}\text{Nb}_{0,07}\text{Sb}_{0,03}\text{Ca}_{0,02}\text{O}_x$.

Інші прийнятні для використання за даним винаходом каталізатори окислення представлені в [заявці WO 99/13980], яка стосується застосування каталізаторів з елементами, що знаходяться в сполученні з киснем, у відносних грам-атомних співвідношеннях $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{X}_d$, де X означає P, B, Hf, Te або As; [патенті US 6030920], який стосується застосування каталізаторів з елементами, що знаходяться в сполученні з киснем, у відносних грам-атомних співвідношеннях $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{Pd}_d$; [заявці WO 00/00284], яка стосується застосування каталізаторів з елементами, що знаходяться в сполученні з киснем, у відносних грам-атомних співвідношеннях $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{Pd}_d$ і/або $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{La}_c\text{Pd}_d$; [патенті US 6087297], який стосується застосування каталізаторів з елементами, що знаходяться в сполученні з киснем, у відносних грам-атомних співвідношеннях $\text{Mo}_a\text{VbPd}_c\text{La}_d$; [заявці WO 00/09260], яка стосується застосування каталізаторів з елементами, що знаходяться в сполученні з киснем, у відносних грам-атомних співвідношеннях $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{La}_c\text{Pd}_d\text{Nb}_e\text{X}_f$, де X означає Cu або Cr, а кожний з e і f може означати нуль; [заявках WO 00/29106 і WO 00/29105], які стосуються застосування каталізаторів з елементами, що знаходяться в сполученні з киснем, у відносних грам-атомних співвідношеннях $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Ga}_c\text{Pd}_d\text{Nb}_e\text{X}_f$, де X означає La, Te, Ge, Zn, Si, In або W; і [заявці WO 00/38833], яка стосується застосування каталізаторів з елементами, що знаходяться в сполученні з киснем, у відносних грам-атомних співвідношеннях $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{La}_c\text{Pd}_d\text{Nb}_e\text{X}_f$, де X означає Al, Ga, Ge або Si, зміст яких включений в даний опис як посилання.

Тверді каталізатори, ефективні при окисленні алкану з C_2 по C_4 , можуть знаходитися на носіях і не нанесеними на носії. Приклади прийнятних носіїв включають діоксид кремнію, діатомову землю, монтморилоніт, оксид алюмінію, діоксид кремнію/оксид алюмінію, діоксид цирконію, діоксид титану, карбід кремнію, активоване вугілля і їх суміші.

Тверді каталізатори, ефективні при окисленні алкану з C_2 по C_4 , можуть бути використані у формі нерухомого або псевдозрідженого шару.

Передбачають, що каталізатор окислення забезпечує, очевидно, окислення принаймні частини будь-якого алкену, що направляється в окисну

реакційну зону, наприклад до відповідної карбонової кислоти.

Газом, який містить молекулярний кисень, що використовується в окисній реакційній зоні, може служити повітря або газ, який багатший або бідніший на молекулярний кисень, ніж повітря. Прийнятний газ може являти собою, наприклад, кисень, розведений відповідним розріджувачем, наприклад азотом або діоксидом вуглецю. Переважний газ, який містить молекулярний кисень, являє собою кисень. У переважному варіанті принаймні деяку кількість газу, який містить молекулярний кисень, направляють в окисну реакційну зону незалежно від алкану і необов'язкових алкенових вихідних матеріалів і всіх рециклових потоків.

Алкан і алкен, які направляються в окисну реакційну зону при здійсненні способу за даним винаходом, можуть бути практично чистими або можуть бути змішаними, наприклад, з одним або декількома такими матеріалами, як азот, аргон, метан, діоксид вуглецю, монооксид вуглецю, водень і невисокі концентрації алкени/алкани C_3/C_4 .

Доцільна концентрація алкену (у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента) становить від вище 0 до і включно 50 мольних % від загальної кількості матеріалу, включаючи рециклові компоненти, що направляється в окисну реакційну зону, переважно від 1 до 20 мольних %, більш переважно від 1 до 15 мольних %.

Доцільна концентрація води (у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента) становить від 0 до 50 мольних % включно від загальної кількості матеріалу, включаючи рециклові компоненти, що направляється в окисну реакційну зону, переважно від 0 до 25 мольних %.

В одному варіанті виконання даного винаходу алкен, такий як етилен, і воду вводять в окисну реакційну зону спільно.

Відповідно алкен, наприклад етилен, і воду можна використовувати в масовому співвідношенні 1:0,1-250, зокрема 1:0,1-100 або 1:0,1-50, але переважно в масовому співвідношенні 1:0,1-10.

Коли в окисній реакційній зоні використовують тверді каталізатори, алкан, відповідний алкен, газ, який містить молекулярний кисень, необов'язкову воду і всі рециклові гази в переважному варіанті пропускають через окисну реакційну зону при тривалості перебування в ній, що відповідає сукупній середньогодинній швидкості подачі газу (ССШГ) від 500 до 10000 год⁻¹, причому ССШГ визначають як об'єм [розрахований при стандартних температурі і тиску (СТТ)] газу, який проходить через реактор, поділений на насипний об'єм осадженого каталізатора.

Реакцію окислення за даним винаходом можна ефективно проводити при температурі в інтервалі від 100 до 400°C, як правило в інтервалі від 140 до 350°C.

Реакцію окислення за даним винаходом можна ефективно проводити під атмосферним або підвищеним тиском, наприклад під манометричним тиском в інтервалі від 5 до 27 бар.

У ході проведення реакції окислення за даним винаходом як правило може бути досягнуте перетворення алкану в інтервалі від 1 до 99%.

У ході проведення реакції окислення за даним винаходом як правило може бути досягнуте перетворення кисню в інтервалі від 30 до 100%.

Прийнятна продуктивність каталізатора в ході проведення реакції окислення за даним винаходом знаходиться в інтервалі від 10 до 10000г карбонової кислоти, такої як оцтова кислота, за годину на кілограм каталізатора.

Прийнятна продуктивність каталізатора в ході проведення реакції окислення знаходиться в інтервалі від 5 до 5000г алкену, такого як етилен, за годину на кілограм каталізатора.

Монооксид вуглецю може негативно впливати на деякі каталізатори, які використовують при одержанні вінілацетату. Таким чином, залежно від природи використовуваного каталізатора, необхідно, переважно за першим варіантом виконання даного винаходу, щоб перший потік продуктів містив монооксид вуглецю як побічний продукт у низькій концентрації.

Таким чином, також у переважному варіанті, переважно в першому варіанті виконання даного винаходу, в окисній реакційній зоні використовують каталізатор, який викликає утворення незначної кількості монооксиду вуглецю як побічного продукту. Для окислення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю в окисній реакційній зоні може бути використаний додатковий каталітичний компонент. Цей додатковий каталітичний компонент може бути присутнім у каталізаторі або каталізаторах окислення або в другій реакційній зоні, або може міститися в окисній реакційній зоні як самостійний каталізатор.

Коли в процесі окислення як реагент використовують етан, потік продуктів включає оцтову кислоту, етилен і воду і може також містити етан і кисень, інертні газоподібні компоненти, такі як аргон і азот, а також побічні продукти - оцтовий альдегід, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю. Оцтовий альдегід і монооксид вуглецю можуть піддаватися перетворенню газом, який містить молекулярний кисень, з утворенням відповідно оцтової кислоти і діоксиду вуглецю або в наступних у технологічній лінії процесах, або після повернення в процес в окисній реакційній зоні.

Етилен міститься в потоці продуктів реакції окислення як непрореагованого етиленового реагенту з вихідного матеріалу і/або як продукт окислення етанового реагенту.

Потік продуктів, що відводиться з окисної реакційної зони, у першому роздільному засобі розділяють на газоподібний потік, який включає алкен і непрореагований алкан, і рідкий потік, який включає карбонову кислоту. Можна застосовувати будь-який прийнятний засіб розділення, відомий в даній галузі техніки, такий як мембранне розділення, конденсація або дистиляція. У переважному варіанті розділення проводять конденсацією.

Коли потік продуктів із процесу окислення включає оцтову кислоту, етилен, етан і воду, цей потік продуктів може бути розділений, і, що переважно, його розділяють конденсацією на головний газоподібний потік, який включає етилен і етан, і нижній рідкий потік, який включає оцтову кислоту і

воду. Звичайно газоподібний потік також включає оксиди вуглецю і кисень.

З потоку продуктів процесу окислення можуть бути виділені, що необов'язково, карбонова кислота і/або алкен.

Принаймні частину газоподібного потоку з першого роздільного засобу направляють у другий роздільний засіб для розділення на багатий алкеном потік і багатий алканом потік. Як другий роздільний засіб можна застосовувати будь-який прийнятний засіб для відділення алкенів від алканів. Прийнятні засоби включають кріогенну дистиляцію, хімічну обробку, мембранне розділення або адсорбцію з "жирним" тиском, причому переважна хімічна обробка.

Хімічна обробка може включати наступні стадії: (1) контактування газоподібного потоку алкену/алкану з розчином солі металу, здатної селективно хімічно абсорбувати алкен, з одержанням рідкого потоку, багатого хімічно абсорбованим алкеном, і (2) виділення з розчину солі металу багатого алкеном потоку.

Прийнятними солями металів є ті, які з алкеном здатні утворювати комплекс. Коли алкен являє собою етилен, прийнятні солі металів включають хром, мідь (I), марганець, нікель, залізо, ртуть, срібло, золото, платину, паладій, родій, рутеній, осмій, молибден, вольфрам і реній.

Переважна сіль металу включає срібло або мідь (I), найбільш переважно срібло.

Коли сіль металу являє собою сіль срібла, переважною сіллю срібла є нітрат срібла або фторборат срібла.

Коли сіль металу являє собою сіль міді (I), переважною сіллю міді (I) є ацетат міді (I), нітрат міді (I) або сульфат міді (I), найбільш переважно нітрат міді (I).

Розчин солі металу може бути водним або може включати органічну азотвмісну сполуку, таку як піридин.

Контактування газоподібного потоку з розчином солі металу можна здійснювати в будь-якому прийнятному засобі, зокрема в абсорбційній колоні. Ця абсорбційна колона може бути обладнана тарілками або насадкою, такою як кільця Рашига або структурована насадка. Переважна абсорбційна колона обладнана насадкою.

Для підвищення чистоти алкену абсорбційну колону доцільно обладнати кип'ятильником.

У переважному варіанті процес в абсорбційній колоні проводять із протиточним витіканням потоків газу і розчину солі металу.

Доцільне контактування можна проводити при температурі в інтервалі від -10 до 300°C, переважно від 0 до 100°C, і під манометричним тиском в інтервалі від 1 до 70 бар, переважно від 3 до 30 бар.

Коли контактування проводять в абсорбційній колоні, розчин солі металу, що включає комплекс солі металу/алкену, можна видаляти з основи абсорбера.

Алкан комплексу з розчином солі металу в скільки-небудь значному ступені не утворюється, тому його можна видаляти з абсорбційної колоні у вигляді головного багатого алканом потоку.

Багатий алкеном потік може бути виділений з розчину солі металу нагріванням, під зниженим тиском або їх сполученням. У переважному варіанті на розчин впливають зниженим тиском, внаслідок чого комплекс солі металу/алкену розкладається з вивільненням алкену. Зниження тиску можна здійснювати в один або декілька етапів, наприклад в одній або декількох установках для миттєвого випаровування.

Коли застосовують одну або декілька установок для миттєвого випаровування, багатий алкеном потік відводять з них у вигляді головного потоку. Цей головний потік перед необов'язковим сушінням можна стискати. За іншим варіантом головний потік перед стисканням може бути висушений. Коли багатий алкеном потік стискають, його можна стискати до тиску, прийнятного для подачі в другу реакційну зону. У доцільному варіанті його можна стискати до тиску будь-якого додаткового алкену, що подається в другу реакційну зону.

Багатий алкеном потік, який одержують із другого роздільного засобу, звичайно включає алкен і може включати в низьких концентраціях алкан і інші домішки, такі як кисень і оксиди вуглецю.

У доцільному варіанті багатий алкеном потік, такий як багатий етиленом потік, одержуваний із другого роздільного засобу, включає принаймні 50% алкену, зокрема принаймні 80% алкену.

У переважному варіанті багатий алкеном потік включає принаймні 90% алкену, більш переважно 95% алкену, а найбільш переважно принаймні 99% алкену.

Багатий алкеном потік може бути виділений з розчину солі металу в одну або декілька стадій абсорбції/десорбції, зокрема в одну стадію абсорбції і дві стадії десорбції.

У доцільному варіанті застосування подачі алкену в другу реакційну зону, що містить домішки в знижених концентраціях, дозволяє зменшити кількість продувального газу, який необхідно скидати в атмосферу з другої реакційної зони, і, отже, зменшити також втрату алкену з другої реакційної зони.

Багатий алканом потік, який одержують із другого роздільного засобу, звичайно включає алкан і може включати в низьких концентраціях алкен і інші домішки, такі як кисень і діоксид вуглецю.

Перед контактуванням алкенового/алканового газоподібного потоку з розчином солі металу цей газоподібний потік може бути, що необов'язково, оброблений для видалення таких компонентів, як діоксид вуглецю, кисень і кисневмісні речовини, такі як оцтовий альдегід.

Багатий алканом потік, який одержують із другого роздільного засобу, у вигляді одного або декількох потоків можна направляти в окисну реакційну зону разом з додатковим алканом.

Додатковим алканом може служити свіжий алкан і/або ним може служити непрореагований алкан з окисної реакційної зони, який після першого роздільного засобу повертають в окисну реакційну зону.

Потік алкану з другого роздільного засобу і додатковий алкан можна вводити в окисну реакційну зону або у вигляді окремих потоків вихідних

матеріалів, або у вигляді одного потоку вихідних матеріалів, який включає як алкан із другого роздільного засобу, так і додатковий алкан.

У першому переважному варіанті виконання даного винаходу багатий алкеном потік направляють у вигляді одного або декількох потоків у другу реакційну зону разом з додатковим газом, який містить молекулярний кисень, необов'язковим додатковим алкеном і карбоною кислотою з одержанням алкенілкарбоксилату, такого як вінілацетат.

В другому варіанті виконання даного винаходу багатий алкеном потік у вигляді одного або декількох потоків направляють у другу реакційну зону разом з необов'язковим додатковим алкеном і карбоною кислотою з одержанням алкілкарбоксилату, такого як етилацетат.

Алкен із другого роздільного засобу і додатковий алкен можна вводити в другу реакційну зону або у вигляді окремих потоків вихідних матеріалів, або у вигляді одного потоку вихідних матеріалів, що включає як алкен із другого роздільного засобу, так і додатковий алкен.

Додатковим алкеном може служити свіжий алкен і/або алкен, який повертається в процес із другої реакційної зони, і/або частина потоку алкану/алкену з окисної реакційної зони.

Додатковий алкен, який вводиться в другу реакційну зону для одержання алкенілкарбоксилату або алкілкарбоксилату, може бути по суті чистим або може бути змішаним, наприклад, з одним або декількома такими компонентами, як азот, аргон, метан, діоксид вуглецю, монооксид вуглецю, водень і в низьких концентраціях алкени/алкани C₃/C₄.

Перевага способу за першим варіантом виконання даного винаходу полягає в тому, що його здійснення дозволяє домогтися оптимальної ефективності процесу з використанням високих концентрацій алкену, у яких він повинен бути введений у другу реакційну зону, і низьких концентрацій алкену, у яких він повинен бути введений в окисну реакційну зону. Низькі концентрації (нижче 20 мольних % від загальної кількості вихідного матеріалу) алкену, що вводиться в окисну реакційну зону, дають можливість одержати необхідну еквімолярну або що наближається до еквімолярної суміш алкену і карбоною кислоти. Високі концентрації алкену (вище 50 мольних % від загальної кількості вихідного матеріалу), що вводиться в другу реакційну зону, максимізують селективність у відношенні алкенілкарбоксилатного продукту, такого як вінілацетат.

Аналогічним чином здійснення способу за другим варіантом виконання даного винаходу дозволяє домогтися оптимальної ефективності процесу з використанням оптимальних концентрацій алкену, у яких він повинен бути введений у другу реакційну зону, і низьких концентрацій алкену, у яких він повинен бути введений в окисну реакційну зону. Низькі концентрації (нижче 20 мольних % від загальної кількості вихідного матеріалу) алкену, що вводиться в окисну реакційну зону, дають можливість одержати необхідну еквімолярну або що наближається до еквімолярної суміш алкену і кар-

боною кислоти. Оптимальні концентрації алкену, у яких його можна вводити в другу реакційну зону, максимізують селективність у відношенні алкілкарбоксилатного продукту, такого як етилацетат.

Доцільна концентрація алкену (необов'язковий додатковий алкеновий вихідний матеріал і алкен, який одержується із другого роздільного засобу), такого як етилен, що направляється в другу реакційну зону, становить принаймні 50 мольних % від загальної кількості матеріалу, що вводиться в другу реакційну зону, переважно принаймні 55 мольних %, більш переважно принаймні 60 мольних %. Доцільна концентрація алкену становить до 85 мольних % від загальної кількості матеріалу, що вводиться в другу реакційну зону, переважно в інтервалі від принаймні 50 до 80 мольних %, зокрема від принаймні 55 до 80 мольних %.

У першому варіанті здійснення способу за даним винаходом можна застосовувати відомі в даній галузі техніки каталізatori одержання алкенілкарбоксилатів. Так, наприклад, каталізatori, ефективні при одержанні вінілацетату, які при виконанні даного винаходу можуть бути використані в другій реакційній зоні, можуть включати, зокрема, каталізatori, представлені в [патентах і заявках GB 1559540, US 5185308 і EP-A 0672453], зміст яких включене в даний опис як посилання.

У [GB 1559540] описаний каталізатор, ефективний при одержанні вінілацетату реакцією етилену, оцтової кислоти і кисню, причому цей каталізатор по суті включає (1) каталізаторний носій, діаметр частинок якого становить від 3 до 7 мм, а питомий об'єм пор дорівнює від 0,2 до 1,5 мл/г, причому значення pH суспензії цього каталізаторного носія у воді концентрацією 10 мас.% становить від 3,0 до 9,0, (2) паладієвозолотий сплав, розподілений у поверхневому шарі каталізаторного носія, причому цей поверхневий шар виступає на відстань менше 0,5 мм над поверхнею носія, паладій у сплаві міститься в кількості від 1,5 до 5,0 г/л каталізатора, а золото міститься в кількості від 0,5 до 2,25 г/л каталізатора, і (3) від 5 до 60 г ацетату лужного металу на літр каталізатора.

У [US 5185308] описаний каталізатор із просоченою оболонкою, ефективний при одержанні вінілацетату з етилену, оцтової кислоти і кисневмісного газу, причому цей каталізатор по суті включає (1) каталізаторний носій, діаметр частинок якого становить від приблизно 3 до приблизно 7 мм, а питомий об'єм пор дорівнює від 0,2 до 1,5 мл/г, (2) паладій і золото, розподілені в самому зовнішньому шарі товщиною 1,0 мм частинок каталізаторного носія, і (3) від приблизно 3,5 до приблизно 9,5 мас.% ацетату калію, де значення масового співвідношення між золотом і паладієм у каталізаторі знаходиться в інтервалі від 0,6 до 1,25.

У [EP-A 0672453] описані паладійвмісні каталізatori для проведення процесів одержання вінілацетату в псевдозрізженому шарі і їх приготування.

Процес одержання алкенілкарбоксилату, такого як вінілацетат, у другій реакційній зоні як правило проводять у гетерогенних умовах, причому реагенти знаходяться в газовій фазі.

Газ, який містить молекулярний кисень, що використовується у другій реакційній зоні для одержання алкенілкарбоксилату, може включати газ, який містить непрореагований молекулярний кисень, із стадії (а) і/або додатковий газ, який містить молекулярний кисень.

Додатковим газом, який містить молекулярний кисень, якщо його використовують, може служити повітря або газ, який багатший або бідніший на молекулярний кисень, ніж повітря. Прийнятний додатковий газ, який містить молекулярний кисень, може являти собою, наприклад, кисень, розведений придатним розріджувачем, наприклад азотом, аргоном або діоксидом вуглецю. Переважний додатковий газ, який містить молекулярний кисень, являє собою кисень. У переважному варіанті принаймні деяку частину цього газу, який містить молекулярний кисень, направляють у другу реакційну зону незалежно від подачі як реагенти алкену і карбонової кислоти.

Карбонова кислота, яка подається в другу реакційну зону для одержання алкенілкарбоксилату, може включати свіжу і/або кислоту, що повертається в процес. У переважному варіанті принаймні частина карбонової кислоти, що вводиться в другу реакційну зону, включає карбонову кислоту, яку одержують з окисної реакційної зони.

Свіжу і карбонову кислоту, що повертається в процес, можна вводити в другу реакційну зону або у вигляді окремих потоків вихідних матеріалів, або у вигляді одного потоку вихідних матеріалів, що включає як свіжу, так і кислоту, що повертається в процес.

Карбонова кислота, яка подається в другу реакційну зону для одержання алкенілкарбоксилату, може включати принаймні частину кислоти, яка одержується в наступних процесах, зокрема в процесі виділення кислоти із суміші цієї кислоти/алкенілкарбоксилату/води.

Принаймні частина карбонової кислоти, що направляється в другу реакційну зону, може бути рідиною.

Коли в другій реакційній зоні для одержання алкенілкарбоксилату використовують тверді каталізатори, алкен із другого роздільного засобу, карбонову кислоту, що відводиться з окисної реакційної зони, весь додатковий алкен або карбонову кислоту як реагенти, усі рециклові потоки й газ, який містить молекулярний кисень, у переважному варіанті пропускають через другу реакційну зону при сукупній середньогодинній швидкості подачі газу (ССШГ) від 500 до 10000 год⁻¹.

Процес одержання алкенілкарбоксилату в другій реакційній зоні можна ефективно проводити при температурі в інтервалі від 140 до 200°C.

Процес одержання алкенілкарбоксилату в другій реакційній зоні можна ефективно проводити під манометричним тиском в інтервалі 50 до 300 фунтів/кв.дюйм.

Процес одержання алкенілкарбоксилату в другій реакційній зоні можна ефективно проводити як процес або в нерухомому, або в псевдозрідженому шарі.

При одержанні алкенілкарбоксилату в другій реакційній зоні може бути досягнутий ступінь пе-

ретворення карбонової кислоти в інтервалі від 5 до 80%.

При одержанні алкенілкарбоксилату в другій реакційній зоні може бути досягнутий ступінь перетворення кисню в інтервалі від 20 до 100%.

При одержанні алкенілкарбоксилату в другій реакційній зоні може бути досягнутий ступінь перетворення алкену в інтервалі від 3 до 100%.

У доцільному варіанті в другій реакційній зоні може бути досягнута селективність у перерахунку на алкен у відношенні алкенілкарбоксилатного продукту, такого як вінілацетат, принаймні 85%, зокрема принаймні 90%.

Прийнятна продуктивність каталізатора при одержанні алкенілкарбоксилату в другій реакційній зоні знаходиться в інтервалі від 10 до 10000 г алкенілкарбоксилату/год/кг каталізатора.

Коли в способі за даним винаходом як алкан використовують етан, потік продуктів, що відводиться з другої реакційної зони для одержання алкенілкарбоксилату, може включати вінілацетат, воду й оцтову кислоту, а також необов'язково непрореаговані етилен, етан, кисень, оцтовий альдегід, азот, аргон, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю. Такий потік продуктів можна розділяти азеотропною перегонкою на верхню фракцію, яка включає вінілацетат і воду, і нижню фракцію, яка включає оцтову кислоту і воду. Нижню фракцію відводять з основи ректифікаційної колони у вигляді рідких кубових залишків. Крім того, з одного або декількох ступенів над основою колони можна також відводити пару. Перед такою стадією перегонки з другого потоку продуктів можна видаляти етилен, етан, оцтовий альдегід, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю, якщо вони містяться, доцільно у вигляді верхньої газоподібної фракції скрубєрної колони, з основи якої відводять рідку фракцію, яка включає вінілацетат, воду й оцтову кислоту. Етилен і/або етан можна повертати в окисну реакційну зону і/або другу реакційну зону, і/або другий роздільний засіб.

За іншим варіантом принаймні частину потоку продуктів із другої реакційної зони разом із принаймні частиною фракції карбонової кислоти і води, яку одержують з процесу розділення потоку продуктів з окисної реакційної зони, направляють у дистиляційну колону для відділення карбонової кислоти від алкенілкарбоксилату і води.

Принаймні частина потоку продуктів з окисної реакційної зони може бути об'єднана з принаймні частиною потоку продуктів із другої реакційної зони, і цей об'єднаний потік у вигляді одного або декількох потоків направляють у дистиляційну колону. За іншим варіантом або до того ж у вигляді одного або декількох потоків окремо від потоку продуктів із другої реакційної зони в дистиляційну колону можна направляти принаймні частину потоку продуктів з окисної реакційної зони. У дистиляційну колону у вигляді одного або декількох потоків можна направляти принаймні частину потоку продуктів із другої реакційної зони.

У результаті дистиляційного розділення потоку продуктів із другої реакційної зони і фракції карбонової кислоти і води, яку одержують з процесу розділення потоку продуктів з окисної реакційної

зони, утворюється головна фракція, яка включає алкенілкарбоксилат і воду, і нижня фракція, яка включає карбонову кислоту і воду.

З верхньої фракції виділяють алкенілкарбоксилат, зокрема вінілацетат, що доцільно, наприклад, декантацією. При необхідності виділений алкенілкарбоксилат, такий як вінілацетат, можна піддавати подальшому очищенню за відомим методом.

Нижню фракцію, яка включає карбонову кислоту, таку як оцтова кислота, і воду, після додаткового очищення, переважно без очищення, можна повертати в другу реакційну зону. За іншим варіантом з нижньої фракції виділяють карбонову кислоту, яку при необхідності можна піддавати подальшому очищенню за відомим методом, наприклад перегонкою.

Винахід далі проілюстрований з посиланням на креслення.

На цьому кресленні у вигляді блок-схеми представлена установка, яка прийнятна для застосування в способі за першим варіантом виконання даного винаходу.

Ця установка включає окисну реакційну зону (1), обладнану засобом (3) подачі етану і необов'язково етилену, засобом (4) подачі газу, який містить молекулярний кисень, засобом (5) подачі рециклового газу, який включає етан і етилен, засобом (19) подачі етану з роздільного засобу (21) для етилену/етану і випускним засобом (18) для першого потоку продуктів. Залежно від масштабу здійснення способу окисна реакційна зона (1) може включати або єдиний реактор, або декілька реакторів, розміщених паралельно або послідовно.

Установка також включає скруббер (6) для виділення першого потоку продуктів у вигляді газоподібного потоку, який включає етилен, етан і оксиди вуглецю, і рідкого потоку, який включає оцтову кислоту і воду. Ця установка необов'язково включає засіб (не показаний) для видалення з оцтової кислоти води, такий як дистиляційна установка.

Установка також включає другу реакційну зону (2) для ацетоксилювання етилену до вінілацетату, яка обладнана засобом (17) для транспортування принаймні частини оцтової кислоти із скрубера (6) у другу реакційну зону, засобом (9) подачі газу, який містить молекулярний кисень, засобом (10) подачі рециклової оцтової кислоти, необов'язковим засобом або засобами (8) подачі оцтової кислоти і/або етилену і засобом (22) подачі етилену з роздільного засобу (21) для етилену/етану. Залежно від масштабу здійснення способу друга реакційна зона (2) може включати або єдиний реактор, або декілька реакторів, розміщених паралельно або послідовно.

Установка включає роздільний засіб (16) для виділення побічних продуктів, таких як діоксид вуглецю, з газоподібного потоку, який відводиться із скрубера (6), і роздільний засіб (21) для розділення принаймні частини газоподібного потоку з роздільного засобу (16) на багатий етиленом потік і багатий етаном потік; скруббер (12) для продукту з другої реакційної зони; засіб (13) для виділення

оцтової кислоти з продукту другої реакційної зони; засіб (14) очищення вінілацетату; необов'язковий засіб (15) очищення оцтової кислоти й один або декілька роздільних засобів (16) для виділення діоксиду вуглецю з газоподібного потоку, який одержують із скрубера (6), і необов'язково для добування етиленового продукту.

У процесі експлуатації окисну реакційну зону (1) обладнують принаймні одним каталізатором, який ефективний при окисненні етану з одержанням оцтової кислоти і етилену. Як каталізатори окислення доцільно застосовувати тверді каталізатори. Газ, який містить молекулярний кисень, подають в окисну реакційну зону (1) із засобу (4) подачі через один або декілька впускних отворів. Газоподібний вихідний матеріал, який включає етан і етилен, направляють в окисну реакційну зону (1) із засобу (3) подачі. В окисну реакційну зону (1) із засобу (5) подачі вводять також рецикловий газ, який включає етан і етилен. З засобу (19) подачі в окисну реакційну зону (1) направляють етан, що відводиться з засобу (21) розділення етилену/етану.

Газ, який містить молекулярний кисень, етан, етилен і рецикловий газ подають в окисну реакційну зону (1) через один або декілька впускних отворів окремо або в частковому або повному сполученні. Принаймні один з потоків, що направляються в окисний реактор, необов'язково включає також воду.

В окисному реакторі одержують перший потік продуктів, який включає етилен (як продукт і/або непрореагований вихідний матеріал), оцтову кислоту, воду, необов'язково невитрачений газ, який містить молекулярний кисень, непрореагований етан і побічні продукти, такі як монооксид вуглецю, діоксид вуглецю, інертні компоненти й оцтовий альдегід. Принаймні частину цього потоку продуктів направляють у скруббер (6), з якого відводять газоподібний потік, який включає етилен, етан і оксиди вуглецю, і рідкий потік, який включає оцтову кислоту і воду. Принаймні частину цього газоподібного потоку після відділення побічних продуктів, таких як діоксид вуглецю, у роздільному засобі (16) і необов'язкового виділення частини етиленового продукту за методами, у даній галузі техніки відомими, направляють у засіб (21) для розділення газоподібного потоку на відповідні потоки, багаті етиленом і етаном. Принаймні частину газоподібного потоку, який включає етилен і етан, з роздільного засобу (16) за допомогою засобу подачі (5) повертають в окисну реакційну зону (1). Роздільний засіб (21) може включати принаймні одну кріогенну дистиляційну установку. За іншим варіантом роздільний засіб (21) може включати абсорбційну колону високого тиску і принаймні один засіб, який дозволяє знижувати тиск. Газоподібний потік направляють в абсорбційну колону, у якій міститься розчин прийнятної солі металу, такої як нітрат срібла, з яким етилен здатний утворювати комплекс. Потік етану можна видаляти з цієї колони у вигляді головного потоку, а комплекс етилену/солі металу у вигляді нижньої фракції з колони видалають і направляють у принаймні один засіб, який дозволяє знижувати тиск, такий як кла-

пан і барабан для миттєвого випаровування, у якому комплекс розкладають і багатий етиленом потік відводять у вигляді головного потоку. Потім перед подачею за допомогою засобу (22) подачі в другу реакційну зону (2) потік етилену необов'язково направляють у компресор. Багатий етаном потік з роздільного засобу (21) за допомогою засобу (19) подачі направляють в окисну реакційну зону (1).

Оцтова кислота може бути виділена з рідкого потоку скрубера (6), наприклад перегонкою.

Принаймні частину оцтової кислоти з рідкого потоку за допомогою засобу (17) направляють, необов'язково через засіб видалення води з цього рідкого потоку, у другу реакційну зону (2), яка обладнана каталізатором ацетоксилювання, доцільно твердим каталізатором. Газ, який містить молекулярний кисень, із засобу (9) подачі направляють у другу реакційну зону. Оцтову кислоту направляють у другу реакційну зону з засобу (10) подачі рециклового потоку. Додатковий етилен і/або оцтову кислоту можна, що необов'язково, направляти в другу реакційну зону з засобу або засобів (8) подачі. Етилен подають з роздільного засобу (21) у другу реакційну зону за допомогою засобу (22) подачі. Оцтову кислоту з рідкого скрубного потоку, газ, який містить молекулярний кисень, рецик-

лову оцтову кислоту, необов'язкові кількості етилену і/або оцтової кислоти, що додатково вводяться, і етилен з роздільного засобу (21) направляють у другу реакційну зону через один або декілька впускних пристосувань окремо або в частковому або повному сполученні.

В другій реакційній зоні етилен, оцтова кислота і молекулярний кисень взаємодіють з утворенням другого потоку продуктів, який включає вінілацетат.

Другий реакційний продукт подають у скрублер (12), з якого виділяють газ і рідину. На одній або декількох стадіях розділення (не показані) за методами, які у даній галузі техніки відомі, з цього газу виділяють діоксид вуглецю і необов'язково рекуперують етиленовий продукт. Етилен і етан, що залишилися, можна повертати в першу і/або другу реакційні зони. Із скрубної рідини в роздільному засобі (13) виділяють оцтову кислоту і за допомогою засобу (10) подачі повертають у другу реакційну зону. Оцтову кислоту як продукт можна (але необов'язково) виділяти з рециклового потоку за допомогою засобу (15), наприклад перегонкою. Вініл ацетатний продукт виділяють із скрубної рідини за допомогою засобу (14), наприклад перегонкою.

