



УКРАЇНА

(19) UA (11) 75329 (13) C2

(51) МПК (2006)

C07C 5/00

C07C 51/215 (2006.01)

C07C 51/25 (2006.01)

C07C 67/05 (2006.01)

C07C 69/01 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД(54) СПОСІБ ОКИСЛЕННЯ C₂-C₄АЛКАНУ, СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АЛКІЛКАРБОКСИЛАТУ ТА СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АЛКЕНІЛКАРБОКСИЛАТУ

1

2

(21) 2001107246

(22) 24.10.2001

(24) 17.04.2006

(31) 0026243.6

(32) 26.10.2000

(33) GB

(46) 17.04.2006, Бюл. № 4, 2006 р.

(72) Елліс Брайан, GB, Лузі Андре Річард, GB,
Робертс Марк Стефен, GB

(73) БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, GB

(56) US 6 040 474, 21.03.2000

US 3 919 257, 11.11.1975

US 6 143 921, 07.11.2000

US 5 162 578, 10.11.1992

US 3 557 191, 19.01.1971

GB 1 139 210, 08.01.1969

(57) 1. Спосіб окислення C₂-C₄алкану з одержанням відповідних алкену і карбонової кислоти, який включає введення цього алкану в окисний реакційний зоні в контакт з газом, який містить молекулярний кисень, і відповідним алкеном в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисленні алкану до відповідних алкену і карбонової кислоти, з одержанням продукту, який включає алкен, карбонову кислоту і воду, і в якому молярне співвідношення між одержуваними в цій окисній реакційній зоні алкеном і карбоною кислотою регулюють або підтримують на заданому рівні шляхом регулювання в такій окисній реакційній зоні концентрації алкену.

2. Спосіб за п.1, в якому молярне співвідношення між одержуваними в окисній реакційній зоні алкеном і карбоною кислотою знаходиться в інтервалі від 10:1 до 1:10.

3. Спосіб за п.2, в якому молярне співвідношення між одержуваними в окисній реакційній зоні алкеном і карбоною кислотою знаходиться в інтервалі від 0,8:1 до 1,4:1.

4. Спосіб за п.1, в якому алканом є етан, причому відповідним алкеном є етилен, а відповідною карбоною кислотою є оцтова кислота.

5. Спосіб за п.1, в якому концентрація алкену, який подають в окисну реакційну зону, становить від більше 0 до 50мол.% включно від всієї кількості вихідних матеріалів, включаючи рециклові матеріали.

6. Спосіб за п.1, в якому в окисну реакційну зону спрямовують алкен і додатково воду.

7. Спосіб за п.6, у якому в окисну реакційну зону подають воду в концентрації, що становить від більше 0 до 50мол.% включно від всієї кількості вихідних матеріалів, включаючи рециклові матеріали.

8. Спосіб за п.6, в якому алкен і воду спрямовують в окисну реакційну зону при масовому співвідношенні алкен:вода 1:0,1-250.

9. Спосіб за п.8, в якому масове співвідношення алкен:вода становить 1:0,1-10.

10. Спосіб за п.9, в якому молярне співвідношення алкен:карбонова кислота знаходиться в інтервалі від 0,8:1 до 1,4:1.

11. Спосіб за п.1, в якому принаймні один каталізатор в окисній реакційній зоні включає молібден.

12. Спосіб за п.1, в якому реакцію окислення проводять при температурі в інтервалі від 100 до 400°C.

13. Спосіб за п.1, в якому реакцію окислення проводять при атмосферному або підвищеному тиску.

14. Спосіб за п.1, в якому реакцію окислення проводять при середньогодинній швидкості подачі газу (СШПГ) від 500 до 10000год⁻¹.

15. Спосіб за п.1, в якому продукт, який відводять з окисної реакційної зони, також включає оксиди вуглецю в кількості, меншій ніж 15мол.%.

16. Спосіб за п.1, в якому алканом є етан, відповідним алкеном є етилен, а відповідною карбоною кислотою є оцтова кислота і в якому етилен і додатково воду спрямовують в окисну реакційну зону при масовому співвідношенні 1:0,1-10, молярне співвідношення між одержуваними етиленом і оцтовою кислотою знаходиться в інтервалі від 0,8:1 до 1,4:1 і продукт, який відводять з окисної реак-

(13) C2

(11) 75329

(19) UA

ційної зони, також включає оксиди вуглецю в кількості, меншій ніж 15 мол. %.

17. Спосіб за п.1, в якому молярне співвідношення між алкеном та карбоною кислотою, що одержують в окисній реакційній зоні, регулюють або підтримують на заданому рівні також шляхом регулювання одного або декількох таких параметрів, як тиск, температура та тривалість перебування в окисній реакційній зоні.

18. Об'єднаний спосіб одержання алкілкарбоксилату, який включає такі стадії:

(а) введення в окисній реакційній зоні C_2 - C_4 алкану в контакт з газом, який містить молекулярний кисень, та відповідним алкеном в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисненні алкану до відповідних алкену і карбонової кислоти, з одержанням продукту, який включає алкен, карбонову кислоту і воду; і

(б) введення в другій реакційній зоні принаймні частини кожного з одержуваних в першій реакційній зоні алкену і карбонової кислоти у взаємний контакт в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при одержанні алкілкарбоксилату, з одержанням цього алкілкарбоксилату, причому в цьому способі молярне співвідношення між одержуваними в окисній реакційній зоні алкеном і карбоною кислотою регулюють або підтримують на заданому рівні шляхом регулювання в такій окисній реакційній зоні концентрацій алкену.

19. Спосіб за п.18, в якому молярне співвідношення між одержуваними в окисній реакційній зоні алкеном і карбоною кислотою знаходиться в інтервалі від 10:1 до 1:10.

20. Спосіб за п.19, в якому молярне співвідношення між одержуваними в окисній реакційній зоні алкеном і карбоною кислотою знаходиться в інтервалі від 0,8:1 до 1,4:1.

21. Спосіб за п.18, в якому алкен і/або карбонову кислоту з продукту реакції окислення виділяють окремо або окремо додають в другу реакційну зону.

22. Спосіб за п.18, в якому алканом є етан, причому відповідним алкеном є етилен, а відповідною карбоною кислотою є оцтова кислота.

23. Спосіб за п.18, в якому алкілкарбоксилатом є етилацетат.

24. Спосіб за п.23, в якому молярне співвідношення між одержуваними в окисній реакційній зоні алкеном і карбоною кислотою знаходиться в інтервалі від 0,8:1 до 1,4:1.

25. Спосіб за п.18, в якому концентрація алкену, який подають в окисну реакційну зону, становить від більше 0 до 50 мол. % включно від всієї кількості вихідних матеріалів, включаючи рециклові матеріали.

26. Спосіб за п.18, в якому в окисну реакційну зону спрямовують алкен і додатково воду.

27. Спосіб за п.26, у якому в окисну реакційну зону подають воду в концентрації, що становить від більше 0 до 50 мол. % включно від всієї кількості вихідних матеріалів, включаючи рециклові матеріали.

28. Спосіб за п.26, в якому алкен і воду спрямовують в окисну реакційну зону при масовому співвідношенні алкен:вода 1:0,1-250.

29. Спосіб за п.28, в якому масове співвідношення алкен:вода становить 1:0,1-10.

30. Спосіб за п.29, в якому молярне співвідношення алкен:карбонова кислота знаходиться в інтервалі від 0,8:1 до 1,4:1.

31. Спосіб за п.18, в якому принаймні один каталізатор в окисній реакційній зоні включає молібден.

32. Спосіб за п.18, в якому реакцію окислення проводять при температурі в інтервалі від 100 до 400°C.

33. Спосіб за п.18, в якому реакцію окислення проводять при атмосферному або підвищеному тиску.

34. Спосіб за п.18, в якому реакцію окислення проводять при СШПГ від 500 до 10000 год⁻¹.

35. Спосіб за п.18, в якому продукт, який відводять з окисної реакційної зони, також включає оксиди вуглецю в кількості, меншій ніж 15 мол. %.

36. Спосіб за п.18, в якому алканом є етан, відповідним алкеном є етилен, а відповідною карбоною кислотою є оцтова кислота, і в якому етилен і додатково воду спрямовують в окисну реакційну зону при масовому співвідношенні 1:0,1-10, молярне співвідношення між одержуваними етиленом і оцтовою кислотою знаходиться в інтервалі від 0,8:1 до 1,4:1 і продукт, який відводять з окисної реакційної зони, також включає оксиди вуглецю в кількості, меншій ніж 15 мол. %.

37. Спосіб за п.18, в якому молярне співвідношення між алкеном та карбоною кислотою, що одержують в окисній реакційній зоні, регулюють або підтримують на заданому рівні також шляхом регулювання одного або декількох таких параметрів, як тиск, температура та тривалість перебування в окисній реакційній зоні.

38. Об'єднаний спосіб одержання алкенілкарбоксилату, який включає такі стадії:

(а) введення в окисній реакційній зоні C_2 - C_4 алкану в контакт з газом, який містить молекулярний кисень, та відповідним алкеном в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисненні алкану до відповідних алкену і карбонової кислоти, з одержанням продукту, який включає алкен, карбонову кислоту та воду; і

(б) введення в другій реакційній зоні принаймні частини кожного з одержуваних в першій реакційній зоні алкену і карбонової кислоти і газу, який містить молекулярний кисень, у взаємний контакт в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при одержанні алкенілкарбоксилату, з одержанням цього алкенілкарбоксилату, причому в цьому способі молярне співвідношення між одержуваними в окисній реакційній зоні алкеном і карбоною кислотою регулюють або підтримують на заданому рівні шляхом регулювання в такій окисній реакційній зоні концентрацій алкену.

39. Спосіб за п.38, в якому молярне співвідношення між одержуваними в окисній реакційній зоні алкеном і карбоною кислотою знаходиться в інтервалі від 10:1 до 1:10.

40. Спосіб за п.39, в якому молярне співвідношення між одержуваними в окисній реакційній зоні алкеном і карбоною кислотою знаходиться в інтервалі від 0,8:1 до 1,4:1.

41. Спосіб за п.38, в якому алкен і/або карбонову кислоту з продукту реакції окислення виділяють

окремо або окремо додають в другу реакційну зону.

42. Спосіб за п.38, в якому алканом є етан, причому відповідним алкеном є етилен, а відповідною карбоною кислотою є оцтова кислота.

43. Спосіб за п.38, в якому алкенілкарбоксилатом є вінілацетат.

44. Спосіб за п.43, в якому молярне співвідношення між одержуваними в окисній реакційній зоні алкеном і карбоною кислотою знаходиться в інтервалі від 0,8:1 до 1,4:1.

45. Спосіб за п.38, в якому концентрація алкену, який подають в окисну реакційну зону, становить від більше 0 до 50 мол.% включно від всієї кількості вихідних матеріалів, включаючи рециклові матеріали.

46. Спосіб за п.38, в якому в окисну реакційну зону спрямовують алкен і додатково воду.

47. Спосіб за п.46, у якому в окисну реакційну зону подають воду в концентрації, що становить від більше 0 до 50 мол. % включно від всієї кількості вихідних матеріалів, включаючи рециклові матеріали.

48. Спосіб за п.46, в якому алкен і воду спрямовують в окисну реакційну зону при масовому співвідношенні алкен:вода 1:0,1-250.

49. Спосіб за п.48, в якому масове співвідношення алкен:вода становить 1:0,1-10.

50. Спосіб за п.49, в якому молярне співвідношення алкен:карбонова кислота знаходиться в інтервалі від 0,8:1 до 1,4:1.

51. Спосіб за п.38, в якому принаймні один катализатор в окисній реакційній зоні включає молібден.

52. Спосіб за п.38, в якому принаймні один катализатор в другій реакційній зоні включає паладій.

53. Спосіб за п.38, в якому реакцію окислення проводять при температурі в інтервалі від 100 до 400°C.

54. Спосіб за п.38, в якому реакцію окислення проводять при атмосферному або підвищеному тиску.

55. Спосіб за п.38, в якому реакцію окислення проводять при СШПГ від 500 до 10000 год⁻¹.

56. Спосіб за п.38, в якому продукт, який відводять з окисної реакційної зони, також включає оксиди вуглецю в кількості, меншій ніж 15 мол..

57. Спосіб за п.38, в якому алканом є етан, відповідним алкеном є етилен, а відповідною карбоною кислотою є оцтова кислота і в якому етилен і додатково воду спрямовують в окисну реакційну зону при масовому співвідношенні 1:0,1-10, молярне співвідношення між одержуваними етиленом і оцтовою кислотою знаходиться в інтервалі від 0,8:1 до 1,4:1 і продукт, який відводять з окисної реакційної зони, також включає оксиди вуглецю в кількості, меншій ніж 15 мол. %.

58. Спосіб за п.38, в якому молярне співвідношення між алкеном та карбоною кислотою, що одержують в окисній реакційній зоні, регулюють або підтримують на заданому рівні також шляхом регулювання одного або декількох таких параметрів, як тиск, температура та тривалість перебування в окисній реакційній зоні.

Даний винахід стосується способу окислення C₂-C₄алкану з одержанням відповідних алкену і карбонової кислоти та об'єднаних способів, при здійсненні яких алкен і карбонову кислоту в подальшому використовують як реагенти.

Карбонові кислоти можуть бути використані як вихідні матеріали при одержанні алкенілкарбоксилатів. Так, наприклад, оцтову кислоту використовують при одержанні вінілацетату, який в промисловості одержують введенням етилену і оцтової кислоти в контакт з молекулярним киснем в присутності катализатора, ефективного при одержанні вінілацетату. Прийнятний катализатор може включати паладій, ацетат лужного металу як промотор і необов'язковий сопромотор (наприклад, золото або кадмій), нанесені на каталітичний носій. Оцтова кислота може бути одержана каталітичним окисленням етилену і/або етану.

Об'єднані способи одержання оцтової кислоти і/або вінілацетату в даній галузі техніки відомі. [В ЕР-А 0877727] описаний об'єднаний спосіб одержання оцтової кислоти і/або вінілацетату в будь-яких заданих співвідношеннях та у варіюваних пропорціях з газоподібною сировини, що включає етилен і/або етан. Цей об'єднаний спосіб включає першу стадію, на якій етилен і/або етан в першій реакційній зоні каталітично окислюють з одержанням першого продукту, який включає оцтову кислоту, воду, етилен і необов'язково етан, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю і/або азот. Потім оцтову кислоту і етилен, одержані в цій першій реакційній зоні, в другій реакційній зоні вводять в

контакт з газом, який містить молекулярний кисень, в присутності катализатора з одержанням другого продукту, який включає вінілацетат, воду, оцтову кислоту і необов'язково етилен. Згадування про будь-яке регулювання співвідношення між одержуваними етиленом і оцтовою кислотою в результаті каталітичного окислення етану і/або етилену відсутні.

[В досліджуваній 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 окислюють до діоксиду вуглецю. Відповідно до цього документу оцтову кислоту, непрореагований етан (якщо він міститься) і етилен з діоксидом вуглецю або без нього і водою, яку видаляють, спрямовують в реактор, що містить придатний для одержання етилацетату катализатор, або з додаванням кисню для одержання вінілацетату. В цьому документі згадування про регулювання співвідношення між одержуваними на стадії окислення етиленом і оцтовою кислотою також відсутні.

При одержанні вінілацетату з етилену і оцтової кислоти цільове значення молярного співвідношення між етиленом та оцтовою кислотою в свіжій сировині дорівнює одиниці або наближається до одиниці. Отже, у ході проведення об'єданого процесу, в якому етан окислюють в окисній реакційній зоні з одержанням етилену і оцтової кислоти, для їх використання в другій реакційній зоні при одержанні вінілацетату з метою максимізувати

ефективність цього об'єднаного процесу, а також вихід вінілацетату потрібне значення молярного співвідношення між етиленом і оцтовою кислотою, які одержуються в окисній реакційній зоні, дорівнює одиниці або наближається до одиниці, що залежить від селективності/виходу в другій реакційній зоні.

Вплив води на утворення оцтової кислоти під час окислення етану для оцтової кислоти описано [в патенті US 4250346], але в ньому відсутній опис впливу етилену на співвідношення утворюваних продуктів.

Таким чином, все ще існує потреба в способі окислення C_2 - C_4 алкану з одержанням відповідних алкену і карбонової кислоти, в якому регулюють або підтримують на заданому рівні молярне співвідношення між одержуваними алкеном і карбоновою кислотою.

При окисленні алкану, такого, як етан, як побічні продукти, як правило, утворюються монооксид вуглецю і/або діоксид вуглецю (оксиди вуглецю). Утворення великих кількостей (як правило більше 15 мольних %) оксидів вуглецю небажано, оскільки звичайно це пов'язано із збільшенням капітальних та виробничих витрат. Низька селективність відносно оксидів вуглецю дозволяє зменшити потребу в дорогих реакційних системах і система, які відводять тепло, та засобах видалення для очищення продукту, знизити затрати на системи видалення оксидів вуглецю, зменшити технологічні затрати та призводить до збільшення виходу цільових карбонової кислоти і алкенів.

Беручи до уваги вищевикладене, існує потреба в тому, щоб в результаті окислення C_2 - C_4 алкану утворювалися відповідні алкен і карбонова кислота і щоб існувала можливість для регулювання або підтримання на заданому рівні молярного співвідношення між отримуваними алкеном і карбоновою кислотою з досягненням низької селективності відносно оксидів вуглецю, монооксиду вуглецю і/або діоксиду вуглецю.

Отже, за даним винаходом пропонується спосіб окислення C_2 - C_4 алкану з одержанням відповідних алкену і карбонової кислоти, який включає введення цього алкану в окисній реакційній зоні в контакт з газом, який містить молекулярний кисень, і відповідним алкеном і необов'язково з водою в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисленні алкану до відповідних алкену і карбонової кислоти, з одержанням продукту, який включає алкен, карбонову кислоту і воду, і в якому молярне співвідношення між одержуваними в цій окисній реакційній зоні алкеном і карбоновою кислотою регулюють або підтримують на заданому рівні шляхом регулювання в такій окисній реакційній зоні концентрацій алкену і необов'язково води і необов'язково також шляхом регулювання одного або декількох таких параметрів: тиск, температура і тривалість перебування в окисній реакційній зоні.

Кожний з компонентів алкан, газ, який містить молекулярний кисень, алкен і воду, можна вводити в окисну реакційну зону у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента.

Якщо в процесі експлуатації в окисній реакційній зоні дезактивується принаймні один каталіза-

тор або, інакше, змінюється його селективність, молярне співвідношення між одержуваними алкеном і карбоновою кислотою можна підтримувати на постійному заданому рівні шляхом регулювання концентрацій алкену і необов'язково води, які спрямовуються в окисну реакційну зону, і необов'язково також шляхом регулювання одного або декількох таких параметрів: тиск, температура і тривалість перебування в окисній реакційній зоні.

За даним винаходом також пропонується спосіб регулювання молярного співвідношення між одержуваними алкеном і карбоновою кислотою, наприклад, у відповідь на зміни потреби в них в наступних в технологічній лінії процесів шляхом регулювання концентрацій алкену і необов'язково води, спрямовуваних в окисну реакційну зону, і необов'язково також шляхом регулювання одного або декількох таких параметрів: тиск, температура і тривалість перебування в окисній реакційній зоні.

Спосіб за даним винаходом особливо ефективний, коли одержувані алкен і/або карбонову кислоту принаймні частково використовують в наступних в об'єднаній технологічній лінії процесах, наприклад (а) при одержанні складного ефіру реакцією карбонової кислоти з алкеном або спиртом або (б) при одержанні алкенілкарбоксилату реакцією кисеньвмісного газу з карбоновою кислотою і алкеном. Алкен і/або карбонову кислоту можна виділяти з продукту, який відводиться з окисної реакційної зони, а в наступних в технологічній лінії процесах можуть бути використані додаткові кількості алкену і/або карбонової кислоти.

В ще одному варіанті виконання даного винаходу алкен і карбонову кислоту можна одержувати в молярному співвідношенні, прийнятному для застосування в наступному в об'єднаній технологічній лінії процесі, наприклад (а) при одержанні складного ефіру реакцією карбонової кислоти з алкеном або (б) при одержанні алкенілкарбоксилату реакцією газу, який містить молекулярний кисень, з карбоновою кислотою і алкеном. Якщо алкен і/або карбонову кислоту з реакційного продукту окремо не виділяють і окремо не додають в наступний в технологічній лінії процес, то доцільне молярне співвідношення між одержуваними в окисній реакційній зоні алкеном і карбоновою кислотою становить приблизно 1:1, наприклад від 0,8:1 до 1,4:1. Якщо ж алкен і/або карбонову кислоту з продукту реакції окислення виділяють окремо або окремо додають в наступний в технологічній лінії процес, співвідношення може бути іншим. При цьому молярне співвідношення між алкеном і карбоновою кислотою можна регулювати, наприклад для того, щоб задовільними вимогам ринку, які змінюються, або залежно від доступності сировини, шляхом регулювання концентрацій алкену і необов'язково води в загальній масі об'єднаних вихідних матеріалів для окисної реакційної зони і необов'язково також шляхом регулювання одного або декількох таких параметрів: тиск, температура і тривалість перебування в окисній реакційній зоні і тривалість перебування в окисній реакційній зоні. Доцільне молярне співвідношення між одержуваними в окисній реакційній зоні алкеном і карбоновою кислотою знаходиться в інтервалі від 1:10 до 10:1.

Таким чином, за даним винаходом пропону-

ється об'єднаний спосіб одержання алкілкарбоксилату, який включає такі стадії:

(а) введення в окисній реакційній зоні C_2 - C_4 алкану в контакт з газом, який містить молекулярний кисень, відповідним алкеном і необов'язково з водою в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисленні алкану до відповідних алкену і карбонової кислоти, з одержанням продукту, який включає алкен, карбонову кислоту і воду; і

(б) введення в другій реакційній зоні принаймні частини кожного з одержуваних в першій реакційній зоні алкену і карбонової кислоти у взаємний контакт в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при одержанні алкілкарбоксилату, з одержанням цього алкілкарбоксилату,

причому в цьому способі молярне співвідношення між одержуваними в окисній реакційній зоні алкеном і карбоною кислотою регулюють або підтримують на заданому рівні шляхом регулювання в такій окисній реакційній зоні концентрацій алкену і необов'язкової води і необов'язково також шляхом регулювання одного або декількох таких параметрів: тиск, температура і тривалість перебування в окисній реакційній зоні.

Крім того, за іншим варіантом виконання даного винаходу пропонується об'єднаний спосіб одержання алкенілкарбоксилату, який включає такі стадії:

(а) введення в окисній реакційній зоні C_2 - C_4 алкану в контакт з газом, який містить молекулярний кисень, відповідним алкеном і необов'язково з водою в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисненні алкану до відповідних алкену і карбонової кислоти, з одержанням продукту, який включає алкен, карбонову кислоту і воду; і

(б) введення в другій реакційній зоні принаймні частини кожного з одержуваних в першій реакційній зоні алкену і карбонової кислоти і газу, який містить молекулярний кисень, у взаємний контакт в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при одержанні алкенілкарбоксилату, з одержанням цього алкенілкарбоксилату,

причому в цьому способі молярне співвідношення між одержуваними в окисній реакційній зоні алкеном і карбоною кислотою регулюють або підтримують на заданому рівні шляхом регулювання в такій окисній реакційній зоні концентрацій алкену і необов'язкової води і необов'язково також шляхом регулювання одного або декількох таких параметрів: тиск, температура і тривалість перебування в окисній реакційній зоні.

В переважному варіанті молярне співвідношення між одержуваними в окисній реакційній зоні алкеном і карбоною кислотою для їх подальшого використання в другій реакційній зоні при одержанні алкілкарбоксилату або алкенілкарбоксилату підтримують на рівні приблизно 1:1, наприклад від 0,8:1 до 1,4:1.

Переважним для виконання даного винаходу C_2 - C_4 алканом служить етан, причому відповідний алкен представляє собою етилен, а відповідною карбоною кислотою є оцтова кислота. Ці продукти можна вводити в реакцію в наступних в технологічній лінії процесах одержання етилацетату або

з газом, який містить молекулярний кисень, з одержанням вінілацетату.

Реакцію окислення як правило проводять в гетерогенних умовах, використовуючи тверді каталізатори і реагенти в рідкій фазі. В цьому випадку концентрації алкену і необов'язково 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, які використовуються для окислення етану до етилену і оцтової кислоти, представлені [в 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 включено в даний опис як посилання.

[US 4596787] стосується способу низькотемпературної оксидегідрогенізації етану до етилену із застосуванням каталізатора, який відповідає емпіричній формулі $Mo_aV_bNb_cSd_xXe$, як представлено нижче, причому ці елементи містяться в комбінації з киснем.

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

[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 $Mo_aPd_bX_cY_d$, в якій X означає один або декілька таких елементів: Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te і W; Y означає один або декілька таких 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, Tl і U, a означає 1, b означає число від 0,0001 до 0,01, c означає число від 0,4 до 1, d означає число від 0,005 до 1.

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

[WO 98/47850] стосується способу одержання оцтової кислоти з етану, етилену або їх сумішей в присутності каталізатора, який відповідає формулі $W_aX_bY_cZ_d$, в якій X означає один або декілька таких елементів: Pd, Pt, Ag і Au, Y означає один або декілька таких елементів: V, Nb, Cr, Mn, Fe, Sn, Sb, Cu, Zn, U, Ni і Bi, a Z означає один або декілька таких 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, Tl, Si, Ge, Pb, P, As і Te, a означає 1, $b > 0$, $c > 0$, 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 комбінації з киснем елементи $Mo_aW_bAg_cIr_dXeY_f$, в якій X означає елементи Nb і V; Y означає один

або декілька елементів, вибраних з 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, Tl, 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 комбінації з киснем елементи молібден, ванадій, ніобій і золото за відсутності паладію відповідно до емпіричної формули: $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Au}_c\text{V}_d\text{Nb}_e\text{Y}_f$, в якій Y один або декілька елементів, вибраних з 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, Tl, U, Re, Te, La 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 $a + b = 1$; $10^{-5} < c \leq 0,02$; $0 < d \leq 2$; $0 < e \leq 1$ і $0 \leq f \leq 2$.

[WO 99/13980] стосується каталізатора для селективного окислення етану до оцтової кислоти, який відповідає формулі $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{X}_d$, в якій X означає принаймні один промоторний елемент, вибраний з 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 з емпіричною формулою $\text{VP}_a\text{M}_b\text{O}_x$, 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 комбінації 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; [US 6030920], який стосується застосування каталізаторів з елементами, що знаходяться в комбінації 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 комбінації з киснем, у відносних грам-атомних співвідношеннях $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Pd}_c\text{La}_d$; [заявці WO 00/09260], яка стосується застосування каталізаторів з елементами, що знаходяться в комбінації 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 можуть означати нуль; [заявках WO 00/29106 і WO 00/29105], які стосуються застосування каталізаторів з елементами, що знаходяться в комбінації 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 комбінації 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 включено в даний опис як посилання.

Тверді каталізатори, ефективні при окисленні C_2 - C_4 алкану, можуть бути на носіях або не нанесеними на носії. Приклади прийнятних носіїв включають діоксид кремнію, діатомову землю, монтморіллоніт, оксид алюмінію, кремній діоксид/алюміній оксид, діоксид цирконію, діоксид титану, карбід кремнію, активоване вугілля та їх суміші.

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

Передбачають, ймовірно, що каталізатор окислення забезпечить окислення принаймні частини будь-якого алкену, що спрямовується 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 кисень, ніж повітря. Прийнятний газ може представляти собою, наприклад, кисень, розведений відповідним розріджувачем, наприклад азотом або діоксидом вуглецю. Переважний газ, який містить молекулярний кисень, представляє собою кисень. В переважному варіанті принаймні деяку частину цього газу, який містить молекулярний кисень, спрямовують в окисну реакційну зону незалежно від подачі алканової і необов'язкової алкенової сировини та всіх рециклових матеріалів.

Алкан і алкен, які спрямовуються в окисну реакційну зону в способі за даним винаходом, можуть бути практично чистими або можуть бути змішаними, наприклад, з одним або декількома такими матеріалами, як азот, метан, діоксид вуглецю, монооксид вуглецю, водень та невеликі кількості C_3/C_4 алкенів/алканів.

Доцільна концентрація алкену (у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента) становить від більше 0 до 50 мол.% від всієї сировини, яка спрямовується в окисну реакційну зону, включаючи рециклові матеріали, переважно від 1 до 20 мол.%, більш переважно від 1 до 15 мол.%.

Доцільна концентрація води (у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента) становить від 0 до 50 мол.% включно від всієї сировини, що спрямовується в окисну реакційну зону, включаючи рециклові матеріали, переважно від 0 до 25 мол.%.

В переважному варіанті здійснення способу за даним винаходом дає можливість регулювати або підтримувати молярне співвідношення алкен:карбонова кислота на заданому рівні, одночасно досягаючи низької селективності відносно оксидів вуглецю регулюванням концентрації як етилену, так і води, які спрямовуються в окисну реакційну зону. Так, наприклад, коли необхідно досягти молярного співвідношення алкен:карбонова кислота приблизно 1:1, цього співвідношення можна досягти додаванням лише ал-

келу або лише води. Однак додавання одного алкену зумовлює високу селективність вiдносно оксидiв вуглецю, i тому для досягнення низької селективності вiдносно оксидiв вуглецю потрібні великі кількості води, наприклад бiльше 15мол.%. Застосування алкену, такого як етилену, в комбiнації з водою, дозволяє досягти молярного співвiдношення 1:1 при низькій селективності вiдносно оксидiв вуглецю i з використанням лише невеликих кількостей води (зокрема, менше 10мол.%).

Спiльна подача алкену i води дозволяє зменшити кількість утворюваних оксидiв вуглецю до рiвня менше 15мол.%, наприклад, менше 10мол.%.

Таким чином, в переважному варіанті виконання даного винаходу в окисну реакційну зону разом вводять алкен, такий як етилен, i воду.

Вiдповiдно алкен, наприклад, етилен, i воду можна використовувати в масовому співвiдношенні 1:0,1-250, зокрема 1:0,1-100 або 1:0,1-50, але переважно в масовому співвiдношенні 1:0,1-10.

Коли необхідно добитися молярного співвiдношення алкен:карбонова кислота в iнтервалі вiд 0,8:1 до 1,4:1, зокрема при окисленні етану з одержанням етилену i оцтової кислоти, переважно спiльне введення в окисну реакційну зону алкену i води в масовому співвiдношенні 1:0,1-10, зокрема в масовому співвiдношенні 1:0,1-1 або в масовому співвiдношенні 1:0,1-2, наприклад в масовому співвiдношенні 1:1 або 1:2.

Коли в окисній реакційній зоні використовують тверді каталізатори, алкан, вiдповiдний алкен, газ, який мiстить молекулярний кисень, необов'язкову воду i всi рециклові гази в переважному варіанті пропускають через окисну реакційну зону при тривалості перебування в ній, що вiдповiдає сукупній середньогодинній швидкості подачі газу (СШПГ) вiд 500 до 10000год⁻¹, причому СШПГ визначають як об'єм [розрахований при стандартних температурах i тиску (СТТ)] газу, який проходить через реактор, подiлений на насипний об'єм осадженого каталізатора.

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

Реакцію окислення за даним винаходом можна ефективно проводити пiд атмосферним або пiдвищеним тиском, наприклад пiд манометричним тиском в iнтервалі 80 до 400фунтiв/кв.дюйм.

Як сказано вище, низької селективності вiдносно оксидiв вуглецю можна досягти подачею в окисну реакційну зону як алкену, так i води. За iншим варіантом i/або додатково селективність вiдносно оксидiв вуглецю може бути знижена, наприклад до менше 15 мольних %, зниженням реакційної температури i/або зниженням реакційного тиску при одночасному збереженні постійними всiх iнших реакційних параметрiв.

Необiдна можливість досягнення молярного співвiдношення алкен:карбонова кислота в iнтервалі вiд 0,8:1 до 1,4:1 при низькій селективності вiдносно оксидiв вуглецю зниженням реакційної температури i/або тиску при постійності всiх iнших реакційних параметрiв.

В ході проведення реакції окислення за даним

винаходом, як правило, може бути досягнуто перетворення алкану в iнтервалі вiд 1 до 99%.

В ході проведення реакції окислення за даним винаходом, як правило, може бути досягнуто перетворення кисню в iнтервалі вiд 30 до 100%.

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

Залежно вiд природи будь-якого каталізатора, що використовується в ході проведення будь-якого наступного в технологічній лiнії процесу, зокрема при його застосуванні для одержання алкенiлкарбоксилату, такого, як вiнілацетат, необхідно, щоб вміст монооксиду вуглецю як побiчного продукту в першому газоподiбному продукті був низький, оскільки він може виявляти негативний вплив на деякі каталізатори для одержання алкенiлкарбоксилатiв, зокрема вiнілацетату. Таким чином, в переважному варіанті в окисній реакційній зоні використовують каталізатор, який викликає утворення незначної кількості монооксиду вуглецю як побiчного продукту. Для окислення монооксиду вуглецю до дiоксиду вуглецю в окисній реакційній зоні може бути використаний додатковий каталітичний компонент. Цей додатковий каталітичний компонент може бути присутнім в каталізаторі або каталізаторах окислення або у вторинній реакційній зоні.

Коли в процесі окислення як реагент використовують етан, продукт включає оцтову кислоту, етилен i воду i може мiстити етан i кисень, iнертні газоподiбні компоненти, такі, як аргон i азот, а також побiчні продукти - оцтовий альдегiд, монооксид вуглецю i дiоксид вуглецю. Оцтовий альдегiд i монооксид вуглецю можуть зазнавати перетворення газом, який мiстить молекулярний кисень, з утворенням вiдповiдно оцтової кислоти i дiоксиду вуглецю або в наступних в технологічній лiнії процесах, або пiсля повернення в процес в окисній реакційній зоні. Етилен мiститься в продукті реакції окислення як непрореагований етиленовий реагент з вихiдного матеріалу, i/або як продукт окислення етанового реагенту.

Продукт процесу окислення можна спрямовувати безпосередньо або непрямо, пiсля однієї або декількох стадій роздiлення, у вигляді одного або декількох потокiв вихiдного матеріалу в другу реакційну зону разом з необов'язковою додатковою кількістю газу, який мiстить молекулярний кисень, необов'язковою додатковою кількістю алкену i необов'язковою додатковою кількістю карбонової кислоти для одержання алкенiлкарбоксилату, такого, як вiнілацетат. Карбонову кислоту i/або алкен можна (але необов'язково) з продукту окислення видiляти.

Непрореаговані алкан i/або алкен можна повертати разом або пiсля принаймні часткового видiлення з наступного в технологічній лiнії процесу в окисну реакційну зону безпосередньо або непрямо, пiсля однієї або декількох стадій роздiлення.

В способі за даним винаходом можна застосовувати вiдомі в даній галузі техніки каталізатори одержання алкенiлкарбоксилатiв. Так, наприклад, каталізатори, ефективні при одержанні вiнілацета-

ту, які при виконанні даного винаходу можуть бути використані у другій реакційній зоні, можуть включати, зокрема, каталізатори, представлені в [GB 1559540, US 5185308 і EP-A 0672453], зміст яких включено в даний опис як посилання.

[B 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 рН суспензії цього каталізаторного носія у воді концентрацією 10 мас.% становить від 3,0 до 9,0, (2) сплав паладій-золото, розподілений в поверхневому шарі каталізаторного носія, причому цей поверхневий шар виступає на відстань менше 0,5 мм над поверхнею носія, паладій в 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.

[B US 5185308] описаний каталізатор з просоченою оболонкою, ефективний при одержанні вінілацетату з етилену, оцтової кислоти і кисеньовмісного 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 в каталізаторі знаходиться в інтервалі від 0,6 до 1,25.

[B EP-A 0672453] описані паладійовмісні каталізатори для проведення процесів одержання вінілацетату в псевдозрізженому шарі і їх приготування.

Переваги використання паладійовмісного каталізатора полягає в тому, що весь монооксид вуглецю, який утворюється в першій реакційній зоні, звичайно витрачається в присутності кисню і паладійовмісного каталізатора у другій реакційній зоні, усуваючи тим самим потребу в окремому реакторі для видалення монооксиду вуглецю.

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

В другу реакційну зону для одержання алкенілкарбоксилату можна спрямовувати додаткову кількість алкенового реагенту, так само як і алкен з окисної реакційної зони у вигляді продукту процесу окислення і/або невитраченого алкенового реагенту.

Додатковий алкен, який вводиться в другу реакційну зону для одержання алкенілкарбоксилату, може бути практично чистим або може бути змішаним, наприклад, з одним або декількома такими матеріалами, як азот, метан, діоксид вуглецю, вода та невеликі кількості C_3/C_4 алкенів/алканів.

Газ, який містить молекулярний кисень, що використовується у другій реакційній зоні для одержання алкенілкарбоксилату, може включати газ, який містить непрореагований молекулярний ки-

сень, 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 представляти собою, наприклад, кисень, розведений придатним розріджувачем, наприклад, азотом або діоксидом вуглецю. Переважний додатковий газ, який містить молекулярний кисень, представляє собою кисень. В переважному варіанті принаймні деяку частину цього газу, який містить молекулярний кисень, спрямовують у другу реакційну зону незалежно від подачі як реагентів алкену і карбонової кислоти.

Принаймні частина карбонової кислоти, яка спрямовується в другу реакційну зону, може бути рідиною.

Коли в другій реакційній зоні для одержання алкенілкарбоксилату використовують тверді каталізатори, продукт, що відводиться з окисної реакційної зони, весь додатковий алкен або карбонову кислоту як реагенти, всі рециклові матеріали і газ, який містить молекулярний кисень, в переважному варіанті пропускають через другу реакційну зону при сукупній середньогодинній швидкості подачі газу (СШПГ) від 1000 до 10000 год⁻¹.

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

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

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

При одержанні алкенілкарбоксилату у другій реакційній зоні може бути досягнутий ступінь перетворення карбонової кислоти в інтервалі від 5 до 80%.

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

При одержанні алкенілкарбоксилату у другій реакційній зоні може бути досягнутий ступінь перетворення алкену в інтервалі від 5 до 100%.

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, продукт, який відводиться з другої реакційної зони для одержання алкенілкарбоксилату, може включати вінілацетат, воду і оцтову кислоту, а також необов'язково непрореаговані етилен, етан, оцтовий альдегід, азот, аргон, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю. Такий продукт можна розділяти азеотропною перегонкою на верхню фракцію, яка включає вінілацетат і воду, і нижню фракцію, яка включає оцтову кислоту і воду. Нижню фракцію можна відводити з ректифікаційної колони у вигляді рідини з основи колони або у вигляді пари з одного або декількох ступенів над основою колони. Перед такою стадією перегонки з

другого продукту можна видаляти етилен, етан, оцтовий альдегід, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю, якщо вони містяться, доцільно у вигляді верхньої газоподібної фракції скрубберної колони, з основи якої відводять рідку фракцію, яка включає вінілацетат, воду і оцтову кислоту. Етилен і/або етан можна повертати на стадію (а) і/або стадію (б).

З верхньої фракції виділяють вінілацетат доцільно, наприклад, декантацією. При необхідності виділений вінілацетат можна піддавати додатковій очистці за відомим методом.

Нижню фракцію, яка включає оцтову кислоту і воду, після додаткової очистки, переважно без очистки, можна повертати на стадію (б) процесу. За іншим варіантом з нижньої фракції виділяють оцтову кислоту, яку при необхідності можна піддавати додатковій очистці за відомим методом, наприклад, перегонкою.

Прийнятний спосіб одержання складних ефірів реакцією карбонової кислоти з алкеном пропонується [в заявці EP-A 0926126], зміст якої включено в даний опис як посилання і об'єктом якої є спосіб етерифікації, що включає реакцію приєднання в результаті взаємодії нижчого олефіну з насиченою нижчою аліфатичною монокарбоновою кислотою в паровій фазі в присутності гетерополікислотного каталізатора, який характеризується тим, що реакцію проводять в декількох реакторах, розміщених послідовно таким чином, що гази, які включають непрореаговані гази і продукти, що відходять з першого реактора, як газоподібну сировину спрямовують в другий реактор, а продукти, які відходять з другого реактора, як газоподібну сировину спрямовують в третій реактор і т.д. у всі наступні реактори і в газоподібну сировину для кожного із наступних реакторів, починаючи з другого, як реагент додають аліквоту монокарбонової кислоти для того, щоб в газоподібній сировині для кожного із наступних реакторів, починаючи з другого, підтримувати в заданому інтервалі співвідношення між олефіном і монокарбоновою кислотою.

Винахід далі ілюструється лише прикладом із посиланням на креслення і наступними прикладами.

На цьому кресленні у вигляді блок-схеми представлена установка, яка прийнятна для застосування в способі за даним винаходом. Ця установка включає окисну реакційну зону (1), яка має засіб (3) подачі етану і необов'язково етилену, засіб (4) подачі газу, який містить молекулярний кисень, засіб (5) подачі рециклового газу, який включає етан і етилен, і випускний засіб (18) для першого продукту. Залежно від масштабу здійснення способу окисна реакційна зона (1) може включати або один реактор, або декілька реакторів, розміщених паралельно або послідовно.

Установка також включає другу реакційну зону (2) для ацетоксилювання етилену до вінілацетату, яка має засіб (17) для транспортування принаймні частини продукту з першої реакційної зони в другу реакційну зону, засіб (9) подачі газу, який містить молекулярний кисень, засіб (10) подачі рециклової оцтової кислоти і необов'язковий засіб або засоби (8) подачі етилену і/або оцтової кислоти. Залежно від масштабу здійснення способу друга реакційна

зона (2) може включати або один реактор, або декілька реакторів, розміщених паралельно або послідовно.

Потім установка включає необов'язковий скруббер (6) для першого реакційного продукту, скруббер (12) для продукту з другої реакційної зони, засіб (13) для відділення оцтової кислоти від продукту з другої реакційної зони, засіб (14) для очистки вінілацетату, необов'язковий засіб (15) для очищення оцтової кислоти і один або декілька сепараторних засобів (16) для виділення діоксиду вуглецю з рециклових газів, які відводяться з другої реакційної зони, і необов'язкового виділення етилену як продукту.

В процесі експлуатації окисна реакційна зона (1) має принаймні один каталізатор, 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 одне або декілька впускних отворів. Газоподібний вихідний матеріал, який включає етан і необов'язково етилен, спрямовують в окисну реакційну зону (1) із засобу (3) подачі. В окисний реактор із засобу (5) подачі вводять також рецикловий газ, який включає етан і етилен. Газ, який містить молекулярний кисень, етан і рецикловий газ подають в окисну реакційну зону через один або декілька впускних отворів окремо або в частковому або повному поєднанні. Принаймні один з потоків, які спрямовуються в окисний реактор, необов'язково включає також воду.

В окисному реакторі одержують перший продукт, який включає етилен (як продукт і/або непрореагований вихідний матеріал), оцтову кислоту, воду, необов'язково невитрачений газ, який містить молекулярний кисень, і побічні продукти, такі, як монооксид вуглецю, діоксид вуглецю, інертні компоненти і оцтовий альдегід. Ці продукти можна (але необов'язково) спрямовувати в скруббер (16), з якого відводять газ і рідину. Після відділення побічних продуктів, таких, як діоксид вуглецю, і необов'язкового виділення етилену як продукту за методами, які відомі в даній галузі техніки, газ можна повертати в процес. З рідини можна виділити, наприклад, перегонкою, оцтову кислоту.

Принаймні частину першого продукту за допомогою засобу (17) спрямовують в другу реакційну зону, в якій передбачений каталізатор ацетоксилювання, доцільно твердий каталізатор. Принаймні частину першого продукту можна спрямовувати безпосередньо в другу реакційну зону. За іншим варіантом перед подачею в другу реакційну зону принаймні частину першого продукту можна розділяти за допомогою придатного сепараторного засобу (не показано) на ряд компонентів, наприклад на етиленовий компонент і оцтову кислоту, які потім спрямовують в другу реакційну зону.

Газ, який містить молекулярний кисень, подають в другу реакційну зону із засобу (9) для подачі. Оцтову кислоту спрямовують у другу реакційну зону із засобу (10) подачі рециклового матеріалу. В другу реакційну зону із засобу або засобів (8) подачі можна (але необов'язково) спрямовувати додаткову кількість етилену і/або оцтової кислоти.

Перший продукт, газ, який містить молекулярний кисень, рециклову оцтову кислоту і необов'язкові додаткові кількості етилену і/або оцтової кислоти, подають в другу реакційну зону через один або декілька впускних отворів окремо або в частковому або повному поєднанні.

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

Другий реакційний продукт подають в скруббер (12), з якого виділяють газ і рідину. На одній або декількох стадіях (16) розділення за методами, які відомі в даній галузі техніки, з цього газу виділяють діоксид вуглецю і рекуперують необов'язковий етилен як продукт. Етан і/або етилен, що залишилися, можна повертати в перший і/або другий реактори. Із скрубберної рідини виділяють оцтову кислоту і повертають у другу реакційну зону. Оцтову кислоту як продукт можна (але необов'язково) виділяти з рециклового матеріалу за допомогою засобу (15), наприклад перегонкою. Вінілацетат як продукт виділяють із скрубберної рідини за допомогою засобу (14), наприклад, перегонкою.

Якщо при експлуатації в окисній реакційній зоні змінюється селективність принаймні одного каталізатора, наприклад внаслідок дезактивації, молярне співвідношення між одержуваними в окисній реакційній зоні алкеном і карбоною кислотою регулюють або підтримують на заданому рівні регулюванням спрямованих в окисну реакційну зону кількостей алкenu і води і необов'язково також шляхом регулювання одного або декількох таких параметрів: тиск, температура і тривалість перебування в окисній реакційній зоні.

В переважному варіанті молярне співвідношення етилен: оцтова кислота, які одержують в окисній реакційній зоні, для подальшого їх використання в другій реакційній зоні при одержанні вінілацетату підтримують на рівні приблизно 1:1, наприклад від 0,8:1 до 1,4:1. Якщо етилен і/або оцтову кислоту роздільно виділяють з продукту реакції окислення або роздільно вводять в другу реакційну зону при одержанні вінілацетату, можна підтримувати інше співвідношення. Тоді молярне співвідношення між етиленом і оцтовою кислотою можна регулювати кількостями алкenu і води, які спрямовуються в окисну реакційну зону і необов'язково також шляхом регулювання одного або декількох таких параметрів: тиск, температура і тривалість перебування в окисній реакційній зоні, наприклад для того, щоб задовольнити потреби ринку, що змінюються, або залежно від доступності сировини.

Приготування каталізатору, ефективного при окисненні етану (каталізатор А)

Розчиненням 45,88г молібдату амонію, 12,86г ванадату амонію, 8,10г хлориду ніобію, 0,0713г тетрахлораурату амонію і 6,75г щавлевої кислоти в 400мл води, нагрітої до 70°C, з перемішуванням готували розчин. Через 15хв. розчин нагрівали до температури кипіння з подальшим випарюванням досуха протягом 2год. Одержаний "пиріг" з каталізатора подрібнювали, а потім кальцинували в статичній повітряній атмосфері в печі при 400°C протягом 5год. Каталізатор характеризувався такою номінальною емпіричною формулою:



Загальний спосіб проведення реакції окислення етану.

Як правило 5мл порошкоподібного каталізатора А змішували з 15мл скляного бісеру з діаметром кульок 0,4мм, одержуючи шар розведеного каталізатора об'ємом 20мл. Потім цей розведений каталізатор завантажували в реактор з нерухомим шаром, виконаний із сплаву "Хастеллой", з внутрішнім діаметром 12мм і довжиною 40см. Каталізатор утримували в центрі реактора за допомогою кварцових штирів разом з інертним насадковим матеріалом поверх шару каталізатора і під ним. Потім для перевірки на наявність витоків реактор випробовували під тиском гелію 20бар. Після цього в гелії під тиском 21бар каталізатор А активували нагріванням до 220°C із швидкістю 5°C/хв. та витримкою протягом 4год. з метою гарантувати повне розкладання каталітичних попередників.

Потім в реактор вводили потоки етану, етилену, 20% кисню в гелії і води, необхідні для гарантії створення потрібної вхідної композиції. Ця композиція включала від 42 до 57об.% етану, 6,6об.% кисню, від 0 до 20об.% етилену, від 0 до 25об.% води, а решта - гелій. Загальну витрату вихідних матеріалів підтримували на такому рівні, при якому гарантувалась СШПГ від 2000 до 9000/год. Після встановлення рівноваги протягом 60хв. з вихідного потоку відбирали проби газу для ГХ системи (Uniscam моделі 4400) з метою кількісного визначення етану, етилену, кисню та гелію.

Задану температуру в реакторі підвищували до того часу, поки не добивались ступеня перетворення кисню від 50 до 75%, як це визначали за даними розрахунку вмісту кисню у вихідному потоці. Після закінчення ще одного періоду встановлення рівноваги протягом 60хв. каталізатор оцінювали в стаціонарних умовах протягом періоду як правило від 4 до 5год. Об'єм газу, який відходить, за період всього експерименту вимірювали витратоміром для води/газу. Після періоду експерименту рідкі продукти збирали і зважували. Склад газоподібних та рідких продуктів визначали ГХ аналізом [прилади Uniscam моделей 4400 і 4200, обладнані відповідно термокондуктометричним детектором (ТКД) і плазмово-іонізаційним детектором (ПІД)].

За даними аналізу швидкостей потоків і складу вихідних матеріалів і продуктів розраховували такі параметри:

ступінь перетворення етану = (число молів етану на вході - число молів етану на виході) / число молів етану на вході $\times 100$

ступінь перетворення кисню = (число молів кисню на вході - число молів кисню на виході) / число молів кисню на вході $\times 100$

селективність відносно оцтової кислоти (С, мол.%) = (число молів оцтової кислоти $\times 2$ на виході) / (число молів $\times 2$ перетвореного етану) $\times 100$

селективність відносно етилену (С, мол.%) = (число молів етилену на виході - число молів етилену на вході) $\times 2$ / (число молів $\times 2$ перетвореного етану) $\times 100$

селективність відносно СО (С, мол.%) = (число молів СО на виході) / (число молів $\times 2$ перетворе-

ного етану) $\times 100$

селективність відносно CO_2 (C, мол.%) = (число молів CO_2 на виході) / (число молів $\times 2$ перетвореного етану) $\times 100$

співвідношення етилен/оцтова кислота = (число молів етилену на виході - число молів етилену на вході) / (число молів оцтової кислоти) $\times 100$

ОПР (об'ємна продуктивність), % = (г оцтової кислоти) / (кг каталітичного шару/год.

Як правило, масовий баланс і вуглецевий баланс для реакції дорівнював, як встановлювали, $100 \pm 5\%$.

Використаний вхіді проведення наступних експериментів каталізатор готували відповідно до вищеописаного методу, але не всі каталізатори обов'язково належали до однієї партії.

Приклад 1

При здійсненні в цьому прикладі вищеописаного загального способу проведення реакції етилен як вихідний матеріал використовували у варійованих концентраціях. Воду не застосовували. Результати зведені в наведену нижче таблицю 1.

Таблиця 1

Етилен (мольних %)	Ступінь перетворення етану, %	Ступінь перетворення кисню, %	Сел. відносно етилену, %	Сел. відносно CO_x , %	Сел. відносно оцтової кислоти, %	Молярне співвідношення ети-лен/оцтова кислота	ОПР за оцтовою кислотою, г/кг кат./год.
0	11,4	76,8	76,6	10,8	12,6	6,08	60,2
5	8,6	57,2	75,9	5,8	18,3	4,15	60,5
10	7,5	56,7	64,6	12,3	23,1	2,80	58,0
15	5,9	38,7	29,3	57,7	28,4	1,03	47,2

Умови проведення процесу: 300°C , 16бар, 3200/год., від 42 до 57% етану, 6,6% кисню, від 0 до 15% етилену, решта - гелій.

Як показують дані представленої вище таблиці 1, при концентрації етилену 15 мольних % в реакційній суміші значення молярного співвідношення між етиленом і оцтовою кислотою дорівнює приблизно одиниці.

Приклад 2 (порівняльний)

В цьому експерименту при здійсненні вищеописаного загального методу проведення реакції у варійованих концентраціях використовували воду. Цей приклад не відповідає даному винаходу, оскільки етилен у вихідних матеріалах не застосовували. Результати зведені в представлену нижче таблицю 2.

Таблиця 2

Умови проведення процесу: 300°C , 16бар, 3200/год., від 42 до 57% етану, 6,6% кисню, від 0 до 25% води, решта –гелій							
Вода (мольних %)	Ступінь перетворення етану, %	Ступінь перетворення кисню, %	Сел. відносно етилену, %	Сел. відносно CO_x , %	Сел. відносно оцтової кислоти, %	Молярне співвідношення ети-лен/оцтова кислота	ОПР за оцтовою кислотою, г/кг кат./год.
0	11,4	76,8	76,6	10,8	12,6	6,08	60,2
5	9,9	64,5	70,6	5,9	23,5	3,00	86,6
15	14,4	97,3	65,7	7,4	27,0	2,43	131,7
25	10,5	66,8	50,1	5,6	44,3	1,13	145,7

Як показують дані таблиці 2, для досягнення значення молярного співвідношення між етиленом і оцтовою кислотою, що дорівнює приблизно одиниці, у вихідному матеріалі використовували 25 мольних % води. Можна також бачити, що із збільшенням кількості спрямованої в реактор води селективність відносно оксидів вуглецю зни-

жується.

Приклади 3-5

В цих прикладах при здійсненні загального методу проведення реакції вводили разом етилен і воду. Умови проведення процесу вказані в таблиці 3.

Результати зведені в таблицю 4.

Таблиця 3

Приклад	Темп. ($^\circ\text{C}$)	Манометричний тиск (бари)	СШПГ (1/год.)	Час контактування (с)	Етан (мол.%)	Кисень (мол.%)	Етилен (мол.%)	Вода (мол.%)
3	281	16	3200	8,9	52	6,6	5	10
4	299	22	3200	11,8	52	6,6	10	5
5	300	16	3200	8,6	52	6,6	10	5

Таблиця 4

Приклад	Ступінь перетворення етану, %	Ступінь перетворення кисню, %	Сел. відносно етилену, %	Сел. відносно CO_x , %	Сел. відносно оцтової кислоти, %	Молярне співвідношення ети-лен/оцтова кислота	ОПР за оцтовою кислотою, г/кг кат./год.
3	8,9	54,4	45,1	6,0	48,8	0,92	162,9
4	11,3	99,6	42,4	12,8	44,8	0,95	197,3
5	12,2	99,6	44,9	14,3	40,8	1,10	175,1

Дані таблиці 4 показують, що молярне співвідношення між етиленом і оцтовою кислотою в кожному з прикладів з 3 по 5 становить приблизно 1:1.

Вивчення даних таблиць 3 і 4 дає можливість побачити, що результатом застосування етилену в комбінації із невеликими кількостями води є низькі концентрації утворюваних оксидів вуглецю. Як можна бачити з даних прикладів 3 і 5, при зниженій реакційній температурі в прикладі 3 селективність відносно оксидів вуглецю виявляється набагато більш низькою.

Результати вищенаведених прикладів з 1 по 5 показують, що молярне співвідношення між одержуваними в першій реакційній зоні етиленом і оцтовою кислотою можна регулювати або підтримувати на заданому рівні шляхом регулювання в різних реакційних умовах спрямованих в окисну реакційну зону кількостей етилену і води, і можна добитися, зокрема, значення молярного співвідношення, що дорівнює приблизно одиниці. Крім того, значення молярного співвідношення, що дорівнює приблизно одиниці, можна досягти при низькій селективності відносно оксидів вуглецю.

Приклади 6-14

Подальші реакції проводили при різних температурах та тисках з метою показати вплив цих параметрів на молярне співвідношення етилен:оцтова кислота. Результати представлені в

наведений нижче таблиці 5. Одержані результати демонструють вплив варіювання тиску і температури на робочі характеристики каталізатора А. Так, наприклад, співставлення значень молярного співвідношення етилен:оцтова кислота в прикладах 6, 9 і 12 показує, що зниження тиску викликає збільшення молярного співвідношення етилен:оцтова кислота. В цілому аналогічна тенденція спостерігається при різних температурах в прикладах 7, 10 і 13 і в прикладах 8, 11 і 14. Співставлення даних прикладів 6, 7 і 8 показує, що під абсолютним тиском 22 бари зниження температури викликає збільшення молярного співвідношення етилен:оцтова кислота, але молярне співвідношення етилен:оцтова кислота під абсолютним тиском 9 бар зменшується. Ці результати підтверджують можливість регулювання молярного співвідношення між етиленом і оцтовою кислотою шляхом регулювання реакційних температури і/або тиску. В прикладах з 6 по 11 добивалися співвідношення приблизно 1:1.

З даних таблиці 5 можна бачити, що зниження абсолютного тиску з 22 до 9 бар при даній температурі призводить до зменшення кількості утворюваних оксидів вуглецю. Крім того, при даному тиску зниження температури звичайно також приводить до зменшення кількості утворюваних оксидів вуглецю.

Таблиця 5

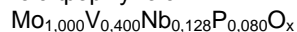
Умови: 3200/год, вихідний матеріал в цілому:
52% мол. етану, 6,6% мол. кисню, 10мол.% етилену, 5мол.% води, решта - гелій

Прикл.	Темп.(°C)	Абсолютний тиск, бар	Ступінь перетворення етану, %	Ступінь перетворення кисню, %	Селективність відносно етилену, С, мол.%	Селективність відносно CO _x , С, мол.%	Селективність відносно оцтової кислоти, %	Молярне співвідношення етилен/оцтова кислота	ОПР за оцтовою кислотою, г/кг кат./год.
6	299	22	11,3	99,6	42,4	12,8	44,8	0,95	197,3
7	291	22	7,4	86,8	44,3	18,1	37,6	1,18	103,1
8	281	22	6,6	71,3	47,4	13,7	38,9	1,22	92,4
9	300	16	12,2	99,6	44,9	14,3	40,8	1,10	175,1
10	291	16	9,3	87,8	44,2	13,5	42,3	1,04	148,9
11	281	16	6,9	61	48,0	11,1	40,9	1,07	104,6
12	299	9	6,6	64,2	63,3	9,7	27,0	2,35	66,7
13	290	9	5,3	46,4	60,6	9,4	30,0	2,02	61,3
14	280	9	4,6	34,6	58,5	4,8	36,7	1,59	62,0

Приготування каталізатора, ефективного при окисленні етану (каталізатор Б)

Розчиненням 43,2г молібдату амонію в 100мл дистильованої води, нагрітої до 70°C, з перемішуванням готували розчин "А". Розчин "Б" готували розчиненням з перемішуванням 11,4г ванадату амонію в 120мл дистильованої води, нагрітої до 70°C. Розчин "В" готували розчиненням з перемішуванням 16,18г амонійоксалату ніобію і 2,5г щавлевої кислоти в 100мл дистильованої води, нагрітої до 70°C. Кожному з розчинів А, Б і В давали постояти протягом 15хв., щоб дозволити реакційним компонентам максимально сольобілізуватися. Потім розчин В з перемішуванням при 70°C швидко додавали до розчину Б. Розчин Б/В перемішували протягом 15хв. при 70°C, а потім в нього швидко додавали розчин А. Через 15хв. з перемішуванням додавали розчин "Г" (2,57г фосфату амонію, розчиненого в 20мл води). Розчин А/Б/В/Г нагрівали до температури кипіння з подальшим

випарюванням досуха протягом 1,5 год. Приготовану пасту з каталізатора сушили в сушильній шафі при 120°C протягом 16год. Після сушіння одержаний "пиріг" з каталізатора подрібнювали, просіювали через сито з розмірами комірок 0,2мм, після чого кальцинували в статичній повітряній атмосфері в печі при 350°C протягом 4год. Каталізатор характеризувався такою номінальною емпіричною формулою:



Приклади 15-19

В цих прикладах при здійсненні загального методу проведення реакції використовували приготований за вищевикладеним каталізатор Б. Реакцію проводили при різних температурах з метою продемонструвати вплив температури на молярне співвідношення між етиленом і оцтовою кислотою. Результати представлені в таблиці 6.

Вивчення даних таблиці 6 дає можливість побачити, що регулювання температури дозволяє

регулювати молярне співвідношення між етиленом і оцтовою кислотою. Дані таблиці 6 показують також, що зниженням робочої температури можна не лише добитися цільового молярного співвідно-

шення етилен:оцтова кислота, що приблизно дорівнює одиниці, але також добитися цього молярного співвідношення при низькій селективності відносно оксидів вуглецю.

Таблиця 6

Умови проведення процесу:
16бар, 3200/год., 52мол.% етану, 6,6мол.% кисню, 10мол.% етилену, 5мол.% води, решта - гелій

Приклад	Темп.(°C)	Ступінь перетворення етану, %	Сел. відносно етилену, %	Сел. відносно оцтової кислоти, %	Сел. відносно CO _x , %	Молярне співвідношення етилен/оцтова кислота	ОПР за оцтовою кислотою, г/кг кат./год.
15	290	4,1	45,9	43,2	10,9	1,06	65,7
16	300	4,6	37,4	47,5	15,1	0,79	80,7
17	310	4,9	32,7	50,9	16,4	0,64	93,4
18	321	5,8	31,2	49,6	19,2	0,63	106,7
19	331	6,7	27,5	50,4	22,1	0,55	125,7

Приклади 20-22

В цих прикладах при здійсненні загального методу проведення реакції використовували каталізатор Б. В реакційну суміш у варіюваних кількостях додатково додавали етилен. Умови проведення процесу і досягнуті результати зведені в таблицю 7.

Представлені в таблиці 7 дані показують, що регулювання кількості етилену, що додатково вводиться в окисну реакційну зону, дає можливість регулювати або підтримувати на заданому рівні молярне співвідношення етилену:оцтова кислота. Як можна бачити з даних прикладу 22, може бути досягнуто значення молярного співвідношення, що дорівнює приблизно одиниці.

Таблиця 7

Умови проведення процесу: 300°C, 16бар, 3200/год.,
52мол.% етану, 6,6мол.% кисню, від 0 до 10мол.% етилену, 5мол.% води, решта - гелій

Приклад	Етилен, мол.%	Ступінь перетворення етану, %	Сел. відносно етилену, %	Сел. відносно оцтової кислоти, %	Сел. відносно CO _x , %	Молярне співвідношення етилен/оцтова кислота	ОПР за оцтовою кислотою, г/кг кат./год.
20 ^a	0,0	2,8	67,3	27,5	5,2	2,45	28,2
21	5,0	4,5	55,4	35,1	9,5	1,58	58,2
22	10,0	4,6	46,7	40,8	12,5	1,14	70,0

^a Даний приклад не є варіантом виконання винаходу, оскільки етилен в окисну реакційну зону не додавали.

