

Даний винахід належить до способу одержання вінілацетату з етилену, оцтової кислоти і кисневмісного газу за допомогою каталізатора.

Способи одержання вінілацетату з етилену, оцтової кислоти і кисневмісного газу за допомогою каталізатора псевдозрідженого шару відомі, наприклад, з EP 0685449, EP 0685451 і EP 0672453.

У EP 0685449 описано спосіб одержання вінілацетату в реакторі з псевдозрідженим шаром, що включає подачу етилену й оцтової кислоти в реактор із псевдозрідженим шаром через один або декілька впускних отворів, подачу кисневмісного газу в реактор із псевдозрідженим шаром через щонайменше один впускний отвір, об'єднання в реакторі з псевдозрідженим шаром кисневмісного газу, етилену й оцтової кислоти з одночасним введенням у контакт із каталітичним матеріалом псевдозрідженого шару, забезпечуючи можливість взаємодії етилену, оцтової кислоти і кисневмісного газу з одержанням вінілацетату і виділення вінілацетату з реактора з псевдозрідженим шаром.

Реакція одержання вінілацетату з етилену, оцтової кислоти і кисню є екзотермічною, тому необхідно передбачати способи відводу тепла, що вивільняється в реакторі з псевдозрідженим шаром. Відсутність таких способів могла б призвести до втрати температурного контролю в реакторі й урешті-решт до його виходу з ладу через перегрів. Крім проблеми безпеки, з якою стикаємося в разі виходу з ладу внаслідок перегріву, можливе також пошкодження/деактивація каталізатора в результаті дії високої температури.

Одним із методів охолодження системи є інжекція в реакційне середовище рідини, коли цю рідину вводять у реактор із метою відводу з цього реакційного середовища тепла за рахунок випару рідини.

Для цього можна використовувати воду, оскільки вода характеризується відносно високою прихованою теплотою пароутворення. Проте, як було встановлено, незважаючи на ефективне охолодження реакційної суміші, введення води робить небажаний вплив на селективність при одержанні вінілацетату. За іншим варіантом для охолодження системи можна використовувати рідку оцтову кислоту. У EP 0847982 описано введення для цієї мети рециклової оцтової кислоти. В EP 0847982 далі стверджується, що в рецикловому потоці вода може міститися як побічний продукт реакції. На практиці видалення води з потоку рециклової кислоти пов'язане з технологічними труднощами й незручностями.

Під час створення даного винаходу було встановлено, що можна підтримувати селективність щодо цільового вінілацетату на прийнятному рівні й утримувати цільову температуру реакційної системи введенням у реактор рециклової рідкої оцтової кислоти, де цей рецикловий потік містить воду в низькій, але ефективній концентрації.

Таким чином, стосовно даного винаходу пропонується спосіб одержання вінілацетату, що включає:

подачу в реактор етилену, оцтової кислоти і кисневмісного газу, суміщення етилену, оцтової кислоти і кисневмісного газу в реакторі за підвищеної температури та наявності каталітичного матеріалу з одержанням (I) суміші продуктів, що містить вінілацетат, (II) рідкого побічного продукту, що містить оцтову кислоту і воду, і (III) газоподібного побічного продукту, що містить діоксид вуглецю,

виділення рідкого побічного продукту із суміші продуктів,

оброблення рідкого побічного продукту для зниження концентрації в ньому води і

повернення в реактор обробленого рідкого побічного продукту, у якому кількість води, що надходить у реактор, становить менше ніж 6мас.%, бажано менш як 4мас.%, найбажаніше менше ніж 3мас.% у перерахунку на загальну кількість оцтової кислоти та води, що надходять до реактора.

Даний винахід дає змогу вирішити проблему, притаманну відомій технології, шляхом підтримування температури реакції і досягнення високої селективності щодо цільового вінілацетату введенням у реактор води у відносно низькій концентрації, відповідним чином змішаної з оцтовою кислотою в рецикловому побічному продукті. Під оцтовою кислотою, що надходить у реактор, розуміють всю оцтову кислоту, а саме свіжу і рециклову оцтову кислоту.

Було встановлено, що під час здійснення даного винаходу обмеження кількості води, що надходить у реактор, послабляє небажаний вплив води на хід реакції, водночас забезпечуючи охолоджувальний ефект.

Стосовно даного винаходу пропонується спосіб одержання вінілацетату з етилену, кисневмісного газу й оцтової кислоти. Етилен можна використовувати в практично чистому вигляді або в суміші з одним або декількома такими компонентами, як азот, метан, етан, діоксид вуглецю, водень і/або в низьких концентраціях C_3/C_4 алкени або алкани. Вміст етилену в об'єднаній сировині, що її вводять у реактор, може становити щонайменше 60мол.%.

Як кисневмісний газ можна використовувати повітря або газ із більш високим або більш низьким вмістом молекулярного кисню, ніж у повітрі. Функцію такого газу може виконувати кисень, розведений придатним розріджувачем, наприклад, азотом, аргоном або діоксидом вуглецю. Як кисневмісний газ найкраще використовувати кисень.

Каталізатором, придатним для використання у способі щодо даного винаходу, є каталізатор на основі металу групи VIII на носії. У кращому варіанті використовують псевдозріджений шар каталізатора в реакторі з псевдозрідженим шаром. Найпридатнішим металом групи VIII є паладій. До прийнятих джерел паладію входять хлорид паладію (II), тетрахлорпаладат (II) натрію або калію (Na_2PdCl_4 або K_2PdCl_4), ацетат паладію, H_2PdCl_4 , нітрат паладію(II) і сульфат паладію(II). Прийнятна концентрація паладію становить щонайменше 0,2мас.%, бажано понад 0,5мас.%, зокрема приблизно 1мас.% у перерахунку на загальну масу каталізатора. Вміст паладію може сягати цілих 10мас.%.

Як додаток до паладію, прийнятний каталізатор містить промотор. До прийнятих промоторів входять золото, мідь і/або нікель. Найпридатнішим металом є золото. До прийнятих джерел золота належать хлорид золота, золотохлористоводнева кислота ($HAuCl_4$), $NaAuCl_4$, $KAuCl_4$, диметилацетат золота, ацетоаурат барію або ацетат золота. Найбажанішою сполукою є $HAuCl_4$. Метал може міститися в готовому каталізаторі в кількості 0,1-10мас.%.

Крім паладію і промотору, прийнятний каталізатор може також містити співпромотор, який вибирають із ряду елементів групи I, групи II, лантанідів або перехідних металів, наприклад, кадмій, барій, калій, натрій, залізо, марганець, нікель, сурму і/або лантан, що містяться в готовому каталізаторі у вигляді солей, як

правило, ацетатів. Зазвичай міститься калій. Такий метал може мати концентрацію 0,1-15мас.% у перерахунку на масу металу в готовому каталізаторі. Коли процес проводять у реакторі з нерухомим шаром, бажана концентрація співпромотору становить 3-11мас.%. Коли процес проводять у реакторі з псевдозрідженим шаром і насамперед із використанням рідкої оцтової кислоти, бажана концентрація співпромотору становить до 6мас.%, зокрема 2,5-5,5мас.%, коли в сировину використовують рідку оцтову кислоту. Коли оцтову кислоту вводять у пароподібній формі, співпромотор може бути в концентрації до 11мас.%.

Як каталізатор застосовують каталізатор на носії. До прийнятних носіїв належать пористий діоксид кремнію, оксид алюмінію, діоксид кремнію/оксид алюмінію, діоксид кремнію/діоксид титану, діоксид титану, діоксид цирконію або вугілля. Найпридатнішим носієм є діоксид кремнію. Прийнятний питомий об'єм пор носія може становити 0,2-3,5мл/г носія, питома площа його поверхні може становити 5-800м²/г носія, а насипна об'ємна густина може становити 0,3-1,5г/мл. Під час проведення процесу в псевдозрідженому шарі носій, як правило, може характеризуватися таким розподілом часток за розмірами, при якому діаметр щонайменше 60% каталітичних часток становить менш ніж 200мкм. Бажаний діаметр принаймні 50%, бажаніше принаймні 80%, найбажаніше не менш як 90% каталітичних часток становить менше за 105мкм. У кращому варіанті діаметр не більш ніж 40% каталітичних часток дорівнює менше 40мкм.

Прийнятний каталізатор можна приготувати відповідно до способу, описаного в ЕР 0672453. Відповідно на першій стадії процес готування каталізатора включає просочення матеріалу носія розчином, що містить у формі розчинних солей потрібний метал групи VIII і промоторний метал. Прикладами таких солей є розчинні галогенідні похідні. Найпридатнішим просочувальним розчином є водяний розчин, причому цей розчин використовують у такому об'ємі, що відповідає 50-100% об'ємові пор носія, бажано 50-99% об'єму пор носія.

Після цього перед відновленням металів просочений носій сушать при нормальному або зниженому тиску і при температурі від кімнатної до 150С, бажано при 60-130С. Щоб перевести такі матеріали в стан металу просочений носій обробляють відновником, таким, як етилен, гідразин, формальдегід або водень. З метою забезпечити повноту відновлення при застосуванні водню каталізатор зазвичай слід нагрівати до 100-850°С.

Після здійснення вищеписаних стадій відновлений каталізатор промивають водою і потім сушать. Далі висушений носій просочують потрібною кількістю співпромотору, після чого сушать. В іншому варіанті мокрий, відновлений промитий матеріал просочують співпромотором, а потім сушать.

Для оптимізації експлуатаційних характеристик каталізатора технологію готування останнього можна варіювати, беручи до уваги максимізацію виходу вінілацетату і селективність процесу.

Здійснення способу щодо даного винаходу потребує стадії зниження вмісту води в потоці рідкого побічного продукту і повернення обробленого потоку в реактор.

Уміст води в потоці рідкого побічного продукту можна знижувати найрізноманітнішими методами. Прийнятним способом зниження вмісту води може бути пропускання потоку рідкого побічного продукту крізь ректифікаційну колону і виділення з основи цієї ректифікаційної колони суміші оцтова кислота/вода. Число тарілок у колоні можна вибирати відповідно до потрібного зниження концентрації води. Суміш оцтова кислота/вода можна відводити з основи ректифікаційної колони або в рідинній, або в пароподібній формі. Перевага добору суміші оцтова кислота/вода як продукту ректифікації у вигляді пари полягає в тому, що він меншою мірою, ніж рідкий продукт, може забруднюватися металовмісними продуктами корозії і/або іншими важкими домішками, здатними отруювати каталізатор. Що стосується пароподібного продукту, то його можна піддавати подальшому обробленню для додаткового зниження концентрації води частковою конденсацією. У цьому варіанті виконання всі випари, що їх відводять з основи ректифікаційної колони, пропускають крізь конденсатор, забезпечуючи цим конденсацію лише частини випарів, які вводять у нього. Далі випари, що не скондесувалися, спрямовують у верхню частину ректифікаційної колони, тоді як конденсат збирають і повертають у реактор. У кращому варіанті парціальний конденсатор можна розмістити всередині ректифікаційної колони, але його можна також установлювати зовні, у трубопроводах. Перевага застосування парціального конденсатора полягає в тому, що як продукт, який відводять з ректифікаційної колони, у ньому одержують суміш оцтова кислота/вода, що характеризується нижчим умістом води, ніж той вміст, якого досягали б шляхом відводу з ректифікаційної колони або поділу частини випарів і їхньої конденсації. Для досягнення потрібної концентрації води в пароподібному продукті, що його відводять з основи ректифікаційної колони, відповідно до цієї останньої технології (повна конденсація порції випарів, що їх відводять із колони) ректифікаційна колона мала б працювати за низької концентрації води, що могло б спричинити виникнення технологічних труднощів. Як правило, часткова конденсація дозволяє знизити вміст води в потоці кислоти як побічного продукту/води до всього 5мас.%. Таким чином, у цьому випадку вміст води в потоці кислоти, що надходить у реактор, зазвичай нижчий від цього значення.

Вміст води в потоці рідкого побічного продукту можна також знижувати хімічними способами, такими, як взаємодія з оцтовим ангідридом.

Оброблений рецикловий потік кислоти/води можна вводити в реактор окремо і незалежно від вихідної оцтової кислоти. За іншим варіантом перед уведенням у реактор цей рецикловий потік можна змішувати зі свіжою оцтовою кислотою. Введення в реактор свіжої оцтової кислоти (який містить мало води) вигідно тим, що обмежує кількість води, спрямованої в реактор. Свіжу оцтову кислоту доцільно використовувати в інших частинах процесу, зокрема в абсорбері. Обидва потоки або об'єднаний потік можна вводити в реактор за найрізноманітнішими методами, у тому числі з використанням штахету реактора з псевдозрідженим шаром, штангового розпорощувача і форсунок для подачі суміші рідини/газу. У кращому варіанті потік, що містить оцтову кислоту, або потоки вводять через форсунку тонкого розпилення, у якій для дрібнокраплинного розпилення рідини використовують газ. За іншим варіантом можна застосовувати форсунку аерозольного типу, призначену тільки для рідини. Етилен і кисневмісний газ можна вводити крізь окремі впускні отвори. Форсунок, придатні для використання для даного винаходу, описані в WO 94/28032.

Процес одержання вінілацетату відповідно до способу щодо даного винаходу, як правило, проводять уведенням у контакт етилену, оцтової кислоти і кисневмісного газу із каталізатором при температурі 100-400°С, бажано 140-210°С, і під манометричним тиском у межах від 10⁵ до 2х10⁶Па (1-20бар), бажано від 6х10⁵

до $1,5 \times 10^6$ Па (6-15 бар).

Спосіб щодо винаходу можна здійснювати в реакторі з нерухомим шаром або в реакторі з псевдозрідженим шаром. У кращому варіанті застосовують реактор із псевдозрідженим шаром із відповідним каталізатором псевдозрідженого шару.

Нижче запропонований спосіб проілюстровано з посиланням, для цього додано креслення й експерименти.

На кресленні схематично зображено реактор із псевдозрідженим шаром, застосовуваний у способі щодо даного винаходу. Цей реактор характеризується діаметром 0,0381 м (1,5 дюйма) і має два впускні патрубки. До реактора (10) входить трубчастий корпус (12), у якому є випускний патрубок (14) і перший (16) і другий (18) впускні патрубки. Далі реактор (10) має штахет (20) із випаленого матеріалу, що міститься всередині корпусу (12).

Під час роботи для формування псевдозрідженого шару в реактор (10) завантажують 300 г каталізатора псевдозрідженого шару. По першому впускному патрубку (16) у реактор (10) вводять вихідний матеріал, куди входить етилен, азот, кисень, випарувану оцтову кислоту і випарувану воду. По другому впускному патрубку (18) у реактор (10) вводять кисень і/або азот.

У цих експериментах оцтову кислоту і воду вводять у реактор не в рідинному стані, а у вигляді випарів. Таким чином, ці експерименти ілюструють вплив води на хід реакції. Гадають, що введення оцтової кислоти і води у формі рідин робило б, відповідно до способу щодо даного винаходу, охолоджувальну дію.

Експерименти 1, 2 і 3 є експериментами, у яких потік оцтової кислоти містить у собі менш як 6 мас. % води. Експеримент А не відповідає даному винаходові тим, що цей потік містить понад 6% води.

Готування носія для каталізатора псевдозрідженого шару

Носій, використовуваний для готування всіх каталізаторів, готували розпилювальним сушінням суміші колоїдного розчину кремнієвої кислоти 1060 (фірма Nalco Chemical Company) і діоксиду кремнію Aerosil® (фірма Degussa Chemical Company). У висушеному носії джерелом 80% діоксиду кремнію був колоїдний розчин, а 20% діоксиду кремнію - продукт Aerosil®. Висушені розпиленням мікросфери кальцинували на повітрі при 640°C протягом 4 г.

Носій, використовуваний під час готування каталізатора, характеризувався таким розподілом часток за розмірами:

Розміри часток	%
>300 мкм	2
44-300 мкм	68
<44 мкм	30

Слід відзначити, що подані вище дані за гранулометричним складом наведено не з обмежувальною метою, передбачено також можливість варіювання цих даних залежно від розмірів реактора і робочих умов.

Готування каталізатора

54,4 кг кремнійдіоксидного носія просочували розчином $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (що містив 1000 г Pd) і $\text{HauCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (що містили 400 г Au) у дистильованій H_2O за початковою вологістю. Суміш, що утворилася, старанно перемішували, залишали стояти впродовж 1 год. і сушили протягом ночі.

18-кілограмову порцію просоченого матеріалу повільно додавали в 5%-ний розчин N_2H_4 у дистильованій H_2O і суміш залишали стояти, періодично перемішуючи її. Після цього суміш фільтрували і промивали 4 порціями по 400 л дистильованої H_2O . Далі твердий матеріал сушили протягом ночі.

Цей матеріал просочували водяним розчином KOAc (1,3 кг) за початковою вологістю. Суміш, що утворилася, старанно перемішували, залишали стояти впродовж однієї години і сушили протягом ночі. Склад отриманого каталізатора характеризувався наявністю 1,63 мас.% Pd, 0,67 мас.% Au, 6,4 мас.% KOAc.

Експеримент 1

Для проведення процесу застосовували реактор із псевдозрідженим шаром, що показаний на кресленні. Цей реактор мав два впускні патрубки для вихідних матеріалів. Кисень і азот вводили по другому впускному патрубку, тоді як етилен, азот, кисень, сиру випарувану оцтову кислоту, змішану з випаруваною рецикловою оцтовою кислотою, і випарувану воду (коли її використовували) вводили по першому впускному патрубку. Вихідний матеріал містив у собі етилен (330 г/г), оцтову кислоту (255 г/г), кисень (83,3 г/г). Витрата потоку азоту зазначена в таблиці 1. У реактор завантажували 300 г приготовленого за описаною вище технологією каталізатора псевдозрідженого шару. Потік кислоти води не містив.

Витрату вхідних газових потоків регулювали за допомогою регуляторів масової витрати, рідини подавали за допомогою насоса. Манометричний тиск у реакторі підтримували на рівні 8 бар. Температуру в реакторі підтримували на рівні 152°C , а щоб запобігти конденсації вихідних матеріалів або продуктів, контролювали підігрів усіх ліній, що йдуть до реактора і відходять від нього, а також підтримували температуру 160°C .

Газоподібні продукти, що відходять із реактора, аналізували за допомогою встановленого на технологічній лінії газового хроматографа Chrompack моделі CP9000, який має як полум'яно-іонізаційний (ПІД), так і термокондуктометричний детектор (ТКД). Етилен і діоксид вуглецю розділяли за допомогою колонки Poraplot U і кількісно аналізували за допомогою ТКД, кисень і азот розділяли в колонку з молекулярним ситом і кількісно аналізували за допомогою ТКД, а вінілацетат і оцтову кислоту та інші побічні продукти розділяли в капілярній колонці DB1701,

кількісно аналізуючи за допомогою ПІД. Дані аналізували, застосовуючи спеціально підготовлену програму табличних розрахунків Excel.

Отримані результати наведено в таблиці 1. Експеримент 2

Працювали аналогічно експерименту 1, але при вмісті води в потоці кислоти 3,1 мас. %. Отримані результати наведено в таблиці 1.

Експеримент 3

Працювали аналогічно експерименту 1, але при вмісті води в потоці кислоти 5,1 мас. %. Отримані результати наведено в таблиці 1.

Експеримент А

Працювали аналогічно експерименту 1, але при вмісті води в потоці кислоти 7,4 мас. %. Отримані результати наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Експеримент	Вода в кислоті, мас. %	Вода в сировині, г/г	Азот у сировині, г/г	ВА в продукті, г/г	CO ₂ у продукті, г/г	ВА г/кг кат. /г	Селективність у відношенні ВА, (%) *
1	0	0	326	134	18,3	445	88,2
2	3,1	8,1	321	135	19,4	450	87,7
3	5,1	13,6	309	131	20,1	436	87,0
А	7,4	20,3	295	125	20,8	416	86,0

* Розраховують як співвідношення вінілацетат (ВА)/(ВА+0,5CO₂).

Результати, подані в таблиці 1, указують на те, що зі зниженням концентрації води, насамперед до рівня нижче 6мас.%, селективність поліпшується. Потрібно відзначити, що найбільшої селективності добиваються тоді, коли води в системі подачі вихідних матеріалів немає. У великогабаритній, промисловій установці це можливо, але малоймовірно, оскільки цьому перешкоджали б витрати, пов'язані з видаленням усієї води, що міститься в потоці побічних продуктів. Таким чином, у процесах, які проводять у промислових умовах, є вода, але її вміст в сумарному потоці кислоти підтримують на рівні нижче за 6мас.%. Уведення оцтової кислоти в рідинній формі з умістом води менш ніж 6мас.% забезпечує охолодження реактора.

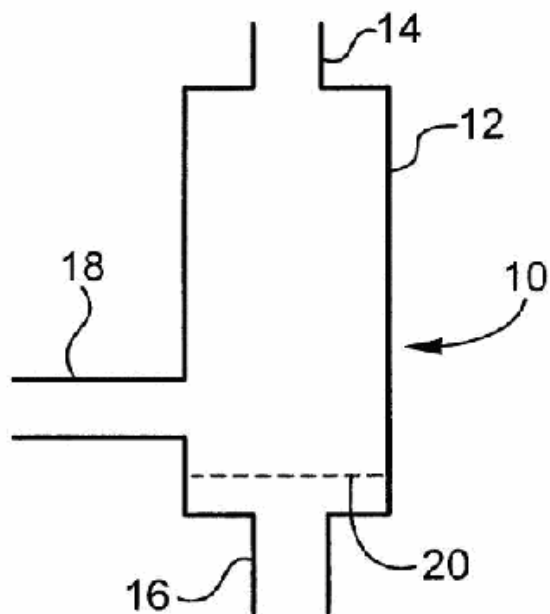


Fig.