



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 53622

(13) C2

(51) 7 C07C67/055,69/15

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

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВІНІЛАЦЕТАТУ

1

(21) 97125972  
(22) 10 12 1997  
(24) 17 02 2003  
(31) 9625599 7  
(32) 10 12 1996  
(33) GB  
(46) 17 02 2003, Бюл № 2, 2003 р  
(72) Брістоу Тімоті Кріспін, GB, Кітчен Саймон  
Джемс, GB, Ньютон Дейвід, GB  
(73) БП КЕМІКЕЛІЗ ЛІМІТЕД, GB  
(56) Патент 0685449 EP, C07C67/05, Заявл  
17 02 95, Опубл 06 12 95  
Патент 3670014 US, C07C67/04, Заявл 16 07 69,  
Опубл 13 06 72  
Патент 5710318 US, C07C67/05, Заявл 27 08 96,  
Опубл 20 01 98  
(57) 1 Спосіб одержання вінілацетату при  
підвищеній температурі в реакторі з псев-  
дозрідженим шаром взаємодією етилену, оцтової  
кислоти і кисневмісного газу в присутності ка-  
талітичного матеріалу псевдозрідженого шару,  
який відрізняється тим, що в реактор з псев-  
дозрідженим шаром вводять рідину з метою  
відведення з нього тепла за рахунок випаровуван-  
ня рідини  
2 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що ріди-  
на, яку вводять до реактора, являє собою реагент,  
інертну рідину, продукт реакції або їх суміш  
3 Спосіб за п 2, який відрізняється тим, що рідина  
являє собою рідкий етилен, рідкий кисень, рідкий  
вуглеводень, рідку оцтову кислоту, воду, вінілаце-  
тат або оцтовий альдегід  
4 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який  
відрізняється тим, що рідину вводять в псевдозрід-  
жений шар через інжекційні засоби  
5 Спосіб за п 4, який відрізняється тим, що  
інжекційним засобом є форсунка, яку приводять до  
дії газом  
6 Спосіб за п 5, який відрізняється тим, що робо-  
чий газ являє собою азот, діоксид вуглецю, ети-  
лен, вихідний кисень, газоподібний потік, що пове-  
ртають в процес, або їх суміш  
7 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який  
відрізняється тим, що каталізатор містить паладій і  
один або більше промоторів, відібраних з лужних  
металів, лужноземельних металів, перехідних ме-  
талів і лантанідних металів, нанесених на носій  
8 Спосіб за п 7, який відрізняється тим, що про-

2

мотор вибирають з калію, натрію, барію, кадмію,  
сурми і лантану  
9 Спосіб за п 7 або 8, який відрізняється тим, що  
концентрація промотору складає 0,1-30 мас % в  
перерахунку на кількість каталізатора  
10 Спосіб за будь-яким з пп 7-9, який  
відрізняється тим, що промотор розчиняють у  
вихідній рідині  
11 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який  
відрізняється тим, що його здійснюють при темпе-  
ратурі 100-250 °C і під надлишковим тиском 0-300  
фунтів/кв дюйм  
12 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який  
відрізняється тим, що концентрація вихідного ети-  
лену складає 30-70 мол %, концентрація вихідної  
оцтової кислоти складає 10-25 мол %, а концен-  
трація кисню складає 0-25 мол %  
13 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що про-  
цес є безперервним і має стадії  
(I) подачу етилену, оцтової кислоти і кисневмісного  
газу в реактор з псевдозрідженим шаром, взаємо-  
дію етилену, оцтової кислоти і кисневмісного газу  
при підвищеній температурі в цьому реакторі з  
псевдозрідженим шаром при одночасному контак-  
туванні з псевдозрідженим шаром каталітичного  
матеріалу, що забезпечує взаємодію етилену, оц-  
тової кислоти і кисневмісного газу з утворенням  
вінілацетату, рідкого в нормальних умовах побіч-  
ного продукту, що містить воду і органічний мате-  
ріал, і газоподібного побічного продукту, що являє  
собою діоксид вуглецю,  
(II) видалення з реактора газоподібного потоку  
продуктів, що містить непрореагований етилен, оц-  
тову кислоту і кисневмісний газ, одержуваний віні-  
лацетат, рідкий в нормальних умовах побічний  
продукт і газоподібний побічний продукт,  
(III) виділення з потоку продуктів, який вилучається  
з реактора на стадії (II), газоподібного потоку, що  
містить етилен, кисневмісний газ і газоподібний  
побічний продукт, з його виділенням від потоку,  
що містить непрореаговану оцтову кислоту, одер-  
жуваний вінілацетат і рідкий в нормальних умовах  
побічний продукт, і повернення цього виділеного  
газоподібного потоку в реактор з псевдозрідженим  
шаром,  
(IV) розподіл в одну або декілька операцій потоку,  
що містить непрореаговану оцтову кислоту, одер-  
жуваний вінілацетат і рідкий в нормальних умовах

(13) C2

(11) 53622

(19) UA

побічний продукт і виділений з потоку продуктів, що вилучається з реактора на стадії (III), на фракцію, що містить одержуваний вінілацетат, і одну або декілька фракцій, що містять непрореаговану оцтову кислоту, вінілацетат і рідкий в нормальних умовах побічний продукт, та (V) виділення одержуваного вінілацетату і повернення фракції, що містить непрореаговану оцтову кислоту, необов'язково вінілацетат і/або рідкий в

нормальних умовах побічний продукт, в реактор з псевдозрідженим шаром, причому щонайменше частина або уся кількість (а) оцтової кислоти і (б) поверненої в процес фракції, що містить непрореаговану оцтову кислоту, необов'язково вінілацетат і/або рідкий в нормальних умовах побічний продукт, вводять до реактора з псевдозрідженим шаром у вигляді рідини

Даний винахід стосується способу оксетилювання олефінів або діолефінів у псевдозрідженому шарі, зокрема способу одержання у псевдозрідженому шарі вінілацетату з етилену, оцтової кислоти та кисневмісного газу в присутності псевдозрідженого шару каталізатора

Способи шару каталізатора відомі, наприклад, з європейських заявок А-0685449, А-0685451 і одержання вінілацетату в псевдозрідженому шарі з етилену, оцтової кислоти та кисневмісного газу в присутності псевдозрідженого А-0672453

У заявці А-0685449 описано спосіб одержання вінілацетату в реакторі з псевдозрідженим шаром, який містить подачу етилену та оцтової кислоти до реактора з псевдозрідженим шаром через один або декілька впускних пристроїв, подачу кисневмісного газу до реактора з псевдозрідженим шаром через щонайменше один додатковий впускний пристрій, змішування кисневмісного газу, етилену та оцтової кислоти в цьому реакторі з псевдозрідженим шаром при одночасному контактуванні з псевдозрідженим шаром каталітичного матеріалу, який забезпечує можливість взаємодії етилену, оцтової кислоти та кисню з утворенням вінілацетату, та виділення вінілацетату з реактора з псевдозрідженим шаром

У заявці А-0685451 описано спосіб приготування придатного для псевдозрідження каталізатора формули  $Pd-M-A$ , де М означає Au, Ba, Cd, Bi, Cu, Mn, Fe, CO, Se, U або їх суміші, А означає лужний метал або суміш лужних металів, причому вміст М складає від 0 до приблизно 5 ваг %, а вміст А складає від більше 0 до приблизно 10 мас %. Цей спосіб, який можна застосовувати при оксетилюванні олефінів і діолефінів у реакторі з псевдозрідженим шаром, містить

одержання попередника каталізатора нерухомого шару, який містить головним чином Pd-M, що нанесений на носій для каталізатора нерухомого шару,

подрібнення попередника каталізатора нерухомого шару разом зі зв'язуючим для каталізатора псевдозрідженого шару з одержанням суспензії,

сушіння цієї суспензії з одержанням мікросферичних часток твердого попередника каталізатора псевдозрідженого шару та необов'язково,

просочення мікросферичних часток попередника каталізатора псевдозрідженого шару розчином солі лужного металу з одержанням каталізатора псевдозрідженого шару

У заявці А-0672453 описано носій для приготування вінілацетатного каталізатора, який є сумі-

шшо практично інертних мікросферичних часток, які характеризуються питомим об'ємом пор у межах  $0,2-0,7 \text{ см}^3/\text{г}$  і питомою площиною поверхні в інтервалі  $100-200 \text{ м}^2/\text{г}$ , причому розмір щонайменше 50% цих часток складає менше  $100 \text{ мкм}$

Реакція одержання вінілацетату з етилену, оцтової кислоти та кисню є екзотермічною, тому для відведення тепла, що вивільняється, необхідно передбачити засоби охолодження реактора з псевдозрідженим шаром. Якщо цього зробити не вдається, то в кінцевому підсумку виникає ймовірність термічної некерованості та виходу температури в реакторі з-під контролю. Окрім того, що термічна некерованість може позначитися на безпеці, існує можливість пошкодження/деактивації каталізатора під дією високих температур. Один із засобів відведення тепла описано у заявці А-0685449, яка згадана вище, і він полягає в розміщенні всередині реактора з псевдозрідженим шаром охолоджувальних трубок/спіралей, які спрощують теплопередачу з реактора. Однак застосування такого засобу пов'язане з фізичним обмеженням кількості тепла, що видаляється, обумовленим числом та розмірами охолоджувальних трубок/спіралей, які можуть бути встановлені в реакторі без впливу на характеристики псевдозрідження. Таким чином, проблема, яку необхідно вирішити, полягає у відведенні тепла з реактора з псевдозрідженим шаром без небажаного впливу на проходження процесу в псевдозрідженому шарі. Згідно з винаходом було встановлено, що вирішення такого завдання полягає у введенні до реактора з псевдозрідженим шаром рідини з метою охолодження реактора з псевдозрідженим шаром за рахунок випаровування рідини і, отже, використання прихованої теплоти випаровування цієї рідини

Видалення тепла реакції інжекцією рідкої оцтової кислоти в псевдозрідженому шарі під час взаємодії ацетилену з оцтовою кислотою у присутності ацетату цинку, нанесеного на активоване вугілля, з одержанням вінілацетату відоме з патенту СРСР 384815. Однак цей спосіб повністю відрізняється від способу, який пропонується в даному винаході, головним чином через те, що як реагент застосовують не етилен, а ацетилен, їх реакційні ізоТЕРМИ значно відрізняються, оскільки на шляху від етилену до вінілацетату виділяється приблизно подвійна кількість тепла у порівнянні з тим, що виділяється при застосуванні ацетилену. Більш того, оскільки каталізатори процесу з використанням етилену за своїми природними властивостями істотно відрізняються від каталізаторів

процесів за участю ацетилену, їх чутливість до рідин, якщо мати на увазі мокре охолодження та дефлюїдизацію, виявляється непередбачуваною. На шляху від етилену до вінілацетату під час процесу в нерухомому шарі введення оцтової кислоти у вигляді рідкого реагенту до каталітичного шару донині ніколи не практикували із-за впевненості у тому, що такий засіб призвів би до дезактивації каталізатора.

Таким чином, за даним винаходом пропонується спосіб одержання вінілацетату в реакторі з псевдозрідженим шаром взаємодією при підвищеній температурі етилену, оцтової кислоти та кисневмісного газу в присутності каталітичного матеріалу псевдозрідженого шару, який характеризується тим, що в реактор з псевдозрідженим шаром вводять рідину з метою видалення з неї тепла за рахунок випаровування цієї рідини.

Перевага способу за даним винаходом полягає в тому, що його здійснення дозволяє зменшити число або взагалі виключити з реактора охолоджувальні трубки /спіралі, що тим самим спрощує застосування реактора меншого розміру, причому і те, і інше дає істотну економію витрат. Цей спосіб дозволяє також відмовитися від застосування випаровальної колони для рідини та теплообмінників для підігрівання газу, що підвищує економічність процесу.

Для винаходу істотним є те, що рідину слід випаровувати в реакторі з псевдозрідженим шаром у реакційних умовах, які створюють при одержанні вінілацетату, завдяки чому досягається цільовий охолоджуючий ефект та усувається накопичування значної кількості рідини в каталітичному шарі. Якщо на початковому етапі процесів, які проводять з використанням каталізаторів, що мають адсорбентний компонент, наприклад, діоксид кремнію, каталізатор є "сухим", він неминуче адсорбує деяку кількість вихідної рідини. Однак в умовах стаціонарного режиму практично вся рідина, уведена до псевдозрідженого шару каталізатора, випаровується в ньому таким чином, що сумарна кількість рідини, яка накопичується у псевдозрідженому каталітичному шарі, менше граничного при мокрому охолодженні псевдозрідженого каталітичного шару.

Як рідину, яку вводять до реактора з псевдозрідженим шаром, можна ефективно застосовувати реагент, інертну рідину, продукт реакції або суміш будь-яких двох з них або більшої їх кількості. Так, наприклад, до реактора з псевдозрідженим шаром в рідкій формі можна вводити щонайменше частину оцтовокислого реагенту. В іншому варіанті або додатково до реактора у формі рідини можна вводити щонайменше деяку кількість етилену /або кисню, хоча в цьому випадку з метою запобігти пошкодженню каталізатора практично увесь рідкий етилен /або кисень слід випаровувати (наприклад, у живлячому патрубку або теплообміннику) до його контактування з псевдозрідженим каталітичним шаром. За ще одним варіантом або додатково можна застосовувати інертну рідину, переважно таку, що має велику приховану теплоту випаровування. Прийнятні інертні рідини містять, наприклад, рідкі вуглеводні, такі, як пентан і гексан. За іншим варіантом або додатково такою рідиною

може бути продукт реакції. Прийнятним продуктом є вода, яка утворюється як побічний продукт реакції етилену, оцтової кислоти та кисню, оскільки вона характеризується відносно великою прихованою теплотою випаровування. У реактор з псевдозрідженим шаром можна також вводити в рідкій формі вінілацетат, який повертається у процес як продукт, /або оцтовий альдегід як побічний продукт.

Рідину можна вводити до реактора з псевдозрідженим шаром за допомогою відповідним чином розміщених інжекційних засобів. У середині реактора з псевдозрідженим шаром можна застосовувати єдиний інжекційний засіб або розмістити безліч інжекційних засобів. Для введення рідини до псевдозрідженого каталітичного шару застосовують таку кількість інжекційних засобів, яка необхідна для забезпечення достатньої penetraції та диспергування рідини в зоні кожного інжекційного засобу та створити добру дисперсію рідини по всьому псевдозрідженому каталітичному шару. Інкекційним засобом, якому надається перевага, є сопло або багато соплів, які містять форсунки, що приводяться в дію газом та в яких газ застосовують як пропелент для інжекції рідини, або чисто рідинні сопла типу розпилювачів. За іншим варіантом рідину можна вводити за допомогою етилену /або кисневмісного газу /або рециркулюючого газу, який доцільно вводити до реактора з псевдозрідженим шаром шляхом попереднього барботування етилену /або кисневмісного газу, /або рециркулюючого газу через рідину перед подачею її до реактора. У ще одному варіанті рідину можна закачувати до зони перфорованої плити, яка є істотною деталлю реактора з псевдозрідженим шаром, де викид рідини угору з її введенням до псевдозрідженого каталітичного шару забезпечувався б при її контактуванні з етиленом /або кисневмісним газом, /або рециркулюючим газом. За іншим варіантом рідину можна закачувати до реактора через штанговий обприскувач або обприскувачі, необов'язково за допомогою одного або декількох вихідних газів.

У переважному варіанті виконання даного винаходу пропонується спосіб безперервного одержання вінілацетату в реакторі з псевдозрідженим шаром, який містить

(I) подачу етилену, оцтової кислоти і кисневмісного газу до реактора з псевдозрідженим шаром, взаємодією етилену, оцтової кислоти та кисневмісного газу при підвищеній температурі в цьому реакторі з псевдозрідженим шаром при одночасному контактуванні з псевдозрідженим шаром каталітичного матеріалу, що забезпечує взаємодію етилену, оцтової кислоти та кисневмісного газу з утворенням вінілацетату, рідкого в нормальних умовах побічного продукту, який містить воду та органічний матеріал, і газоподібного побічного продукту, який є діоксидом вуглецю,

(II) видалення з реактора газоподібного потоку продуктів, який містить непрореагований етилен, оцтову кислоту та кисневмісний газ, одержуваний вінілацетат, рідкий в нормальних умовах побічний продукт та газоподібний побічний продукт,

(III) виділення з вилучаемого з реактора на стадії (II) потоку продуктів газоподібного потоку,

що містить етилен, кисневмісний газ і газоподібний побічний продукт, з його відокремленням від потоку, який містить непрореаговану оцтову кислоту, одержуваний вінілацетат і рідкий в нормальних умовах побічний продукт, та повернення цього виділеного газоподібного потоку до реактора з псевдозрідженим шаром,

(IV) розподіл в одну або декілька стадій потоку, який містить непрореаговану оцтову кислоту, одержуваний вінілацетат і рідкий в нормальних умовах побічний продукт та виділеного з вилучаємого з реактора на стадії (III) потоку продуктів, на фракцію, яка містить одержуваний вінілацетат, і одну або декілька фракцій, що містять непрореаговану оцтову кислоту, вінілацетат і рідкий в нормальних умовах побічний продукт,

(V) виділення одержуваного вінілацетату та повернення фракції, яка містить непрореаговану оцтову кислоту, необов'язково вінілацетат і/або рідкий в нормальних умовах побічний продукт, до реактора з псевдозрідженим шаром, причому щонайменше частина або уся кількість одного або декількох матеріалів, якими є (а) вихідна оцтова кислота і (б) фракція, що повертається до процесу, яка містить непрореаговану оцтову кислоту, необов'язково вінілацетат і/або рідкий в нормальних умовах побічний продукт, вводять до реактора з псевдозрідженим шаром у вигляді рідини

У наведеному вище описі способу безперервного одержання термін "рідкий в нормальних умовах побічний продукт" використовується для позначення побічного продукту, який в умовах нормальних тиску і температури є рідиною на противагу газу в цих же умовах. При цьому немає підстав припускати, що побічний продукт видаляють з реактора в формі рідини

Для підтримання регульованої та постійної реакційної температури тепло, що видаляється, необхідно збалансувати з теплом, що виділяється. Це можна забезпечити додаванням рідини в кількості, достатній для повного задоволення сумарної потреби в тепловідведенні (тобто понад те, що забезпечується видаленням продукту з реактора і при введенні сировини і/або рециркулюючого матеріалу до реактора). Однак відомо, що на практиці регулювання звичайно пов'язано з складностями технологічного порядку і може призвести до надмірного охолодження рідин, які подаються до реактора. Це могло б викликати дефлюїдацію та припинення реакції. Останнє пов'язане з проблемами безпеки, оскільки етилен та кисень при цьому могли б змішуватися з утворенням вибухонебезпечної суміші. Для усунення цієї можливої проблеми необхідно використати деяке число охолоджувальних трубок/спіралей, які забезпечують "тонке регулювання" тепловідводу. Додаванням до реактора рідини, як правило, можна забезпечити видалення приблизно 70% тепла. Однак, не перевищуючи запасу надійності технологічного обладнання, шляхом введення до реактора рідини можна відводити будь-яку прийнятну процентну частку тепла в межах від 100 до більше 0%.

Відомо, що вінілацетат знижує швидкість реакції. З цієї причини при одержанні вінілацетату з застосуванням нерухомого шару до реактора повертають невелику кількість вінілацетату або його

не повертають зовсім. Однак в процесі з псевдозрідженим шаром завдяки ретельному змішуванню цього шару вплив будь-якої кількості вінілацетату, що повертається до реактора, менше, оскільки внаслідок змішування вінілацетат міститься у всьому шарі. Таким чином, на стадії (IV) розподіл на фракцію, що містить одержуваний вінілацетат, і одну або декілька фракцій, що мають непрореаговану оцтову кислоту і рідкий в нормальних умовах побічний продукт (які повертають до реактора), необов'язково повинно бути дуже точним, що економить витрати на сепараторну установку.

Етилен, оцтову кислоту і кисневмісний газ спрямовують в реактор з псевдозрідженим шаром. В цей реактор подають, крім того, потік поверненого газу (що містить етилен, кисневмісний газ і газоподібний побічний продукт), який попередньо виділяють з потоку продуктів, що відводиться з реактора, а також фракцію, що містить непрореаговану оцтову кислоту і необов'язково вінілацетат і/або рідкий в нормальних умовах побічний продукт, виділений на стадії (IV). Щонайменше частина або вся кількість одного або декількох матеріалів, якими є (а) вихідна оцтова кислота і (б) повернена фракція, що містить непрореаговану оцтову кислоту, необов'язково вінілацетат і/або рідкий в нормальних умовах побічний продукт, вводять в реактор у вигляді рідини. Вихідні і такі, що повертаються в процес, компоненти можна вводити в реактор численними і різноманітними шляхами, включаючи перфоровану реакторну плиту для псевдозрідженого шару, штангові обприскувачі і живильні газові розпилювачі рідини. Ці компоненти можна вводити окремо або в поєднанні. Етилен і оцтову кислоту можна вводити в реактор через один або декілька впускних пристроїв, а кисень можна вводити щонайменше через один додатковий впускний пристрій. Як вказано вище, рідкі компоненти можна вводити за допомогою форсунок, що приводяться в дію газом та в яких газ застосовують як пропелент для інжекції рідини, або чисто рідинних сопел типу розпилювачів.

Придатна для використання в запропонованому способі форсунка, що приводиться в дію газом, містить

щонайменше один впускний пристрій для рідини, що перебуває під тиском,

щонайменше один впускний пристрій для робочого газу,

змішувальну камеру для змішування рідини і газу,

щонайменше один випускний отвір для викиду цієї суміші.

Як робочий газ доцільно використовувати інертний газ, наприклад, азот або діоксид вуглецю. В переважному варіанті робочим газом є або вихідний етилен, або вихідний кисень, або газоподібний потік, що повертається до процесу, або суміш двох чи більшого числа цих матеріалів. Перевага застосування вихідного кисню як робочого газу полягає в тому, що реагент, який служить "джерелом тепла", подають разом з рідиною, яку використовують для "відведення тепла", тобто рідкий хладагент спрямовують в точку максимальної потреби в ньому. Інша перевага використання кисню як робочого газу полягає в тому, що він усуває потребу

в наявності окремого штангового обприскувача для введення кисню, дозволяючи тим самим спростити конструкцію установки і поліпшити умови псевдозрідження завдяки зменшенню числа внутрішньокорпусних пристроїв в реакторі. За іншим варіантом як робочий газ можна застосовувати вихідний етилен або сполучення вихідного етилену з вихідним киснем.

Кожне сопло може бути обладнане безліччю випускних пристроїв відповідної конфігурації. Ці випускні пристрої можуть являти собою, наприклад, кільцеві отвори, щілини, еліпсоїди або отвори інших прийнятних конфігурацій. Кожне сопло може мати безліч випускних пристроїв різноманітної конфігурації.

Переважні випускні пристрої характеризуються такими розмірами, що зумовлюють невеликий перепад тиску при проходженні по них.

У варіанті, якому надається перевага, ці випускні пристрої розміщені симетрично по колу кожного сопла, але можуть бути також розміщені на ньому асиметрично.

При подачі робочого газу до кожного сопла підтримують постійний тиск, достатній для розбиття рідини на дрібні краплі та запобігання виходу часток з псевдозрідженого шару або засмічення частками випускних пристроїв сопла.

Відносний розмір змішувальної камери вибирають таким чином, щоб забезпечити оптимальну атомізацію. Об'єм змішувальної (атомізаційної) камери відносно об'єму рідини, що проходить через камеру, виражають як відношення об'єму змішувальної камери в  $\text{см}^3$  до витрати рідини в  $\text{см}^3/\text{с}$ , прийнятні величини значення якого перебувають в інтервалі від  $5 \times 10^{-3}$  до  $5 \times 10^{-1}$ .

В переважному варіанті швидкість рідини підтримують на рівні, що відвертає виділення з потоку рідини будь-яких часток, наприклад, дрібніти.

Масове співвідношення робочий газ / рідина, що подаються кожним соплом, як правило, складає від 1/99 до 25/75.

Форсунок, що приводиться до дії газом, придатну для застосування в запропонованому способі, описано і проілюстровано в міжнародній заявці WO 94/28032.

Можна застосовувати одне сопло або безліч сопел. В переважному варіанті передбачено безліч сопел. Сопло або сопла можуть бути розміщені на реакторній перфорованій плиті або на стінках реактора над цією плитою.

Чисто рідинне розпилювальне сопло, передбачене для використання відповідно до даного винаходу, має щонайменше один впускний і щонайменше один випускний пристрій для рідини, яка перебуває під тиском, причому всередині сопла тиск рідини підтримують на рівні, при якому забезпечується необхідна для досягнення адекватних диспергування і пенетрації всередині реактора з псевдозрідженим шаром кількість руху рідини, що викидається з цього випускного пристрою.

При необхідності падіння тиску в кожному соплі регулюють за допомогою обмежувальних пристроїв, таких, як клапани.

Конфігурація випускних пристроїв може бути аналогічною описаній вище конфігурації для форсунок, що приводяться до дії газом, причому більш

переважною є кільцева конфігурація отворів. Додаткову інформацію, що стосується чисто рідинних розпилювальних сопел, можна знайти в зазначеній вище міжнародній заявці WO 94/28032.

Введення рідини в реактор з псевдозрідженим шаром може служити єдиним засобом відведення тепла з реактора або його можна доповнити одним або декількома іншими засобами тепловідводу з реактора. До таких інших прийнятних засобів відведення тепла відносяться передбачені всередині реактора охолоджувальні трубки/спіралі та пропускання рециркулюючих газів і парів з реактора по зовнішніх охолоджувальних трубках/змійовиках або теплообмінниках перед повторним введенням в реактор.

За іншим варіантом або додатково перед введенням в реактор рідину можна охолоджувати, наприклад, з застосуванням техніки штучного охолодження. Це дозволяє створити в реакторі ще більший охолоджувальний ефект у порівнянні з ефектом, що забезпечується тільки одним випаровуванням рідини. Додаткове охолодження рідини може бути досягнуте за допомогою прийнятних охолоджувальних засобів, наприклад, простого теплообмінника або холодильної машини.

В способі за даним винаходом можна застосовувати технічні етилен і оцтову кислоту з подальшою очисткою або без неї. Як кисневмісний газ можна використовувати газ, більш багатий або бідний на молекулярний кисень, ніж повітря, однак більш переважним є практично чистий молекулярний кисень. В ході проведення процесу необхідно приділяти особливу увагу зведенню до мінімальної небезпеки вибуху, пов'язаної із застосуванням кисневмісного вихідного газу.

У способі за даним винаходом можна використовувати псевдорозріджений шар будь-якого каталітичного матеріалу, ефективного при конверсії етилену, оцтової кислоти і кисню у вінілацетат. Придатні для псевдорозріджених шарів каталітичні матеріали і способи їхнього приготування описані, наприклад, в згаданих вище європейських заявках A-0672453 і A-0685451. Придатний каталізатор містить паладій і один або декілька промоторів, відібраних з лужних металів, лужноземельних металів, перехідних металів і лантанідних металів, нанесених на відповідний носій, наприклад, на діоксид кремнію. Приклади промоторних металів містять калій, натрій, барій, кадмій, сурму і лантан. Промотори звичайно використовують у вигляді розчинів прийнятних солей металів, наприклад, карбоксилатних солей, звичайно ацетатів. Концентрацію кожного з більшості промоторів, наприклад, ацетату калію, на каталізаторі необхідно підтримувати в межах 0-1-30 мас. %.

В процесі, що проводять в нерухомому шарі, при отриманні вінілацетату вихідну оцтову кислоту випаровують разом з газоподібною сировиною. В ході реакції каталітичний шар втрачає промотор, наприклад, ацетат калію. Таким чином, при проведенні процесу в нерухомому шарі для випаровування і поповнення витраченого в каталітичному шарі промотору в потоці газу, що уводиться, розпорошують невелику кількість промоторного розчину. Це може бути пов'язане з труднощами технологічного порядку і може призвести до

нерівномірного розподілу промотору, що, в свою чергу, може зумовити неоптимальність експлуатаційних властивостей каталізатора. В способі, здійснюваному в псевдозрідженому шарі відповідно до даного винаходу, промотор більш прийнятне розчиняти в рідкій сировині, що уводиться в цей шар. Оскільки шар перебуває у русі, є флудизованим, при цьому утворюється суміш каталізатора і промотору з рівномірною концентрацією промотору по усьому шару. Це є очевидним вдосконаленням порівняно з умовами проведення процесу в нерухомому шарі і повинно призвести до підвищених продуктивності і селективності, оскільки вміст промотору можна легко регулювати. Для спостереження за концентрацією промотору і з метою спростити регулювання кількості рідкої сировини промотору, що уводиться до потоку, з тим, щоб підтримати відповідну його концентрацію в каталізаторі, з реактора можна відбирати проби каталізатора.

Взаємодію етилену, оцтової кислоти і кисневмісного газу доцільно проводити при підвищеній температурі, здебільшого в інтервалі 100-250°C, переважно в межах 135-195°C. Цю взаємодію доцільно проводити під підвищеним надлишковим тиском в інтервалі 0-300 фунтів/кв дюйм, переважно в межах 75-150 фунтів/кв дюйм.

Концентрація етилену, оцтової кислоти і кисню в газоподібній сировині може варіюватися. Як правило, ефективними є наступні інтервали в мол %

етилен 30-70%, переважно 35-65%, найбільш переважно 40-60%,

оцтова кислота 10-25%, переважно 12-22%, найбільш переважно 15-20%,

кисень 0-25%, переважно 4-16%

Інша частина сировини (до загальної кількості 100 мол %) припадає на газоподібні інертні матеріали, наприклад, діоксид вуглецю, етан і аргон, газоподібного рециркуляційного потоку і рідкий в нормальних умовах побічний продукт, що повертається в процес.

Далі даний спосіб проілюстрований з посиланнями на приклади.

Приклад 1. Розрахунковим шляхом було встановлено, що коли при отриманні вінілацетату каталізованим взаємодією етилену, оцтової кислоти і кисню в псевдозрідженому шарі використали потоки 1 і 2 з таблиці 1 і ці потоки вводили в реактор з псевдозрідженим шаром у вигляді парової фази під надлишковим тиском 8 бар і при 155°C, у випадку стехіометричних реакцій, наведених в таблиці 2, в результаті взаємодії з досягненням ступеня і конверсії, наведених в таблиці 3, виділялося, певно, приблизно 8,7МВт тепла (ступінь реакції визначають як число молей, що утворюється при застосуванні будь-якого компонента, поділене на стехіометричний коефіцієнт).

Однак коли потік 1 вводили в реактор при 155°C, а потік 2 вводили таким чином, що 50% цього потоку припадали на рідку фазу при 155°C, і в реакторі підтримували температуру 155°C, кількість тепла, що виділялося, зменшувалася, певно, приблизно до 3,7МВт.

Результати цих двох розрахунків показують, що деяка кількість тепла, що вивільнювалося під час взаємодії, витрачувалася на випаровування рідкої сировини, зменшуючи тим самим загальну потребу у відведенні тепла за допомогою інших засобів, наприклад, охолоджувальних трубок/спіралей.

Таблиця 1

Потік компонента змішана фаза	Потік 1	Потік 2
Витрата компонентів кг/год		
Азот (N <sub>2</sub> )	99	0
Аргон (Ar)	69	0
Кисень (O <sub>2</sub> )	8567	0
Метан (CH <sub>4</sub> )	11	0
Етилен (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	39282	0
Етан (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	25	0
Діоксид вуглецю (CO <sub>2</sub> )	20796	0
Вінілацетат	0	4252
Вода (H <sub>2</sub> O)	0	10270
Оцтова кислота	0	29099
Загальна витрата (кг/год)	68849	43621

Таблиця 2

1	$C_2H_4 + C_2H_4O_2 + 1/2O_2 \rightarrow C_4H_6O_2 + H_2O$
2	$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$
3	$C_2H_4 + C_2H_4O_2 \rightarrow C_4H_8O_2$
4	$C_2H_4 + C_3H_6O_2 + 1/2O_2 \rightarrow C_5H_8O_2 + H_2O$
5	$C_2H_4 + 2C_2H_4O_2 + 1/2O_2 \rightarrow C_6H_{10}O_4 + H_2O$

Таблиця 3

Ступінь реакції 1	128,89
Ступінь реакції 2	8,03
Ступінь реакції 3	0,0593
Ступінь реакції 4	0,0146
Ступінь реакції 5	0,1204

Порівняльне випробування

Вініл ацетатний реактор з псевдозрідженим шаром працював під надлишковим тиском 8 бар і при температурі шару 152°C при середньогодинній швидкості подачі газу 116 год<sup>-1</sup> (в умовах процесу). Вміст металів в каталізаторі складав (в мас. %)

0,44 Pd, 0,36 Au і 2,5 K. Загальний склад сировини (в мол. %) виражався співвідношенням етилен: оцтова кислота: кисень: азот відповідно 52:9:9:9. Оцтову кислоту вводили в реактор з основним потоком газу, що подається через випарувач при 150°C через днище реактора. Температу-

ра шару наведена в таблиці 4

Змонтований на лінії аналізатор кисню показував, що конверсія кисню в продукти складала 45%

Цей приклад не відповідає даному винаходу, оскільки жоден з компонентів не вводили в реактор в формі рідини. Він наведений тільки з порівняльною метою.

Приклад 2. Порівняльне випробування повторювали, за винятком того, що оцтову кислоту в реактор вводили в формі рідини при кімнатній температурі за допомогою розприскувача, встановленого в напрямку впускного пристрою реактора всередині каталітичного шару. Температура шару вказана в таблиці 4.

Змонтований на лінії аналізатор кисню показував, що конверсія кисню в продукти складала 43%. Це вказує на те, що при порівняльному випробуванні і в прикладі 2 досягалися майже однакові

теплові ефекти реакції.

З даних в таблиці 4 є очевидним вплив введення холодної рідини безпосередньо в каталітичний шар на реакційну екзотерму, що спостерігається. За реакційну екзотерму вважають температурну різницю спіралей або масла нагрівачів у системі, якщо процес в ній проводять з вихідними реагентами без кисню, і у системі, якщо процес в ній проводять з подачею кисню. Коли вихідну оцтову кислоту випаровують, реакційну екзотерму спостерігають по всьому шару. Коли оцтову кислоту вводять в формі рідини, реакційна екзотерма істотно знижується в нижній і середній секціях шару. Ці результати показують, що пряме введення рідин в реакторний шар дозволяє відводити деяку кількість реакційного тепла. Каталізатор при цьому не агломерує і не дефлюїдується.

Таблиця 4

1. Сполучення в реакторі	Температура в реакторі (°C)					
	Порівняльне випробування			Приклад 2		
	Пари оцтової кислоти, без кисню	Пари оцтової кислоти + 7,6 молей O <sub>2</sub>	Реакційна екзотерма	Пари оцтової кислоти, без кисню	Пари оцтової кислоти + 7,6 молей O <sub>2</sub>	Реакційна екзотерма
Верхня частина реакторного шару	152	152		152	152	
всередині реактора						
всередині реактора	152	152		152	152	
спіраль нагрівача	254	239	15	253	239	14
масло нагрівача	135	129	6	135	132	3
Середня частина реакторного шару	152	152		152	151	
всередині реактора						
всередині реактора	152	152		152	152	
спіраль нагрівача	228	222	6	231	228	3
масло нагрівача	40	136	4	139	138	1
Нижня частина реакторного шару	152	152		151	150	
всередині реактора						
всередині реактора	52	152		152	152	
спіраль нагрівача	249	240	9	251	251	0
масло нагрівача	41	134	7	141	140	1

-----