



УКРАЇНА

(19) UA (11) 59348 (13) C2
(51) 7 C07C69/15,53/08,51/25,67/055МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ОБ'ЄДНАНИЙ СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВІНІЛАЦЕТАТУ ТА/АБО ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

1

(21) 98052333
(22) 05 08 1997
(24) 15 09 2003
(86) PCT/GB97/02101, 05 08 1997
(31) 9616573 3
(32) 07 08 1996
(33) GB
(46) 15 09 2003, Бюл. № 9, 2003 р
(72) Джобсон Саймон, GB, Уотсон Дерік Джон, GB
(73) БП КЕМІКЕЛЗ ЛІМІТЕД, GB
(56) GB 1209727, А, 21 10, 1970
GB 1010068, А, 17 11 1965
Anonymous "33830 - Chemical Process" Research Disclosure, Emsworth, Jun 1992, no 338, p 445-447
(57) 1 Об'єднаний спосіб одержання оцтової кислоти і/або вінілацетату, що включає такі стадії
а) контактування в першій реакційній зоні газоподібної сировини, що містить етилен і/або етан, з газом, що містить молекулярний кисень, за присутності каталізатора, ефективного для окиснення етилену в оцтову кислоту і/або етану в оцтову кислоту і етилен, з одержанням першого газоподібного продукту, який включає оцтову кислоту, воду, етилен (або як етилен, що не прореагував, і/або як етилен, що утворюється як побічний продукт),
б) контактування в другій реакційній зоні за присутності або відсутності додаткових кількостей етилену і/або оцтової кислоти щонайменше частини першого газоподібного продукту, який включає щонайменше оцтову кислоту та етилен, із газом, що містить молекулярний кисень, за присутності каталізатора, ефективного при одержанні вінілацетату, з одержанням другого продукту, що включає вінілацетат, воду та оцтову кислоту,
в) поділ продукту зі стадії (б) дистиляцією на верхню азеотропну фракцію, що включає вінілацетат і воду, та нижню фракцію, що включає оцтову кислоту, і
г) або
I) виділення оцтової кислоти з нижньої фракції, яка одержана на стадії (в), або
II) виділення вінілацетату з азеотропної фракції, яка одержана на стадії (в), або
III) виділення оцтової кислоти з нижньої фракції, яка одержана на стадії (в), і виділення вінілацетату з верхньої азеотропної фракції, яка одержана на стадії (в)

2

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що оцтову кислоту виділяють з нижньої фракції, яка одержана на стадії (в), а азеотропну фракцію, одержану на стадії (в), після часткового або повного відокремлення від неї води повертають на стадію (в)
3 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що вінілацетат виділяють з азеотропної фракції, яка одержана на стадії (в), а нижню фракцію, одержану на стадії (в), повертають на стадію (б)
4 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що оцтову кислоту виділяють з нижньої фракції, яка одержана на стадії (в), а вінілацетат виділяють з азеотропної фракції, яка одержана на стадії (в)
5 Спосіб за пп. 3 або 4, який відрізняється тим, що вінілацетат виділяють з азеотропної фракції, яка одержана на стадії (в), декантацією
6 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що оцтову кислоту виділяють із газоподібного продукту, який відводять зі стадії (а)
7 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що разом з етиленовою і/або етановою сировиною і газом, що містить молекулярний кисень, до першої реакційної зони вводять воду (водяну пару)
8 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що для окиснення монооксиду вуглецю у діоксид вуглецю в першій реакційній зоні використовують додатковий каталітичний компонент
9 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що до першої реакційної зони вводять етилен та етан
10 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що як газ, який містить молекулярний кисень, у першій реакційній зоні використовують кисень
11 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що газ, який містить молекулярний кисень, подають до першої реакційної зони незалежно від подавання етиленової і/або етанової сировини
12 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що газ, який містить молекулярний кисень, подають до другої реакційної зони незалежно від подавання оцтової кислоти та етилену як реагентів

(13) C2
(11) 59348
(19) UA

13 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що до другої реакційної зони вводять додаткову кількість етилену і/або оцтової кислоти

14 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що в другій реакційній зоні використовують палладієвмісний каталізатор і в ході реакції в ній з ним витрачають монооксид вуглецю, який відводять з першої реакційної зони

15 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що перший продукт включає

також етан, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю і/або азот

16 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що в другій реакційній зоні газ, який містить молекулярний кисень, контактує щонайменше з частиною першого газоподібного продукту, який включає оцтову кислоту, етилен і також один або декілька таких продуктів як вода, етан, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю і/або азот

17 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що другий продукт включає етилен

Даний винахід відноситься до об'єднаного способу одержання оцтової кислоти та/або вінілацетату, зокрема до об'єднаного способу одержання або оцтової кислоти чи вінілацетату, або як оцтової кислоти, так і вінілацетату в будь-якому заданому співвідношенні та у варіюваних співвідношеннях з газоподібною сировиною, що включає етилен та/або етан

Оцтова кислота, що придатна для використання як сировина при одержанні вінілацетату, може бути одержана за декількома методами, які звичайно здійснюють в промисловості, наприклад, рідкофазовим карбонілюванням метанолу та/або його реакційноздатного похідного в присутності каталізатора на основі благородного металу групи VIII, алкілйодидного промотору і води в певній концентрації, однак сам по собі такий процес не легко піддається об'єднанню, оскільки невеликі кількості йодиду в кислоті є, як відомо, отрутою для вінілацетатних каталізаторів на палладієвій основі. В іншому варіанті оцтову кислоту можна одержувати каталітичним окисненням етилену та/або етану. Однак незважаючи на те, що цей метод є привабливим з точки зору об'єднання процесів, йому притаманний недолік, який полягає в тому, що при здійсненні цього методу як побічний продукт утворюється більшість води. Більш того, за більш прийнятним методом з метою підвищення селективності процес проводять з додаванням до сировини технологічної води (водяної пари). Ця вода, а також та, що утворюється в процесі, потребує вилучення, що неминуче пов'язане з проведенням дорогої операції виділення продукту

В промисловості вінілацетат звичайно одержують контактуванням оцтової кислоти та етилену з молекулярним киснем в присутності каталізатора, ефективного для утворення вінілацетату. Прийнятний каталізатор може включати палладій, ацетат лужного металу як промотор і необов'язково співпромотор (наприклад, золото або кадмій), нанесені на каталітичний носій. Оцтова кислота, одержана карбонілюванням, звичайно потребує трудомісткої очистки для вилучення, окрім іншого, йодидів, які потрапляють в процес зі звичайно застосовуваною каталітичною системою, адже відомо, що йодиди є потенційними каталітичними отрутами при одержанні вінілацетату. Етиленова сировина, як правило, потребує очистки для вилу-

чення інертних вуглеводнів, таких, як етан, що входить до складу продуктів, які утворюються в процесі роботи крекінг-установки. В іншому варіанті процес одержання вінілацетату потребує дорогої продувки для вилучення накопичених вуглеводнів

Сполучення способів одержання вінілацетату в даній галузі техніки відомі. Так, наприклад, в патенті Великобританії 1139210 описано парофазовий спосіб одержання ненасичених органічних складних ефірів з вихідної суміші, включаючи алкен та кисневмісний газ, здійснення якого не потребує наявності органічної карбонової кислоти у вихідній реакційній суміші, і зокрема описано спосіб одержання вінілацетату з етилену та кисню за відсутності оцтової кислоти у вихідній, сирій суміші. В цьому способі передбачене контактування газоподібною сировиною, включаючи алкен і кисневмісний газ, з каталізатором, який являє собою метал палладієвої (або платинової групи) або сполуку металу, нанесену на оксид алюмінію, з одержанням як реакційного продукту суміші, що включає ненасичений органічний складний ефір, причому в більш прийнятному варіанті каталізатори використовують по черзі. В описі не йдеться про використання мішаних вуглеводневих вихідних продуктів, одержання води та її вилучення, про виділення оцтової кислоти і фактично докладно не наведено жодних різноманітних деталей застосування установки та їхній внутрішній взаємозв'язок

B Research Disclosure, червень 1992р, стор 446, описано спосіб одержання продукту з етану та/або етилену, що містить оцтову кислоту, в якому передбачено

(I) взаємодію етану та/або етилену з киснем на стадії окиснення з одержанням як реакційного продукту включаючи оцтову кислоту суміші, що містить окрім оцтової кислоти непрореагований етан і етилен та/або непрореагований етилен і монооксид вуглецю необов'язково спільно з діоксидом вуглецю та водою,

(II) обробку цієї одержаної як реакційний продукт суміші після виділення або без виділення оцтової кислоти окисненням, в якому монооксид вуглецю селективно окиснюють до діоксиду вуглецю в присутності непрореагованого етану і етилену та/або непрореагованого етилену,

(III) вилучення діоксиду вуглецю з суміші та

(IV) повернення непрореагованого етану не-обов'язково разом з етиленом та/або непрореаго-ваного етилену на стадію окиснення етану та/або етилену

В одному з варіантів цього винаходу реакцій-ний продукт зі стадії (II), включаючий оцтову кис-лоту, непрореаговані етан (якщо є) і етилен, після вилучення або без вилучення діоксиду вуглецю і води подають в реактор, що містить прийнятний каталізатор, для одержання етилацетату або, при доданні кисню, для одержання вінілацетату. В описі цього винаходу не йдеться ani про виділення як оцтової кислоти, так і вінілацетату, ani про роль води

В патенті Великобританії 1209727 описаний спосіб одержання вінілацетату каталітичним окис-ненням етилену в присутності оцтової кислоти, в якому усунено накопичування в рециркуляційних газах домішок і водночас з цим забезпечується одержання оцтової кислоти, необхідної для одер-жання вінілацетату, причому цей спосіб по суті включає стадію вилучення відповідної фракції ре-циркуляційних газів з реактора, в якому утворю-ється вінілацетат, стадію каталітичного окиснення етилену, що міститься в цій фракції, до оцтової кислоти з використанням газоподібного кисню і стадію подачі утвореної оцтової кислоти в реак-тор, в якому утворюється вінілацетат, причому умови процесу такі, що при них вміст побічних продуктів в рециркуляційних газах підтримується на рівні нижче 20 об. %, а кількість утвореної оцтової кислоти виявляється достатньою для по-повнення витрати оцтової кислоти на одержання вінілацетату. В цьому патенті не йдеться ani про використання мішаних вихідних вуглеводнів, ani про виділення як оцтової кислоти, так і вінілацета-ту як продуктів, ani про одночасно одержувану воду та її роль в здійсненні цього способу

Існує необхідність в розробці об'єданого спо-соби, який дозволив би одержувати щонайменше один з таких продуктів, як оцтова кислота і вініла-цетат

Таким чином, згідно з даним винаходом про-понується об'єданий спосіб одержання оцтової кислоти та/або вінілацетату, що включає

(а) контактування в першій реакційній зоні га-зоподібної сировини, що містить етилен та/або етан і необов'язково водяну пару, з газом, що мі-стить молекулярний кисень, в присутності каталіза-тора, ефективного для окиснення етилену в оцто-ву кислоту та/або етану в оцтову кислоту і етилен, з одержанням першого продукту, включаючого оцтову кислоту, воду, етилен (або у вигляді непро-реагованого етилену та/або етилену, що утворю-ється у вигляді побічного продукту) і необов'язково етан, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю та/або азот,

(б) контактування в другій реакційній зоні за присутності або відсутності додаткових кількостей етилену та/або оцтової кислоти щонайменше час-тини першого газоподібного продукту, включаючо-го щонайменше оцтову кислоту, етилен і необов'яз-ково також один або декілька таких продуктів, як вода, етан, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю та/або азот, з газом, що містить молекулярний кисень, в присутності каталізатора, ефективного

при одержанні вінілацетату, з одержанням другого продукту, включаючого вінілацетат, воду, оцтову кислоту і необов'язково етилен,

(в) поділ продукту зі стадії (б) дистиляцією на верхню азеотропну фракцію, включаючу вінілаце-тат і воду, і нижню фракцію, включаючу оцтову кислоту, та

(г) або

(I) виділення оцтової кислоти з нижньої фрак-ції, одержаної на стадії (в), і необов'язкове повер-нення азеотропної фракції, одержаної на стадії (в), після часткового або повного відокремлення від неї води, на стадію (в), або

(II) виділення вінілацетату з азеотропної фра-кції, одержаної на стадії (в), і необов'язкове повер-нення нижньої фракції, одержаної на стадії (в), на стадію (б), або

(III) виділення оцтової кислоти з нижньої фра-кції, одержаної на стадії (в), і виділення вінілаце-тату з верхньої азеотропної фракції, одержаної на стадії (в)

Спосіб у вигляді сполучення стадій (а) - (в) і (г)

(I) можна розглядати як спосіб одержання оцтової кислоти окисненням етиленової та/або етанової сировини, в якій одержувану у вигляді побічного продукту або таку, що додається, воду доцільно вилучати дистиляцією у вигляді азеотропу вініла-цетат/вода, в результаті чого залишається практи-чно суха оцтова кислота як продукт, причому віні-лацетат, що використовується в азеотропній перегонці, утворюється внаслідок взаємодії доста-тньої частки оцтової кислоти, одержуваної окис-ненням етилену (що міститься або як непрореаго-ваний етилен, або як етилен, що утворюється при окисненні етану), з газом, що містить молекуляр-ний кисень

Спосіб у вигляді сполучення стадій (а) - (в) і (г)

(II) можна розглядати як об'єданий спосіб одер-жання вінілацетату з етилену та/або етану шляхом проміжного одержання оцтової кислоти, причому у порівнянні з повністю самостійним способом одер-жання оцтової кислоти такий спосіб має наступні переваги

(I) В тій мірі, в якій як сировину використову-ють суміш етилену і етану, забезпечується можли-вість спростити утилізацію газів, що відходять з крекінг-установки, або частково очищеної суміші етилен/етан, яка в інших обставинах може спалю-ватися в факелі або піддаватися подальшій очист-ці. Здійснювана продуванням очистка від інертних вуглеводнів, наприклад, від етану, або виключа-ється, або скорочується, оскільки в об'єданому способі їх можна окисляти

(II) Воду, що утворюється як побічний продукт, разом з оцтовою кислотою в ході реакції окиснен-ня, спільно з оцтовою кислотою можна подавати на стадію одержання вінілацетату, а не вилучати її. Внаслідок цього забезпечується перевага, що полягає в можливості її (води) відокремлення азе-отропною перегонкою з вінілацетатом

(III) Забезпечується можливість комбінованого використання інфраструктури, допоміжних засобів та інших характерних технічних засобів, напри-клад, потрібні лише один компресор для подачі газоподібної сировини і лише одна система мокрої очистки газів, що відходять, в той час як для здійс-

нення кожного з самостійних способів одержання оцтової кислоти і вінілацетату потрібні свої власні компресор для подачі газоподібної сировини і система мокрої очистки газів, що відходять

(IV) Скорочується потреба в проміжних засобах зберігання в порівнянні з потребами в них при здійсненні самостійних способів

Переваги (III) і (IV) дозволяють скоротити капітальні та технологічні витрати

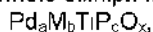
(V) Забезпечується можливість підсумовування (накопичування) тепла, так, наприклад, етилен/оцтову кислоту з першої стадії можна подавати на другу стадію при необхідній підвищеній температурі, при якій оцтова кислота перебуває в пароподібному вигляді, без необхідності підведення тепла для випаровування оцтової кислоти, що потрібне у випадку роздільного здійснення способів одержання оцтової кислоти і вінілацетату

Спосіб у вигляді сполучення стадій (а) - (в) і (г) (III) можна розглядати як об'єднаний спосіб одержання оцтової кислоти і вінілацетату в будь-якому заданому кількісному співвідношенні. Вже саме по собі це є перевагою, оскільки як оцтова кислота, так і вінілацетат є створюваними в світовому масштабі промисловими продуктами, відносні пропорції яких в способі за винаходом можна регулювати, задовольняючи тим самим ринковий попит. Більш того, в сушій має потребу тільки та оцтова кислота, яку виділяють як продукт. В цьому полягає головна перевага з урахуванням того, що приблизно половина створюваної нині у світі оцтової кислоти використовується для одержання вінілацетату.

В першій реакційній зоні здійснюють контактування газоподібної сировини, включаючи етилен та/або етан, з газом, що містить молекулярний кисень, в присутності катализатора, ефективного для окиснення етилену в оцтову кислоту та/або етану в оцтову кислоту і етилен, з одержанням першого продукту, включаючого оцтову кислоту, воду і етилен [стадія (а)]

Катализатором, ефективним для окиснення етилену в оцтову кислоту та/або етану в оцтову кислоту і етилен, може служити будь-який прийнятний катализатор, відомий в даній галузі техніки, наприклад, такий, як описані в патентах США 5304678 і 5300682, в європейських заявках 0407091, 0620205 і 0294845 та в японській заявці А-06-293695

В патенті США 5304678 описано твердий катализатор, ефективний для окиснення етилену молекулярним киснем з одержанням оцтової кислоти, причому цей катализатор, включаючий елементи в певних пропорціях, характеризується наступною емпіричною формулою



де

М вибирають з Cd, Au, Zn, Ti, лужних металів і лужно-земельних металів,

а означає 0,0005-0,2,

б означає число від нуля до 3а,

с означає 0,5-2,5 і

х означає число, достатнє для задоволення валентних потреб інших присутніх елементів, при цьому такий катализатор містить кристалічний TiP_2O_7

В патенті США 5300682 описаний твердий ка-

тализатор, ефективний для окиснення етану з одержанням оцтової кислоти і етилену, причому цей катализатор, включаючий елементи в відносних атомарних пропорціях, характеризується наступною емпіричною формулою



де М означає один або декілька необов'язкових елементів, вибраних з Co, Cu, Re, Fe, Ni, Nb, Cr, W, U, Ta, Ti, Zr, Zn, Hf, Mn, Pt, Pd, Sn, Sb, Bi, Ce, As, Ag і Au,

а означає 0,5-3,

б означає 0-1 і

х означає число, що визначається валентними потребами інших елементів катализатора,

при цьому катализатор містить кристалічний ванаділпірофосфат $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$

В європейській заявці 0407091 описаний катализатор, ефективний для окиснення газоподібних етану та/або етилену з одержанням етилену та/або оцтової кислоти, цей катализатор включає елементи А, Х і Y в сполученні з киснем, причому грам-атомне співвідношення між цими елементами А Х Y становить а б с,

де

А означає $\text{Mo}_a\text{Re}_b\text{W}_c$,

Х означає Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V та/або W, більш прийнятно Mn, Nb, V

та/або W,

Y означає Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti та/або U, а

більш прийнятно Sb, Ce та/або U,

а означає 1,

б означає 0-2, більш прийнятно 0,05-1,0,

с означає 0-2, більш прийнятно 0,001-1,0, найбільш прийнятно 0,05-1,0, за умови, що загальне значення "с" для Co, Ni та/або Fe становить менше 0,5,

$d+e+f=a$,

d означає або нуль, або число, яке більше нуля,

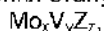
e перевищує нуль і

f або дорівнює нулю, або перевищує нуль

В європейській заявці 0620205 описаний катализатор, ефективний при одержанні оцтової кислоти з етилену і кисню, причому цей катализатор включає (а) металевий Pd і (б) щонайменше один представник, вибраний з групи, включаючої гетеропоплексиди та їхні солі, і необов'язково (в) щонайменше один представник, обраний з групи, яка включає метали груп 1В, 4В, 5В і 6В Періодичної таблиці елементів. Гетеропоплексиди можуть містити один гетероатом і один або декілька попіатомів. Більш прийнятний гетероатом може бути обраний з групи, включаючої фосфор, кремній, бор, алюміній, германій, титан, цирконій, церій, кобальт, хром і сірку, а більш прийнятні попіатоми можуть бути обрані з групи, включаючої молібден, вольфрам, ванадій, ніобій і тантал. Більш прийнятний компонент (в) може бути обраний з міді, срібла, олова, свинцю, сурми, вісмуту, селену і телуру.

В європейській заявці 0294845 описаний катализатор, ефективний при окисненні етану в оцтову кислоту і етилен (як побічний продукт) та/або при окисненні етилену в оцтову кислоту і включаючий щонайменше два різних каталітичних структурних

елементи. Перший каталітичний структурний елемент являє собою кальцинований каталізатор окиснення етану формули



в якому метали перебувають в сполученні з киснем в формі різних окислів. В цій формулі Z може бути відсутній або може означати один або декілька представників групи, включаючи Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ce, Al, Ti, Zr, Hf, Pb, Nb, Ta, As, Sb, Bi, Cr, W, U, Te, Fe, Co, Ni, x означає 0,5-0,9, y означає 0,1-0,4, а z означає 0-1.

Другий каталітичний структурний елемент являє собою каталізатор ідентифікації етилену та/або каталізатор окиснення етилену і включає один або декілька матеріалів наступних класів

(I) каталітичне молекулярне сито, таке, як цеоліт Y, силікат, алюмофосфат або металоалюмофосфат,

(II) паладійовий оксидний каталізатор,

(III) вольфрамфосфоровий оксидний каталізатор,

(IV) оловомолібденівий оксидний каталізатор

В заявці на патент Японії А-06-293695 описаний спосіб окиснення етилену в оцтову кислоту в присутності паладійового каталізатора на носію, що містить один або декілька металів, обраних з хрому, ванадію, молібдену і вольфраму.

Каталізатор, ефективний для окиснення етилену та/або етану, може бути використаний на носію або не на носію. Приклади прийнятних носіїв включають діоксид кремнію, діатомовий ґрунт, монтморилоніт, оксид алюмінію, кремнійдіоксид-алюмінійоксид, діоксид цирконію, діоксид титану, карбід кремнію, активоване вугілля та їхні суміші. Каталізатор, ефективний для окиснення етилену та/або етану, може бути використаний в формі нерухомого або псевдоспрідженого шару.

Газом, що містить молекулярний кисень, в першій реакційній зоні може служити повітря або газ, який багатше або бідніше на молекулярний кисень, ніж повітря. Прийнятний газ може являти собою, наприклад, кисень, розбавлений відповідним розріджувачем, наприклад, азотом або діоксидом вуглецю. Більш прийнятним газом, що містить молекулярний кисень, є кисень. В більш прийнятному варіанті цей газ, що містить молекулярний кисень, подають в першу реакційну зону незалежно від подачі етиленової та/або станової сировини.

Етиленова та/або етанова сировина на стадії (а) способу за даним винаходом може бути практично чистою або може бути змішаною з одним або декількома такими матеріалами, як азот, метан, діоксид вуглецю, водень і невеликі кількості C_3/C_4 алкенів/алканів.

В більш прийнятному варіанті спільно з етиленовою та/або становою сировиною і газом, що містить молекулярний кисень, в першу реакційну зону вводять воду (водяну пару), оскільки це дасть можливість підвищити селективність відносно до оцтової кислоти. Більш прийнятна кількість водяної пари, що вводиться на стадії (а), перебуває в інтервалі від більше 0 до 50 мол %, більш прийнятно 10-30 мол %.

В більш прийнятному варіанті газоподібна сировина на стадії (а) способу за даним винаходом (етилен та/або етан) разом з газом, що містить молекулярний кисень, пропускають через каталізатор зі середньогодинною швидкістю подачі газу (СШПГ) 1000-10000 год⁻¹.

Стадію (а) способу за даним винаходом доцільно здійснювати при температурі в інтервалі 100-400°C, звичайно в інтервалі 140-210°C.

Стадію (а) способу за даним винаходом доцільно здійснювати під атмосферним або підвищеним тиском, наприклад, в інтервалі 80-400 фунтів/кв дюйм.

На стадії (а) способу за даним винаходом, як правило, може бути досягнута конверсія етилену в інтервалі 5-99%.

На стадії (а) способу за даним винаходом, як правило, може бути досягнута конверсія кисню в інтервалі 30-100%.

Прийнятна продуктивність каталізатора (об'ємна продуктивність каталізатора) на стадії (а) способу за даним винаходом складає від 100 до 10000 г оцтової кислоти/год/л каталізатора.

В залежності від природи каталізатора, що використовується на другій стадії, доцільно, щоб перший газоподібний продукт містив монооксид вуглецю як побічний продукт в низькій концентрації, оскільки на деякі каталізатори для одержання вінілацетату він може чинити небажаний вплив. Використовуючи ці каталізатори у випадку етиленової сировини, в більш прийнятному варіанті в першому реакторі застосовують каталізатор, такий, як описано в європейській заявці 0620205, який спричиняє утворення як побічного продукту незначної кількості монооксиду вуглецю. У випадку етанової або етиленової сировини для окиснення монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю в першій реакційній зоні може бути використаний додатковий каталітичний компонент. Він може міститися в каталізаторі або у вторинному шарі.

Газоподібний продукт, що відводиться зі стадії (а), включає оцтову кислоту, етилен і воду і може містити етан, кисень, азот і як побічні продукти оцтовий альдегід, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю. Оцтовий альдегід і монооксид вуглецю звичайно піддають конверсії газом, що містить молекулярний кисень, з утворенням відповідно оцтової кислоти і діоксиду вуглецю або в другій реакційній зоні, або (після повернення в процес) в першій реакційній зоні. Етилен міститься в газоподібному продукті, що відводиться зі стадії (а), або у вигляді реагенту, який не зазнав перетворення, якщо етилен входить до складу сировини, та/або продукту окиснення, якщо сировина включає етан.

Газоподібний продукт зі стадії (а) можна подавати в другу реакційну зону на стадії (б) спільно з необов'язковою додатковою кількістю газу, що містить молекулярний кисень, з необов'язковою додатковою кількістю етилену і необов'язковою додатковою кількістю оцтової кислоти. З газоподібного продукту, що відводиться зі стадії (а), необов'язково можна виділяти оцтову кислоту як побічний продукт.

Каталізатор, ефективний при одержанні вінілацетату, який використовують на стадії (б) способу за даним винаходом, може включати будь-який

прийнятний каталізатор, відомий в даній галузі техніки, наприклад, такий, як описано в патентах Великобританії 1559540 та США 5185308

В патенті Великобританії 1559540 описано каталізатор, ефективний при одержанні вінілацетату в результаті взаємодії етилену, оцтової кислоти і кисню, причому цей каталізатор по суті включає

(1) каталізаторний носій, діаметр часток якого складає 3-7мм, а питомий обсяг пор дорівнює 0 2-1 5мл/г, причому значення рН водної суспензії цього каталізаторного носія з концентрацією 10 мас % складає 3 0-9 0,

(2) паладієвозолотий сплав, розподілений в поверхневому шарі каталізаторного носія, причому цей поверхневий шар виступає на відстань менше 0 5мм над поверхнею носія, паладій в сплаві міститься в кількості 1 5-5 0 г на літр каталізатора, а золото міститься в кількості 0 5-2 25г на літр каталізатора, і

(3) ацетат лужного металу в кількості 5-80г/л каталізатора

В патенті США 5185308 описаний каталізатор з просоченою оболонкою, ефективний при одержанні вінілацетату з етилену, оцтової кислоти і кисневмісного газу, причому цей каталізатор по суті включає

(1) каталізаторний носій, діаметр часток якого складає від приблизно 3 до приблизно 7мм, а питомий обсяг пор дорівнює 0 2-1 5мл/г,

(2) паладій або золото, розподілені в самому зовнішньому шарі часток каталітичного носія товщиною 1 0мм, і

(3) від приблизно 3 5 до приблизно 9 5 мас % ацетату калію, де масове співвідношення між золотом і паладієм в каталізаторі складає 0 6-1 25

Перевага використання паладійвмісного каталізатора полягає в тому, що увесь монооксид вуглецю, що утворюється в першій реакційній зоні, звичайно витрачається в присутності кисню і паладійвмісного каталізатора в другій реакційній зоні, усуваючи тим самим необхідність використання окремого реактора для вилучення монооксиду вуглецю

Стадію (б) способу за даним винаходом, як правило, здійснюють гетерогенно, коли реагенти перебувають в газовій фазі

Етиленовий реагент, що використовується на стадії (б) запропонованого способу, може включати етиленовий продукт зі стадії (а), непрореаговану етиленову сировину зі стадії (а) або етиленовий реагент, що додається

Газ, що містить молекулярний кисень, використовується на стадії (б) способу, що пропонується, може включати газ, що містить непрореагований молекулярний кисень, зі стадії (а) та/або газ, що додається, який містить молекулярний кисень В більш прийнятному варіанті незалежно від подачі оцтової кислоти і етилену як реагентів в другу реакційну зону вводять щонайменше деяку кількість газу, що містить молекулярний кисень

В більш прийнятному варіанті оцтову кислоту, етилен і газ, що містить молекулярний кисень, які взаємодіють на стадії (б) способу, що пропонується, пропускають через

каталізатор зі середньогодинною швидкістю подачі газу (СШПГ) в інтервалі 1000-10000год⁻¹

Стадію (б) способу за даним винаходом доцільно здійснювати при температурі в інтервалі 140-200°C

Стадію (б) способу, що пропонується, доцільно здійснювати під надлишковим тиском в інтервалі 50-300 фунтів/кв дюйм

Стадію (б) можна здійснювати або в нерухомому, або в псевдозрідженому шарі

На стадії (б) способу за даним винаходом може бути досягнута конверсія оцтової кислоти в інтервалі 5-50%

На стадії (б) способу, що пропонується, може бути досягнута конверсія кисню в інтервалі 20-100%

На стадії (б) способу за даним винаходом може бути досягнута конверсія етилену в інтервалі 5-100%

Прийнятна об'ємна продуктивність каталізатора (ОПК) на стадії (б) способу за даним винаходом складає від 300 до 10000г вінілацетату/год/л каталізатора, але прийнятною є також продуктивність, що складає > 10000г вінілацетату/год/л каталізатора

Другий продукт, що відводиться зі стадії (б) способу, який пропонується, включає вінілацетат, воду і оцтову кислоту, а також необов'язково непрореагований етилен, етан, оцтовий альдегід, азот, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю В більш прийнятному варіанті в проміжку між стадією (б) і стадією (в) способу, що пропонується, з другого продукту вилучають етилен, етан, оцтовий альдегід, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю, якщо вони містяться, здебільшого у вигляді верхньої газоподібної фракції скрубєрної колони, з нижньої частини якої відводять рідку фракцію, включаючи вінілацетат, воду і оцтову кислоту

Другий продукт, що відводиться зі стадії (б), включаючи вінілацетат, воду і оцтову кислоту (як за наявності, так і за відсутності проміжної стадії мокрої очистки газів), на стадії (в) поділяють розгонкою на верхню азеотропну фракцію, включаючи вінілацетат і воду, і нижню фракцію, включаючи оцтову кислоту

В варіанті (I) на стадії (г) способу за винаходом з нижньої фракції, одержаної на стадії (в), виділяють оцтову кислоту Виділену оцтову кислоту можна при необхідності піддавати подальшій очистці за відомими методами, наприклад, перегонкою Азеотропну фракцію, виділену у вигляді верхньої фракції, в більш прийнятному варіанті повертають після повного або частково відокремлення від неї води, наприклад, охолодженням і декантуванням, на стадію (в) способу

В варіанті (II) стадії (г) з азеотропної фракції, виділеної на стадії (в), виділяють вінілацетат, що, наприклад, доцільно здійснювати декантуванням При необхідності виділений вінілацетат можна піддавати подальшій очистці за відомим методом Нижню фракцію, включаючи оцтову кислоту, виділену на стадії (а), в більш прийнятному варіанті після подальшої очистки або більш прийнятне без неї повертають на стадію (б) способу

В варіанті (III) на стадії (г) оцтову кислоту виділяють з нижньої фракції, одержаної на стадії (в), а вінілацетат виділяють з верхньої азеотропної фракції, одержаної на стадії (в) Як оцтову кислоту, так

і вінілацетат при необхідності можна піддавати подальшій очистці за відомим методом. Відносний вихід оцтової кислоти і вінілацетату можна регулювати, доводячи його до будь-якого заданого значення.

Співвідношення між загальними величинами виходу продуктів оцтова кислота, вінілацетат в способі, що пропонується, може знаходитися в інтервалі 0 100-100 0, наприклад, 0 100-70 30. Співвідношення 0 100 відповідає варіанту (II) (г) способу, що пропонується, в якому оцтову кислоту повністю піддають конверсії в вінілацетат. Співвідношення 100 0 відповідає варіанту (I) (г) способу, що пропонується, в якому вінілацетат одержують лише в тих кількостях, яких достатньо для азеотропної перегонки, і його не виділяють зовсім. Усі співвідношення, що перебувають в інтервалі між цими двома крайніми значеннями, відповідають варіанту (III) (г) способу, що пропонується, в якому виділяють як оцтову кислоту, так і вінілацетат.

Співвідношення одержуваних продуктів можна варіювати декількома шляхами, включаючи незалежне регулювання співвідношень реагентів та/або реакційних умов на стадії (а) та/або стадії (б) способу, наприклад, незалежним регулюванням концентрації кисню та/або реакційних температур і тиску.

Спосіб за даним винаходом далі проілюстрований прикладом з посиланням на фіг. 1, на якій наведено схематичне зображення установки, що застосовується в способі за даним винаходом.

Ця установка включає першу реакційну зону (1), необов'язковий теплообмінник (2), другу реакційну зону (3), теплообмінник (9), скрубберну колонну (4), першу ректифікаційну колонну (5), декантатор (6), необов'язкову випарну колонну (7) і необов'язкову другу ректифікаційну колонну (8).

В ході проведення процесу газ, що містить молекулярний кисень, необов'язково водяну пару і газоподібну сировину, включаючи етилен та/або етан, подають в першу реакційну зону (1), яка містить каталізатор, ефективний для окиснення етилену з утворенням оцтової кислоти та/або окиснення етану з утворенням оцтової кислоти і етилену. В залежності від масштабу установки перша реакційна зона (1) може включати або єдиний реактор, або декілька паралельно чи послідовно встановлених реакторів. З першої реакційної зони (1) відводять перший газоподібний продукт, включаючий оцтову кислоту, непрореаговану сировину, необов'язково невитрачений газ, що містить молекулярний кисень, і воду спільно з монооксидом вуглецю, діоксидом вуглецю і оцтовим альдегідом як побічними продуктами та інертними матеріалами, і подають в другу реакційну зону (3) через необов'язковий теплообмінник (2), який дозволяє регулювати температуру сировини, що вводиться в другу реакційну зону (3). Якщо теплообмінник (2) не потрібний, то передбачається можливість розміщення першої і другої реакційних зон в одній і тій самій судині. З продуктом, що відводиться з першої реакційної зони (1), можна змішувати додаткову кількість газу, що містить моле-

кулярний кисень, та/або етилен та/або оцтову кислоту, які повертають в процес. В другій реакційній зоні (3) здійснюють контактування оцтової кислоти і етилену з газом, що містить молекулярний кисень, в присутності каталізатора, ефективного при одержанні вінілацетату. В залежності від масштабу установки друга реакційна зона (3) може включати або єдиний реактор, або декілька паралельно чи послідовно встановлених реакторів. З другої реакційної зони (3) відводять продукт, включаючий вінілацетат, воду, необов'язково етан, газоподібні побічні продукти і непрореаговані оцтову кислоту і етилен, і через теплообмінник (9) подають в скрубберну колонну (4), з якої у вигляді верхньої фракції відводять газоподібну суміш, включаючи етилен і необов'язково етан спільно з оцтовим альдегідом, монооксидом вуглецю і діоксидом вуглецю як побічними продуктами і інертними матеріалами, і повертають в першу реакційну зону (1). З нижньої частини скрубберної колони (4) відводять рідку суміш, включаючи вінілацетат, воду, непрореаговану оцтову кислоту і важкі органічні побічні продукти, і подають в першу ректифікаційну колонну (5). Вінілацетат і воду вилучають з першої ректифікаційної колони (5) у вигляді азеотропу, а оцтову кислоту і важкі органічні побічні продукти вилучають у вигляді конденсатної фракції з нижньої частини цієї першої ректифікаційної колони (5). Воду верхньої фракції, що відводиться з першої ректифікаційної колони (5), відділяють в декантаторі (6) від вінілацетату, а одержуваний у вигляді продукту вінілацетат, що відводиться з декантатора (6), очищають за допомогою звичайних засобів, відомих в даній галузі техніки. Конденсатну фракцію, що містить оцтову кислоту, яку відводять з нижньої частини першої ректифікаційної колони (5), можна подавати в необов'язкову випарну колонну (7), в якій оцтову кислоту відділяють у вигляді парової фракції, що містить оцтову кислоту, від важкої, хвостової рідкої фракції (10), включаючи оцтову кислоту і важкі органічні побічні продукти. Оцтову кислоту можна виділити з важкої, хвостової рідкої фракції за допомогою звичайних засобів, відомих в даній галузі техніки. Парову фракцію з необов'язкової випарної колони (7) можна повертати до реакційної зони (3). Частину конденсатної фракції, що містить оцтову кислоту, яка відводиться з нижньої частини першої ректифікаційної зони (5), та/або частину парової фракції, яка відводиться з необов'язкової випарної колони (7), можна вводити в другу ректифікаційну колонну (8). Одержувану як продукт оцтову кислоту необов'язково відводять з верхньої частини другої ректифікаційної колони (8).

Діоксид вуглецю як побічний продукт можна відводити через випускний кран з верхньої частини скрубберної колони (4), наприклад, за рахунок абсорбції сумішшю карбонат/бікарбонат калію.

Апаратами (2) - (7) можуть служити вузли звичайної установки для одержання вінілацетату, що може бути перевагою завдяки зниженню капітальних витрат при монтажі установки.

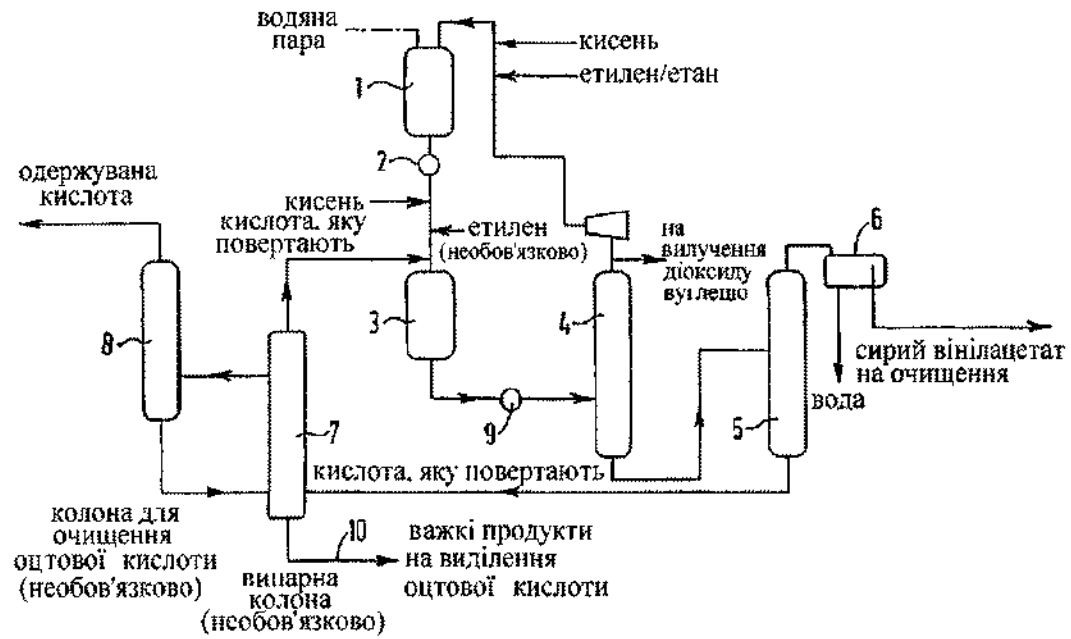


Fig.