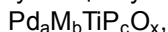


Даний винахід взагалі стосується інтегрованого способу одержання вінілацетату і, зокрема, способу одержання вінілацетату з вихідної газоподібної сировини, що фактично містить етан.

Вінілацетат, як правило, одержують у промисловому масштабі взаємодією оцтової кислоти та етилену з молекулярним киснем у присутності каталізатора, активного при одержанні вінілацетату. Відповідно каталізатор може включати-паладій, промотор на основі ацетату лужного металу та можливий співпромотор (наприклад, золото або кадмій) на каталітичному носії. Оцтова кислота, одержувана карбонілюванням, як правило, вимагає ретельної очистки для видалення, крім усього іншого, йодидів, що утворюються з каталітичної суміші, що звичайно використовується, оскільки йодиди вважаються потенційними отрутами для каталізатора при одержанні вінілацетату.

Комбінації способів одержання вінілацетату відомі в цій галузі техніки. Так, міжнародна заявка № 98/05620 розкриває спосіб одержання вінілацетату та/або оцтової кислоти, що передбачає здійснення першого контакту етилену та/або етану з киснем для одержання першого потоку продукції, що включає оцтову кислоту, воду та етилен, здійснення контакту з киснем у другій реакційній зоні в присутності або при відсутності додаткової кількості етилену та/або оцтової кислоти першого потоку продукції з метою одержання другого потоку продукції, що включає вінілацетат, воду, оцтову кислоту і, можливо, етилен; розділення потоку продукції другого етапу шляхом дистиляції на головну азеотропну фракцію, що містить вінілацетат і воду, і основну фракцію, що містить оцтову кислоту; або регенерацію оцтової кислоти з основної фракції і, можливо, повернення в цикл азеотропної фракції, або регенерацію вінілацетату з азеотропної фракції. Каталізатори, запропоновані в міжнародній заявці № 98/05620 для окиснення етилену або етану в оцтову кислоту, представляють собою каталізатори формули



де М вибирають з Cd, Au, Zn, Ti, лужних металів та лужноземельних металів; інші каталізатори для окиснення етану в оцтову кислоту представляють собою каталізатори формули



де М вибирають 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, або

каталізатори для окиснення етану та/або етилену з утворенням етилену та/або оцтової кислоти включають елементи А, Х і Y, де А означає  $\text{Mo}_d\text{Re}_e\text{W}_f$ , і де Х означає Cr, Mn, Nb, Ta, V або W, і де Y означає Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti або U.

Інші каталізатори для окиснення етану в оцтову кислоту, запропоновані в міжнародній заявці № 98/05620, мають формулу



де Z вибирають з 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.

У заявці на патент США № А-5185308, що цитується в міжнародній заявці № 98/05620, наведені приклади, в яких досягаються об'ємні продуктивності каталізатора в інтервалі між 555 і 993 г вінілацетату за годину на літр каталізатора.

Об'єкт за даним винаходом полягає в створенні інтегрованого способу одержання вінілацетату з газоподібної сировини, що включає, в основному, етан як єдине зовнішнє джерело вуглецю в сировині, що постачається, способу, що має об'ємні продуктивності каталізатора в інтервалі від 100 до 2000 г вінілацетату за годину на літр каталізатора, переважно 500 -1500 г вінілацетату за годину на літр каталізатора.

Відповідно до даного винаходу забезпечується інтегрований спосіб одержання вінілацетату, що включає етапи:

(1) здійснення контакту в першій реакційній зоні газоподібної сировини, що включає, в основному, етан, з газом, що містить молекулярний кисень, у присутності каталізатора з метою одержання першого потоку продукції, що включає оцтову кислоту;

(2) здійснення контакту в другій реакційній зоні вихідної газоподібної сировини, що включає, в основному, етан, з газом, що містить молекулярний кисень, у присутності каталізатора з метою одержання другого потоку продукції, що включає етилен;

(3) здійснення контакту в третій реакційній зоні в присутності або при відсутності додаткової кількості етилену або оцтової кислоти першого газоподібного потоку продукції та другого газоподібного потоку продукції з газом, що містить молекулярний кисень, в присутності каталізатора з метою одержання четвертого потоку продукції, що включає вінілацетат;

(4) розділення потоку продукції етапу (3) та регенерація вінілацетату зі згаданого потоку продукції етапу (3).

Спосіб за даним винаходом базується на даних про те, що певний клас каталізаторів здатний перетворювати етан або в оцтову кислоту, або в етилен з дуже високої селективністю та дуже високою об'ємною продуктивністю каталізатора. Такі розділені потоки етилену та оцтової кислоти потім можуть бути змішані в необхідному співвідношенні та спрямовані безпосередньо в реактор для одержання вінілацетату.

Застосування етану як вихідної сировини замість етилену має ту перевагу, що він міститься в

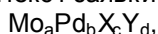
природному газі. У ході обробки природного газу одержують декілька сумішей, що містять етан, які звичайно просто спалюють, але які можуть бути застосовані як джерело вуглецю для здійснення способу за даним винаходом.

Специфічна перевага інтегрованого способу одержання вінілацетату за даним винаходом полягає в тому, що, в принципі, можуть бути поєднані інфраструктури, послуги допоміжних заводських цехів та інші можливості, наприклад, потрібний тільки один компресор, що подає газ, і одна система очистки газу, що відходить, тоді як способи відокремлення оцтової кислоти та вінілацетату вимагають кожний окремого компресора, що подає газ, і окремої системи очистки газу, що відходить.

При поєднанні етапів 1, 2 та 3 за даним винаходом виникає необхідність у зниженні вимог до проміжного збереження в порівнянні з двома окремими способами. Усі ці переваги приводять до зниження капітальних та експлуатаційних витрат.

За винаходом газоподібний сировинний матеріал, що містить, в основному, етан, взаємодіє в першій реакційній зоні з газом, що містить молекулярний кисень, у присутності каталізатора, активного при окисненні етану в оцтову кислоту, з метою одержання першого потоку продукції, що містить оцтову кислоту.

Каталізатор, активний при окисненні етану в оцтову кислоту, може включати будь-який прийнятний каталізатор, описаний у заявці на патент Німеччини № А-19745902, що включена в контекст заявки як посилання. Ці каталізатори мають формулу



де Х і Y мають наступні значення:

Х вибирають з одного або декількох елементів групи, що складається з

Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te і W;

Y вибирають з одного або декількох елементів групи, що складається з

B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Nb, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl та U,

і де a, b, c і d є співвідношеннями грам-атомів та означають

a = 1;

b = 0,0001-0,01; бажано 0,0001-0,005;

c = 0,4-1; бажано 0,5-0,8 і

d = 0,005-1; бажано 0,01-0,3.

Кращими каталізаторами є ті, в яких X означає V, та Y означає Nb, Sb і Ca. Співвідношення Pd вище зазначеної грам-атомної межі сприяє утворенню діоксиду вуглецю; співвідношення Pd нижче зазначеної грам-атомної межі сприяє утворенню етилену та згодом утворенню оцтової кислоти. Каталізатором, особливо бажаним для способу за винаходом, є  $\text{M}_{1,00}\text{Pd}_{0,00075}\text{V}_{0,55}\text{Nb}_{0,09}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}$ .

У другій реакційній зоні, що просторово відокремлена від першої реакційної зони, газоподібна вихідна сировина, що включає, в основному, етан, взаємодіє з газом, що містить молекулярний кисень, у присутності каталізатора, активного при окисненні етану в етилен, з метою одержання другого потоку продукції, що включає етилен.

Каталізатори, активні при окисненні етану в етилен, можуть включати ті ж самі каталізатори, що розкриті вище для окиснення етану в оцтову кислоту. Обидва способи розрізняються за своїми реакційними умовами, особливо за загальним тиском, тривалості перебування в реакційній зоні та за вмістом води в завантаженні. Для окиснення етану в оцтову кислоту більш сприятливим є більш високий тиск у порівнянні з окисним дегідруванням етану в етилен. Оцтова кислота є продуктом, що переважно утворюється при подачі пари разом з етаном та газом, що містить молекулярний кисень, тоді як для окисного дегідрування етану в етилен пара може використовуватися несистематично, але не є абсолютно необхідною.

Прийнятні каталізатори для окисного дегідрування етану в етилен також можуть бути оксидами на основі V-Al, V-Nb-Al, Cr-Nb-Al та Cr-Ta-Al, що стисло описані (Liu Y., Cong P., Doolen R.D., Turner H.W., Weinberg H. Second Int. Symposium on Deactivation and Testing of Catalysts Presented Before the Division of Petroleum Chemistry, Inc., 219<sup>th</sup> National Meeting, ACS, Сан-Франциско, Каліфорнія, 26-31 березня 2000 р., стор. 298-302).

Крім того, деякі інші патенти в більшості випадків описують окисне дегідрування парафінів. У даному описі як на приклади варто послатися на три патенти, що описують окисне дегідрування парафінів у присутності каталізаторів на основі оксиду Ni. Наприклад, патент США № 4751342 описує застосування оксидного каталізатора з лужною добавкою на основі Ni-P-Sn, патент Великобританії № 2050188 описує каталізатори Ni-Pb, і патент США № 3886090 описує каталізатори на основі оксидів Ni-Mg, що модифіковані деякими іншими елементами.

Перевага за даним винаходом полягає в тому, що співвідношення селективності по відношенню до оцтової кислоти та селективності по відношенню до етилену, що утворюється в першій реакційній зоні, може змінюватися в межах широкого діапазону, а саме, від 0 до 95% для кожного, шляхом зміни параметрів реакції, таких, як температура реакції, загальний тиск, парціальний тиск

реагуючих речовин, час перебування в реакційній зоні і т.д.

Реакції в першій і в другій зоні проводять таким чином, що кількості оцтової кислоти та етилену, що утворюються в цих реакціях, мають відповідне співвідношення, так що об'єднані перший та другий потоки продукції можна направляти безпосередньо в третю реакційну зону з метою утворення вінілацетату без необхідності введення додаткової кількості оцтової кислоти або етилену.

Каталізатори, активні при окисненні етану, можуть застосовуватися нанесеними на носій або без нього. Приклади відповідних носіїв включають оксид кремнію, діатомову землю, монтморилоніт, оксид алюмінію, алюмосилікат, двоокис цирконію, двоокис титану, карбід кремнію, активоване вугілля та їх суміші. Каталізатор, активний при окисненні етану, може застосовуватися у вигляді нерухомого або псевдозрідженого шару.

Газ, що містить молекулярний кисень, та який застосовується в усіх реакційних зонах, може бути повітрям або газом, в якому молекулярного кисню більше або менше, ніж у повітрі. Відповідний газ може бути, наприклад, киснем, розведеним прийнятним розріджувачем, наприклад, азотом або двоокисом вуглецю. Бажано, коли газ, що містить молекулярний кисень, подають у першу і другу реакційну зону незалежно від потоку вихідного етану.

Вихідна етанова сировина в способі за даним винаходом може бути фактично чистою або трохи розведеною іншими газами, подібно до тих, що одержують при розділенні природного газу, тобто, наприклад, до 90 мас.% [PERP-звіт (звіт за Програмою по аналізу, вивченню та плануванню хімічних технологій) "Natural Gas Liquids Extraction", 94/95S4, стор. 60], або може бути сумішшю з одним або декількома газами, включаючи азот, двоокис вуглецю, водень та низькі рівні алкенів/алканів з 3-4 атомами вуглецю. Каталітичні отрути, такі, як сірка, повинні бути вилучені. Корисно також довести до мінімальної кількості ацетилену. Кількість інертних компонентів лімітується тільки економічними факторами.

Етап (1) способу за даним винаходом може згідно з вимогами здійснюватися пропусканням етану, газу, що містить молекулярний кисень, пари та (якщо необхідно) додаткових інертних компонентів через каталізатор. Кількість пари може відповідно знаходитися в діапазоні від 0 до 50 об.%. Молярне відношення етану до кисню може відповідно бути в діапазоні між 1:1 і 10:1, бажано між 2:1 і 8:1.

Етап (1) способу за даним винаходом може відповідно вимогам здійснюватися при температурі 200-500° C, переважно при 200-400° C.

Етап (1) способу за даним винаходом може відповідно вимогам здійснюватися при атмосферному тиску або при тиску, який вище атмосферного, наприклад, у діапазоні 1-100 бар, переважно 1-50 бар.

Звичайно на етапі (1) способу за даним винаходом можна досягти конверсії етану в діапазоні 10-100%, особливо 10-40%, у залежності від принципу проектування реактора етапу (1), що може бути також багатоступінчастим реактором із проміжною подачею кисню.

Звичайно на етапі (1) згідно зі способом за даним винаходом можна досягти конверсії кисню в діапазоні 90-100%.

На етапі (1) способу за даним винаходом відповідна ефективність об'ємної продуктивності каталізатора (ОПК) знаходиться в діапазоні 100-2000 грам оцтової кислоти за годину на літр каталізатора, переважно в діапазоні 100-1500 грам оцтової кислоти за годину на літр каталізатора.

Етап (1) за даним винаходом може здійснюватися в реакторі з нерухомим, а також із псевдозрідженим шаром.

Газоподібний потік продукції на етапі (1) містить оцтову кислоту та воду і може містити етан, етилен, кисень, азот та побічні продукти, монооксид вуглецю та діоксид вуглецю. Звичайно на етапі (1) монооксид вуглецю не утворюється зовсім або утворюється в дуже невеликих кількостях (<100 част./млн). У тому випадку, коли монооксид вуглецю утворюється в більш високих кількостях, до 5%, він може при необхідності бути вилучений після етапу (1), наприклад, адсорбцією або спалюванням до діоксиду вуглецю за допомогою газу, що містить молекулярний кисень. Оцтова кислота присутня в газоподібному потоці продукції на етапі (1) бажано в кількості, що необхідна для прямої конверсії у вінілацетат з етиленом, що міститься в другому потоці продукції, що буде поєднаний з даним першим потоком продукції.

Етап (2) способу за даним винаходом відповідно до вимог може здійснюватися шляхом пропускання етану, газу, що містить молекулярний кисень, пари і (якщо необхідно) додаткових інертних речовин через каталізатор. Кількість пари може відповідно знаходитися в діапазоні від 0 до 50 об.%. Молярне відношення етану до кисню відповідно може бути в діапазоні між 1:1 і 10:1, переважно між 2:1 і 8:1.

Етап (2) способу за даним винаходом може відповідно здійснюватися при температурі 200-500° C, бажано 200-400° C.

Етап (2) способу за даним винаходом відповідно може здійснюватися при атмосферному тиску або при тиску, вищому за атмосферний, в діапазоні 1-50 бар, переважно 1-30 бар.

Звичайно на етапі (2) способу за даним винаходом можна досягти конверсії етану в діапазоні

10-100%, особливо 10-40%, в залежності від принципу проектування реактора етапу (2), що може бути також багатоступінчастим реактором із проміжною подачею кисню.

Звичайно на етапі (2) способом за даним винаходом можна досягти конверсії кисню в діапазоні 90-100%.

На етапі (2) способом за даним винаходом відповідна ефективність об'ємної продуктивності каталізатора (ОПК) знаходиться в діапазоні 100-2000 грам етилену за

годину на літр каталізатора, переважно в діапазоні 100-1500 грам етилену за годину на літр каталізатора.

Етап (2) за даним винаходом може здійснюватися в реакторі з нерухомим, а також із псевдозрідженим шаром.

Газоподібний потік продукції на етапі (2) містить етилен та воду і може містити етан, оцтову кислоту, кисень, азот і побічні продукти, монооксид вуглецю та діоксид вуглецю. Звичайно на етапі (2) монооксид вуглецю не утворюється зовсім або утворюється в дуже невеликих кількостях (<100 част./млн). У тому випадку, коли монооксид вуглецю утворюється в більш високих кількостях, до 5%, він може, при необхідності, бути вилучений після етапу (2), наприклад, адсорбцією або спалюванням до діоксиду вуглецю за допомогою газу, що містить молекулярний кисень. Етилен присутній у газоподібному потоці продукції на етапі (2) переважно в кількості, що потрібна для прямої конверсії у вінілацетат з оцтовою кислотою, яка міститься в першому потоці продукції, що буде поєднаний з даним другим потоком продукції.

Співвідношення етилен/оцтова кислота, яке необхідне для завантаження реактора для вінілацетату (етап (3)) за даним винаходом, може відповідним чином регулюватися шляхом зміни параметрів реакції етапу (1) та/або етапу (2), наприклад, температурою реакції, загальним тиском, газовою об'ємною швидкістю за годину, парціальним тиском кожного реагенту та особливо зміною парціального тиску пари в завантаженні на етапі (1). Газоподібний продукт етапу (1) та газоподібний продукт етапу (2) можуть вводитися безпосередньо в третю реакційну зону етапу (3), можливо, разом з додатковою кількістю газу, що містить молекулярний кисень, можливо, разом з додатковою кількістю етилену і, можливо, з додатковою кількістю оцтової кислоти, які бажано можуть виводитися з етапу (4), відокремлення вінілацетату.

Каталізатор, активний при одержанні вінілацетату, що застосовується на етапі (3) способом за даним винаходом, може включати будь-який з прийнятних каталізаторів, відомих у цій галузі техніки, що, наприклад, описані в патенті Великобританії № 1559540, у патенті США № 5185308 та в міжнародній заявці № 99/08791.

В європейській заявці на патент № А-0330853 описані каталізатори для одержання вінілацетату, усі з яких повністю імпрегновані, та містять Pd, K, Mn і Cd як додатковий промотор замість Au.

У патенті Великобританії № 1559540 описаний каталізатор, активний для одержання вінілацетату взаємодією етилену, оцтової кислоти та кисню, це каталізатор, що фактично складається з:

(1) носія каталізатора, що має діаметр частинок 3-7 мм та об'єм пор 0,2-1,5 мл/г, 10 мас.% водної суспензії носія каталізатора, що має рН 3,05, 0,

(2) сплаву паладія та золота, розподіленого в поверхневому шарі носія каталізатора, причому поверхневий шар займає менше, ніж 0,5 мм від поверхні носія, паладій у сплаві присутній у кількості 1,5-5,0 г/л каталізатора, а золото присутнє в кількості 0,5-2,25 г/л каталізатора, і

(3) ацетату лужного металу в кількості 5-50 г/л каталізатора.

У патенті США № 5185308 описаний каталізатор з імпрегнованою оболонкою, активний при одержанні вінілацетату з етилену, оцтової кислоти та газу, що містить кисень, каталізатор, що фактично складається з:

(1) носія каталізатора, що має діаметр частинок від приблизно 3 до приблизно 7 мм та об'єм пор 0,2-1,5 мл/г,

(2) частинок паладія та золота, розподілених у зовнішньому шарі носія каталізатора товщиною 1,0 мм, і

(3) приблизно 3,5-9,5 мас.% ацетату калію, де в згаданому каталізаторі масове співвідношення золота та паладія знаходиться в діапазоні 0,6-1,25.

У міжнародній заявці № 99/08791 описаний спосіб одержання каталізаторів, що містять наночастинки на пористому носії, призначених, головним чином, для окиснення в газовій фазі етилену та оцтової кислоти з метою одержання вінілацетату. Винахід стосується способу одержання каталізатора, що містить один або кілька металів із групи, що включає метали підгрупи Іb та VIIIb Періодичної системи елементів, нанесених на пористі частинки носія, до способу, що відрізняється першим етапом, на якому одну або кілька вихідних речовин із групи сполук металів підгруп Іb та VIІІb Періодичної системи елементів наносять на пористий носій, і другим етапом, на якому пористий, переважно нано-пористий носій з нанесеною, принаймні, однією вихідною речовиною, обробляють, принаймні, одним відновлювальним агентом з метою одержання металевих наночастинок, що утворюються *in situ* у порах згаданого носія.

Звичайно етап (3) способу за даним винаходом здійснюють у гетерогенній фазі, причому реагуючі речовини присутні в газовій фазі.

Газ, що містить молекулярний кисень, використовуваний на етапі (3) способу за даним винаходом, може включати газ, що не прореагував та який містить молекулярний кисень, етапу (1) або (2) та/або додаткову кількість газу, що містить молекулярний кисень. Бажано, коли, принаймні, деяку кількість газу, що містить молекулярний кисень, незалежно подають у третю реакційну зону, де реагують оцтова кислота та етилен.

Етап (3) способу за даним винаходом може відповідно здійснюватися при температурі в діапазоні 140-220°C.

Етап (3) способу за даним винаходом може відповідно здійснюватися при тиску в діапазоні 1-100 бар.

Етап (3) можна здійснити в реакторі будь-якої прийнятної конструкції, що дозволяє відводити тепло реакції відповідним способом; кращими технічними рішеннями є реактори з нерухомим або псевдозрідженим шаром каталізатора.

Конверсія оцтової кислоти в діапазоні 5-50% може бути досягнута на етапі (3) способу за даним винаходом.

Конверсія кисню в діапазоні 20-100% може бути досягнута на етапі (3) за даним винаходом.

На етапі (3) способу за даним винаходом каталізатор відповідно вимогам має об'ємну продуктивність (ОПК) в діапазоні 100-2000 грамів вінілацетату за годину на літр каталізатора, але значення, більші 10000 грамів вінілацетату за годину на літр каталізатора, також прийнятні.

Третій потік продукції етапу (3) способу включає вінілацетат і воду і, можливо, також оцтову кислоту, що не прореагувала, етилен, етан, азот, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю, та, ймовірно, слідові кількості інших побічних продуктів. У проміжку між етапом (3) та етапом (4) способу за винаходом бажано видалити з третього потоку продукції етилен і етан, монооксид та діоксид вуглецю, якщо вони є, відповідно як головну газоподібну фракцію, що відбирається з верхньої частини промивної колони, в якій рідку фракцію, що містить вінілацетат, воду та оцтову кислоту, відбирають з нижньої частини.

Третій потік продукції етапу (3), що включає вінілацетат, воду та оцтову кислоту, з проміжним етапом промивання або без нього, розділяють на етапі (4) перегонкою на головну азеотропну фракцію, що містить вінілацетат і воду, та основну фракцію, що містить оцтову кислоту.

Вінілацетат регенерують з відокремленої азеотропної фракції на етапі (3) відповідно до вимог, наприклад, декантацією. Регенований вінілацетат, при необхідності, може далі піддаватися очистці відомим способом. Основну фракцію, що містить оцтову кислоту, відокремлену на етапі (3), бажано повертають у цикл на етап (3) способу з додатковою очисткою або бажано без неї.

Об'ємна продуктивність каталізатора (ОПК) для вінілацетату (у розрахунку на етан), одержуваного за даним способом, знаходиться в діапазоні 100-5000, переважно в діапазоні 500-1500 грамів вінілацетату за годину на літр каталізатора.

Загальний вихід можна регулювати різними шляхами, включаючи незалежне регулювання співвідношень реагуючих речовин та/або умов реакції на етапі (1) та/або на етапі (2), та/або на етапі (3) даного способу, наприклад, незалежним регулюванням концентрації кисню та/або температури і тиску реакції.

Спосіб за даним винаходом далі буде ілюструватися прикладом з посиланням на фіг. 1, що представляє собою схематичне зображення апаратури для застосування згідно зі способом за даним винаходом.

Апаратура включає першу реакційну зону (1), другу реакційну зону (2), третю реакційну зону (3) та промивну колону (4).

При здійсненні газ, що містить молекулярний кисень, можливо, пару та вихідну газоподібну сировину, яка містить, в основному, етан (5), подають у першу реакційну зону (1), що містить каталізатор, активний при окисненні етану з утворенням оцтової кислоти. В залежності від масштабу одержання перша реакційна зона (1) може включати або один реактор, або кілька реакторів, з'єднаних паралельно або послідовно. Перша реакційна зона може також складатися з реакторів каскадного включення, де між окремими реакторами може бути система для введення додаткової кількості газу, що містить молекулярний кисень. Перший газоподібний потік продукції, що включає оцтову кислоту, вихідну сировину, яка не прореагувала, можливо, невикористаний газ, що містить молекулярний кисень, та воду разом з монооксидом вуглецю, діоксидом вуглецю та інертними інгредієнтами, відводять з першої реакційної зони (1).

В другу реакційну зону (2) подають газ, що містить молекулярний кисень, можливо, пару та вихідну газоподібну сировину, що містить, в основному, етан (6). Реакційна зона (2) містить каталізатор, активний при окисненні етану з утворенням етилену. В залежності від масштабів одержання друга реакційна зона (2) може включати або один реактор, або кілька реакторів, з'єднаних паралельно або послідовно. Друга реакційна зона може також складатися з реакторів каскадного включення, де між окремими реакторами може бути система для введення додаткової кількості газу, що містить молекулярний кисень. Другий газоподібний потік продукції, що включає

етилен, вихідну сировину, що не прореагувала, можливо, невикористаний газ, який містить молекулярний кисень, і воду разом з монооксидом вуглецю, діоксидом вуглецю та інертними інгредієнтами, відводять з другої реакційної зони (2).

Перший та другий потоки продукції відводять у третю реакційну зону (3). Додаткова кількість газу, що містить молекулярний кисень (7), може бути змішана з потоком продукції, відведеним з першої (1) та другої (2) реакційної зони. У третій реакційній зоні (3) оцтову кислоту та етилен приводять у контакт з газом, що містить молекулярний кисень, у присутності каталізатора, активного при одержанні вінілацетату. В залежності від масштабу одержання третя реакційна зона (3) може включати або один, або кілька реакторів, з'єднаних паралельно або послідовно. Потік продукції, що включає вінілацетат, воду, можливо, етан, газоподібні побічні продукти та оцтову кислоту та етилен, які не прореагували, відводять з третьої реакційної зони (3) і подають у промивну колону (4), де газоподібний потік, що включає етилен і, можливо, етан поряд з інертними інгредієнтами, побічними монооксидом вуглецю та діоксидом вуглецю, відводять з верхньої частини колони у вигляді головної фракції та повертають у цикл у першу (1) або в другу (2) реакційну зону. Рідкий потік, що включає вінілацетат, воду, оцтову кислоту, що не прореагувала, і, можливо, присутні виокислюючі продукти за даним способом, відводять з нижньої частини промивної колони (4), а вінілацетат виділяють на відомому технологічному рівні, для якого апаратура не показана. Наприклад, рідку продукцію і завантажують у дистиляційну колону, де вінілацетат і воду відокремлюють у вигляді азеотропа та оцтової кислоти, та, ймовірно, присутні інші висококиплячі продукти видаляють як злив з нижньої частини дистиляційної колони. Вода з головного потоку дистиляційної колони може бути відокремлена від вінілацетату у відстійнику, а потік вінілацетату, вилучений з відстійника, очищають звичайними способами, відомими в цій галузі техніки.

Побічний діоксид вуглецю може бути вилучений будь-яким технологічним способом, відомим у цій галузі, наприклад, шляхом зворотної абсорбції у водний розчин  $K_2CO_3$ , який регенерують у десорбційній колоні (не показана).

Винахід ілюструється наступними прикладами.

Приклади

Одержання каталізаторів Приклад (1)

Одержання Каталізатора I:  $Mo_{1,00} Pd_{0,00075} V_{0,55} Nb_{0,09} Sb_{0,01} Ca_{0,01} O_x$

Розчин 1 80г молібдату амонію (Riedel-de Haen) у 400 мл води

Розчин 2 29,4г метаванадату амонію (Riedel-de Haen) у 400 мл води

Розчин 3 19,1г ніобіямоніюоксалату (H.C. Starck),

1,92 г оксалату сурми (Pfaltz & Bauer) і 1,34г нітрату кальцію (Riedel-de Haen) у 200мл води.

Розчин 4 0,078г паладій(II)ацетату (Aldrich) у 200 мл етанолу

Розчини 1, 2 і 3 перемішували окремо при температурі 70°C протягом 15 хв. Потім розчин 3 виливали в розчин 2 та перемішували разом при 70°C протягом додаткових 15 хв. перед доданням у розчин 1. Потім додавали розчин 4.

Отриману суміш упарювали до об'єму 800мл. Цю суміш сушили розпиленням при 180°C, що супроводжується висушуванням порошку на повітрі в статичних умовах при 120°C протягом 2 год. та прожарюванням при 300°C протягом 5 год.

Приклад 2 Одержання каталізатора II:  $K, Pd, Au/TiO_2$

Розчиняли 2,11г ацетату паладію (Aldrich) та 1,32г ацетату золота в 30мл оцтової кислоти.

Одержання ацетату золота, що використовується, описане, наприклад, у заявці на патент США №А-4933204. До розчину ацетату паладію та золота додавали 100мл носія  $TiO_2$  (гранули Р25, Дегусса, Ханау). Потім більшу частину оцтової кислоти упарювали при 70°C з використанням роторного випарника, після цього упарювали залишок з використанням масляного насоса при 6°C і, нарешті, висушували у вакуумній шафі при 60°C протягом 14 год.

Отримані гранули відновлювали за допомогою газової суміші, що складається з 10 аб.% водню в азоті, пропускаючи газ (40 л/год.) безпосередньо через гранули при 500°C і тиску 1 бар протягом 1 год. Для збагачення іонами калію відновлені гранули додавали до розчину, що містить 4 г ацетату калію в 30мл води, протягом 15 хв. в апараті з перемішуванням.

Потім розчинник упарювали за допомогою роторного випарника. Гранули сушили при 100°C протягом 14 год.

Каталізатор II одержували у вигляді трьох серій, застосовуючи той самий спосіб; вони позначені як IIa, IIб та IIв, відповідно.

Усі каталізатори потім пресували, подрібнювали та просіювали, відбираючи фракцію гранул розміром 0,35-0,70 мм для проведення каталітичних досліджень.

Дослідження каталізаторів

Для здійснення каталітичної реакції, описаної в етапах (1), (2) і (3) за даним винаходом, використовували реактори з подвійними стінками та нерухомим шаром каталізатора, із внутрішнім діаметром 14 мм і 20 мм, відповідно, і довжиною 350 мм. Реактор нагрівали за допомогою зовнішньої труби з масляним розчином. Звичайно 5 мл і 15 мл каталізатора, відповідно, частково

змішували з будь-яким інертним матеріалом, наприклад, звичайним склом, кварцом, гранулами або кульками оксиду алюмінію при об'ємному співвідношенні каталізатора та інертного матеріалу, наприклад, 2:1, 1:1, 1:2, 1:5. Щоб зменшити мертвий простір реактора, його заповнювали інертним матеріалом (таким, як згаданий вище) перед шаром каталізатора і після нього. Об'ємні витрати звичайно регулювали за допомогою контрольно-вимірювальних приладів маси та рідини, відповідно.

Аналіз продуктів реакції проводили за допомогою оперативної газової хроматографії.

Результати каталітичних вимірів на каталізаторах I-XIII (приклади (1-13)) для здійснення етапів (1) і (2) за даним винаходом з використанням одного реактора приведені в таблицях 1 і 2. Виміри на етапі (1) (результати представлені в таблиці 1) проводили при тиску 15 бар.

Дані в таблицях 1 і 2 визначені в такий спосіб.

$$\begin{aligned} \text{Конверсія етану } [\%] &= (0,5x[\text{CO}] + 0,5x[\text{CO}_2] + \\ &+ [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}]) / (0,5x[\text{CO}] + 0,5x[\text{CO}_2] + \\ &+ [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{C}_2\text{H}_6] + [\text{CH}_3\text{COOH}]) \times 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Селективність по відношенню до етилену } [\%] &= \\ &= ([\text{C}_2\text{H}_4]) / (0,5x[\text{CO}] + 0,5x[\text{CO}_2] + [\text{C}_2\text{H}_4] + \\ &+ [\text{CH}_3\text{COOH}]) \times 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Селективність по відношенню до оцтової кислоти } [\%] &= ([\text{CH}_3\text{COOH}]) / (0,5x[\text{CO}] + \\ &+ 0,5x[\text{CO}_2] + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}]) \times 100 \end{aligned}$$

Де

[ ] означає концентрацію в мольних %,

[C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>] означає концентрацію неконвертованого етану,

τ [с] означає об'єм каталізатора (мл)/об'єм потоку газу (мл/сек) в умовах реакції ОПК означає грами продукту/(каталізатор в л x год.)

Каталізатор II (приклад (2)) застосовували на етапі (3) за даним винаходом для одержання вінілацетату. Каталітичний тест проводили при температурі реакції в діапазоні 150-170°C і тиску 8-9бар.

Результати каталітичних вимірів на каталізаторі II (приклад (2)) для здійснення етапу (3) за даним винаходом приведені в таблиці 2.

Дані таблиці 2 визначали в такий спосіб.

Селективність по відношенню до вінілацетату

$$(\text{BAM}) [\%] = ([\text{BAM}]) / ([\text{BAM}] + 0,5x[\text{CO}] + 0,5x[\text{CO}_2]) \times 100$$

Де

[ ] означає концентрацію в мольних %,

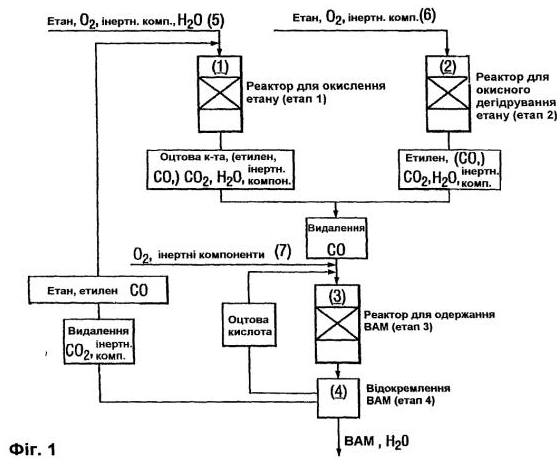
ОПК означає грами продукту/(каталізатор в л x год.)

Таблиця 2

Результати досліджень на каталізаторі

II, що здійснює синтез вінілацетату

Умови реакцій		Результати	
		Селективність	Об'ємна продуктивність
T [°C]	Тиск [бар]	C (BAM)[%]	ОПК [г/(л x год.)]
155	9	98	1000
160	9	98	1050
170	9	96	1000
160	9	98	1150
170	9	97	700
170	9	98	1300



Фиг. 1