



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 503 653** (13) **C2**

(51) МПК

C07C 67/055 (2006.01)

B01J 19/30 (2006.01)

B01J 19/32 (2006.01)

B01J 8/02 (2006.01)

B01J 23/38 (2006.01)

C07C 69/15 (2006.01)

C07C 69/01 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010147449/04, 21.04.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.04.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
24.04.2008 DE 102008001366.8

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2012 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 10.01.2014 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 3840590 A, 08.10.1974. EP 1655279 A,
10.05.2006. DE 2359286 A1, 05.06.1975. RU
2223941 C2, 20.02.2004.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 24.11.2010

(86) Заявка РСТ:
EP 2009/054728 (21.04.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/130211 (29.10.2009)

Адрес для переписки:
105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр.
1, секция 1, этаж 3, "ЕВРОМАРКПАТ", И.А.
Веселицкой

(72) Автор(ы):

**ВЕСТЕРМАЙЕР Хериберт (DE),
ВАГНЕР Йоханн (DE),
ДАФИНГЕР Виллибальд (DE),
ХОЛЛЬ Петер (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

ВАККЕР ХЕМИ АГ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОКСИЛАТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения ненасыщенных карбоксилатов взаимодействием алкенов, содержащих от 2 до 6 атомов углерода, с алканкарбоновыми кислотами, содержащими от 1 до 6 атомов углерода, в присутствии кислородсодержащего газа и гетерогенного катализатора на основе благородного металла путем проведения непрерывного процесса в гомогенной газовой фазе в реакторе, при этом газообразную фазу направляют в рецикл (рецикловый газ) и перед входом в реактор насыщают алканкарбоновой

кислотой в предназначенном для этого сатураторе, где перед сатуратором для насыщения алканкарбоновой кислотой (основным сатуратором) предусматривают предварительный сатуратор, в котором рецикловый газ насыщают частью от всего количества используемой для насыщения алканкарбоновой кислоты, после чего рецикловый газ направляют в основной сатуратор и насыщают в нем остальным количеством алканкарбоновой кислоты. Изобретение также относится к устройству для осуществления вышеуказанного способа. Использование предварительного сатуратора

для насыщения уксусной кислотой позволило
увеличить интервал времени между

остановками производственного процесса для
очистки установки. 2 н. и 8 з.п. ф-лы, 1 ил.

RU 2 5 0 3 6 5 3 C 2

RU 2 5 0 3 6 5 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 67/055 (2006.01)*B01J 19/30* (2006.01)*B01J 19/32* (2006.01)*B01J 8/02* (2006.01)*B01J 23/38* (2006.01)*C07C 69/15* (2006.01)*C07C 69/01* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010147449/04, 21.04.2009**(24) Effective date for property rights:
21.04.2009

Priority:

(30) Convention priority:
24.04.2008 DE 102008001366.8(43) Application published: **27.05.2012 Bull. 15**(45) Date of publication: **10.01.2014 Bull. 1**(85) Commencement of national phase: **24.11.2010**(86) PCT application:
EP 2009/054728 (21.04.2009)(87) PCT publication:
WO 2009/130211 (29.10.2009)

Mail address:

**105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str. 1,
sektcija 1, ehtazh 3, "EVROMARKPAT", I.A.
Veselitskoj**

(72) Inventor(s):

**VESTERMAJER Kheribert (DE),
VAGNER Jokhann (DE),
DAFINGER Villibal'd (DE),
KhOLL' Peter (DE)**

(73) Proprietor(s):

VAKKER KhEMI AG (DE)**(54) METHOD OF PRODUCING UNSATURATED CARBOXYLATES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an improved method of producing unsaturated carboxylates by reacting alkenes containing 2-6 carbon atoms with alkane carboxylic acids containing 1-6 carbon atoms, in the presence of an oxygen-containing gas and a noble metal-based heterogeneous catalyst via a continuous process in a homogeneous gas phase in a reactor. The gas phase is fed into recycling gas and before entering the reactor, is saturated with an alkane carboxylic acid in a saturator designed for this purpose, where before the saturator for

saturating with an alkane carboxylic acid (main saturator), there is a pre-saturator in which the recycling gas is saturated with a portion of the alkane carboxylic acid used for saturation, after which the recycling gas is fed into the main saturator and saturated therein with the remaining amount of the alkane carboxylic acid. The invention also relates to an apparatus for realising said method.

EFFECT: use of the presaturator for saturating with acetic acid prolongs the time interval between stoppages of the production process for cleaning the equipment.

10 cl, 1 dwg

Настоящее изобретение относится к способу получения ненасыщенных карбоксилатов (ненасыщенных эфиров карбоновых кислот) взаимодействием алкенов, содержащих от 2 до 6 атомов углерода, с алканкарбоновыми кислотами, содержащими от 1 до 6 атомов углерода, в присутствии кислородсодержащего газа и гетерогенного катализатора на основе благородного металла путем проведения непрерывного процесса в гомогенной газовой фазе.

Получение ненасыщенных карбоксилатов взаимодействием алкенов, содержащих от 2 до 6 атомов углерода, с алканкарбоновыми кислотами, содержащими от 1 до 6 атомов углерода, в присутствии кислородсодержащего газа и гетерогенного катализатора на основе благородного металла путем проведения непрерывного процесса в гомогенной газовой фазе уже известно. Особое значение при этом имеет получение винилацетата взаимодействием этилена с уксусной кислотой и кислородом или кислородсодержащими газами на неподвижных слоях катализаторов в газовой фазе.

Подобные реакции обычно проводят при давлении в пределах от 1 до 50 бар, предпочтительно от 5 до 15 бар, и при температуре в интервале от 50 до 250°C, предпочтительно от 130 до 200°C. Пригодные для применения в таких реакциях катализаторы содержат в качестве одного их компонента благородный металл, а в качестве другого их компонента - активатор (промотор). В качестве благородного металла обычно используют палладий и/или его соединения. Часто катализаторы дополнительно содержат также золото и/или родий либо их соединения. В качестве активатора используют соединения 1-й и/или 2-й главных подгрупп периодической системы элементов и/или кадмий. Катализаторы могут содержать также соединения и/или циркония. Указанные компоненты обычно наносят на носители, такие, например, как кремниевая кислота, алюмосиликаты, диоксид титана, диоксид циркония, карбид кремния или оксид алюминия.

Используемая для реакции смесь (олефин, алкен, кислород) обычно содержит олефин в многократном молярном избытке. Поэтому превращение этилена в ходе реакции происходит не полностью, а непрореагировавший олефин приходится направлять в рецикл, т.е. возвращать его в реакцию. Подобный возвращаемый в реакцию олефинсодержащий газ называют рецикловым или оборотным. Этот олефинсодержащий рецикловый газ (при получении винилацетата - этиленсодержащий рецикловый газ) насыщают соответствующей карбоновой кислотой (при получении винилацетата - уксусной кислотой) в предусмотренном перед реактором сатураторе (при получении винилацетата - сатураторе для насыщения уксусной кислотой, ниже называемом уксуснокислым сатуратором), после чего насыщают кислородом.

Затем реакционную смесь направляют в реактор. Выходящую из реактора горячую реакционную смесь, которая при получении винилацетата состоит в основном из непрореагировавшего этилена, непрореагировавшей уксусной кислоты, непрореагировавшего кислорода, винилацетата, образовавшейся в ходе реакции воды, диоксида углерода, а также исходно внесенных с кислородом и этиленом инертных газов (например, азота, этана, метана и аргона), охлаждают, при необходимости после предварительного пропускания через обезвоживающую колонну. При этом преобладающая часть уксусной кислоты, часть винилацетата и воды конденсируются. Образовавшийся конденсат разделяют на последующих стадиях, его компоненты выделяют и уксусную кислоту (рецикловую уксусную кислоту) возвращают в процесс. Несконденсировавшийся остаточный газ содержит преимущественно этилен, CO₂ и инертные компоненты, и после отмывки от CO₂ и отделения инертных компонентов

остаточный газ направляют в качестве рециклового газа в уксуснокислый сатуратор.

Однако насыщение рециклового газа уксусной кислотой в уксуснокислом сатураторе обладает тем недостатком, что уже по истечении непродолжительных циклов работы уксуснокислого сатуратора происходит его загрязнение. Подобный сатуратор обычно представляет собой колонну, в которую сначала непосредственно подают сухой рецикловый газ (без уксусной кислоты и воды), пропуская его через колонну снизу вверх (восходящим потоком) и добавляя к нему в дозированных количествах уксусную кислоту. Загрязнения, которые снижают производительность и даже обуславливают необходимость остановки производства в целях очистки колонны, образуются главным образом в нижней части колонны в зоне подачи в нее сухого и горячего рециклового газа.

Из US 6420595 B1 известны оснащение сатуратора дистилляционной колонной, отбор загрязнений вместе с кубовым остатком из низа колонны и отделение загрязнений от уксусной кислоты в вакууме в установке рекуперации кислоты (Acid Recovery Unit (ARU)) с последующим возвратом уксусной кислоты в сатуратор.

В US 7202377 B1 образование загрязнений в уксуснокислом сатураторе приписывается присутствию оборотной уксусной кислоты, полученной из конденсированной части реакционной смеси и используемой для насыщения рециклового газа наряду со свежей уксусной кислотой. В указанной публикации рекомендуется очищать рецикловый газ путем его пропускания через ректификационную секцию, насаженную на сатурационную колонну, и разделять стекающую из низа сатурационной колонны жидкость на два отдельных потока, один из которых направляют в рецикл без переработки, а другой направляют в рецикл после отделения высококипящих компонентов и полимеров в высокотемпературном тонкопленочном выпарном аппарате.

В основу настоящего изобретения была положена задача разработать способ получения ненасыщенных карбоксилатов, который позволял бы настолько эффективно предотвращать образование загрязнений в предусмотренном перед реактором сатураторе для насыщения кислотой, что исключалась бы необходимость в проведении известной из уровня техники, сложной и дорогостоящей очистки сатуратора.

При создании изобретения неожиданно было установлено, что предварительное насыщение рециклового газа, предпочтительно рецикловой уксусной кислотой, в предварительном сатураторе, предусмотренном перед (основным) сатуратором для насыщения кислотой, позволяет резко уменьшить образование загрязнений в сатураторе.

Объектом изобретения является способ получения ненасыщенных карбоксилатов взаимодействием алкенов, содержащих от 2 до 6 атомов углерода, с алканкарбоновыми кислотами, содержащими от 1 до 6 атомов углерода, в присутствии кислородсодержащего газа и гетерогенного катализатора на основе благородного металла путем проведения непрерывного процесса в гомогенной газовой фазе в реакторе, при этом газообразную фазу направляют в рецикл (рецикловый газ) и перед входом в реактор насыщают алканкарбоновой кислотой в предназначенном для этого сатураторе, отличающийся тем, что перед сатуратором для насыщения алканкарбоновой кислотой (основным сатуратором) предусматривают предварительный сатуратор, в котором рецикловый газ насыщают частью от всего количества используемой для насыщения алканкарбоновой кислоты, после чего рецикловый газ направляют в основной сатуратор и насыщают в нем

остальным количеством алканкарбоновой кислоты.

Ниже изобретение рассмотрено на примере получения винилацетата, хотя в принципе предлагаемый в изобретении способ может использоваться в общем для получения ненасыщенных карбоксилатов. Поэтому в последующем описании
5 подразумевается, что при реализации рассмотренного ниже процесса вместо этилена в общем случае можно использовать алканы, содержащие от 2 до 6 атомов углерода, а вместо уксусной кислоты - другие алканкарбоновые кислоты, содержащие от 1 до 6 атомов углерода.

10 Для применения в качестве предварительного сатуратора, как и (основного) сатуратора, в общем пригодны аппараты с контактированием между собой газовой и жидкой фаз, например, колонны с решетчатыми насадками, колонны с насадочными телами, колонны с тарелками или иными встроенными элементами, а также скрубберы Вентури, а в простейшем случае - трубопровод. В качестве
15 предварительного сатуратора предпочтительно использовать охлаждающие колонны или промыватели без встроенных элементов, например, скрубберы с форсуночным орошением, струйные промыватели или скрубберы Вентури.

Рецикловый газ предпочтительно подавать в предварительный сатуратор сверху. Вместе с тем рецикловый газ можно также подавать в предварительный сатуратор
20 снизу в противотоке к подаваемой уксусной кислоте. Предпочтительно же подавать рецикловый газ в прямотоке с уксусной кислотой. В одном из предпочтительных вариантов в сатураторе используют форсунки, которые радиально равномерно расположены в плоскости, перпендикулярной вертикальной оси сатуратора, и через
25 которые уксусную кислоту впрыскивают в предварительный сатуратор. Уксусную кислоту предпочтительно при этом впрыскивать сверху.

Этиленсодержащий рецикловый газ обычно имеет на входе в предварительный сатуратор температуру в пределах от 100 до 170°C, предпочтительно от 120 до 150°C. Уксусную же кислоту в зависимости от уровня давления, при котором проводят
30 процесс, подают в предварительный сатуратор с температурой в пределах от 90 до 200°C, предпочтительно от 100 до 150°C. При контакте с рецикловым газом уксусная кислота испаряется, а рецикловый газ охлаждается. Уксусную кислоту предпочтительно подавать в таком количестве, при котором она испаряется не
35 полностью. Процесс предварительного насыщения предпочтительно регулировать таким образом, чтобы поданная для предварительного насыщения уксусная кислота оставалась в предварительном сатураторе в виде жидкости в количестве по меньшей мере 5 мас.%, особенно предпочтительно от 25 до 75 мас.%.

40 Для предварительного насыщения этиленсодержащего рециклового газа уксусной кислотой предпочтительно использовать от 20 до 80 мас.%, особенно предпочтительно от 50 до 80 мас.%, от всего ее количества, подаваемого в предварительный сатуратор и основной сатуратор. Остальным количеством уксусной кислоты рецикловый газ насыщают в основном сатураторе. Для предварительного
45 насыщения можно использовать уксусную кислоту с любых технологических стадий. Так, например, можно использовать обратную уксусную кислоту, рекуперированную из выходящей из реактора реакционной смеси, либо обратную уксусную кислоту со стадии переработки остающейся в ходе процесса в жидком виде уксусной кислоты (со стадии переработки остатков), свежую уксусную кислоту или
50 уксусную кислоту из циркуляционного контура основного сатуратора. В одном из предпочтительных вариантов для предварительного насыщения используют, предпочтительно преимущественно, т.е. более 50 мас.%, или исключительно

используют обратную уксусную кислоту, рекупируемую из выходящей из реактора реакционной смеси.

Остающуюся в предварительном сатураторе жидкую уксусную кислоту отбирают из него. Эту жидкую уксусную кислоту из предварительного сатуратора
5 предпочтительно частично либо полностью направлять в низ основного сатуратора. Вместе с тем жидкую уксусную кислоту из предварительного сатуратора можно также полностью либо частично направлять непосредственно на стадию ее переработки.

Основной сатуратор в предпочтительном варианте выполнен в виде колонны,
10 например, в виде насадочной колонны или предпочтительно в виде тарельчатой колонны с некоторым количеством тарелок.

При осуществлении предлагаемого в изобретении способа предварительно насыщенный рецикловый газ направляют из предварительного сатуратора в основной сатуратор. На входе в него температура рециклового газа при этом предпочтительно
15 составляет от 80 до 140°C. В основном сатураторе рецикловый газ насыщают остаточным количеством уксусной кислоты. Для этого предпочтительно использовать свежую уксусную кислоту. В принципе, однако, возможно также использование свежей уксусной кислоты в любом сочетании с жидкой уксусной кислоты из
20 предварительного сатуратора и/или с обратной уксусной кислотой, рекуперированной из выходящей из реактора реакционной смеси и/или на стадии переработки остатков. Поток этиленсодержащего, частично насыщенного уксусной кислотой рециклового газа предпочтительно подавать в нижнюю четверть основного сатуратора, особенно предпочтительно в точке, расположенной на участке между
25 самой нижней тарелкой и уровнем находящейся в основном сатураторе жидкости. В другом предпочтительном варианте от этого этиленсодержащего, насыщенного уксусной кислотой в предварительном сатураторе рециклового газа можно до его входа в основной сатуратор отбирать часть потока, предпочтительно до 40 об.%,
30 которую в виде своего рода байпасного потока подают в основной сатуратор в точке, расположенной выше точки подачи в него основного потока рециклового газа.

Из низа основного сатуратора можно отбирать кубовый продукт. В одном из предпочтительных вариантов из низа основного сатуратора отбирают кубовый продукт, нагревают его и возвращают в основной сатуратор. В предпочтительном
35 варианте такой кубовый продукт, возвращаемый в основной сатуратор, можно подавать в него с распределением по нескольким его тарелкам. Посредством такого циркуляционного контура можно регулировать температуру в основном сатураторе, а тем самым и процесс насыщения рециклового газа уксусной кислотой. При наличии
40 такого циркуляционного контура описанный выше байпасный поток подают в основной сатуратор в точке, расположенной выше самой нижней точки подачи кубового продукта в основной сатуратор по циркуляционному контуру.

После насыщения уксусной кислотой и после насыщения этиленом и кислородом рецикловый газ направляют в реактор.

Ниже предлагаемый в изобретении способ рассмотрен на примере одного из вариантов его осуществления со ссылкой на прилагаемый к описанию единственный
45 чертеж, на котором показана технологическая схема, иллюстрирующая предлагаемый в изобретении способ.

В предварительный сатуратор 1 в его верхнюю треть по трубопроводу 2 подают этиленсодержащий рецикловый газ, а по трубопроводу 3 в прямотоке подают
50 подогретую нагревателем 4 уксусную кислоту. По трубопроводу 5 из предварительного сатуратора можно отбирать жидкий кубовый продукт и полностью

либо частично направлять его в основной сатуратор 7 для насыщения уксусной кислотой или на стадию переработки остатков. Насыщенный уксусной кислотой, этиленсодержащий рецикловый газ отбирают из нижней трети предварительного сатуратора по трубопроводу 6 и направляют по нему в основной сатуратор 7, предпочтительно в его нижнюю треть. В предпочтительном варианте от этиленсодержащего, насыщенного уксусной кислотой рециклового газа перед его входом в основной сатуратор по трубопроводу 8 отбирают часть потока, которую подают в основной сатуратор 7 в точке, расположенной выше самой нижней точки входа в него подводящего трубопровода 6. По трубопроводу 9 из основного сатуратора 7 можно отбирать жидкий кубовый продукт. По трубопроводу 12, оснащённому насосом 10 и нагревателем 11, кубовый продукт после его нагрева можно возвращать в основной сатуратор 7 (циркуляционный контур).

При проведении процесса без предварительного сатуратора в установке для получения винилацетата в промышленном масштабе (производительностью около 200000 тонн винилацетата в год) уже по истечении примерно 2-3 месяцев из-за возрастающей потери давления в колонне и явления ее "захлебывания", связанных с загрязнением основного сатуратора, пришлось снизить расход перекачиваемого насосом материала, а позднее сократить и количество рециклового газа. Помимо этого возникали проблемы с выпуском жидкости из колонны, которые приводили к колебаниям уровня жидкости в низу колонны, а в экстремальных случаях - к "пересыханию" потока кубового продукта. По мере прогрессирования подобных отрицательных явлений производство винилацетата непрерывно снижалось, и в конечном счете через каждые 3-9 месяцев установку приходилось останавливать для ее очистки с соответствующим прекращением выпуска продукции.

Использование же предварительного сатуратора для насыщения уксусной кислотой позволило в 2-3 раза увеличить интервал времени между остановками производственного процесса для очистки установки.

Формула изобретения

1. Способ получения ненасыщенных карбоксилатов взаимодействием алкенов, содержащих от 2 до 6 атомов углерода, с алканкарбоновыми кислотами, содержащими от 1 до 6 атомов углерода, в присутствии кислородсодержащего газа и гетерогенного катализатора на основе благородного металла путем проведения непрерывного процесса в гомогенной газовой фазе в реакторе, при этом газообразную фазу направляют в рецикл (рецикловый газ) и перед входом в реактор насыщают алканкарбоновой кислотой в предназначенном для этого сатураторе, отличающийся тем, что перед сатуратором для насыщения алканкарбоновой кислотой (основным сатуратором) предусматривают предварительный сатуратор, в котором рецикловый газ насыщают частью от всего количества используемой для насыщения алканкарбоновой кислоты, после чего рецикловый газ направляют в основной сатуратор и насыщают в нем остальным количеством алканкарбоновой кислоты.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что для предварительного насыщения используют от 20 до 80 мас.% алканкарбоновой кислоты от всего ее количества, подаваемого в предварительный сатуратор и основной сатуратор.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что для предварительного насыщения преимущественно используют алканкарбоновую кислоту, рекуперированную из выходящей из реактора реакционной смеси.

4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что процесс предварительного насыщения регулируют таким образом, что поданная для предварительного насыщения алканкарбоновая кислота остается в предварительном сатураторе в виде жидкости в количестве по меньшей мере 5 мас. %.

5. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что алкенсодержащий рецикловый газ входит в предварительный сатуратор с температурой в пределах от 100 до 170°C, а алканкарбоновая кислота входит в предварительный сатуратор с температурой в пределах от 90 до 200°C.

6. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что в основном сатураторе рецикловый газ насыщают остаточным количеством алканкарбоновой кислоты, для чего используют свежую алканкарбоновую кислоту либо свежую алканкарбоновую кислоту в любом сочетании с жидкой алканкарбоновой кислотой из предварительного сатуратора и/или с оборотной алканкарбоновой кислотой, рекуперированной из выходящей из реактора реакционной смеси и/или на стадии переработки остатков.

7. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что от алкенсодержащего насыщенного алканкарбоновой кислотой в предварительном сатураторе рециклового газа перед его входом в основной сатуратор отбирают часть потока, которую в виде байпасного потока подают в основной сатуратор в точке, расположенной выше точки подачи в него основного потока рециклового газа.

8. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что из низа основного сатуратора отбирают кубовый продукт и после его нагрева возвращают в основной сатуратор.

9. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что в качестве алкена используют этилен, а в качестве алканкарбоновой кислоты - уксусную кислоту.

10. Устройство для осуществления способа по одному из пп.1-9, отличающееся тем, что перед основным сатуратором, установленным перед реактором, предусмотрен предварительный сатуратор.

