

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19.05.2000**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **19.05.2000**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/EP0004545**
(33) Země priority: **WO**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.03.2003**
(Věstník č. 3/2003)
(86) PCT číslo: **PCT/EP00/04545**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/090043**

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 3735

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 51/215

C 07 C 53/48

C 07 C 67/055

(71) Přihlašovatel:
CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION,
Dallas, TX, US;

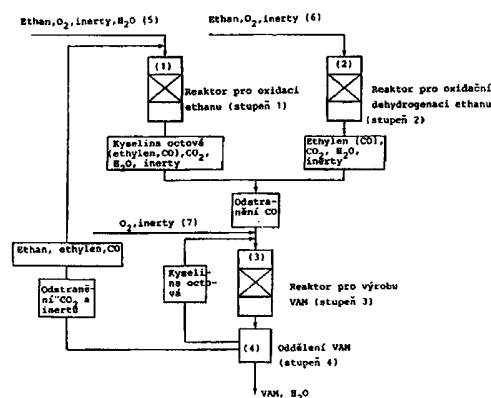
(72) Původce:
Zeyss Sabine, Kelkheim-Fischbach, DE;
Dingerdissen Uwe, Seeheim-Jugenheim, DE;
Fritch John, Corpus Christi, TX, US;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob výroby vinylacetátu

(57) Anotace:

Řešení popisuje uvedení do styku v první reakční zóně plynné vsázky v podstatě tvořené ethanem s plynem obsahujícím molekulární kyslík v přítomnosti katalyzátoru za vzniku prvního produktového proudu obsahujícího kyselinu octovou, uvedení do styku ve druhé reakční zóně plynné vsázky v podstatě tvořené ethanem s plynem obsahujícím kyslík v přítomnosti katalyzátoru za vzniku druhého produktového proudu obsahujícího ethylen, uvedení do styku ve třetí reakční zóně prvního produktového proudu a druhého produktového proudu s plynem obsahujícím kyslík v přítomnosti katalyzátoru za vzniku čtvrtého produktového proudu obsahujícího vinylacetát, rozdělení produktového proudu ze třetí reakční zóny a izolaci vinylacetátu z tohoto produktového proudu.



16 85085

Způsob výroby vinylacetátu

Oblast techniky

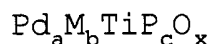
Vynález se obecně týká integrovaného způsobu výroby vinylacetátu a zejména integrovaného způsobu výroby vinylacetátu z plynné vsázky obsahující ethan.

Dosavadní stav techniky

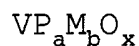
Vinylacetát se obecně komerčně připravuje uvedením do reakce kyseliny octové a ethyleny s molekulárním kyslíkem v přítomnosti katalyzátoru schopného katalyzovat výrobu vinylacetátu. Vhodný katalyzátor může být tvořen palladiem, promotorem tvořeným octanem alkalického kovu a případně ko-promotorem (kterým je například zlato nebo kadmium) na katalyzátorovém nosiči. Kyselina octová vyrobená karbonylací obecně vyžaduje rozsáhlé čištění provedené za účelem zejména odstranění jodidů pocházejících z obecně používaného katalyzátorového systému vzhledem k tomu, že bylo zjištěno, že uvedené jodidy jsou potenciální jedy katalyzátorů používaných při výrobě vinylacetátu.

V rámci dosavadního stavu techniky jsou známé kombinované způsoby výroby vinylacetátu. Takto mezinárodní patentová přihláška WO98/05620 popisuje způsob výroby vinylacetátu nebo/a kyseliny octové, který spočívá v tom, že se nejdříve uvede do styku ethylen nebo/a ethan s

kyslíkem za vzniku prvního produktového proudu obsahujícího kyselinu octovou, vodu a ethylen, načež se ve druhé reakční zóně uvede do styku uvedený první produktový proud v přítomnosti nebo nepřítomnosti dodatečného množství ethylenu nebo/a kyseliny octové s kyslíkem za vzniku druhého produktového proudu obsahujícího vinylacetát, vodu, kyselinu octovou a případně ethylen a tento produktový proud se následně rozdělí destilací na azeotropní frakci opouštějící hlavu destilační kolony a obsahující vinylacetát a vodu a frakci v patě destilační kolony obsahující kyselinu octovou; buď se izoluje kyselina octová z frakce v patě destilační kolony a azeotropní frakce se případně recykluje nebo se izoluje vinylacetát z azeotropní frakce opouštějící hlavu destilační kolony. Katalyzátory navržené v mezinárodní patentové přihlášce WO 98/05620 pro oxidaci ethylenu na kyselinu octovou nebo ethanu na kyselinu octovou jsou katalyzátory obecného vzorce



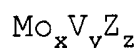
ve kterém M znamená Cd, Au, Zn, Tl, alkalické kovy a kovy alkalických zemin; jiné katalyzátory pro oxidaci ethanu na kyselinu octovou jsou katalyzátory obecného vzorce



ve kterém M znamená Co, Cu, Re, Fe, Ni, Nb, Cr, W, U, Ta, Ti, Zr, Zn, Hf, Mn, Pt, Pd, Sn, Sb, Bi, Ce, As, Ag a Au, nebo katalyzátory pro oxidaci ethanu nebo/a ethylenu na ethylen nebo/a kyselinu octovou jsou tvořeny členy A, X a Y, kde A je $\text{Mo}_d\text{Re}_e\text{W}_f$, X je Cr, Mn, Nb, Ta, V nebo W a Y je

Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl nebo U.

Další katalyzátory pro oxidaci ethanu na kyselinu octovou a ethylen navržené v uvedené mezinárodní patentové přihlášce WO 98/05620 jsou katalyzátory obecného vzorce



ve kterém Z znamená Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ce, Al, Tl, Ti, Zr, Hf, Pb, Nb, Ta, As, Sb, Bi, Cr, W, U, Te, Fe, Co nebo Ni.

Patentový dokument US-A-5 185 308, který je citován v uvedené mezinárodní patentové přihlášce WO 98/05620 uvádí příklady popisující výtěžky vztažené na jednotku času a objemu katalyzátoru (časově-prostorové výtěžky), které se pohybují mezi 555 a 993 g vinylacetátu za hodinu a na litr katalyzátoru.

Cílem vynálezu je poskytnout integrovaný způsob výroby vinylacetátu z plynné vsázky tvořené v podstatě ethanem jako jediným vnějším zdrojem uhlíku v surovinové vsázce, při kterém by se dosahovalo časově-prostorových výtěžků 100 až 2000 g vinylacetátu za hodinu na litr katalyzátoru, výhodně 500 až 1500 g vinylacetátu za hodinu na litr katalyzátoru.

Podstata vynálezu

V souladu s výše uvedeným vynález poskytuje způsob výroby vinyl acetátu, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje:

- 1) uvedení do styku v první reakční zóně plynné vsázky v podstatě tvořené ethanem s plynem obsahujícím molekulární kyslík v přítomnosti katalyzátoru za vzniku prvního produktového proudu obsahujícího kyselinu octovou,
- 2) uvedení do styku ve druhé reakční zóně plynné vsázky v podstatě tvořené ethanem s plynem obsahujícím molekulární kyslík v přítomnosti katalyzátoru za vzniku druhého produktového proudu,
- 3) uvedení do styku ve třetí reakční zóně prvního produktového proudu a druhého produktového proudu v přítomnosti nebo nepřítomnosti dodatečného množství ethylénu nebo kyseliny octové s plynem obsahujícím molekulární kyslík v přítomnosti katalyzátoru za vzniku čtvrtého produktového proudu obsahujícího vinylacetát a
- 4) rozdělení produktového proudu ze stupně 3) a izolaci vinylacetátu z uvedeného produktového proudu ze stupně 3).

Způsob podle vynálezu je založen na zjištění spočívajícím v tom, že určitá skupina katalyzátorů je schopna velmi selektivně a ve velmi vysokém časově-prostorovém výtěžku převést ethan buď na kyselinu octovou nebo na ethylen. Takto získané separátní produktové proudy obsahující ethylen a kyselinu octovou mohou být potom ve vhodném poměru smíšeny a získaný směsný proud může být potom přímo zaveden do reaktoru pro výrobu vinylacetátu.

Výhodou použití ethanu namísto ethyleny ve funkci plyné vsázky je to, že ethan je dostupný v zemním plynu. Při zpracování zemního plynu se získá několik směsí obsahujících ethan, které se obvykle jednoduše likvidují hořením, avšak které mohou být použity jako uhlíková vsázka při realizaci způsobu podle vynálezu.

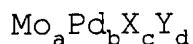
Specifickou výhodou integrovaného způsobu výroby vinylacetátu podle vynálezu je to, že při něm mohou být sloučeny jednotlivé infrastruktury, zařízení a další znaky, přičemž je například v rámci způsobu podle vynálezu možné použít pouze jediný kompresor pro zavádění plyné vsázky a pouze jediný systém pro vypírání odplynů, zatímco při separátních způsobech výroby kyseliny octové a vinylacetátu vyžaduje každý z těchto separátních způsobů vlastní kompresor pro zavádění plyné vsázky a vlastní pračku odplynů.

Kombinací stupňů 1), 2) a 3) podle vynálezu se dosáhne omezení mezilehlých skladovacích prostorů ve srovnání s uvedenými dvěma separátními způsoby. Všechny tyto výhody mají za následek snížené kapitálové a provozní náklady.

V rámci vynálezu se plyná vsázka tvořená v podstatě ethanem uvede v první reakční zóně do styku s plynem obsahujícím molekulární kyslík v přítomnosti katalyzátoru schopného účinně katalyzovat oxidaci ethanu na kyselinu octovou za vzniku prvního produktového proudu obsahujícího kyselinu octovou.

Účinný katalyzátor pro oxidaci ethanu na kyselinu octovou může být tvořen libovolným vhodným katalyzátorem

popsaným v patentovém dokumentu DE-A 197 45 902. Tyto katalyzátory mají obecný vzorec



ve kterém

X a Y mají následující významy:

X znamená jeden nebo více prvků z množiny zahrnující Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te a W a

Y znamená jeden nebo více prvků z množiny zahrnující 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 a U,

přičemž a, b, c a d jsou gramatomová poměrná zastoupení, která mají hodnoty:

$$a = 1,$$

$$b = 0,0001 \text{ až } 0,01, \text{ výhodně } 0,0001 \text{ až } 0,005,$$

$$c = 0,4 \text{ až } 1, \text{ výhodně } 0,5 \text{ až } 0,8 \text{ a}$$

$$d = 0,005 \text{ až } 1, \text{ výhodně } 0,001 \text{ až } 0,3.$$

Výhodné jsou katalyzátory, ve kterých X je V a Y je Nb, Sb a Ca. Poměrná zastoupení Pd nad uvedenou gramatomovou mez příznivě ovlivňují tvorbu oxidu uhličitého, zatímco poměrná zastoupení pod uvedenou gramatomovou mez příznivě ovlivňují tvorbu ethylenu a tudíž i tvorbu kyseliny octové. Výhodným specifickým katalyzátorem pro způsob podle vynálezu je $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,00075}\text{V}_{0,55}\text{Nb}_{0,09}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}$.

Ve druhé reakční zóně, která je prostorově oddělena od uvedené první reakční zóny, se plynná vsázka v podstatě tvořená ethanem uvede do styku s plynem obsahujícím molekulární kyslík v přítomnosti katalyzátoru schopného

účinně katalyzovat oxidaci ethanu na ethylen za vzniku druhého produktového proudu obsahující ethylen.

Katalyzátor schopný účinně katalyzovat oxidaci ethanu na ethylen může být tvořen stejným katalyzátorem, jaký byl použit pro výše uvedenou oxidaci ethanu na kyselinu octovou. Oba způsoby se liší reakčními podmínkami, zejména pokud jde o celkový tlak, dobu prodlení a obsah vody ve vsázce. Oxidace ethanu na kyselinu octovou probíhá příznivěji při vyšším celkovém tlaku ve srovnání s oxidačně dehydrogenačním procesem konverze ethanu na ethylen. Kyselina octová je výhodným reakčním produktem v případě, že se současně s ethanem a plynem obsahujícím molekulární kyslík zavádí vodní pára, přičemž vodní pára může být fakultativně použita pro oxidační dehydrogenaci ethanu na ethylen, avšak není absolutně nezbytná.

Výhodnými katalyzátory jsou katalyzátory, ve kterých X je V a Y je Nb, Sb a Ca. Poměrná gramatomová zastoupení Pd nad výše uvedenou gramatomovou mez příznivě ovlivňují tvorbu oxidu uhličitého, zatímco poměrná gramatomová zastoupení Pd pod uvedenou gramatomovou mez příznivě ovlivňují tvorbu ethylenu. Specifickým výhodným katalyzátorem je $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,00075}\text{V}_{0,5}\text{Nb}_{0,09}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}$.

Vhodnými katalyzátory pro oxidační dehydrogenaci ethanu na ethylen mohou být rovněž, V-Al, V-Nb-Al, Cr-Nb-Al a Cr-Ta-Al na bázi oxidů, které jsou stručně popsány v Liu Y., Cong.P., Doolen R.D., Turner H.W., Weinberger H., Second Int.Symposium on Deactivation and Testing of Catalyst Presented Before the Division of Petroleum Chemistry, Inc., 219th National Meeting, ACS, San Francisco, CA, March 26-31, 2000, 298-302.

Kromě toho některé další patentové dokumenty obecněji popisují oxidační dehydrogenaci parafinů. Příkladně lze zde uvést tři patentové dokumenty, které popisují oxidační dehydrogenaci parafinů na katalyzátorech na bázi oxidu niklu. Patentový dokument US 4 751 342 popisuje použití Ni-P-Sn-oxidového katalyzátoru dopovaného alkálií; patentový dokument GB 2 050 188 popisuje Ni-Pb-katalyzátory a patentový dokument US 3 886 090 popisuje Ni-Mg-oxidové katalyzátory, které jsou modifikované některými dalšími prvky.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že poměr selektivity tvorby kyseliny octové k selektivitě tvorby ethylenu v první reakční zóně může být měněn v širokých mezích, t.j. od 0 do 95 % pro každý z obou produktů změnou reakčních podmínek, mezi které zejména patří reakční teplota, celkový tlak a parciální tlaky reakčních složek.

Reakce v první a druhé reakční zóně se výhodně provádějí tak, že množství kyseliny octové a ethylenu vytvořená v těchto reakčních zónách jsou v příslušném poměru tak, aby sloučený první a druhý produktový proud mohl být přímo zaveden do třetí reakční zóny za účelem tvorby vinylacetátu a to aniž by bylo nezbytné přivádět dodatečné množství kyseliny octové nebo ethylenu.

Katalyzátor oxidace ethanu může být použit buď jako takový nebo nanesený na nosiči. Příklady vhodných nosičů zahrnují siliku, rozsivkovou zeminu, montmorillonit, aluminu, silikoaluminu, oxid zirkoničitý, oxid titaničitý, karbid křemíku, aktivní uhlí a jejich vzájemné směsi.

Katalyzátor oxidace ethanu může být použit ve formě fixního lože nebo ve formě fluidního lože (ve vzhledu).

Plynem obsahujícím kyslík použitým ve všech reakčních zónách může být vzduch nebo plyn, jehož obsah kyslíku je nižší nebo vyšší ve srovnání s obsahem kyslíku ve vzduchu. Vhodným takovým plynem může být například kyslík zředěný vhodným ředidlem, například dusíkem nebo oxidem uhličitým. Výhodně se plyn obsahující kyslík zavádí do první a druhé reakční zóny odděleně od ethanové vsázky.

Ethanová vsázka může být při způsobu podle vynálezu buď v podstatě čistou ethanovou vsázkou nebo v ní může být ethan slabě zředěn ostatními plyny, jako je tomu v případě vsázky poskytnuté dělením zemního plynu obsahující 90 % hmotnosti ethanu (PERP-report "Natural Gas Liquids Extraction 94/95 S4.P.60") nebo v ní je ethan ve směsi s jedním nebo více plyny zvolenými z množiny zahrnující dusík a oxid uhličitý, nebo s nízkými obsahy alkanu/alkenu obsahujících 3 nebo 4 uhlíkové atomy. Z této ethanové vsázky musí být odstraněny katalyzátorové jedy, jakým je například síra. Stejně tak je výhodné snížit na minimum obsah acetyleny. Množství inertních sloučenin v ethanové vsázce je omezeno pouze ekonomickými důvody.

Stupeň 1) způsobu podle vynálezu může být výhodně proveden vedením ethanu, plynu obsahujícího molekulární kyslík, pary a v případě potřeby dodatečných inertních plynných složek skrze katalyzátor. Vhodné množství vodní páry se může pohybovat mezi 0 a 50 % objemu. Molární poměr ethanu ke kyslíku se může vhodně pohybovat mezi 1:1 a 10:1, výhodně mezi 2:1 a 8:1.

Stupeň 1) způsobu podle vynálezu může být vhodně prováděn při teplotě 200 až 500 °C, výhodně při teplotě 200 až 400 °C.

Stupeň 1) způsobu podle vynálezu může být vhodně prováděn při atmosférickém tlaku nebo při tlaku vyšším, než je atmosférický tlak, například při tlaku 0,1 až 10 MPa, výhodně při tlaku 0,1 až 5 MPa.

Typicky se stupeň konverze ethanu pohybuje ve stupni 1) způsobu podle vynálezu v rozmezí od 10 do 100 %, zejména v rozmezí od 10 do 40 %, v závislosti na konstrukci reaktoru použité ve stupni 1), přičemž použitý reaktor může být i kaskádovým reaktorem s mezilehlým přiváděním kyslíku.

Typicky může být ve stupni 1) způsobu podle vynálezu dosaženo stupně konverze kyslíku 90 až 100 %.

Ve stupni 1) způsobu podle vynálezu má katalyzátor vhodně produktivitu (časově-prostorový výtěžek; "space time yield" = STY) v rozmezí od 100 do 2000 g kyseliny octové za hodinu na litr katalyzátoru, výhodně v rozmezí od 100 do 1500 g kyseliny octové za hodinu na litr katalyzátoru.

Stupeň 1) způsobu podle vynálezu může být prováděn buď v reaktoru s fixním ložem nebo v reaktoru s fluidním ložem.

Plynný produktový proud opouštějící stupeň 1) je tvořen kyselinou octovou a vodou a může obsahovat ethan, ethylen, kyslík, dusík a vedlejší produkty tvořené oxidem uhelnatým

a oxidem uhličitým. Obvykle se ve stupni 1) způsobu podle vynálezu neprodukuje žádný oxid uhelnatý nebo se zde produkuje pouze velmi malé množství (< 100 ppm) oxidu uhelnatého. V případě, že zde dochází k tvorbě vyššího množství oxidu uhelnatého dosahujícího až 5 %, potom může být oxid uhelnatý v případě potřeby odstraněn za stupněm 1), například adsorpcí nebo spálením na oxid uhličitý za použití plynu obsahujícího kyslík. Kyselina octová je přítomna v plynném produktovém proudu opouštějícím stupeň 1) způsobu podle vynálezu výhodně v množství, které je přímo potřebné pro konverzi na vinylacetát reakcí s ethylenem obsaženým ve druhém produktovém proudu, který bude sloučen s uvedeným prvním produktovým proudem.

Stupeň 2) způsobu podle vynálezu může být vhodně prováděn vedením ethanu, plynu obsahujícího molekulární kyslík, vodní páry a v případě potřeby dodatečných inertních složek skrze katalyzátor. Množství vodní páry se vhodně pohybuje v rozmezí od 0 do 50 % objemu. Molární poměr ethanu ke kyslíku se může vhodně pohybovat v rozmezí od 1:1 do 10:1, výhodně v rozmezí od 2:1 do 8:1.

Stupeň 2) způsobu podle vynálezu může být vhodně prováděn při teplotě od 200 do 500 °C, výhodně při teplotě 200 až 400 °C.

Stupeň 2) způsobu podle vynálezu může být vhodně prováděn při atmosférickém tlaku nebo při tlaku, který je vyšší než atmosférický tlak, například při tlaku v rozmezí od 0,1 do 5 MPa, výhodně při tlaku od 0,1 do 3 MPa.

Typicky se ve stupni 2) způsobu podle vynálezu dosahuje stupně konverze v rozmezí od 10 do 100 %, zejména od 10 do 40 %, v závislosti na konstrukci reaktoru použité ve stupni 2) způsobu podle vynálezu, přičemž zde použitým reaktorem může být i kaskádový reaktor s mezilehlým zaváděním kyslíku.

Typicky se ve stupni 2) způsobu podle vynálezu dosahuje stupně konverze kyslíku v rozmezí od 90 do 100 %.

Ve stupni 2) způsobu podle vynálezu má katalyzátor vhodně produktivitu (STY) v rozmezí od 100 do 2000 g ethylenu za hodinu na litr katalyzátoru, výhodně v rozmezí od 100 do 1500 g ethylenu za hodinu na litr katalyzátoru.

Stupeň 2) způsobu podle vynálezu může být prováděn v reaktoru s fixním ložem nebo v reaktoru s fluidním ložem.

Plynný produktový proud opuštějící stupeň 2) způsobu podle vynálezu je tvořen ethylenem a vodou a může obsahovat ethan, kyselinu octovou, kyslík, dusík a vedlejší produkty tvořené oxidem uhelnatým a oxidem uhličitým. Obvykle se ve stupni 2) způsobu podle vynálezu neprodukuje žádný oxid uhelnatý nebo se zde produkuje pouze velmi malé množství (< 100 ppm) oxidu uhelnatého. V případě, že zde dochází k tvorbě vyššího množství oxidu uhelnatého dosahujícího až 5 %, potom může být oxid uhelnatý v případě potřeby odstraněn za stupněm 2), například adsorpcí nebo spálením na oxid uhličitý za použití plynu obsahujícího kyslík. Ethylen je přítomen v plynném produktovém proudu ze stupně 2) způsobu podle vynálezu v množství, které je potřebné pro přímou konverzi na vinylacetát reakcí s kyselinou octovou

obsaženou v prvním produktovém proudu, který bude sloučen s druhým produktovým proudem.

Poměr ethylenu a kyseliny octové, který je potřebný pro vsázku určenou pro zavedení do reaktoru pro výrobu vinylacetátu (stupeň 3) způsobu podle vynálezu může být vhodně nastaven měněním reakčních podmínek stupně 1) a stupně 2), t.j. měněním reakční teploty, celkového tlaku, plynné hodinové prostorové rychlosti, parciálních tlaků reakčních složek, zejména měněním parciálního tlaku vodní páry ve vsázce pro stupeň 1) způsobu podle vynálezu.

Plynný produktový proud ze stupně 1) způsobu podle vynálezu a plynný produktový proud ze stupně 2) způsobu podle vynálezu mohou být přímo zaváděny do třetí reakční zóny stupně 3) způsobu podle vynálezu společně s případným dodatečným plynem obsahujícím kyslík, případným dodatečným ethylenem a případnou dodatečnou kyselinou octovou, které mohou být výhodně odebírány ze stupně 4) oddělení vinylacetátu.

Katalyzátor schopný účinně katalyzovat výrobu vinylacetátu, který je použit ve stupni 3) způsobu podle vynálezu, může být tvořen libovolným katalyzátorem známým v daném oboru, například katalyzátorem popsáním v patentových dokumentech GB 1 559 540, US 5 185 308 a WO 99/08791.

Patentový dokument EP-A 0 330 853 popisuje katalyzátory pro výrobu vinylacetátu získané úplnou impregnací nosiče a obsahující Pd, K, Mn a Cd jako dodatečný promotor namísto Au.

Patentový dokument GB 1 559 540 popisuje katalyzátor schopný účinně katalyzovat přípravu vinylacetátu reakcí ethyleny, kyseliny octové a kyslíku, přičemž tento katalyzátor je v podstatě tvořen:

- 1) katalyzátorovým nosičem majícím průměr částic od 3 do 7 mm a objem pórů od 0,2 do 1,5 ml/g, přičemž 10% (hmotn.) vodná suspenze katalyzátorového nosiče má hodnotu pH rovnou 3,0 až 9,0,
- 2) slitinou palladia a zlata distribuovanou v povrchové vrstvě na katalyzátorovém nosiči, přičemž tato povrchová vrstva vybíhá ve vzdálenosti kratší než 0,5 mm od povrchu nosiče, palladium je ve slitině přítomno v množství 1,5 až 5,0 g/l katalyzátoru a zlato je přítomno v množství 0,5 až 2,25 g/l katalyzátoru, a
- 3) 5 až 60 g octanu alkalického kovu na litr katalyzátoru.

Patentový dokument US 5 185 308 popisuje v povrchové vrstvě impregnovaný katalyzátor schopný účinně katalyzovat výrobu vinylacetátu z ethyleny, kyseliny octové a plynu obsahujícího kyslík, přičemž tento katalyzátor je v podstatě tvořen:

- 1) katalyzátorovým nosičem majícím průměr částic od asi 3 do asi 7 mm a objem póru 0,2 až 1,5 ml/g,
- 2) palladiem a zlatem distribuovaným ve vnější 1,0 mm silné vrstvě částic katalyzátorového nosiče a
- 3) asi 3,5 až asi 9,5 % hmotnosti octanu draselného, přičemž hmotnostní poměr zlata k palladiu v uvedeném katalyzátoru se pohybuje v rozmezí od 0,6 do 1,25.

Mezinárodní patentová přihláška WO 99/08791 popisuje způsob výroby katalyzátorů obsahujících nanočástice kovu na porézním nosiči, zejména určených pro oxidaci v plynné fázi ethylenu a kyseliny octové za účelem výroby vinylacetátu. Jde o způsob výroby katalyzátoru obsahujícího jeden nebo několik kovů z množiny kovů zahrnující podskupiny Ib a VIIIB Periodické tabulky prvků na porézních nosičových částicích, vyznačený prvním stupněm, ve kterém se jeden nebo několik prekursorů z množiny sloučenin kovů z poskupin Ib a VIIIB Periodické tabulky prvků nanese na porézní nosič, a následným druhým stupněm, ve kterém se porézní, výhodně nanoporézní nosič, na který byl nanesen alespoň jeden uvedený prekursor, zpracuje alespoň jedním redukčním činidlem za účelem získání kovových nanočástic produkovaných in situ v pórech uvedeného nosiče.

Typicky se stupeň 3) způsobu podle vynálezu provádí heterogenně s reakčními složkami, které jsou přítomné v plynné fázi.

Plyn obsahující kyslík použitý ve stupni 3) způsobu podle vynálezu může být tvořen plynem obsahujícím nezreagovaný molekulární kyslík ze stupně 1) nebo 2) způsobu podle vynálezu nebo/a dodatečným plynem obsahujícím molekulární kyslík. Výhodně je alespoň část plynu obsahující molekulární kyslík přiváděna do třetí reakční zóny odděleně od reakčních složek tvořených kyselinou octovou a ethylenem.

Stupeň 3) způsobu podle vynálezu může být vhodně prováděn při teplotě v rozmezí od 140 do 220 °C.

Stupeň 3) způsobu podle vynálezu může být vhodně prováděn při tlaku v rozmezí od 0,1 do 10 MPa.

Stupeň 3) způsobu podle vynálezu může být prováděn v libovolné reaktorové konstrukci schopné odvádět příslušným způsobem reakční teplo; výhodnými typy reaktorů pro tento účel jsou reaktory s fixním nebo fluidním ložem.

Ve stupni 3) způsobu podle vynálezu může být dosaženo stupně konverze kyseliny octové pohybujícího se od 5 do 50 %.

Ve stupni 3) způsobu podle vynálezu může být dosaženo stupně konverze kyslíku pohybujícího se od 20 do 100 %.

Ve stupni 3) způsobu podle vynálezu má katalyzátor vhodně produktivitu (STY) v rozmezí od 100 do 2000 g vinylacetátu za hodinu na litr katalyzátoru, přičemž jsou rovněž vhodné produktivity katalyzátoru vyšší než 10 000 g vinylacetátu za hodinu na litr katalyzátoru.

Třetí produktový proud ze stupně 3) způsobu podle vynálezu obsahuje vinylacetát a vodu a případně také nezreagovanou kyselinu octovou, nezreagovaný ethylen, ethan, dusík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý a případně stopy dalších vedlejších produktů. Mezi stupni 3) a 4) způsobu podle vynálezu se odstraní ethylen a ethan, oxid uhelnatý a oxid uhličitý v případě, že jsou přítomny, vhodně ve formě plynné frakce z hlavy kolony pro mokré čištění, přičemž kapalná frakce obsahující vinylacetát, vodu a kyselinu octovou se odvádí z paty uvedené kolony.

Třetí produktový proud ze stupně 3) způsobu podle vynálezu obsahuje vinylacetát, vodu a kyselinu octovou, přičemž tento proud se rozdělí, a to jak při zařazení mezilehlého pracího stupně, tak i bez zařazení tohoto stupně, ve stupni 4) způsobu podle vynálezu destilací na azeotropní frakci obsahující vinylacetát a vodu a opouštějící hlavu destilační kolony a na spodní frakci obsahující kyselinu octovou a odváděnou z paty kolony.

Vinylacetát se vhodně izoluje z azeotropní frakce oddělené ve stupni 4) způsobu podle vynálezu například dekantací. Takto izolovaný vinylacetát může být v případě, že je to žádoucí, dále čistěn o sobě známým způsobem. Spodní frakce z paty kolony oddělená ve stupni 4) způsobu podle vynálezu se výhodně recykluje po předcházejícím přečistění, avšak výhodně bez takového přečistění, do stupně 3) způsobu podle vynálezu.

Celkový časově-prostorový výtěžek (STY) vinylacetátu (vztažený na ethan) vyrobeného výše uvedeným způsobem se pohybuje v rozmezí od 100 do 5000 g vinylacetátu za hodinu na litr katalyzátoru, výhodně v rozmezí od 500 do 1500 g vinylacetátu za hodinu na litr katalyzátoru.

Uvedený celkový výtěžek může být nastaven několika způsoby, které nezávisle zahrnují nastavení poměru reakčních složek nebo/a reakčních podmínek stupně 1) nebo/a 2) nebo/a 3) způsobu podle vynálezu, například nezávislým nastavením koncentrací kyslíku nebo/a reakčních teplot a tlaků.

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí příkladu jeho provedení s odkazy na připojený obrázek, který znázorňuje schematickou formu zařízení pro provádění způsobu podle vynálezu.

Uvedené zařízení obsahuje první reakční zónu 1, druhou reakční zónu 2, třetí reakční zónu 3 a čisticí kolonu 4.

Při použití tohoto zařízení se plyn obsahující molekulární kyslík, případně vodní pára a plynná vzáška 5 tvořená v podstatě ethanem zavádějí do první reakční zóny 1, která obsahuje katalyzátor schopný účinně katalyzovat oxidaci ethanu na kyselinu octovou. V závislosti na měřítku produkčního procesu může první reakční zóna 1 obsahovat buď jediný reaktor nebo několik reaktorů zařazených paralelně nebo do série. Uvedená první reakční zóna 1 může rovněž obsahovat reaktorovou kaskádu, ve které může být mezi jednotlivými reaktory reaktorové kaskády zaváděn plyn obsahující molekulární kyslík. První plynný produktový proud obsahující kyselinu octovou, nezreagovanou vsázku, případně nespotřebovaný plyn obsahující molekulární kyslík a vodu společně s oxidem uhelnatým, oxidem uhličitým a inertními látkami se odvádí z první reakční zóny 1.

Do druhé reakční zóny 2 se zavádí plyn obsahující molekulární kyslík, případně vodní pára a plynná vsázka 6 v podstatě tvořena ethanem. Tato reakční zóna 2 obsahuje katalyzátor schopný účinně katalyzovat oxidaci ethanu na ethylen. V závislosti na měřítku produkčního procesu může uvedená druhá reakční zóna obsahovat buď jediný reaktor nebo několik paralelně nebo do série zařazených reaktorů. Tato druhá reakční zóna může být rovněž tvořena reaktorovou kaskádou, ve které může být mezi jednotlivými reaktory

reaktorové kaskády zaváděn plyn obsahující molekulární kyslík. Druhý plynný produktový proud obsahující ethylen, nezreagovanou vsázku, případně nespotřebovaný plyn obsahující molekulární kyslík a vodu společně s oxidem uhelnatým, oxidem uhličitým a inertními látkami se odvádí ze druhé reakční zóny 2.

První a druhý produktový proud se potom zavádějí do třetí reaktorové zóny 3. K produktovému proudu odváděnému z první reakční zóny 1 a druhé reakční zóny 2 může být přimíšen dodatečný plyn obsahující molekulární kyslík 7. Ve třetí reakční zóně 3 se kyselina octová a ethylen uvedou do styku s plynem obsahujícím kyslík v přítomnosti katalyzátoru schopného účinně katalyzovat výrobu vinylacetátu. V závislosti na měřítku produkčního procesu může být třetí reakční zóna 3 tvořena buď jediným reaktorem nebo několika reaktory zařazenými paralelně nebo do série. Produktový proud obsahující vinylacetát, vodu, případně ethan, plynné vedlejší produkty a nezreagovanou kyselinu octovou a nezreagovaný ethylen se odvádí ze třetí reakční zóny 3, načež se vede do čistící kolony 4 pro mokré praní, ve které se plynný proud obsahující ethylen a případně ethan společně s inertními látkami, oxidem uhelnatým a oxidem uhličitým tvořícími vedlejší produkty reakce odvádí z hlavy čistící kolony 4 a recykluje se do první reakční zóny 1 nebo do druhé reakční zóny 2. Kapalný proud obsahující vinylacetát, vodu, nezreagovanou kyselinu octovou a případně i další výševroucí produkty procesu se odvádí z paty čistící kolony 4 a z tohoto kapalného proudu se potom izoluje vinylacetát v o sobě známém neznázorněném zařízení. Například se uvedený kapalný proud vede do destilační kolony, ve které se vinylacetát a voda odstraní jako azeotrop, přičemž kyselina octová a případně další výševroucí produkty se odstraní jako spodní frakce z paty čistící kolony 4 pro mokré praní. Voda přítomná v plynné

frakci opouštějící hlavu čistící kolony 4 může být od vinylacetátu oddělena v dekantéru a vinylacetátový produktový proud odvedený z dekanteru se přečistí o sobě známým způsobem.

Oxid uhličitý tvořící vedlejší produkt procesu může být odstraněn libovolným vhodným o sobě známým způsobem, například reverzibilní absorpcí ve vodném roztoku uhličitanu draselného, přičemž CO_2 se potom regeneruje v desorpční koloně (není zobrazena).

V následující části popisu bude vynález specificky objasněn pomocí příkladů jeho konkrétního vytvoření, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezuji rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen definicí patentových nároků a obsahem popisné části.

Příklady provedení vynálezu

Příprava katalyzátorů

Příklad 1

Příprava katalyzátoru I: $\text{Mo}_{1,99}\text{Pd}_{0,00075}\text{V}_{0,55}\text{Nb}_{0,09}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}\text{O}_x$

Roztok 1 80 g molybdenanu amonného (Riedel-de Haen) ve
400 ml vody;

- Roztok 2 29,4 g metavanadičnanu amonného (Riedel-de Haen) ve 400 ml vody;
- Roztok 3 19,01 g šťavelanu amononiobičného (H.C.Starck),
1,92 g šťavelanu antimoničného (Pfaltz & Bauer),
a
1,34 g dusičnanu vápenatého (Riedel-de Haen) ve
200 ml vody;
- Roztok 4 0,078 g octanu palladnatého (Aldrich) ve 200 ml
ethanolu.

Roztoky 1, 2 a 3 se odděleně míchají při teplotě 70 °C po dobu 15 minut. Potom se roztok 3 nalije do roztoku 2 a získaný směsný roztok se míchá při teplotě 70 °C po dobu dalších 15 minut, načež se k němu přidá roztok 1. Potom se přidá roztok 4.

Rezultující směs se potom odpaří k získání zbytkového celkového objemu 800 ml. Tato směs se potom rozprašuje v rozprašovací sušárně při teplotě 180 °C, načež se získaný prášek suší na vzduchu při teplotě 120 °C po dobu 2 hodin a kalcinuje při teplotě 300 °C po dobu 5 hodin.

Příklad 2

Příprava katalyzátoru II: K, Pd, Au/TiO₂

2,11 g octanu palladnatého (Aldrich) a 1,32 g octanu zlatitého se rozpustí ve 30 ml kyseliny octové. Příprava použitého octanu zlatitého je popsána například v patentovém dokumentu US-A-4 933 204. K roztoku octanu

palladnatého a octanu zlatitého se přidá 100 ml nosičového TiO_2 (P25-pelety, Degussa, Hanau). Potom se odpaří podstatný podíl kyseliny octové za použití rotační odparky při teplotě 70°C a následně se odpaří i zbylý podíl kyseliny octové za použití olejové vývěvy při teplotě 60°C a nakonec za použití vakuové sušárny při teplotě 60°C po dobu 14 hodin.

Rezultující pelety se redukuje za použití plynné směsi obsahující 10 % objemu vodíku v dusíku, přičemž se tato plynná směs vede (40 l/h) přímo skrze pelety při teplotě 500°C a tlaku 0,1 MPa po dobu jedné hodiny. Za účelem dodání draselných iontů se redukované pelety zavedou do roztoku obsahujícího 4 g octanu draselného ve 30 ml vody na dobu 15 minut ve směšovací zařízení.

Potom se rozpouštědlo odpaří v rotační odparce. Pelety se potom suší při teplotě 100°C po dobu 14 hodin.

Katalyzátor II byl připraven ve třech šaržích za použití stejného postupu; tyto šarže jsou zde označeny jako šarže IIa, IIb a IIc.

Všechny katalyzátory byly potom slisovány, rozdrceny a prosety k získání granulátové frakce s velikostí částic mezi 0,35 a 0,70 mm a následně použity při prováděných katalytických testech.

Katalytické testy

Pro provedení katalytické reakce popsané v rámci stupňů 1), 2) a 3) způsobu podle vynálezu byl použit dvouplášťový reaktor s fixním ložem mající vnitřní průměr 14 mm resp. 20 mm a délku 350 mm. Tento reaktor byl vyhříván pomocí vnější trubky spojené s olejovou lázní. Reaktor typicky obsahuje 5 ml resp. 15 ml katalyzátoru částečně smíšeného s určitým podílem inertního materiálu, jakým jsou typicky skleněné, křemenné nebo aluminové granule nebo tělíška, v objemovém poměru katalyzátoru k inertnímu materiálu například rovném 2:1, 1:1, 1:2 nebo 1:5. Za účelem zmenšení mrtvého prostoru reaktoru je reaktor vyplněn inertním materiálem (výše uvedeného typu) před a za katalyzátorovým ložem. Objemvé průtoky se nastaví regulátory hmotnostního a kapalinového průtoku.

Analyzá reakčních produktů se provádí průběžně pomocí plynové chromatografie.

Výsledky katalytických měření katalyzátorů I až XIII (příklady 1 až 13) při provádění stupňů 1) a 2) způsobu podle vynálezu za použití jediného reaktoru jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2. Měření stupně 1) (výsledky jsou uvedeny v tabulce 1) byla provedena při tlaku 1,5 MPa.

Údaje v tabulkách 1 a 2 jsou definovány následujícím způsobem:

Konverze ethanu [%] =

$$(0,5^* [CO] + 0,5^* [CO_2] + [C_2H_4] + [CH_3COOH]) / (0,5^* [CO] + 0,5^* [CO_2] + [C_2H_4] + [C_2H_6] + [CH_3COOH]) * 100$$

Selektivita na ethylen [%] =

$$([C_2H_4]) / (0,5^*[CO] + 0,5^*[CO_2] + [C_2H_4] + [CH_3COOH]) * 100$$

Selektivita na kyselinu octovou [%] =

$$([CH_3COOH]) / (0,5^*[CO] + 0,5^*[CO_2] + [C_2H_4] + [CH_3COOH]) * 100,$$

přičemž

[] = koncetrace v mol.%,

[C_2H_6] = koncentrace nekonvertovaného ethanu,

τ [s] = objem katalyzátoru (ml) / objemový průtok plynu
(ml/s) za reakčních podmínek,

STY = g produktu / (l katalyzátoru * h).

Tabulka 1

Katalytické výsledky získané za použití katalyzátoru I při provádění oxidace ethanu na kyselinu octovou

Reakční podmínky:

Pokus č.	T [°C]	τ [s]	Složení vsázky			
			V(C ₂ H ₆) [ml/s]	V(O ₂) [ml/s]	V(N ₂) [ml/s]	V(H ₂ O) [ml/s]
1	280	14,8	1,0	0,2	0,8	1,4
2	280	7,4	2,0	0,4	1,6	2,9
3	300	7,1	2,0	0,4	1,6	2,9
4	300	4,8	3,0	0,6	2,4	4,3
5	300	4,1	3,5	0,7	2,8	5,0
6	300	3,7	4,0	0,8	3,2	5,0

Tabulka 1 (pokračování)

Výsledky:

Pokus č.	Konverze	Selektivita			Časově- prostorový výtěžek
	X (C ₂ H ₆) [%]	S (HOAc) [%]	S (C ₂ H ₄) [%]	S (CO+CO ₂) [%]	STY (HOAc) [g/ (hl)]
1	13,3	91,5	0,7	7,8	235
2	10,5	90,4	3,5	6,0	362
3	13,2	89,0	2,0	9,0	447
4	11,3	87,2	5,5	7,3	564
5	10,2	86,2	7,4	6,4	584
6	9,9	84,1	9,2	6,6	630

Katalyzátor II (příklad 2) byl, použit ve stupni 3) způsobu podle vynálezu pro výrobu vinylacetátu. Tento katalytický test byl proveden při reakčních teplotách v rozmezí od 150 do 170 °C a při reakčním tlaku 0,8 až 0,9 MPa.

Výsledky katalytických měření za použití katalyzátoru II (příklad 2) při provádění stupně 3) způsobu podle vynálezu jsou uvedeny v následující tabulce 2.

Údaje uvedené v tabulce 2 jsou defnovány následujícím způsobem:

Selektivita na vinylacetát (VAM) [%] =

$$([\text{VAM}] / ([\text{VAM}] + 0,5^* [\text{CO}] + 0,5^* [\text{CO}_2])^* 100,$$

přičemž:

[] = koncentrace v mol.%,

STY = g produktu/(l katalyzátoru*h).

Tabulka 2

Katalytické výsledky za použití katalyzátoru II při syntéze vinylacetátu

Pokus č.	Reakční podmínky		Výsledky	
	T [°C]	P [MPa]	Selektivita S (VAM)[%]	Časově- prostorový výtěžek STY[g/ (hl)]
a	155	0,9	98	1000
a	160	0,9	98	1050
a	170	0,9	96	1000
b	160	0,9	98	1150
b	170	0,9	97	700
c	170	0,9	98	1300

P A T E N T O V É N Á R O K Y

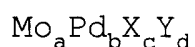
1. Integrovaný způsob výroby vinylacetátu, v y z n a č e -
n ý t í m, že zahrnuje

- 1) uvedení do styku v první reakční zóně plynné vsáz-
ky v podstatě tvořené ethanem s plynem obsahujícím
molekulární kyslík v přítomnosti katalyzátoru za
vzniku prvního produktového proudu obsahujícího
kyselinu octovou,
- 2) uvedení do styku ve druhé reakční zóně plynné
vsázky v podstatě tvořené ethanem s plynem obsahu-
jícím molekulární kyslík v přítomnosti katalyzá-
toru za vzniku druhého produktového proudu,
- 3) uvedení do styku ve třetí reakční zóně prvního pro-
duktového proudu a druhého produktového proudu v
přítomnosti nebo nepřítomnosti dodatečného množství
ethylénu nebo kyseliny octové s plynem obsahujícím
molekulární kyslík v přítomnosti katalyzátoru za
vzniku čtvrtého produktového proudu obsahujícího
vinylacetát a
- 4) rozdělení produktového proudu ze stupně 3) a izolo-
laci vinylacetátu z uvedeného produktového proudu
ze stupně 3).

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že
plynná vsázka pro stupeň 1) obsahuje ethan a plyn
obsahující molekulární kyslík, přičemž poměr ethanu ke
kyslíku leží v rozmezí mezi 1:1 a 10:1, a 0 až 50 % objemu
vodní páry, vztaženo na celkový objem plynné vsázky.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m, že plynná vsázka pro stupeň 2) obsahuje ethan a plyn obsahující molekulární kyslík, přičemž poměr ethanu ke kyslíku leží v rozmezí mezi 1:1 a 10:1.

4. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m, že katalyzátor v první nebo/a druhé reakční zóně má obecný vzorec



ve kterém

X a Y mají následující významy:

X znamená jeden nebo více prvků z množiny zahrnující Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te a W a

Y znamená jeden nebo více prvků z množiny zahrnující 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 a U,

přičemž a, b, c a d jsou gramatomová poměrná zastoupení, která mají hodnoty:

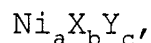
a = 1,

b = 0,0001 až 0,01, výhodně 0,0001 až 0,005,

c = 0,4 až 1, výhodně 0,5 až 0,8 a

d = 0,005 až 1, výhodně 0,001 až 0,3.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č e - n ý t í m, že katalyzátor ve druhé reakční zóně není katalyzátor popsáný v nároku 4, nýbrž je katalyzátor obecného vzorce



ve kterém X a Y mají následující významy:

X znamená jeden nebo více prvků z množiny zahrnující Nb, V, Mo, Ti a W,

Y znamená jeden nebo více prvků z množiny zahrnující B, Al, Ga, In, Pt, Pd, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Cr, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Fe, Te, Ta, Ru, Os, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl a U a

a, b a c jsou gramatomová poměrná zastoupení, která mají hodnoty:

a = 1,

b = 0 až 0,8, výhodně 0,05 až 0,5,

c = 0 až 0,5, výhodně 0,001 až 0,3 a

jestliže b = 0, potom c > 0 a

jestliže c = 0, potom b : 0.

6. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y - z n a č e n ý t í m, že do třetí reakční zóny se zavádí dodatečný ethylen nebo/a dodatečná kyselina octová z recyklovaného plynu.

7. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y - z n a č e n ý t í m, že do první nebo/a druhé reakční zóny se zavádí plyn obsahující molekulární kyslík odděleně od ethanové vsázky.

8. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y - z n a č e n ý t í m, že do třetí reakční zóny se zavádí plyn obsahující molekulární kyslík odděleně od reakčních složek tvořených kyselinou octovou a ethylenem.

Zastupuje:

10.11.02
P2002-3735

