



(19) **UA** (11) **81 759** (13) **C2**
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 20041007968, 12.02.2003

(24) Дата начала действия патента: 11.02.2008

(30) Приоритет: 04.03.2002 GB 0205016.9

(46) Дата публикации: 11.02.2008 C07C 7/00

20060101CFI20070822RHUA	C07C	51/215
20060101ALI20070115RMUA	C07C	53/08
20060101ALI20070115RMUA	C07C	67/05
20060101ALI20070115RMUA	C07C	67/39
20060101ALI20070115RMUA	C07C	69/01
20060101ALI20070115RMUA	C07C	69/15
20060101ALI20070115RMUA		

(86) Заявка PCT:
PCT/GB03/00686, 20030212

(72) Изобретатель:

Люси Андре Ричард, GB

(73) Патентовладелец:

БП КЕМИКАЛС ЛИМИТЕД, GB

(54) Способ окисления алкана, объединенный способ получения алкилкарбоксилата, объединенный способ получения алкенилкарбоксилата и объединенный способ получения винилацетата

(57) Реферат:

В заявке описан способ окисления алкана от C₂ до C₄, при котором образуются соответствующие алкен и карбоновая кислота. Этот способ включает выделение алкена из смеси алкена, алкана и кислорода путём абсорбции раствором соли металла и получением из раствора соли металла обогащенного алкенового потока. Объединенные способы получения алкилкарбоксилата и алкенилкарбоксилата включают окисление алкана из C₂ в C₄ и получение соответствующего алкена и карбоновой кислоты, выделение алкена из смеси

алкена, алкана и кислорода путём абсорбции раствором металла, а также получение обогащенного алкенового потока из раствора соли металла для применения в получении алкилкарбоксилата или алкенилкарбоксилата.

Официальный бюлетьень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2008, N 3, 11.02.2008. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **81 759** (13) **C2**
(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 20041007968, 12.02.2003

(24) Effective date for property rights: 11.02.2008

(30) Priority: 04.03.2002 GB 0205016.9

(46) Publication date: 11.02.2008 C07C 7/00

20060101CFI20070822RHUA	C07C	51/215
20060101ALI20070115RMUA	C07C	53/08
20060101ALI20070115RMUA	C07C	67/05
20060101ALI20070115RMUA	C07C	67/39
20060101ALI20070115RMUA	C07C	69/01
20060101ALI20070115RMUA	C07C	69/15
20060101ALI20070115RMUA		

(86) PCT application:
PCT/GB03/00686, 20030212

(72) Inventor:
Liucie Andre Richard, GB

(73) Proprietor:
BP CHEMICALS LIMITED, GB

(54) process for alkane oxidation, combined process for PREPARATION OF alkyl carboxylate and combined process for PREPARATION OF alkenyl carboxylate and combined process for PREPARATION OF vinyl carboxylate

(57) Abstract:

A process for the oxidation of a C_2 to C_4 alkane to produce the corresponding alkene and carboxylic acid which process comprises separation of the alkene from a mixture of the alkene, the alkane and oxygen by absorption in a metallic salt solution, and recovery of an alkene-rich stream from the metallic salt solution. Integrated processes for the production of alkyl carboxylate and alkenyl carboxylate, which processes comprise oxidation of a C_2 to C_4 alkane to produce the corresponding alkene and

carboxylic acid, separation of the alkene from a mixture of the alkene, the alkane and oxygen by absorption in a metallic salt solution, and recovery of an alkene-rich stream from the metallic salt solution for use in production of alkyl carboxylate or alkenyl carboxylate.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2008, N 3, 11.02.2008. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **81 759** (13) **C2**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
20041007968, 12.02.2003

(24) Дата набуття чинності: 11.02.2008

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 04.03.2002 GB 0205016.9

(46) Публікація відомостей про видачу патенту

(деклараційного патенту): 11.02.2008 C07C 7/00

20060101CFI20070822RHUA C07C 51/215

20060101ALI20070115RMUA C07C 53/08

20060101ALI20070115RMUA C07C 67/05

20060101ALI20070115RMUA C07C 67/39

20060101ALI20070115RMUA C07C 69/01

20060101ALI20070115RMUA C07C 69/15

20060101ALI20070115RMUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору PCT:
PCT/GB03/00686, 20030212

(72) Винахідник(и):

Люсі Андре Річард, GB

(73) Власник(и):

БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, GB

(54) СПОСІБ ОКИСЛЕННЯ АЛКАНУ, ОБ'ЄДНАНИЙ СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АЛКІЛКАРБОКСИЛАТУ,
ОБ'ЄДНАНИЙ СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АЛКЕНІЛКАРБОКСИЛАТУ ТА ОБ'ЄДНАНИЙ СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ
ВІНІЛАЦЕТАТУ

(57) Реферат:

У заявці описаний спосіб окислення алкану з C₂
по C₄ з одержанням відповідних алкену і
карбонової кислоти, причому цей спосіб включає
виділення алкену із суміші алкену, алкану і кисню
абсорбцією розчином солі металу і добування з
розчину солі металу багатого алкеном потоку; і
об'єднані способи одержання алкілкарбоксилату й

алкенілкарбоксилату, причому ці способи
включають окислення алкану з C₂ по C₄ з
одержанням відповідних алкену і карбонової
кислоти, виділення алкену із суміші алкену,
алкану і кисню абсорбцією розчином солі металу і
добування багатого алкеном потоку з розчину солі
металу для застосування при одержанні
алкілкарбоксилату або алкенілкарбоксилату.

Опис винаходу

Даний винахід стосується виділення алкенів з газових сумішей, які включають ці алкени, алкани і кисень, і зокрема, виділення етилену із суміші етилену, етану і кисню абсорбцією розчином солі металу.

Даний винахід стосується також застосування способу виділення (а) у процесах окислення вуглеводнів, таких як окислення алкану з C_2 по C_4 , з одержанням відповідних алкену і карбонової кислоти і (б) в об'єднаних процесах, у яких алкен і карбонову кислоту, які одержують із процесу окислення вуглеводнів, надалі використовують як реагенти.

Етилен і оцтова кислота можуть бути отримані каталітичним окисленням етану. У типовому процесі окислення з одержанням етилену й оцтової кислоти в реактор вводять етан, кисень і необов'язково етилен і/або воду. Ці реагенти вводять у контакт із каталізатором окислення, таким як молібден/ніобій/ванадійвмісний каталізатор, і вони взаємодіють з утворенням вихідного потоку, який включає етилен (або як продукт, або як непрореагований вихідний матеріал), оцтову кислоту, непрореагований етан і непрореагований кисень. Потік, який виходить з реактора, відводять, конденсують і розділяють на газоподібний потік і рідкий потік. Газоподібний потік, який включає етан, етилен і кисень, може бути надалі очищений з одержанням з нього етилену. Рідкий потік, який включає оцтову кислоту і воду, також може бути надалі очищений.

Відомо, що виділення етилену з вуглеводнів, таких як етан, можна здійснювати проведенням процесів дистиляції, таких як кріогенна дистиляція, і за методами адсорбції, таких як адсорбція з "хитним" тиском і реакційною адсорбцією. Крім того, коли алканова/алкенова газова суміш включає кисень, зокрема газова суміш, яка одержується окисним дегідруванням етану до етилену так, як викладено, наприклад, у [EP-A 0262264], перед відділенням алкену від алкану традиційно видаляють кисень. Якщо перед розділенням цих вуглеводнів кисень не видаляють, у процесі розділення може концентруватися кисень, внаслідок чого кисневмісний потік стає займистим або вибуховим.

У [EP-A 0943595] описаний спосіб виділення алкену, такого як етилен, з газової суміші, яка включає алкен і алкан, такий як етан, проведенням процесу абсорбції з "хитним" тиском, що включає стадії пропускання газової суміші через цеоліт типу А, що містить здатні обмінюватися натрієві і калієві іони, і регенерування цеоліту з одержанням збагаченого алкеном газу. Така система для адсорбції з "хитним" тиском є механічно складною, а за один цикл адсорбції досягають лише невеликого підвищення концентрації етилену. Про виділення алкенів з газових сумішей, які включають алкени, алкани і кисень, не говориться нічого.

У [WO 00/37399] описаний спосіб автотермічного крекінгу парафінових вуглеводнів з використанням кисню, причому в цьому способі утворюваний потік включає етилен, пропен, бутен і монооксид вуглецю. Етилен і пропен виділяють з утворюваного потоку введенням цього потоку в контакт із розчином солі металу, здатної селективно абсорбувати етилен і пропен, і із солі металу рекуперують етилен і/або пропен. Перед обробкою розчином солі металу утворений потік обробляють для видалення таких компонентів, як кисень і діоксид вуглецю.

Продукти каталітичного окислення етану, етилену й оцтової кислоти в наступних процесах можна вводити в реакції з одержанням алкілкарбоксилатів, таких як етилацетат, або алкенілкарбоксилатів, таких як вінілацетат.

Беручи до уваги вищевикладене, існує потреба в розробці альтернативного і/або удосконаленого способу виділення алкенів з газової суміші, яка включає згадані алкени, алкани і кисень.

При створенні даного винаходу було встановлено, що алкен можна виділяти з газової суміші, яка включає згадані алкен, алкан і кисень, без необхідності в попередньому видаленні кисню.

Крім того, при створенні даного винаходу було встановлено, що виділення алкену з газової суміші, яка включає згадані алкен, алкан і кисень, можна проводити здійсненням меншого числа стадій обробки, ніж це було потрібно в відомих способах.

Відповідно, за даним винаходом пропонується спосіб виділення алкену з газової суміші, яка включає згадані алкен, алкан і принаймні 0,1 мольного % кисню, причому цей спосіб включає наступні стадії:

(а) контактування вказаної газової суміші з розчином солі металу, здатної селективно хімічно абсорбувати алкен, з одержанням рідкого потоку, багатого хімічно абсорбованим алкеном;

(б) виділення алкену з розчину солі металу.

Перевага способу за даним винаходом полягає в тому, що його здійснення дозволяє уникнути потреби в дорогому й енергоємному устаткуванні для дистиляційного розділення.

Більш того, здійснення способу за даним винаходом усуває або принаймні зменшує потребу в дорогому холодильному устаткуванні.

Ще більша перевага способу за даним винаходом полягає в тому, що його здійснення дозволяє безпечно відокремлювати алкен від алкану в присутності кисню.

Спосіб за даним винаходом особливо ефективний при виділенні алкену з алканів, коли розділювані алкен і алкан містять однакове число вуглецевих атомів.

Спосіб за даним винаходом особливо ефективний при виділенні етилену з газових сумішей, які містять етилен, етан і кисень.

У способі за даним винаходом в переважному варіанті алкан являє собою алкан з C_2 по C_4 або його суміші, такі як етан, пропан, бутан і їх суміші.

У переважному варіанті алкен являє собою алкен з C_2 по C_4 або його суміші, такі як етилен, пропени, бутени і їх суміші.

Концентрація кисню, який міститься в газовій суміші, становить принаймні 0,1 мольного %, зокрема принаймні 0,2 мольного %. Доцільна концентрація кисню в газовій суміші знаходиться в інтервалі від 0,1

мольного % до концентрації, при якій газова суміш за складом знаходиться нижче діапазону займистості. Концентрація кисню в суміші повинна бути такою, при якій багатий алканами утворюваний потік також виявляється незаймистим. Загалом фахівцям у даній галузі техніки відомо, що межа діапазону займистості частково залежить від тиску і температури суміші. При здійсненні способу за даним винаходом газові суміші за складом не повинні входити в діапазон займистості на будь-якій стадії цього способу. Процес розділення газів можна ефективно проводити таким чином, щоб газова суміш за складом знаходилася якнайближче до діапазону займистості, залишаючись, проте, незаймистою.

Доцільна концентрація кисню в газовій суміші становить від 0,1 до 10 мольних %, зокрема від 0,2 до 8 мольних %, наприклад від 0,2 до 6 мольних %.

Спосіб виділення за даним винаходом особливо застосований до потоків, які утворюються в хімічних процесах. Таким чином, спосіб за даним винаходом особливо ефективний при виділенні алкенів з газової суміші алкенів, алканів і кисню, яка утворюється внаслідок окислення алкану з C_2 по C_4 .

Відповідно, об'єктом даного винаходу є спосіб окислення алкану з C_2 по C_4 з одержанням відповідних алкену і карбонової кислоти, причому цей спосіб включає наступні стадії:

а) контактування в окисній реакційній зоні вказаного алкану, газу, який містить молекулярний кисень, необов'язково відповідного алкену і необов'язково води в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисленні алкану до відповідних алкену і карбонової кислоти, з одержанням першого потоку продуктів, який включає алкен, карбонову кислоту, алкан, кисень і воду;

(б) розділення у першому роздільному засобі принаймні частини першого потоку продуктів на газоподібний потік, який включає алкен, алкан і кисень, і рідкий потік, який включає карбонову кислоту;

(в) контактування згаданого газоподібного потоку з розчином солі металу, здатної селективно хімічно абсорбувати алкен, з одержанням рідкого потоку, багатого хімічно абсорбованим алкеном;

(г) виділення з розчину солі металу багатого алкеном потоку.

Спосіб за даним винаходом також виявляється особливо ефективним, коли алкен і/або карбонову кислоту як продукти процесу окислення принаймні частково використовують в об'єднаних наступних процесах, наприклад (а) для одержання складного ефіру реакцією карбонової кислоти з алкеном або спиртом або (б) для одержання алкенілкарбоксилату реакцією кисневмісного газу з карбоною кислотою й алкеном. Алкен і/або карбонову кислоту можна виділяти з продукту окисної реакційної зони і/або додаткові кількості алкену і/або карбонової кислоти можна використовувати в наступному процесі.

Відповідно, об'єктом даного винаходу є об'єднаний спосіб одержання алкілкарбоксилату, причому цей спосіб включає наступні стадії:

(а) контактування в окисній реакційній зоні алкану, газу, який містить молекулярний кисень, необов'язково відповідного алкену і необов'язково води в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисленні алкану до відповідних алкену і карбонової кислоти, з одержанням першого незаймистого потоку продуктів, який включає алкен, карбонову кислоту, алкан, кисень і воду;

(б) розділення у першому роздільному засобі принаймні частини першого потоку продуктів на газоподібний потік, який включає алкен, алкан і кисень, і рідкий потік, який включає карбонову кислоту;

(в) контактування принаймні частини згаданого газоподібного потоку з розчином солі металу, здатної селективно хімічно абсорбувати алкен, з одержанням рідкого потоку, багатого хімічно абсорбованим алкеном; (г) виділення з розчину солі металу багатого алкеном потоку; і

(д) контактування в другій реакційній зоні принаймні частини цього багатого алкеном потоку із стадії (г) і карбонової кислоти в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при одержанні алкілкарбоксилату, з одержанням вказаного алкілкарбоксилату.

Крім того, в іншому варіанті об'єктом даного винаходу є об'єднаний спосіб одержання алкенілкарбоксилату, причому цей спосіб включає наступні стадії:

(а) контактування в окисній реакційній зоні алкану, газу, який містить молекулярний кисень, необов'язково відповідного алкену і необов'язково води в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисленні алкану до відповідних алкену і карбонової кислоти, з одержанням першого незаймистого потоку продуктів, який включає алкен, карбонову кислоту, алкан, кисень і воду;

(б) розділення у першому роздільному засобі принаймні частини першого потоку продуктів на газоподібний потік, який включає алкен, алкан і кисень, і рідкий потік, який включає карбонову кислоту;

(в) контактування принаймні частини згаданого газоподібного потоку з розчином солі металу, здатної селективно хімічно абсорбувати алкен, з одержанням рідкого потоку, багатого хімічно абсорбованим алкеном; (г) виділення з розчину солі металу багатого алкеном потоку; і

(д) контактування в другій реакційній зоні принаймні частини цього багатого алкеном потоку, який одержують на стадії (г), карбонової кислоти й газу, який містить молекулярний кисень, в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при одержанні алкенілкарбоксилату, з одержанням цього алкенілкарбоксилату.

Спосіб виділення за даним винаходом нижче описаний на прикладі окислення алкану з C_2 по C_4 з одержанням потоку продуктів, який включає відповідний алкен, алкан і кисень, і об'єднаних процесів для його здійснення.

У реакції окислення в переважному варіанті алкан з C_2 по C_4 являє собою етан, причому відповідним алкеном є етилен, а відповідною карбоною кислотою є оцтова кислота. Ці продукти можна вводити в реакції в наступних процесах з одержанням етилацетату або з газом, який містить молекулярний кисень, з одержанням вінілацетату.

Реакцію окислення як правило проводять у гетерогенних умовах, використовуючи тверді каталізатори і реагенти в рідкій фазі. У цьому випадку концентрації необов'язкового алкену і необов'язкової води в окисній реакційній зоні можна регулювати парціальними тисками.

Каталізатори, ефективні при окисненні алкану до алкену і карбонової кислоти, можуть включати будь-які прийнятні каталізатори, відомі в даній галузі техніки, наприклад такі, що використовуються для окислення етану до етилену й оцтової кислоти, представлені в наступних патентах і заявках: [US 4596787, EP-A 0407091, DE 19620542, WO 99/20592, DE 19630832, WO 98/47850, WO 99/51339, EP-A 1043064, WO 99/13980, US 5300682 і US 5300684], зміст яких включений в даний опис як посилання.

Патент [US 4596787] стосується способу низькотемпературного окисного дегідрування етану до етилену з застосуванням каталізатора, який відповідає емпіричній формулі $Mo_aV_bNb_cSb_dX_e$, як вона представлена у вказаному патенті, причому ці елементи містяться в сполученні з киснем.

[EP-A 0407091] стосується способу і каталізатора одержання етилену і/або оцтової кислоти окисненням етану і/або етилену в присутності каталізатора окислення, який включає молібден, реній і вольфрам.

[DE 19620542] стосується каталізаторів окислення на основі молібдену, паладію і ренію для одержання оцтової кислоти з етану і/або етилену.

[WO 99/20592] стосується способу селективного одержання оцтової кислоти з етану, етилену або їх сумішей і кисню при високій температурі в присутності каталізатора, який відповідає формулі $Mo_aPd_bX_cY_d$, у якій X означає один або декілька наступних елементів: Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te і W; Y означає один або декілька наступних елементів: 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 і U, а означає 1, b означає число від 0,0001 до 0,01, c означає число від 0,4 до 1, а d означає число від 0,005 до 1.

[DE-A1 19630832] стосується аналогічної каталітичної композиції, у якій а означає 1, b > 0, c > 0, d означає число від 0 до 2. У переважному варіанті а означає 1, b означає число від 0,0001 до 0,5, c означає число від 0,1 до 1,0, а d означає число від 0 до 1,0.

[WO 98/47850] стосується способу одержання оцтової кислоти з етану, етилену або їх сумішей у присутності каталізатора, який відповідає формулі $W_aX_bY_cZ_d$, у якій X означає один або декілька наступних елементів: Pd, Pt, Ag і Au, Y означає один або декілька наступних елементів: V, Nb, Cr, Mn, Fe, Sn, Sb, Cu, Zn, U, Ni і Bi, а Z означає один або декілька наступних елементів: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ru, Os, Co, Rh, Ir, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Pb, P, As і Te, а означає 1, b > 0, c > 0, а d означає число від 0 до 2.

[WO 99/51339] стосується каталітичної композиції для селективного окислення етану і/або етилену до оцтової кислоти; ця композиція включає в сполученні з киснем елементи $Mo_aW_bAg_cIr_dX_eY_f$, де X означає елементи Nb і V; Y означає один або декілька елементів, вибраних із групи, яка включає Cr, Mn, Ta, Ti, B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Cu, Au, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl, U, Re і Pd; а, b, c, d, e і f означають такі грам-атомні співвідношення елементів, при яких $0 < a \leq 1$; $0 \leq b < 1$ і $a+b=1$; $0 < (c+d) \leq 0,1$; $0 < e \leq 2$ і $0 \leq f \leq 2$.

[EP-A 1043064] стосується каталітичної композиції для окислення етану до етилену і/або оцтової кислоти і/або для окислення етилену до оцтової кислоти; ця композиція включає в сполученні з киснем елементи молібден, ванадій, ніобій і золото за відсутності паладію відповідно до емпіричної формули $Mo_aW_bAu_cV_dNb_eY_f$, у якій Y означає один або декілька елементів, вибраних із групи, яка включає Cr, Mn, Ta, Ti, B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl, U, Re, Te і La; а, b, c, d, e і f означають такі грам-атомні співвідношення елементів, при яких $0 < a \leq 1$; $0 \leq b < 1$ і $a+b=1$; $10^{-5} < c \leq 0,02$; $0 < d \leq 2$; $0 < e \leq 1$ і $0 \leq f \leq 2$.

[WO 99/13980] стосується каталізатора для селективного окислення етану до оцтової кислоти, що відповідає формулі $Mo_aV_bNb_cX_d$, у якій X означає принаймні один промоторний елемент, вибраний із групи, яка включає P, B, Hf, Te і As; а означає число в інтервалі від приблизно 1 до приблизно 5; b означає 1; c означає число в інтервалі від приблизно 0,01 до приблизно 0,5; а d означає число в інтервалі від більше 0 до приблизно 0,1.

[US 5300682] стосується застосування каталізатора окислення емпіричної формули VP_aMbO_x , де M означає один або декілька елементів ряду Co, Cu, Re, Fe, Ni, Nb, Cr, W, U, Ta, Ti, Zr, Hf, Mn, Pt, Pd, Sn, Sb, Bi, Ce, As, Ag і Au, а означає число від 0,5 до 3, b означає 0 1, а x відповідає вимогам валентності.

[US 5300684] стосується реакції окислення в псевдозрідженому шарі з використанням, наприклад, $Mo_{0,37}Re_{0,25}V_{0,26}Nb_{0,07}Sb_{0,03}Ca_{0,02}O_x$.

Інші прийнятні для використання за даним винаходом каталізатори окислення представлені в заявці [WO 99/13980], яка стосується застосування каталізаторів з елементами, які знаходяться в сполученні з киснем, у відносних грам-атомних співвідношеннях $Mo_aV_bNb_cX_d$, де X означає P, B, Hf, Te або As; патенті [US 6030920], який стосується застосування каталізаторів з елементами, що знаходяться в сполученні з киснем, у відносних грам-атомних співвідношеннях $Mo_aV_bNb_cPd_d$; заявці [WO 00/00284], яка стосується застосування каталізаторів з елементами, що знаходяться в сполученні з киснем, у відносних грам-атомних співвідношеннях $Mo_aV_bNb_cPd_d$ і/або $Mo_aV_bLa_cPd_d$; патенті [US 6087297], який стосується застосування каталізаторів з елементами, що знаходяться в сполученні з киснем, у відносних грам-атомних співвідношеннях $Mo_aV_bPd_cLa_d$; заявці [WO 00/09260], яка стосується застосування каталізаторів з елементами, що знаходяться в сполученні з киснем, у відносних грам-атомних співвідношеннях $Mo_aV_bLa_cPd_dNb_eX_f$, де X означає Cu або Cr, а кожний з e і f може означати нуль; заявках [WO 00/29106 і WO 00/29105], які стосуються застосування каталізаторів з елементами, що знаходяться в сполученні з киснем, у відносних грам-атомних співвідношеннях $Mo_aV_bGa_cPd_dNb_eX_f$, де X означає La, Te, Ge, Zn, Si, In або W; і заявці [WO 00/38833], яка стосується застосування каталізаторів з елементами, що знаходяться в сполученні з киснем, у відносних грам-атомних

співвідношення $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{La}_c\text{Pd}_d\text{Nb}_e\text{X}_f$, де X означає Al, Ga, Ge або Si, зміст яких включений в даний опис як посилання.

Тверді каталізатори, ефективні при окисленні алкану з C_2 по C_4 , можуть знаходитися на носіях і не нанесеними на носії. Приклади прийнятних носіїв включають діоксид кремнію, діатомову землю, монтморилоніт, оксид алюмінію, діоксид кремнію/оксид алюмінію, діоксид цирконію, діоксид титану, карбід кремнію, активоване вугілля і їх суміші.

Тверді каталізатори, ефективні при окисленні алкану з C_2 по C_4 , можуть бути використані у формі нерухомого або псевдозрізженого шару.

Передбачають, що каталізатор окислення забезпечує, очевидно, окислення принаймні частини будь-якого алкену, який направляється в окисну реакційну зону, наприклад до відповідної карбонової кислоти.

Газом, який містить молекулярний кисень, що використовується в окисній реакційній зоні, може служити повітря або газ, який багатший або бідніший на молекулярний кисень, ніж повітря. Прийнятний газ може являти собою, наприклад, кисень, розведений відповідним розріджувачем, наприклад азотом або діоксидом вуглецю.

Переважний газ, який містить молекулярний кисень, являє собою кисень. Газ, який містить молекулярний кисень, можна направляти в окисну реакційну зону у вигляді одного потоку вихідних матеріалів, який включає алканову сировину. Такий потік алкану/газу, який містить молекулярний кисень, може бути отриманий із процесу виділення алкену із суміші алкену/алкану/газоподібного молекулярного кисню.

У переважному варіанті принаймні деяку частину цього газу, який містить молекулярний кисень, направляють в окисну реакційну зону незалежно від подачі алканової і необов'язкової алкенової сировини і всіх рециклових матеріалів.

Доцільна концентрація газу, який містить молекулярний кисень, (у вигляді свіжої сировини і/або рециклових компонентів) така, що концентрація кисню становить від вище 0 до і включно 20 мольних % від загальної кількості вихідного матеріалу, включаючи рециклові компоненти, що направляється в окисну реакційну зону, переважно від 2 до 15 мольних %.

Алкан і алкен, які направляються в окисну реакційну зону, можуть бути практично чистими або можуть бути змішаними, наприклад, з одним або декількома такими матеріалами, як азот, аргон, метан, діоксид вуглецю, монооксид вуглецю, водень і невеликі кількості алкенів/алканів з C_2 по C_4 .

Доцільна концентрація алкену (у вигляді свіжої сировини і/або рециклових компонентів) становить від 0 до і включно 50 мольних % від загальної кількості матеріалу, включаючи рециклові компоненти, що направляється в окисну реакційну зону, переважно від 1 до 20 мольних %, більш переважно від 1 до 15 мольних %.

Доцільна концентрація води (у вигляді свіжої сировини і/або рециклових компонентів) становить від 0 до 50 мольних % включно від загальної кількості матеріалу, включаючи рециклові компоненти, що направляється в окисну реакційну зону, переважно від 0 до 25 мольних %.

В одному варіанті виконання даного винаходу алкен, такий як етилен, і воду вводять в окисну реакційну зону спільно.

Відповідно алкен, наприклад етилен, і воду можна використовувати в масовому співвідношенні 1:0,1-250, зокрема 1:0,1-100 або 1:0,1-50, але переважно в масовому співвідношенні 1:0,1-10.

Коли в окисній реакційній зоні використовують тверді каталізатори, алкан, відповідний алкен, газ, який містить молекулярний кисень, необов'язкову воду і всі рециклові гази в переважному варіанті пропускають через окисну реакційну зону при тривалості перебування в ній, що відповідає сукупній середньогодинній швидкості подачі газу (ССШГ) від 500 до 10000 год⁻¹, причому ССШГ визначають як об'єм [розрахований при стандартних температурі і тиску (СТТ)] газу, який проходить через реактор, поділений на насипний об'єм осажденного каталізатора.

Реакцію окислення можна ефективно проводити при температурі в інтервалі від 100 до 400°C, як правило в інтервалі від 140 до 350°C.

Реакцію окислення можна ефективно проводити під атмосферним або підвищеним тиском, наприклад під манометричним тиском в інтервалі від 5 до 27 бар.

У ході проведення реакції окислення за даним винаходом як правило може бути досягнуте перетворення алкану в інтервалі від 1 до 99%.

У ході проведення реакції окислення за даним винаходом як правило може бути досягнуте перетворення кисню в інтервалі від 30 до 99,99%.

Концентрація кисню в потоці продуктів звичайно до деякої міри залежить від ступеня перетворення алкану і ступеня селективності у відношенні продуктів. Високий ступінь перетворення алкану звичайно приводить до низької концентрації кисню, що міститься в потоці продуктів. Висока селективність у відношенні одержуваного алкену звичайно приводить до високої концентрації кисню в потоці продуктів.

Максимальну (безпечну) концентрацію кисню в потоці продуктів визначають за діапазоном займистості співвідношень між киснем і алканом після виділення з нього алкену.

Таким чином, хоча концентрація кисню, що міститься в потоці продуктів з окисної реакційної зони, може бути нижче 0,1 мольного %, вона як правило становить принаймні 0,1 мольного %, зокрема принаймні 0,2 мольного %. За умови, що потік продуктів є незаймистим, доцільна концентрація кисню в потоці продуктів знаходиться в інтервалі від 0,1 до і включаючи 10 мольних %, зокрема від 0,2 до 8 мольних %, наприклад від 0,2 до 6 мольних %.

Прийнятна продуктивність каталізатора в ході проведення реакції окислення знаходиться в інтервалі від 10 до 10000г карбонової кислоти, такої як оцтова кислота, за годину на кілограм каталізатора.

Прийнятна продуктивність каталізатора в ході проведення реакції окислення знаходиться в інтервалі від 5

до 5000г алкену, такого як етилен, за годину на кілограм каталізатора.

Моноксид вуглецю може впливати на деякі каталізатори, які використовують при одержанні вінілацетату. Таким чином, залежно від природи використовуваного каталізатора, необхідно, щоб перший потік продуктів містив моноксид вуглецю як побічний продукт у низькій концентрації.

Таким чином, також у переважному варіанті в окисній реакційній зоні використовують каталізатор, який викликає утворення незначної кількості монооксиду вуглецю як побічного продукту. Для окислення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю в окисній реакційній зоні може бути використаний додатковий каталітичний компонент. Цей додатковий каталітичний компонент може бути присутнім у каталізаторі або каталізаторах окислення або в другій реакційній зоні, або може міститися в окисній реакційній зоні як самостійний каталізатор.

Коли в процесі окислення як реагент використовують етан, потік продуктів включає оцтову кислоту, етилен, непрореагований етан, кисень і воду і може також містити інертні газоподібні компоненти, такі як аргон і азот, а також побічні продукти - оцтовий альдегід, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю. Оцтовий альдегід і монооксид вуглецю можуть піддаватися перетворенню газом, який містить молекулярний кисень, з утворенням відповідно оцтової кислоти і діоксиду вуглецю або в наступних у технологічній лінії процесах, або після повернення в процес в окисній реакційній зоні.

Етилен міститься в потоці продуктів реакції окислення як непрореагований етиленовий реагент з вихідного матеріалу і/або як продукт окислення етанового реагенту.

Потік продуктів, який відводиться з окисної реакційної зони, у першому роздільному засобі розділяють на газоподібний потік, який включає алкен, непрореагований алкан і кисень, і рідкий потік, який включає карбонову кислоту. Можна застосовувати будь-який прийнятний роздільний засіб, відомий в даній галузі техніки, такий як мембранна роздільна установка, конденсаторна установка або дистиляційна установка. У переважному варіанті як роздільний засіб застосовують конденсатор.

Коли потік продуктів з реакції окислення включає оцтову кислоту, етилен, етан, кисень і воду, цей потік продуктів може бути розділений, і, що переважно, його розділяють конденсацією на головний газоподібний потік, який включає етилен, етан і кисень, і нижній рідкий потік, який включає оцтову кислоту і воду. Звичайно газоподібний потік також включає оксиди вуглецю, такі як діоксид вуглецю.

З потоку продуктів реакції окислення можуть бути виділені, що необов'язково, карбонова кислота і/або алкен.

Газоподібний потік з першого роздільного засобу вводять у контакт із розчином солі металу, здатної селективно хімічно абсорбувати алкен, з одержанням рідкого потоку, багатого хімічно абсорбованим алкеном.

Прийнятними солями металів є ті, які з алкеном здатні утворювати комплекс.

Коли алкеном є етилен, прийнятні солі металів включають хром, мідь (I), марганець, нікель, залізо, ртуть, срібло, золото, платину, паладій, родій, рутеній, осмій, молібден, вольфрам і реній.

Переважна сіль металу включає срібло або мідь (I), найбільш переважне срібло.

Коли сіль металу являє собою сіль срібла, переважною сіллю срібла є нітрат срібла або фторборат срібла.

Коли сіль металу являє собою сіль міді (I), переважною сіллю міді (I) є ацетат міді (I), нітрат міді (I) або сульфат міді (I), найбільш переважно нітрат міді (I).

Розчин солі металу може бути водним або може включати органічну азотвмісну сполуку, таку як піридин, піперидин, гідроксипропіонітрил, діетилентриамін, ацетонітрил, формамід, ацетамід і їх похідні.

Переважний розчин солі металу являє собою водний розчин.

Коли сіллю металу є сіль міді (I), прийнятна концентрація солі металу відносно азотвмісної сполуки знаходиться в інтервалі від 1:1 до 1:6, переважно становить 1:2.

Доцільна концентрація солі металу в розчині становить принаймні 0,5моля солі металу на літр розчинника, переважно принаймні 2 моля солі металу на літр розчинника.

Ні алкан, ні кисень, що містяться в газоподібному потоці, у скільки-небудь значному ступені комплекс із розчином солі металу не утворюють.

Контактування газоподібного потоку з розчином солі металу можна здійснювати в будь-якому прийнятному засобі, зокрема в абсорбційній колоні. Ця абсорбційна колона може бути обладнана тарілками або насадкою, такою як кільця Рашига або структурована насадка. Переважна абсорбційна колона обладнана насадкою.

Для підвищення чистоти алкену абсорбційну колону доцільно обладнати кип'ятильником.

У переважному варіанті процес в абсорбційній колоні проводять із протиточним витіканням потоків газу і розчину солі металу.

Доцільне контактування можна проводити при температурі в інтервалі від -10 до 300°C, переважно від 0 до 100°C.

Доцільне контактування можна проводити під манометричним тиском в інтервалі від 1 до 70 бар, переважно від 3 до 30 бар.

Коли контактування проводять в абсорбційній колоні, розчин солі металу, що включає комплекс солі металу/алкену, можна видаляти з основи абсорбера.

Оскільки алкан і кисень комплексу з розчином солі металу в скільки-небудь значному ступені не утворюють, їх відводять з абсорбційної колоні у вигляді головного потоку.

Слідові кількості кисню і/або алкану, абсорбовані розчином солі металу, видаляють з розчину головним чином з алкеном.

Багатий алкеном потік може бути виділений з розчину солі металу нагріванням, під зниженим тиском або їх сполученням. У переважному варіанті на розчин впливають зниженим тиском, внаслідок чого комплекс розкладається з вивільненням алкену.

Тиск, створюваний для добування багатого алкеном потоку з розчину солі металу, може становити від 2 до

98% абсолютного тиску, створюваного для одержання комплексу солі металу/алкену, переважно від 10 до 80% абсолютного тиску, створюваного для одержання комплексу.

За іншим варіантом багатий алкеном потік може бути виділений з розчину солі металу дегазуванням при температурі, яка на інтервал від 0 до 80°C, переважно на інтервал від 15 до 35°C, перевищує температуру утворення комплексу.

Багатий алкеном потік може бути також виділений з розчину з використанням сполучення зниженого тиску і підвищеної температури.

Зниження тиску можна здійснювати в один або декілька етапів, наприклад в одній або декількох установках для миттєвого випаровування.

Коли застосовують одну або декілька установок для миттєвого випаровування, багатий алкеном потік відводять з них у вигляді головного потоку. Цей головний потік перед необов'язковим сушінням можна стискати. За іншим варіантом головний потік перед стисканням може бути висушений. Коли багатий алкеном потік стискають, його можна стискати до тиску, прийнятного для подачі в другу реакційну зону. У доцільному варіанті його можна стискати до тиску будь-якого додаткового алкену, що подається в другу реакційну зону.

Вільний від алкену комплекс можна повертати в процес для повторного використання в абсорбері.

Багатий алкеном потік звичайно включає алкен і може включати в низьких концентраціях алкан і кисень, а також інші домішки, такі як діоксид вуглецю.

У доцільному варіанті багатий алкеном потік, такий як багатий етиленом потік, включає принаймні 50% алкену, зокрема принаймні 80% алкену. У переважному варіанті багатий алкеном потік включає принаймні 90% алкену, більш переважно 95% алкену, а найбільш переважно принаймні 99% алкену.

Багатий алкеном потік може бути виділений з розчину солі металу в одну або декілька стадій абсорбції/десорбції, зокрема в одну стадію абсорбції і дві стадії десорбції.

У доцільному варіанті застосування подачі алкену в другу реакційну зону, що містить домішки в знижених концентраціях, дозволяє зменшити кількість продувального газу, який необхідно скидати в атмосферу з другої реакційної зони, і, отже, зменшити також втрату алкену з другої реакційної зони.

Потік алкану і кисню (багатий алканом потік) може включати в низьких концентраціях алкен і інші домішки, такі як діоксид вуглецю. Цей багатий алканами потік повинний бути незаймистим. Діапазон займистості звичайно залежить, наприклад, від температури і тиску багатого алканом потоку, однак концентрація кисню в багатому алканом потоці як правило може знаходитися в інтервалі від 0,1 до 10 мольних %.

При здійсненні способу за даним винаходом перед контактуванням з розчином солі металу для видалення таких компонентів, як діоксид вуглецю і кисневмісні речовини, такі як октатовий альдегід, у переважному варіанті газоподібний потік алкену/алкану/кисню (газоподібний потік з першого роздільного засобу) обробляють.

Газоподібний потік, який містить алкан і кисень, у вигляді одного або декількох потоків можна направляти в окисну реакційну зону разом з додатковим алканом.

Перед подачею в окисну реакційну зону потік, який містить алкан і кисень, можна, що необов'язково, розділяти на окремі газоподібні потоки алкану і кисню.

Додатковим алканом може служити свіжий алкан і/або ним може служити непрореагований алкан з окисної реакційної зони, який після першого роздільного засобу повертають в окисну реакційну зону.

Потік алкану/кисню і додатковий алкан можна вводити в окисну реакційну зону або у вигляді окремих потоків вихідних матеріалів, або у вигляді одного потоку вихідних матеріалів, що включає як алкан/кисень, так і додатковий алкан.

Багатий алкеном потік направляють у вигляді одного або декількох потоків у другу реакційну зону разом з додатковим газом, який містить молекулярний кисень, необов'язковим додатковим алкеном і карбоною кислотою з одержанням алкенілкарбоксилату, такого як вінілацетат.

Багатий алкеном потік і додатковий алкен можна вводити в другу реакційну зону або у вигляді окремих потоків вихідних матеріалів, або у вигляді одного потоку вихідних матеріалів, що включає як багатий алкеном потік, так і додатковий алкен.

Додатковим алкеном може служити свіжий алкен і/або алкен, який повертається в процес із другої реакційної зони, і/або частина потоку алкану/алкену з окисної реакційної зони.

Додатковий алкен, який вводиться в другу реакційну зону для одержання алкенілкарбоксилату, може бути по суті чистим або може бути змішаним, наприклад з одним або декількома такими компонентами, як азот, аргон, метан, діоксид вуглецю, монооксид вуглецю, водень і в низьких концентраціях інші алкени/алкани з C₂ по C₄.

Доцільна концентрація алкену (необов'язковий додатковий алкеновий вихідний матеріал і багатий алкеном потік вихідного матеріалу), такого як етилен, що направляється в другу реакційну зону, становить принаймні 50 мольних % від загальної кількості матеріалу, що вводиться в другу реакційну зону, переважно принаймні 55 мольних %, більш переважно принаймні 60 мольних %. Доцільна концентрація алкену становить до 85 мольних % від загальної кількості матеріалу, що вводиться в другу реакційну зону, переважно в інтервалі від принаймні 50 до 80 мольних %, зокрема від принаймні 55 до 80 мольних %.

У способі за даним винаходом можна застосовувати відомі в даній галузі техніки каталізатори одержання алкенілкарбоксилатів. Так, наприклад, каталізатори, ефективні при одержанні вінілацетату, які при виконанні даного винаходу можуть бути використані в другій реакційній зоні, можуть включати, зокрема, каталізатори, представлені в [GB 1559540, US 5185308 і EP-A 0672453], зміст яких включений в даний опис як посилання.

У [GB 1559540] описаний каталізатор, ефективний при одержанні вінілацетату реакцією етилену, октової кислоти і кисню, причому цей каталізатор по суті включає (1) каталізаторний носій, діаметр частинок якого становить від 3 до 7мм, а питомий об'єм пор дорівнює від 0,2 до 1,5мл/г, причому значення рН суспензії цього

катализаторного носія у воді концентрацією 10мас.% становить від 3,0 до 9,0, (2) паладієвозолотий сплав, розподілений у поверхневому шарі катализаторного носія, причому цей поверхневий шар виступає на відстань менше 0,5мм над поверхнею носія, паладій у сплаві міститься в кількості від 1,5 до 5,0г/л катализатора, а золото міститься в кількості від 0,5 до 2,25г/л катализатора, і (3) від 5 до 60г ацетату лужного металу на літр катализатора.

У [US 5185308] описаний катализатор із просоченою оболонкою, ефективний при одержанні вінілацетату з етилену, оцтової кислоти і кисневмісного газу, причому цей катализатор по суті включає (1) катализаторний носій, діаметр частинок якого становить від приблизно 3 до приблизно 7мм, а питомий об'єм пор дорівнює від 0,2 до 1,5мл/г, (2) паладій і золото, розподілені в самому зовнішньому шарі товщиною 1,0мм частинок катализаторного носія, і (3) від приблизно 3,5 до приблизно 9,5мас.% ацетату калію, де значення масового співвідношення між золотом і паладієм у катализаторі знаходиться в інтервалі від 0,6 до 1,25.

У [EP-A 0672453] описані паладійвмісні катализатори для проведення процесів одержання вінілацетату в псевдозрідженому шарі і їх приготування.

Процес одержання алкенілкарбоксилату, такого як вінілацетат, у другій реакційній зоні як правило проводять у гетерогенних умовах, причому , реагенти знаходяться в газовій фазі.

Газ, який містить молекулярний кисень, що використовується у другій реакційній зоні для одержання алкенілкарбоксилату, може включати газ, який містить непрореагований молекулярний кисень, із стадії (а) і/або додатковий газ, який містить молекулярний кисень.

Додатковим газом, який містить молекулярний кисень, якщо його використовують, може служити повітря або газ, який багатший або бідніший на молекулярний кисень, ніж повітря. Прийнятний додатковий газ, який містить молекулярний кисень, може являти собою, наприклад, кисень, розведений придатним розріджувачем, наприклад азотом, аргонном або діоксидом вуглецю. Переважний додатковий газ, який містить молекулярний кисень, являє собою кисень. У переважному варіанті принаймні деяку частину цього газу, який містить молекулярний кисень, направляють у другу реакційну зону незалежно від подачі як реагентів алкену і карбонової кислоти.

Карбонова кислота, яка подається в другу реакційну зону для одержання алкенілкарбоксилату, може включати свіжу і/або кислоту, яка повертається в процес. У переважному варіанті принаймні частина карбонової кислоти, яка вводиться в другу реакційну зону, включає карбонову кислоту, яку одержують з окисної реакційної зони.

Свіжу і карбонову кислоту, яка повертається в процес, можна вводити в другу реакційну зону або у вигляді окремих потоків вихідних матеріалів, або у вигляді одного потоку вихідних матеріалів, який включає як свіжу, так і кислоту, яка повертається в процес.

Карбонова кислота, яка подається в другу реакційну зону для одержання алкенілкарбоксилату, може включати принаймні частину кислоти, одержуваної в наступних процесах, зокрема в процесі виділення кислоти із суміші цієї кислоти/алкенілкарбоксилату/води.

Принаймні частина карбонової кислоти, яка направляється в другу реакційну зону, може бути рідиною.

Коли в другій реакційній зоні для одержання алкенілкарбоксилату використовують тверді катализатори, алкен із другого роздільного засобу, карбонову кислоту, що відводиться з окисної реакційної зони, весь додатковий алкен або карбонову кислоту як реагенти, усі рециклові потоки й газ, який містить молекулярний кисень, у переважному варіанті пропускають через другу реакційну зону при сукупній середньогодинній швидкості подачі газу (ССШГ) від 500 до 10000год⁻¹.

Процес одержання алкенілкарбоксилату в другій реакційній зоні можна ефективно проводити при температурі в інтервалі від 140 до 200°C.

Процес одержання алкенілкарбоксилату в другій реакційній зоні можна ефективно проводити під манометричним тиском в інтервалі 50 до 300фунтів/кв.дюйм.

Процес одержання алкенілкарбоксилату в другій реакційній зоні можна ефективно проводити як процес або в нерухомому, або в псевдозрідженому шарі.

При одержанні алкенілкарбоксилату в другій реакційній зоні може бути досягнутий ступінь перетворення карбонової кислоти в інтервалі від 5 до 80%.

При одержанні алкенілкарбоксилату в другій реакційній зоні може бути досягнутий ступінь перетворення кисню в інтервалі від 20 до 100%.

При одержанні алкенілкарбоксилату в другій реакційній зоні може бути досягнутий ступінь перетворення алкену в інтервалі від 3 до 100%.

Прийнятна продуктивність катализатора при одержанні алкенілкарбоксилату в другій реакційній зоні знаходиться в інтервалі від 10 до 10000г алкенілкарбоксилату/год/кг катализатора.

Коли в способі за даним винаходом як алкан використовують етан, потік продуктів, що відводиться з другої реакційної зони для одержання алкенілкарбоксилату, може включати вінілацетат, воду й оцтову кислоту, а також необов'язково непрореаговані етилен, етан, кисень, оцтовий альдегід, азот, аргон, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю. Такий потік продуктів можна розділяти азеотропною перегонкою на верхню фракцію, яка включає вінілацетат і воду, і нижню фракцію, яка включає оцтову кислоту і воду. Нижню фракцію відводять з основи ректифікаційної колони у вигляді рідких кубових залишків. Крім того, з одного або декількох ступенів над основою колони можна також відводити пару. Перед такою стадією перегонки з другого потоку продуктів можна видаляти етилен, етан, оцтовий альдегід, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю, якщо вони містяться, доцільно у вигляді верхньої газоподібної фракції скруберної колони, з основи якої відводять рідку фракцію, яка включає вінілацетат, воду й оцтову кислоту. Етилен і/або етан можна повертати в окисну реакційну зону і/або другу реакційну зону, і/або другий роздільний засіб.

3 верхньої фракції виділяють алкенілкарбоксилат, зокрема вінілацетат, що доцільно, наприклад, декантацією. При необхідності виділений алкенілкарбоксилат, такий як вінілацетат, можна піддавати додатковому очищенню за відомим методом.

Нижню фракцію, яка включає карбонову кислоту, таку як оцтова кислота, і воду, після додаткового очищення, переважно без очищення, можна повертати в другу реакційну зону. За іншим варіантом з нижньої фракції виділяють карбонову кислоту, яку при необхідності можна піддавати додатковому очищенню за відомим методом, наприклад перегонкою.

Винахід далі проілюстрований з посиланням на креслення.

На цьому кресленні у вигляді блок-схеми представлена установка, яка прийнятна для застосування в способі за даним винаходом.

Ця установка включає окисну реакційну зону (1), обладнану засобом (3) подачі етану і необов'язково етилену, засобом (4) подачі газу, який містить молекулярний кисень, засобом (5) подачі рециклового газу, який включає етан і етилен, засобом (19) подачі етану і кисню з колони (21) для абсорбції етилену/етану/кисню і випускним засобом (18) для першого потоку продуктів. Залежно від масштабу здійснення способу окисна реакційна зона (1) може включати або єдиний реактор, або декілька реакторів, розміщених паралельно або послідовно.

Установка також включає скруббер (6) для виділення першого потоку продуктів у вигляді газоподібного потоку, який включає етилен, етан і оксиди вуглецю, і рідкого потоку, який включає оцтову кислоту і воду. Ця установка необов'язково включає засіб (не показаний) для видалення з оцтової кислоти води, такий як дистиляційна установка.

Установка також включає ряд пристроїв (22, 23) для миттєвого випаровування (клапани і барабани для миттєвого випаровування) для впливу на комплекс етилену/солі металу, одержуваний у вигляді нижньої фракції з абсорбційної колони (21), зниженим тиском і необов'язковий компресор (24) для стиснення багатого етиленом головного потоку з пристроїв (22, 23) для миттєвого випаровування.

Установка також включає другу реакційну зону (2) для ацетоксилювання етилену до вінілацетату, яка обладнана засобом (17) для транспортування принаймні частини оцтової кислоти із скрубера (6) у другу реакційну зону, необов'язково за допомогою засобу для видалення води з рідкого потоку, засобом (9) подачі газу, який містить молекулярний кисень, засобом (10) подачі рециклової оцтової кислоти, необов'язковим засобом або засобами (8) подачі оцтової кислоти і/або етилену і засобом (25) подачі етилену з необов'язкового компресора (24). Залежно від масштабу здійснення способу друга реакційна зона (2) може включати або єдиний реактор, або декілька реакторів, розміщених паралельно або послідовно.

Установка далі включає скруббер (12) для продукту з другої реакційної зони, засіб (13) для виділення оцтової кислоти з продукту другої реакційної зони, засіб (14) очищення вінілацетату, необов'язковий засіб (15) очищення оцтової кислоти й один або декілька роздільних засобів (16) для виділення діоксиду вуглецю з газоподібного потоку, який одержують із скрубера (6), і необов'язково для добування етиленового продукту.

У процесі експлуатації окисну реакційну зону (1) обладнують принаймні одним каталізатором, який ефективний при окисненні етану з одержанням оцтової кислоти і етилену. Як каталізатори окислення доцільно застосовувати тверді каталізатори. Газ, який містить молекулярний кисень, подають в окисну реакційну зону (1) із засобу (4) подачі через один або декілька впускних отворів. Газоподібний вихідний матеріал, який включає етан і етилен, направляють в окисну реакційну зону (1) із засобу (3) подачі. В окисну реакційну зону (1) із засобу (5) подачі вводять також рецикловий газ, який включає етан і етилен. З засобу (19) подачі в окисну реакційну зону (1) направляють етан і кисень, які відводяться з абсорбційної колони (21).

Газ, який містить молекулярний кисень, етан, етилен і рецикловий газ подають в окисну реакційну зону (1) через один або декілька впускних отворів окремо або в частковому або повному сполученні. Принаймні один з потоків, у що направляються в окисний реактор, необов'язково включає також воду.

В окисному реакторі одержують перший потік продуктів, який включає етилен (як продукт і/або непрореагований вихідний матеріал), оцтову кислоту, воду, необов'язково невитрачений газ, який містить молекулярний кисень, непрореагований етан і побічні продукти, такі як монооксид вуглецю, діоксид вуглецю, інертні компоненти й оцтовий альдегід. Принаймні частину цього потоку продуктів направляють у скруббер (6), з якого відводять газоподібний потік, який включає етилен, етан, кисень і оксиди вуглецю, і рідкий потік, який включає оцтову кислоту і воду. Принаймні частину цього газоподібного потоку після відділення побічних продуктів, таких як діоксид вуглецю, у роздільному засобі (16) і необов'язкового виділення частини етиленового продукту за методами, у даній галузі техніки відомими, направляють в абсорбційну колону (21) високого тиску. Принаймні частину газоподібного потоку, який включає етилен і етан, з роздільного засобу (16) за допомогою засобу подачі (5) повертають в окисну реакційну зону (1). Газоподібний потік, який включає етилен, етан і кисень, направляють в абсорбційну колону (21), у якій міститься розчин нітрату срібла, з яким взаємодіє етилен з утворенням комплексу нітрату срібла/етилену. Етан і кисень комплексу не утворюють, їх видаляють з цієї колони у вигляді головного потоку. З основи абсорбційної колони видаляють розчин, який містить комплекс нітрату срібла/етилену. Цей розчин пропускають через ряд випарних барабанів (22, 23), де на нього впливають зниженим тиском. У таких умовах комплекс нітрату срібла/етилену розкладається з вивільненням етилену. Етилен виділяють у вигляді головного потоку. Перед подачею за допомогою засобу (25) подачі в другу реакційну зону (2) головний потік етилену направляють у компресор (24). За допомогою засобу (19) подачі потік етану/кисню з абсорбційної колони направляють в окисну реакційну зону (1).

Оцтова кислота може бути виділена з рідкого потоку скрубера (6), наприклад перегонкою.

Принаймні частину оцтової кислоти з рідкого потоку за допомогою засобу (17) направляють, необов'язково

через засіб видалення води (не показаний), у другу реакційну зону (2), що обладнана каталізатором ацетокислювання, доцільно твердим каталізатором. Газ, який містить молекулярний кисень, із засобу (9) подачі направляють у другу реакційну зону. Оцтову кислоту направляють у другу реакційну зону з засобу (10) подачі рециклового потоку. Додатковий етилен і/або оцтову кислоту можна, що необов'язково, направляти в другу реакційну зону з засобу або засобів (8) подачі. Етилен подають з роздільного засобу (21) у другу реакційну зону за допомогою засобу (22) подачі. Оцтову кислоту з рідкого скрубберного потоку, газ, який містить молекулярний кисень, рециклову оцтову кислоту, необов'язкові кількості етилену і/або оцтової кислоти, що додатково вводяться, і етилен з роздільного засобу (21) направляють у другу реакційну зону через один або декілька впускних пристосувань окремо або в частковому або повному сполученні.

В другій реакційній зоні етилен, оцтова кислота і молекулярний кисень взаємодіють з утворенням другого потоку продуктів, який включає вінілацетат.

Другий реакційний продукт подають у скруббер (12), з якого виділяють газ і рідину. На одній або декількох стадіях розділення (не показані) за методами, які у даній галузі техніки відомі, з цього газу виділяють діоксид вуглецю і необов'язково рекуперують етиленовий продукт. Етилен і етан, які залишилися, можна повертати в першу і/або другу реакційні зони. Із скрубберної рідини в роздільному засобі (13) виділяють оцтову кислоту і за допомогою засобу (10) подачі повертають у другу реакційну зону. Оцтову кислоту як продукт можна (але необов'язково) виділяти з рециклового потоку за допомогою засобу (15), наприклад перегонкою. Вінілацетатний продукт виділяють із скрубберної рідини за допомогою засобу (14), наприклад перегонкою.

Формула винаходу

1. Спосіб окислення алкану з C_2 по C_4 з одержанням відповідних алкену і карбонової кислоти, який включає наступні стадії:

(а) контактування в окисній реакційній зоні алкану та газу, який містить молекулярний кисень, в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисненні алкану до відповідних алкену і карбонової кислоти, з одержанням першого потоку продуктів, який включає алкен, карбонову кислоту, алкан, кисень і воду;

(б) розділення у першому роздільному засобі принаймні частини першого потоку продуктів на газоподібний потік, який включає алкен, алкан і кисень, і рідкий потік, який включає карбонову кислоту;

(в) контактування згаданого газоподібного потоку з розчином солі металу, здатної селективно хімічно абсорбувати алкен, з одержанням рідкого потоку, багатого хімічно абсорбованим алкеном;

(г) виділення з розчину солі металу багатого алкеном потоку.

2. Спосіб за п. 1, у якому на стадії (а) в окисну реакційну зону додатково вводять відповідний алкен і воду.

3. Спосіб за п. 1 або 2, у якому алкан вибирають із групи, яка включає алкани з C_2 по C_4 і їх суміші.

4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому алкан являє собою етан, відповідний алкен являє собою етилен, а відповідна карбонова кислота являє собою оцтову кислоту.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому газ, який містить молекулярний кисень, на стадії (а) являє собою кисень.

6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому концентрація газу, який містить молекулярний кисень, у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента, становить від вище 0 до 20 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону, включаючи рециклові компоненти.

7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому концентрація алкену, у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента, становить від 0 до 50 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону, включаючи рециклові компоненти.

8. Спосіб за п. 7, у якому концентрація алкену становить від 1 до 20 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону.

9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому концентрація води, у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента, становить від 0 до 50 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону, включаючи рециклові компоненти.

10. Спосіб за п. 9, у якому концентрація води становить від 0 до 25 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону.

11. Спосіб за будь-яким з пп. 2-10, у якому алкен і воду подають в окисну реакційну зону спільно.

12. Спосіб за будь-яким з пп. 2-11, у якому алкен і воду використовують у масовому співвідношенні 1 : 0,1-250.

13. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому концентрація кисню, що міститься в газоподібному потоці з першого роздільного засобу, становить принаймні 0,1 мол. %.

14. Спосіб за п. 13, у якому концентрація кисню, що міститься в газоподібному потоці з першого роздільного засобу, становить принаймні 0,2 мол. %.

15. Спосіб за п. 13, у якому концентрація кисню, що міститься в газоподібному потоці з першого роздільного засобу, становить від 0,1 до 10 мол. %.

16. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому перший роздільний засіб являє собою мембранну роздільну установку, конденсаторну установку або дистиляційну установку.

17. Спосіб за п. 16, у якому роздільний засіб являє собою конденсатор.

18. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому алкен являє собою етилен, а сіль металу, здатна

селективно хімічно абсорбувати алкен, містить хром, мідь (I), марганець, нікель, залізо, ртуть, срібло, золото, платину, паладій, родій, рутеній, осмій, молібден, вольфрам або реній.

19. Спосіб за п. 18, у якому сіль металу містить срібло або мідь (I).

20. Спосіб за п. 19, у якому сіль металу являє собою сіль срібла.

21. Спосіб за п. 20, у якому сіль срібла являє собою нітрат срібла або фторборат срібла.

22. Спосіб за п. 19, у якому сіль металу являє собою ацетат міді (I), нітрат міді (I) або сульфат міді (I).

23. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому розчин солі металу є водним або включає органічну азотвмісну сполуку.

24. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому контактування газоподібного потоку з першого роздільного засобу з розчином солі металу проводять в абсорбційній колоні.

25. Спосіб за п. 24, у якому розчин солі металу, який включає комплекс солі металу/алкену, видаляють з основи абсорбційної колони, а алкан і кисень видаляють з абсорбційної колони у вигляді головного потоку.

26. Спосіб за п. 25, у якому газоподібний потік, який містить алкан і кисень, направляють в окисну реакційну зону у вигляді одного або декількох потоків разом з додатковим алканом.

27. Спосіб за п. 26, у якому перед подачею в окисну реакційну зону потік, який містить алкан і кисень, розділяють на окремі газоподібні потоки алкану і кисню.

28. Спосіб за п. 26 або 27, у якому додатковий алкан являє собою свіжий алкан і/або непрореагований алкан з окисної реакційної зони, який повертають в окисну реакційну зону після першого роздільного засобу.

29. Спосіб за будь-яким з пп. 26-28, у якому потік алкану/кисню і додатковий алкан вводять в окисну реакційну зону спільно або у вигляді окремих потоків вихідних матеріалів, або у вигляді одного потоку вихідних матеріалів, що включає як алкан/кисень, так і додатковий алкан.

30. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому багатий алкеном потік виділяють з розчину комплексу солі металу нагріванням, під зниженим тиском або їх сполученням.

31. Спосіб за п. 30, у якому на розчин впливають зниженим тиском, внаслідок чого комплекс розкладається з вивільненням алкену.

32. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому багатий алкеном потік включає принаймні 50 % алкену.

33. Спосіб за п. 32, у якому багатий алкеном потік включає принаймні 90 % алкену.

34. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому газоподібний потік з першого роздільного засобу перед контактуванням з розчином солі металу обробляють для видалення компонентів, вибраних із групи, яка включає діоксид вуглецю і кисневмісні речовини.

35. Об'єднаний спосіб одержання алкілкарбоксилату, який включає наступні стадії:

(а) контактування в окисній реакційній зоні алкану з C_2 по C_4 та газу, який містить молекулярний кисень, в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисленні алкану до відповідних алкену і карбонової кислоти, з одержанням першого незаймистого потоку продуктів, який включає алкен, карбонову кислоту, алкан, кисень і воду;

(б) розділення у першому роздільному засобі принаймні частини першого потоку продуктів на газоподібний потік, який включає алкен, алкан і кисень, і рідкий потік, який включає карбонову кислоту;

(в) контактування принаймні частини згаданого газоподібного потоку з розчином солі металу, здатної селективно хімічно абсорбувати алкен, з одержанням рідкого потоку, багатого хімічно абсорбованим алкеном;

(г) виділення з розчину солі металу багатого алкеном потоку; і

(д) контактування в другій реакційній зоні принаймні частини цього багатого алкеном потоку із стадії (г) і карбонової кислоти в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при одержанні алкілкарбоксилату, з одержанням вказаного алкілкарбоксилату.

36. Спосіб за п. 35, у якому на стадії (а) в окисну зону додатково вводять відповідний алкен і воду.

37. Спосіб за п. 35 або 36, у якому алкан вибирають із групи, яка включає алкани C_2 по C_4 і їх суміші.

38. Спосіб за будь-яким з пп. 35-37, у якому алкан являє собою етан, відповідний алкен являє собою етилен, а відповідна карбонова кислота являє собою оцтову кислоту.

39. Спосіб за будь-яким з пп. 35-38, у якому газ, який містить молекулярний кисень, на стадії (а) являє собою кисень.

40. Спосіб за будь-яким з пп. 35-39, у якому концентрація газу, який містить молекулярний кисень, у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента, становить від вище 0 до 20 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону, включаючи рециклові компоненти.

41. Спосіб за будь-яким з пп. 35-40, у якому концентрація алкену, у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента, становить від 0 до 50 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону, включаючи рециклові компоненти.

42. Спосіб за п. 41, у якому концентрація алкену становить від 1 до 20 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону.

43. Спосіб за будь-яким з пп. 35-42, у якому концентрація води, у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента, становить від 0 до 50 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону, включаючи рециклові компоненти.

44. Спосіб за п. 43, у якому концентрація води становить від 0 до 25 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону.

45. Спосіб за будь-яким з пп. 36-44, у якому алкен і воду подають в окисну реакційну зону спільно.

46. Спосіб за будь-яким з пп. 36-45, у якому алкен і воду використовують у масовому співвідношенні 1 : 0,1-250.

47. Спосіб за будь-яким з пп. 35-46, у якому концентрація кисню, що міститься в газоподібному потоці з першого роздільного засобу, становить принаймні 0,1 мол. %.

48. Спосіб за п. 47, у якому концентрація кисню, що міститься в газоподібному потоці з першого роздільного засобу, становить принаймні 0,2 мол. %.

49. Спосіб за п. 47, у якому концентрація кисню, що міститься в газоподібному потоці з першого роздільного засобу, становить від 0,1 до 10 мол. %.

50. Спосіб за будь-яким з пп. 35-49, у якому перший роздільний засіб являє собою мембранну роздільну установку, конденсаторну установку або дистильційну установку.

51. Спосіб за п. 50, у якому роздільний засіб являє собою конденсатор.

52. Спосіб за будь-яким з пп. 35-51, у якому алкен являє собою етилен, а сіль металу, здатна селективно хімічно абсорбувати алкен, містить хром, мідь (I), марганець, нікель, залізо, ртуть, срібло, золото, платину, паладій, родій, рутеній, осмій, молібден, вольфрам або реній.

53. Спосіб за п. 52, у якому сіль металу містить срібло або мідь (I).

54. Спосіб за п. 53, у якому сіль металу являє собою сіль срібла.

55. Спосіб за п. 54, у якому сіль срібла являє собою нітрат срібла або фторборат срібла.

56. Спосіб за п. 53, у якому сіль металу являє собою ацетат міді (I), нітрат міді (I) або сульфат міді (I).

57. Спосіб за будь-яким з пп. 35-56, у якому розчин солі металу є водним або включає органічну азотвмісну сполуку.

58. Спосіб за будь-яким з пп. 35-57, у якому контактування газоподібного потоку з першого роздільного засобу з розчином солі металу проводять в абсорбційній колоні.

59. Спосіб за п. 58, у якому розчин солі металу, який включає комплекс солі металу/алкену, видаляють з основи абсорбційної колони, а алкан і кисень видаляють з абсорбційної колони у вигляді головного потоку.

60. Спосіб за п. 59, у якому газоподібний потік, який містить алкан і кисень, направляють в окисну реакційну зону у вигляді одного або декількох потоків разом з додатковим алканом.

61. Спосіб за п. 60, у якому перед подачею в окисну реакційну зону потік, який містить алкан і кисень, розділяють на окремі газоподібні потоки алкану і кисню.

62. Спосіб за п. 60 або 61, у якому додатковий алкан являє собою свіжий алкан і/або непрореагований алкан з окисної реакційної зони, який повертають в окисну реакційну зону після першого роздільного засобу.

63. Спосіб за будь-яким з пп. 60-62, у якому потік алкану/кисню і додатковий алкан вводять в окисну реакційну зону спільно або у вигляді окремих потоків вихідних матеріалів, або у вигляді одного потоку вихідних матеріалів, що включає як алкан/кисень, так і додатковий алкан.

64. Спосіб за будь-яким з пп. 35-63, у якому багатий алкеном потік виділяють з розчину комплексу солі металу нагріванням, під зниженим тиском або їх сполученням.

65. Спосіб за п. 64, у якому на розчин впливають зниженим тиском, внаслідок чого комплекс розкладається з вивільненням алкену.

66. Спосіб за будь-яким з пп. 35-65, у якому багатий алкеном потік включає принаймні 50 % алкену.

67. Спосіб за п. 66, у якому багатий алкеном потік включає принаймні 90 % алкену.

68. Спосіб за будь-яким з пп. 35-67, у якому газоподібний потік з першого роздільного засобу перед контактуванням з розчином солі металу обробляють для видалення компонентів, вибраних із групи, яка включає діоксид вуглецю і кисневмісні речовини.

69. Об'єднаний спосіб одержання алкенілкарбоксилату, який включає наступні стадії:

(а) контактування в окисній реакційній зоні алкану з C_2 по C_4 та газу, який містить молекулярний кисень, в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при окисненні алкану до відповідних алкену і карбонової кислоти, з одержанням першого незаймистого потоку продуктів, який включає алкен, карбонову кислоту, алкан, кисень і воду;

(б) розділення у першому роздільному засобі принаймні частини першого потоку продуктів на газоподібний потік, який включає алкен, алкан і кисень, і рідкий потік, який включає карбонову кислоту;

(в) контактування принаймні частини згаданого газоподібного потоку з розчином солі металу, здатної селективно хімічно абсорбувати алкен, з одержанням рідкого потоку, багатого хімічно абсорбованим алкеном;

(г) виділення з розчину солі металу багатого алкеном потоку;

(д) контактування в другій реакційній зоні принаймні частини цього багатого алкеном потоку, отриманого на стадії (г), карбонової кислоти й газу, який містить молекулярний кисень, в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при одержанні алкенілкарбоксилату, з одержанням цього алкенілкарбоксилату.

70. Спосіб за п. 69, у якому на стадії (а) в окисну реакційну зону додатково вводять алкен і воду.

71. Спосіб за п. 69 або 70, у якому на стадії (д) багатий алкеном потік направляють у другу реакційну зону у вигляді одного або декількох потоків разом з необов'язковим додатковим алкеном.

72. Спосіб за п. 71, у якому додатковим алкеном може служити свіжий алкен і/або рецикловий алкен із другої реакційної зони, і/або частина потоку алкану/алкену з окисної реакційної зони.

73. Спосіб за будь-яким з пп. 69-72, у якому концентрація алкену, необов'язковий додатковий алкеновий вихідний матеріал і багатий алкеном потік вихідного матеріалу, що подають в другу реакційну зону, становить принаймні 50 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в другу реакційну зону.

74. Спосіб за п. 73, у якому концентрація алкену становить принаймні 60 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в другу реакційну зону.

75. Спосіб за п. 73 або 74, у якому концентрація алкену становить до 85 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в другу реакційну зону.

76. Спосіб за будь-яким з пп. 69-75, у якому газ, який містить молекулярний кисень, використовуваний у другій реакційній зоні для одержання алкенілкарбоксилату, включає непрореагований газ, який містить молекулярний кисень, із стадії (а) і/або додатковий газ, який містить молекулярний кисень.

77. Спосіб за п. 76, у якому додатковий газ, який містить молекулярний кисень, являє собою кисень.

78. Спосіб за будь-яким з пп. 69-77, у якому принаймні деяку кількість газу, який містить молекулярний кисень, направляють у другу реакційну зону незалежно від подачі як реагентів алкену і карбонової кислоти.

79. Спосіб за будь-яким з пп. 69-78, у якому карбонова кислота, яку вводять в другу реакційну зону, включає карбонову кислоту, одержувану з окисної реакційної зони.

80. Спосіб за будь-яким з пп. 69-79, у якому алкан вибирають із групи, яка включає алкани з C_2 по C_4 і їх суміші.

81. Спосіб за будь-яким з пп. 69-80, у якому алкан являє собою етан, відповідний алкен являє собою етилен, а відповідна карбонова кислота являє собою оцтову кислоту.

82. Спосіб за будь-яким з пп. 69-81, у якому газ, який містить молекулярний кисень, на стадії (а) являє собою кисень.

83. Спосіб за будь-яким з пп. 69-82, у якому концентрація газу, який містить молекулярний кисень, у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента, становить від вище 0 до 20 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону, включаючи рециклові компоненти.

84. Спосіб за будь-яким з пп. 69-83, у якому концентрація алкену, у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента, становить від 0 до 50 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону, включаючи рециклові компоненти.

85. Спосіб за п. 84, у якому концентрація алкену становить від 1 до 20 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону.

86. Спосіб за будь-яким з пп. 69-85, у якому концентрація води, у вигляді свіжої сировини і/або рециклового компонента, становить від 0 до 50 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону, включаючи рециклові компоненти.

87. Спосіб за п. 86, у якому концентрація води становить від 0 до 25 мол. % від загальної кількості матеріалу, що вводять в окисну реакційну зону.

88. Спосіб за будь-яким з пп. 70-87, у якому алкен і воду подають в окисну реакційну зону спільно.

89. Спосіб за будь-яким з пп. 70-88, у якому алкен і воду використовують у масовому співвідношенні 1 : 0,1-250.

90. Спосіб за будь-яким з пп. 69-89, у якому концентрація кисню, що міститься в газоподібному потоці з першого роздільного засобу, становить принаймні 0,1 мол. %.

91. Спосіб за п. 90, у якому концентрація кисню, що міститься в газоподібному потоці з першого роздільного засобу, становить принаймні 0,2 мол. %.

92. Спосіб за п. 90, у якому концентрація кисню, що міститься в газоподібному потоці з першого роздільного засобу, становить від 0,1 до 10 мол. %.

93. Спосіб за будь-яким з пп. 69-92, у якому перший роздільний засіб являє собою мембранну роздільну установку, конденсаторну установку або дистиляційну установку.

94. Спосіб за п. 93, у якому роздільний засіб являє собою конденсатор.

95. Спосіб за будь-яким з пп. 69-94, у якому алкен являє собою етилен, а сіль металу, здатна селективно хімічно абсорбувати алкен, містить хром, мідь (І), марганець, нікель, залізо, ртуть, срібло, золото, платину, паладій, родій, рутеній, осмій, молібден, вольфрам або реній.

96. Спосіб за п. 95, у якому сіль металу містить срібло або мідь (І).

97. Спосіб за п. 96, у якому сіль металу являє собою сіль срібла.

98. Спосіб за п. 97, у якому сіль срібла являє собою нітрат срібла або фторборат срібла.

99. Спосіб за п. 96, у якому сіль металу являє собою ацетат міді (І), нітрат міді (І) або сульфат міді (І).

100. Спосіб за будь-яким з пп. 69-99, у якому розчин солі металу є водним або включає органічну азотвмісну сполуку.

101. Спосіб за будь-яким з пп. 69-100, у якому контактування газоподібного потоку з першого роздільного засобу з розчином солі металу проводять в абсорбційній колоні.

102. Спосіб за п. 101, у якому розчин солі металу, який включає комплекс солі металу/алкену, видаляють з основи абсорбційної колони, а алкан і кисень видаляють з абсорбційної колони у вигляді головного потоку.

103. Спосіб за п. 102, у якому газоподібний потік, який містить алкан і кисень, направляють в окисну реакційну зону у вигляді одного або декількох потоків разом з додатковим алканом.

104. Спосіб за п. 103, у якому перед подачею в окисну реакційну зону потік, який містить алкан і кисень, розділяють на окремі газоподібні потоки алкану і кисню.

105. Спосіб за п. 103 або 104, у якому додатковий алкан являє собою свіжий алкан і/або непрореагований алкан з окисної реакційної зони, який повертають в окисну реакційну зону після першого роздільного засобу.

106. Спосіб за будь-яким з пп. 103-105, у якому потік алкану/кисню і додатковий алкан вводять в окисну реакційну зону спільно або у вигляді окремих потоків вихідних матеріалів, або у вигляді одного потоку вихідних матеріалів, що включає як алкан/кисень, так і додатковий алкан.

107. Спосіб за будь-яким з пп. 69-106, у якому багатий алкеном потік виділяють з розчину комплексу солі металу нагріванням, під зниженим тиском або їх сполученням.

108. Спосіб за п. 107, у якому на розчин впливають зниженим тиском, внаслідок чого комплекс розкладається з вивільненням алкену.

109. Спосіб за будь-яким з 69-108, у якому багатий алкеном потік включає принаймні 50 % алкenu.

110. Спосіб за п. 109, у якому багатий алкеном потік включає принаймні 90 % алкenu.

111. Спосіб за будь-яким з пп. 69-110, у якому газоподібний потік з першого роздільного засобу перед контактуванням з розчином солі металу обробляють для видалення компонентів, вибраних із групи, яка включає діоксид вуглецю і кисневмісні речовини.

112. Об'єднаний спосіб одержання вінілацетату, який включає наступні стадії:

(а) контактування в окисній реакційній зоні етану та газу, який містить молекулярний кисень, в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного для окислення етану до етилену й оцтової кислоти, з одержанням першого незаймистого потоку продуктів, який включає етилен, оцтову кислоту, етан, кисень і воду;

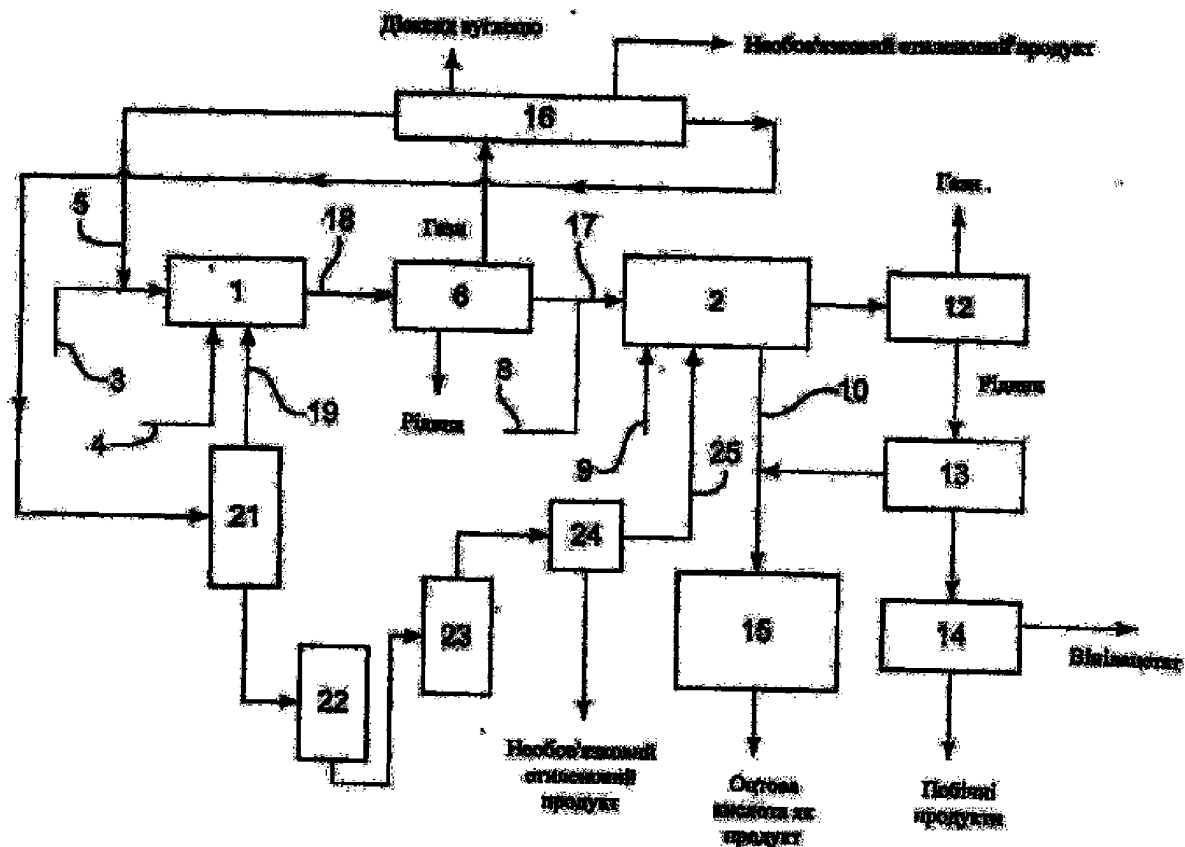
(б) розділення у першому роздільному засобі принаймні частини першого потоку продуктів на газоподібний потік, який включає етилен, етан і кисень, і рідкий потік, який включає оцтову кислоту;

(в) контактування принаймні частини згаданого газоподібного потоку з розчином солі металу, здатної селективно хімічно абсорбувати етилен, з одержанням рідкого потоку, багатого хімічно абсорбованим етиленом;

(г) виділення з розчину солі металу багатого етиленом потоку; і

(д) контактування в другій реакційній зоні принаймні частини вказаного багатого етиленом потоку, який одержують на стадії (г), оцтової кислоти й газу, який містить молекулярний кисень, в присутності принаймні одного каталізатора, ефективного при одержанні вінілацетату, з одержанням вінілацетату.

113. Спосіб за п. 112, у якому на стадії (а) в окисну реакційну зону додатково вводять етилен і воду.



Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2008, N 3, 11.02.2008. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.