



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 223 942** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 C 69/15, 67/05**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ
ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 99117537/04 , 10.08.1999

(24) Дата начала действия патента: 10.08.1999

(30) Приоритет: 11.08.1998 GB 9817362.8

(46) Дата публикации: 20.02.2004

(56) Ссылки: EP 0685449 A1, 06.12.1995. SU 340157 A, 27.06.1972. US 4158737 A, 18.03.1979.

(98) Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер.,
10, кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов.
И.А.Веселицкой

(72) Изобретатель: УИЛЛЬЯМС Брюс Лео (GB),
КЛАРК Роберт Уилльям (GB), БРИСТОУ
Тимоти Криспин (GB), БЕЙКЕР Майкл
Джеймс (GB)

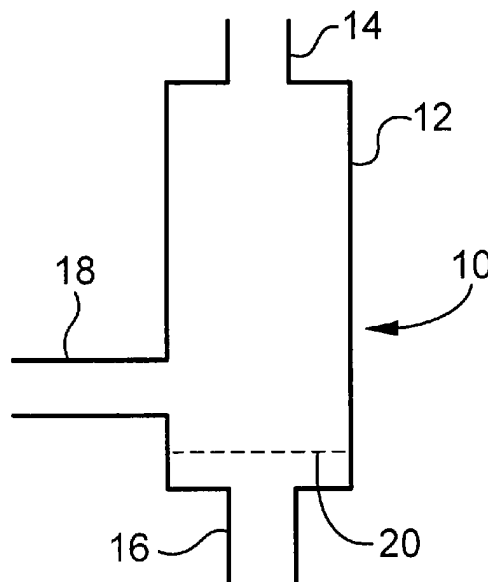
(73) Патентообладатель:
БП КЕМИКЭЛЗ ЛИМИТЕД (GB)

(74) Патентный поверенный:
Веселицкая Ирина Александровна

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА

(57)

Изобретение относится к способу получения винилацетата из этилена, уксусной кислоты и кислорода. Способ заключается во взаимодействии реагентов в присутствии каталитического материала, в частности металлов VIII группы на носителе, в псевдооживленном слое. Количество этилена в исходной сырьевой смеси находится в пределах от 60 до 85 мол.%, а количество кислорода составляет 4-15 мол.%. Предпочтительно сырье содержит 10-20 мол.% уксусной кислоты. Процесс осуществляют под давлением 0,5-20 бар, предпочтительно 6 бар. Из газового потока, поступающего из реактора, отделяют конденсирующиеся продукты, содержащие винилацетат, а газовую фазу подвергают химической обработке или мембранному разделению для выделения непрореагировавшего этилена. Технический результат - увеличение выхода конечного продукта за счет повышения селективности процесса. 9 з.п. ф-лы, 5 ил., 3 табл.



ФИГ. 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 223 942** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl. 7 **C 07 C 69/15, 67/05**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99117537/04 , 10.08.1999

(24) Effective date for property rights: 10.08.1999

(30) Priority: 11.08.1998 GB 9817362.8

(46) Date of publication: 20.02.2004

(98) Mail address:
101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per.,
10, kv.15, "EVROMARKPAT", pat.pov.
I.A.Veselitskoj

(72) Inventor: UILL'JaMS Brjus Leo (GB),
KLARK Robert Uill'jam (GB), BRISTOU
Timoti Krispin (GB), BEJKEr Majkl
Dzhejms (GB)

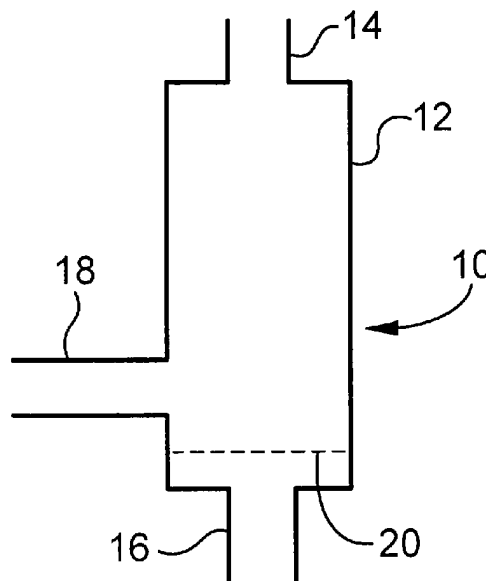
(73) Proprietor:
BP KEMIKEHLZ LIMITED (GB)

(74) Representative:
Veselitskaja Irina Aleksandrovna

(54) **METHOD FOR PREPARING VINYL ACETATE**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology. SUBSTANCE: invention relates to method for preparing vinyl acetate from ethylene, acetic acid and oxygen. Method involves interaction of reagents in the presence of catalytic material, in particular, metals of VIII group of periodic table of the elements on carrier in fluidized layer. Ethylene amount in the parent raw mixture is in the range from 60 to 85 mole % and amount of oxygen is 4-15 mole %. Raw contains 10-20 mole % of acetic acid preferably. Process is carried out under pressure 0.5-20 bars but, preferably, under 6 bars. Vinyl acetate-containing condensing products are separated from flow drawn from reactor and gaseous phase is subjected for chemical treatment or membrane separation to isolate unreacted ethylene. EFFECT: enhanced yield of end product, enhanced selectivity of process. 10 cl, 2 tbl, 5 dwg, 17 ex



Фиг. 1

Изобретение относится к способу получения винилацетата.

Винилацетат может быть получен ацетоксилированием этилена в присутствии палладийсодержащего катализатора. В дополнение к винилацетату в качестве побочного продукта получают диоксид углерода.

В ходе проведения процесса в промышленных условиях из газов, отходящих из реакционного сосуда, выделяют целевой винилацетат и непрореагировавший этилен. Непрореагировавший этилен возвращают совместно со свежим этиленом в реакционный сосуд. Рецикловый этилен содержит некоторое количество диоксида углерода и другие побочные продукты, а также некоторые инертные газы, такие как азот и/или аргон. Присутствие этих компонентов ограничивает концентрацию этилена в сырье, вводимом в реакционный сосуд.

Факторы, которые влияют на селективность процесса в отношении винилацетата, ясны неполностью. Общее мнение, которое высказывают специалисты в данной области техники, сводится к тому, что как только концентрация этилена в реакционной смеси превышает пороговое значение, скорость образования винилацетата становится независимой от концентрации этилена. Логическая причина существования такой точки зрения объясняется тем, что даже если этилен вводить на стадии, определяющей скорость, то как только содержание этилена начинает превышать стехиометрическое количество, скорость образования винилацетата относительно этилена имеет тенденцию стремления к нулю. Другими словами, пока в реакционной смеси существует избыток этилена, размеры этого избытка не должны оказывать влияния на количество получаемого винилацетата.

Это общее мнение или техническое предубеждение подтверждается экспериментальными данными, представленными в работе Davidson и др. [Front. Chem. React. Eng., 1984, (1) 300-313]. Эти данные показывают, что во время реакций ацетоксилирования, проводимых под атмосферным давлением, при повышении концентрации этилена в пределах 31,6-47,4 мол.% количество получаемого винилацетата остается практически неизменным.

Это техническое предубеждение распространяется также на реакции ацетоксилирования, проводимые под давлением, превышающим атмосферное. В соответствии с работой Abel и др. [Chem. Eng. Technol. 17 (1994) 112-118] реакцию этилена, уксусной кислоты и кислорода проводят под манометрическим давлением 8 бар. В этой работе говорится, что скорость образования винилацетата не зависит от концентрации этилена в реакционной смеси при условии, что концентрация этилена, выходящего из реактора, превышает 30 мол.%. Для гарантии того, чтобы концентрация в отходящем потоке превышала это значение, в исходном материале этилен используют в концентрации 57 мол.%.

С целью выйти за взрывоопасные пределы при проведении промышленного процесса по рекомендации R. S.Shetty и

S.B.Chandalia в журнале Metals and Minerals Review, декабрь 1970, 35-40, может быть выбрана концентрация этилена, превышающая примерно 65%. Однако в эксперименте с использованием газовой смеси, содержащей этилен и кислород в молярном соотношении 69,3:30,7, с течением времени активность катализатора быстро меняется. Более того, концентрация уксусной кислоты и, следовательно, концентрация этилена оказываются неочевидными. Неизвестно также, выделяют или возвращают в процесс этилен.

У Nakamura и др. в J.Catal. 17 (1970) 366-374 описано влияние ацетата калия на каталитическую активность палладиевого катализатора при использовании этилена, кислорода и уксусной кислоты в исходном материале в соотношении 80: 10:10 (фиг.4). Однако нет сведений ни о возврате этилена в процесс, ни о каком-либо положительном эффекте указанной высокой концентрации этилена.

У Samanos и др. в журнале J.Catal. 23 (1971) 19-30 описано линейное изменение скорости реакции получения винилацетата в зависимости от парциального давления этилена, тогда как скорость, с которой образуется диоксид углерода, остается постоянной. Однако в описании этого эксперимента отсутствуют очевидные данные о рекуперации этилена и его возврате в процесс.

При создании настоящего изобретения было установлено, что когда винилацетат получают под давлением, превышающим атмосферное, при возрастании концентрации этилена в реакционной смеси после уровня, превышающего 60 мол.%, селективность в отношении винилацетата растет. Обнаружение этого эффекта противоречит техническому предубеждению, существующему в данной области техники.

Таким образом, по настоящему изобретению предлагается способ получения винилацетата, включающий:

(а) введение в реактор этилена, уксусной кислоты и кислородсодержащего газа,

(б) взаимодействие в этом реакторе этилена, уксусной кислоты и кислородсодержащего газа в присутствии каталитического материала с получением винилацетата под давлением, превышающим атмосферное,

(в) отвод из реактора газов, включающих непрореагировавший этилен, винилацетат, диоксид углерода как побочный продукт и инертные газы, такие как азот и/или аргон,

(г) выделение из газов, отводимых из реактора, непрореагировавшего этилена необязательно совместно с небольшими количествами диоксида углерода и инертных газов и

(д) введение выделенного со стадии (г) этилена и дополнительного количества этилена в реактор на стадию (а), где количество этилена в объединенном исходном материале для реактора составляет по меньшей мере 60 мол.%.

В предпочтительном варианте этот способ далее включает также стадию выделения полученного винилацетата.

По настоящему изобретению предлагается новый и экономически эффективный путь получения винилацетата под давлением, превышающим атмосферное, причем манометрическое

давление 0 Па соответствует 0 бар. Эту реакцию можно проводить под манометрическим давлением в пределах от $5 \cdot 10^4$ Па (0,5 бар) до $2 \cdot 10^6$ Па (20 бар), предпочтительно в пределах от $6 \cdot 10^5$ Па (6 бар) до $1,4 \cdot 10^6$ Па (14 бар), наиболее предпочтительно в пределах от $7 \cdot 10^5$ Па (7 бар) до $1,2 \cdot 10^6$ Па (12 бар). Полагают, что эти условия манометрического давления влияют на взаимодействие между этиленом и поверхностью катализатора таким образом, что когда содержание этилена в исходном материале возрастает до уровня, превышающего 60 мол. %, наблюдается повышение селективности в отношении образования винилацетата. Этот эффект является неожиданным, поскольку в соответствии с утверждением Abel и др. [Chem. Eng. Technol. 17 (1994) 112-118], как только этилен начинают использовать в концентрации по меньшей мере 57 мол. %, следует ожидать, что скорость образования винилацетата относительно этилена достигнет нулевого порядка.

Не основываясь на какой-либо теории, полагают, что возрастание селективности можно объяснить сочетанием двух факторов. Помимо увеличения количества получаемого винилацетата, увеличение количества этилена в исходном материале уменьшает, как также установлено, количество диоксида углерода, получаемого как побочный продукт. Это, в свою очередь, может уменьшить количество диоксида углерода, которое необходимо отделять от непрореагировавшего этилена, и/или количество диоксида углерода, возвращаемое в реактор с выделенным этиленом.

При осуществлении настоящего изобретения в качестве катализатора можно использовать катализатор в неподвижном слое или в псевдооживленном слое. В предпочтительном варианте используют псевдооживленный слой катализатора в реакторе с псевдооживленным слоем.

Приемлемый катализатор включает металл группы VIII и промотор. Предпочтительный катализатор далее включает сопромотор. Эти соединения соответствующим образом размещают на носителе.

Что касается металла группы VIII, то предпочтительным металлом является палладий. Этот металл может содержаться в концентрации свыше 0,2 мас.%, предпочтительно свыше 0,5 мас.%, в частности примерно 1 мас.% в пересчете на общую массу катализатора. Содержание металла может достигать целых 10 мас.%. Приемлемые источники палладия включают хлорид палладия (II), тетрахлорпалладат(II) натрия или калия (Na_2PdCl_4 или K_2PdCl_4), ацетат палладия, нитрат палладия (II), H_2PdCl_4 или сульфат палладия (II).

В дополнение к металлу группы VIII катализатор содержит промотор. Пригодными промоторами являются золото, медь и/или никель. Предпочтительным промотором является золото. К пригодным источникам золота относятся хлорид золота, золотохлористоводородная кислота (HAuCl_4), NaAuCl_4 , KAuCl_4 , диметилацетат золота, ацетоаурат бария или ацетат золота. Предпочтительным соединением золота является HAuCl_4 . Промотирующий металл

может содержаться в готовом катализаторе в количестве 0,1-10 мас.%.
5

Каталитическая композиция может содержать сопромоторный материал. Приемлемые сопромоторы включают элементы группы I, группы II, лантаниды или переходные металлы, например кадмий, барий, калий, натрий, железо, марганец, никель, сурьму и/или лантан, которые содержатся в готовом катализаторе в виде солей, например ацетатных солей.

Предпочтительными солями являются ацетаты калия или натрия. Сопромотор может находиться в каталитической композиции в концентрации до 15%. Когда катализатором служит катализатор в неподвижном слое, предпочтительная концентрация сопромотора составляет 3-11 мас.%. Когда катализатором является катализатор в псевдооживленном слое, а уксусную кислоту вводят в реактор в жидком виде, сопромотор может содержаться в концентрации до 6 мас.%, предпочтительно в пределах 3,5-5,5 мас.%, в частности 5 мас.%. Когда катализатором служит катализатор в псевдооживленном слое, а уксусную кислоту вводят в реактор в парообразной форме, сопромотор может содержаться в концентрации до 11 мас.% в пересчете на общую массу катализатора.

Активность катализатора со временем может снижаться. Так, в частности, вследствие летучей природы сопромотора содержание последнего в каталитическом материале с течением времени уменьшается, приводя, таким образом, к потере каталитической активности. Для поддержания постоянной концентрации сопромотора в катализаторе во время реакции в катализатор можно добавлять свежий сопромотор. Это целесообразно осуществлять добавлением сопромоторного материала в исходную жидкую уксусную кислоту или в жидкую рециркулирующую уксусную кислоту. По другому варианту дополнительное количество сопромотора можно вводить в виде раствора, например, в воде или кислоте, непосредственно путем распыления с помощью пригодных для этой цели распылительных средств, таких как форсунки.

В качестве каталитического материала применяют катализатор на носителе. Приемлемые носители для катализатора включают пористый диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния/оксид алюминия, диоксид кремния/диоксид титана, диоксид титана, диоксид циркония или уголь. Предпочтительным носителем является диоксид кремния. Приемлемый удельный объем пор носителя может составлять 0,2-3,5 мл/г носителя, удельная площадь его поверхности может составлять 5-800 м²/г носителя, а насыпная объемная плотность может составлять 0,3-1,5 г/мл. Как правило, носитель может характеризоваться таким распределением частиц по размерам, при котором диаметр по меньшей мере 60% каталитических частиц составляет менее $2 \cdot 10^{-4}$ м (200 мкм). Предпочтительный диаметр по меньшей мере 50%, более предпочтительно по крайней мере 80%, наиболее предпочтительно по крайней мере 90% каталитических частиц составляет менее $1,05 \cdot 10^{-4}$ м (105 мкм). В предпочтительном варианте диаметр не более 40% каталитических частиц равен

менее $4 \cdot 10^{-5}$ м (40 мкм).

Катализатор может быть приготовлен по любому приемлемому методу. На первой стадии процесса приготовления катализатора целесообразно предусмотреть пропитку материала носителя раствором, содержащим в форме растворимых солей необходимый металл группы VIII и промоторный металл. Примерами таких солей являются растворимые галогенидные производные. Предпочтительным пропиточным раствором является водный раствор, причем этот раствор используют в таком объеме, который соответствует 50-100% объема пор носителя, предпочтительно 50-99% объема пор носителя.

Перед восстановлением металлов пропитанный носитель сушат при нормальном или пониженном давлении и при температуре от комнатной до 150°C, предпочтительно при 60-130 °C. Для перевода таких материалов в металлическое состояние пропитанный носитель обрабатывают восстановителем, таким, как этилен, гидразин, формальдегид или водород. С целью обеспечить полноту восстановления при применении водорода катализатор обычно необходимо нагревать до 100-850°C.

После осуществления вышеописанных стадий восстановленный катализатор промывают водой и затем сушат. Далее высушенный носитель пропитывают необходимым количеством сопромотора, после чего сушат. В другом варианте мокрый, восстановленный промытый материал пропитывают сопромотором, а затем сушат.

Для оптимизации эксплуатационных характеристик катализатора технологию приготовления последнего можно варьировать, принимая во внимание максимизацию выхода винилацетата и селективность процесса.

Способ по настоящему изобретению включает взаимодействие этилена, жидкой уксусной кислоты и кислородсодержащего газа в присутствии каталитического материала. Этилен можно использовать в практически чистом виде или в смеси с одним или несколькими такими компонентами, как азот, метан, этан, диоксид углерода и вода, в форме водяного пара, или с одним или несколькими такими компонентами, как водород, C_3/C_4 алкены или алканы.

Содержание этилена в объединенном сырье, вводимом в реактор, составляет по меньшей мере 60 мол.%. Верхний предел концентрации этилена в объединенном сырье определяется рядом факторов, включая (а) необходимые количества кислорода и уксусной кислоты как исходных реагентов и (б) потери этилена при газовой очистке реактора для удаления диоксида углерода и других побочных продуктов, а также инертных газов, таких как азот и/или аргон. Приемлемое содержание этилена в объединенном сырье составляет до 85 мол.%. Предпочтительное содержание этилена в объединенном сырье находится в интервале от 60 до 80 мол.%.

Проведение процесса с высокой концентрацией этилена может привести к увеличению потерь этилена в газах, выбрасываемых из реакционной системы для удаления диоксида углерода и инертных газов. Однако, если существует возможность уменьшить количество инертных газов в

системе, можно уменьшить количество выдуваемого газа, которое необходимо выбрасывать в атмосферу, и, следовательно, можно уменьшить потери этилена. Требуемое количество газа, выбрасываемого в атмосферу при продувке реактора для удаления инертных газов, таких как азот и/или аргон, можно уменьшить одним или несколькими следующими путями:

уменьшением/сведением к минимальному количеству таких инертных компонентов, как азот, метан и этан в исходном газообразном этилене,

уменьшением/сведением к минимальному количеству таких инертных газов, как азот и аргон в исходном газообразном кислороде,

уменьшением/сведением к минимальному количеству инертных компонентов, таких как азот, растворенный в исходной уксусной кислоте,

уменьшением количеств/устранением инертных газов, выбрасываемых при продувке измерительных средств, например, с использованием этилена или диоксида углерода,

использованием в качестве газа для продувки диоксида углерода,

уменьшением/сведением к минимальному количеству инертных газов во время операций перемещения катализатора или применение этилена или диоксида углерода,

уменьшением количеств/устранением утечки азота в кислород через барботерную продувочную систему,

уменьшением количеств/устранением утечки в вакуумную систему выделения продукта,

уменьшением/сведением к минимальному количеству инертных газов в воде, используемой в предварительных скрубберах для отходящих газов перед системой (Бенфилда) удаления диоксида углерода,

проектированием системы впуска кислорода для уменьшения/сведения к минимальному количеству используемого инертного газа.

В качестве кислородсодержащего газа можно эффективно использовать воздух или газ с более высоким или более низким содержанием молекулярного кислорода, чем в воздухе. Таким газом может служить кислород, разбавленный пригодным разбавителем, например азотом, аргонном или диоксидом углерода. Предпочтительным газом является кислород. Содержание кислорода в объединенном сырье для реактора определяется такими факторами,

как пределы превращения и воспламеняемости газов, отходящих из реактора. Предпочтительное содержание кислорода в объединенном сырье для реактора составляет 4-15 мол.%, преимущественно 4-12 мол.%.
50

Уксусную кислоту можно вводить в реактор в жидкой форме. Некоторое количество уксусной кислоты можно, но необязательно, вводить в парообразной форме. В том, чтобы уксусная кислота была высоко очищенной, необходимости нет, т. е. можно использовать сырую уксусную кислоту.

Жидкую уксусную кислоту можно вводить в реактор с псевдооживленным слоем с помощью любого пригодного для этой цели инжекционного средства, например, через форсунку, в которой для мелкокапельного распыления жидкости применяют газ, или
60

можно применять форсунку аэрозольного типа, предназначенную только для жидкости. Кроме того, в реактор можно вводить рециркулирующую уксусную кислоту. Эту рециркулирующую уксусную кислоту, необязательно содержащую небольшие количества воды, можно предварительно смешивать с сырой уксусной кислотой или можно вводить в реактор с применением отдельного инъекционного средства. Приемлемое количество уксусной кислоты в объединенном сырье для реактора находится в интервале 10-20 мол. %, а количество воды составляет менее 6 мас.%, предпочтительно менее 4 мас. %, более предпочтительно менее 3 мас.% в пересчете на общее количество поступающих в реактор уксусной кислоты и воды.

Процесс проводят в реакторе, приемлемая рабочая температура в котором составляет 100-400 °С, предпочтительно 140-210 °С.

Этот процесс можно вести в реакторе с неподвижным слоем или с псевдоожиженным слоем.

Непрореагировавший этилен можно выделять из газов, отводимых из реактора, (I) отделением конденсирующихся продуктов от газов путем конденсации и (II) обработкой газов со стадии (I) с целью выделения этилена путем, например, мембранного разделения или химической обработки. Конденсирующиеся продукты можно выделять из отводимых газов путем конденсации, например, с применением теплообменника, или путем резкого охлаждения газов за счет истечения противотоком к направлению движения потока жидкой уксусной кислоты и/или конденсирующихся продуктов, которые абсорбируют получаемый винилацетат.

Химическая обработка может включать (а') введение газов со стадии (I) в контакт с уксусной кислотой в скруббере для удаления остаточного количества получаемого винилацетата, (б') обработку продукта со стадии (а') водой в скруббере для удаления уксусной кислоты и (в') удаление диоксида углерода из этилена в продукте со стадии (б') введением в контакт с карбонатом калия. Можно применять систему Бенфилда.

Ниже изобретение более подробно поясняется со ссылкой на эксперименты и прилагаемые чертежи, на которых показано:

на фиг.1 - схематичное изображение реактора с псевдоожиженным слоем для применения в предпочтительном варианте осуществления изобретения,

на фиг.2 - график зависимости скорости образования винилацетата от концентрации этилена в эксперименте 1,

на фиг.3 - график зависимости скорости образования диоксида углерода от концентрации этилена в эксперименте 1,

на фиг. 4 - график зависимости селективности в отношении образования винилацетата от концентрации этилена в эксперименте 1 и

на фиг. 5 - график зависимости селективности в отношении образования винилацетата от концентрации этилена в эксперименте 2.

Эксперимент 1

(а) Приготовление носителя для катализатора псевдоожиженного слоя

Микросферический кремнийдиоксидный

носитель готовили распылительной сушкой смеси коллоидного раствора кремнекислоты Nalco 1060 (фирма Nalco Chemical Company) и диоксида кремния Aerosil® (фирма Degussa Chemical Company). В высушенном носителе источником 80% диоксида кремния являлся коллоидный раствор, а 20% диоксида кремния - продукт Aerosil®. Высушенные распылением микросферы кальцинировали на воздухе при 640°C в течение 4 ч.

Носитель характеризовался следующим распределением частиц по размерам (см. табл.А в конце описания).

Необходимо отметить, что представленные выше данные по гранулометрическому составу приведены не с ограничительной целью и что предусмотрена возможность варьирования этих данных в зависимости от размеров реактора и рабочих условий.

(б) Приготовление катализатора

1,0 кг описанного выше кремнийдиоксидного носителя пропитывали раствором $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (содержавшим 21,4 г Pd) и $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (содержавшим 7,23 г Au) в дистиллированной H_2O по начальной влажности. Образовавшуюся смесь тщательно перемешивали, оставляли стоять в течение одного часа и сушили в течение ночи.

Далее пропитанный материал медленно добавляли в 2%-ный раствор N_2H_2 в дистиллированной воде и смесь оставляли стоять, периодически ее перемешивая. После этого смесь фильтровали и промывали 4 порциями по 8,3 л дистиллированной H_2O . Затем твердый материал сушили в течение ночи.

Этот материал пропитывали водным раствором KOAc (76,7 г) по начальной влажности. Образовавшуюся смесь тщательно перемешивали, оставляли стоять в течение 1 ч и сушили в течение ночи.

(в) Получение винилацетата

Винилацетат получали с применением реактора диаметром 0,0381 м (1,5 дюйма) с псевдоожиженным слоем. Схематическое изображение реактора представлено на фиг.1.

Реактор 10 включает трубчатый корпус 12, в котором имеются выпускной патрубок 14 и первый и второй впускные патрубки 16, 18. Далее, реактор 10 имеет решетку 20 из спеченного материала, находящуюся внутри корпуса 12.

Во время работы для формирования псевдоожиженного слоя в реактор 10 загружают 300 г катализатора псевдоожиженного слоя. По первому впускному патрубку 16 в реактор 10 вводят газообразное сырье, включающее этилен, азот, кислород, испаренную уксусную кислоту и необязательно испаренную воду. По второму впускному патрубку 18 в реактор 10 вводят кислород и/или азот.

Подачу газа по впускным патрубкам 16, 18 регулируют с помощью регуляторов массового расхода (не показаны). Уксусную кислоту подают в реактор 10 с расходом 273 г/ч. Кислород вводят по впускным патрубкам 16, 18 таким образом, что суммарный расход направляемого в реактор 10 потока кислорода составляет 83,3 г/ч. Расход потока этилена варьируют в соответствии с данными в таблице 1. Постоянное объемметрическое количество газообразного материала,

пропускаемого через установку, поддерживают соответствующим регулированием расхода азота.

Манометрическое давление в реакторе поддерживают на уровне 8 бар, а температуру в реакторе поддерживают на уровне 152°C (измеряют в 6 точках внутри псевдоожиженного слоя). С целью предотвратить конденсацию в реакторе исходных материалов и/или продуктов все линии (не показаны), идущие к реактору 10 и отходящие от него, подогревают, поддерживая температуру 160 °C.

Отходящие газообразные продукты анализируют по ходу процесса с помощью газового хроматографа Chrompack модели CP9000, снабженного как пламенно-ионизационным (и) детектором (ами) (ПИД), так и термокондуктометрическим (и) детектором(ами) (ТКД). Этилен и диоксид углерода разделяют с помощью колонки Poraplot U и количественно анализируют с помощью ТКД. Кислород и азот разделяют в колонке с молекулярным ситом и количественно анализируют с помощью ТКД. Винилацетат и уксусную кислоту и другие побочные продукты разделяют в капиллярной колонке DB1701 и количественно анализируют с помощью ПИД.

Результаты

Результаты эксперимента 1 представлены в таблице 1 (см. в конце описания).

На фиг.2 продемонстрировано изменение скорости образования винилацетата при повышении концентрации этилена в исходной композиции. График показывает, что с повышением концентрации этилена от 20 до 60 мол.% скорость образования винилацетата возрастает.

На фиг.3 продемонстрировано изменение скорости образования диоксида углерода при повышении концентрации этилена в исходной композиции. График показывает, что с повышением концентрации этилена от 20 до 60 мол.% скорость образования диоксида углерода возрастает.

На фиг.4 продемонстрировано изменение селективности в отношении образования винилацетата, которая с повышением концентрации этилена возрастает.

Эксперимент 2

(а) Приготовление носителя для катализатора псевдоожиженного слоя

В этом эксперименте применяют носитель для катализатора псевдоожиженного слоя, приготовленный в соответствии с экспериментом 1.

(б) Приготовление катализатора

54,4 кг носителя для катализатора псевдоожиженного слоя пропитывали раствором $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (содержавшим 1000 г Pd) и $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (содержавшим 400 г Au) в дистиллированной H_2O по начальной влажности. Образовавшуюся смесь тщательно перемешивали, оставляли стоять в течение одного часа и сушили в течение ночи.

18-килограммовую порцию пропитанного материала медленно добавляли в 5%-ный раствор N_2H_4 в дистиллированной воде. Смесь оставляли стоять, периодически ее перемешивая. После этого смесь фильтровали и промывали 4 порциями по 200 л дистиллированной H_2O . Затем твердый материал сушили в течение ночи.

Этот материал пропитывали водным

раствором KOAc (1,3 кг) по начальной влажности. Образовавшуюся смесь тщательно перемешивали, оставляли стоять в течение 1 ч и сушили в течение ночи.

(в) Получение винилацетата

Винилацетат получали с применением реактора диаметром 0,0381 м (1,5 дюйма) с псевдоожиженным слоем, описанного выше в эксперименте 1. Уксусную кислоту вводили в реактор 10 с расходом 227 г/ч, а кислород вводили с расходом 83,3 г/ч.

Результаты и обсуждение

Результаты эксперимента 2 представлены в таблице 2 (см. в конце описания).

Результаты в таблице 2 приведены в хронологическом порядке. Как можно видеть при сопоставлении результатов из примеров 9, 13 и 17, в ходе проведения этого эксперимента наблюдается заметное снижение каталитической активности. Такая дезактивация катализатора означает, что прямое сравнение данных по производительности для винилацетата и диоксида углерода в этих примерах невозможно.

На фиг.5 продемонстрировано изменение селективности в отношении образования винилацетата, которая с повышением концентрации этилена после уровня 60 мол.% возрастает.

Формула изобретения:

1. Способ получения винилацетата, включающий (а) введение в реактор этилена, уксусной кислоты и кислородсодержащего газа, (б) взаимодействие в этом реакторе этилена, уксусной кислоты и кислородсодержащего газа в присутствии каталитического материала с получением винилацетата при давлении, превышающем атмосферное, (в) отвод из реактора газов, включающих непрореагировавший этилен, винилацетат, диоксид углерода как побочный продукт и инертные газы, такие как азот и/или аргон, (г) выделение из газов, отводимых из реактора, непрореагировавшего этилена необязательно совместно с небольшими количествами диоксида углерода и инертных газов и (д) введение выделенного со стадии (г) этилена и дополнительного количества этилена в реактор на стадию (а), при этом количество этилена в объединенном исходном материале для реактора находится в пределах выше 60 и до 85 мол.%.

2. Способ по п.1, в котором этилен выделяют из газов, отводимых из реактора, (I) отделением конденсирующихся продуктов от газов и (II) обработкой газов со стадии (I) с целью выделения этилена путем мембранного разделения или химической обработки.

3. Способ по п.2, в котором конденсирующиеся продукты выделяют с применением теплообменника или путем резкого охлаждения газов за счет истечения противотоком к направлению движения потока жидкой уксусной кислоты и/или конденсирующихся продуктов, которые абсорбируют получаемый винилацетат.

4. Способ по п.2 или 3, в котором химическая обработка предусматривает (а') введение газов со стадии (I) в контакт с уксусной кислотой в скруббере для удаления остаточного количества получаемого винилацетата, (б') обработку продукта со стадии (а') водой в скруббере для удаления уксусной кислоты и (в') удаление диоксида

углерода из этилена в продукте со стадии (б') введением в контакт с карбонатом калия.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором количество этилена в объединенном сырье для реактора составляет от по меньшей мере 72 до 85 мол.%, предпочтительно от по меньшей мере 72 % до 80 мол.%.
 6. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором количество кислорода в объединенном сырье для реактора составляет 4-15 мол.%.
 7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором количество уксусной кислоты в объединенном сырье для реактора составляет 10-20 мол.%.
 8. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором реакцию этилена, уксусной кислоты и кислородсодержащего газа в реакторе проводят под манометрическим давлением в пределах от 5×10^4 Па (0,5

бара) до 2×10^6 Па (20 бар), предпочтительно в пределах от 6×10^5 Па (6 бар) до $1,4 \times 10^6$ Па (14 бар), наиболее предпочтительно в пределах от 7×10^5 Па (7 бар) до $1,2 \times 10^6$ Па (12 бар).

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором каталитический материал включает металл группы VIII, предпочтительно палладий, промотор, выбранный из группы, включающей золото, медь, никель и их смеси, и необязательный сопромотор, выбранный из группы, включающей элементы группы I, группы II, лантаниды и переходные металлы.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором реактор представляет собой реактор с псевдооживленным слоем, а катализатором служит катализатор псевдооживленного слоя.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица А

<u>Размеры частиц (в мкм)</u>	<u>%</u>
$> 3 \times 10^{-4} \text{ м } (> 300)$	2
$4,4 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-4} \text{ м } (44 - 300)$	68
$< 4,4 \times 10^{-5} \text{ м } (< 44)$	30

RU 2 2 2 3 9 4 2 C 2

RU 2 2 2 3 9 4 2 C 2

ТАБЛИЦА 1

Пример	Этилен в сырье, мол. %	Этилен в сырье, г/ч	Азот в сырье, г/ч	ВА в продукте, г/ч	CO ₂ в продукте, г/ч	ВА г/ кг кат./ч (1)	Селективность в отношении ВА (%) (2)
1 *	20	175	503	118	25,9	393	82,3
2 *	28	246	433	135	22,7	449	85,8
3 *	36	316	362	141	21,0	471	87,3
4 *	40	353	326	149	20,7	496	88,0
5 *	40	353	326	151	20,8	503	88,1
6 *	44	387	292	148	19,8	495	88,5
7 *	52	458	222	158	18,4	525	89,7
8	60	528	151	164	18,5	548	90,1

Примечания:

* сравнительные примеры,

(1) количество полученного винилацетата (ВА) в граммах на килограмм катализатора в час,

(2) селективность в отношении ВА определяют как $ВА/(ВА + \frac{1}{2}CO_2)$.

ТАБЛИЦА 2

Пример	Этилен в сырье, мол. %	Этилен в сырье, г/ч	Азот в сырье, г/ч	ВА в продукте, г/ч	CO ₂ в продукте, г/ч	ВА г/ кг кат./ч (1)	Селективность в отношении ВА (%) (2)
9	60	529	173	174	18,6	580	90,5
10	66	581	120	169	17,4	562	90,8
11	72	634	67,5	175	17,5	585	91,1
12	77,4	682	19,8	167	16,1	557	91,4
13	60	529	173	164	18,0	548	90,3
14 *	54	476	226	155	17,4	517	90,1
15 *	47	414	288	149	17,6	495	89,6
16 *	40	353	350	144	18,6	479	88,8
17	60	529	173	147	15,8	491	90,5

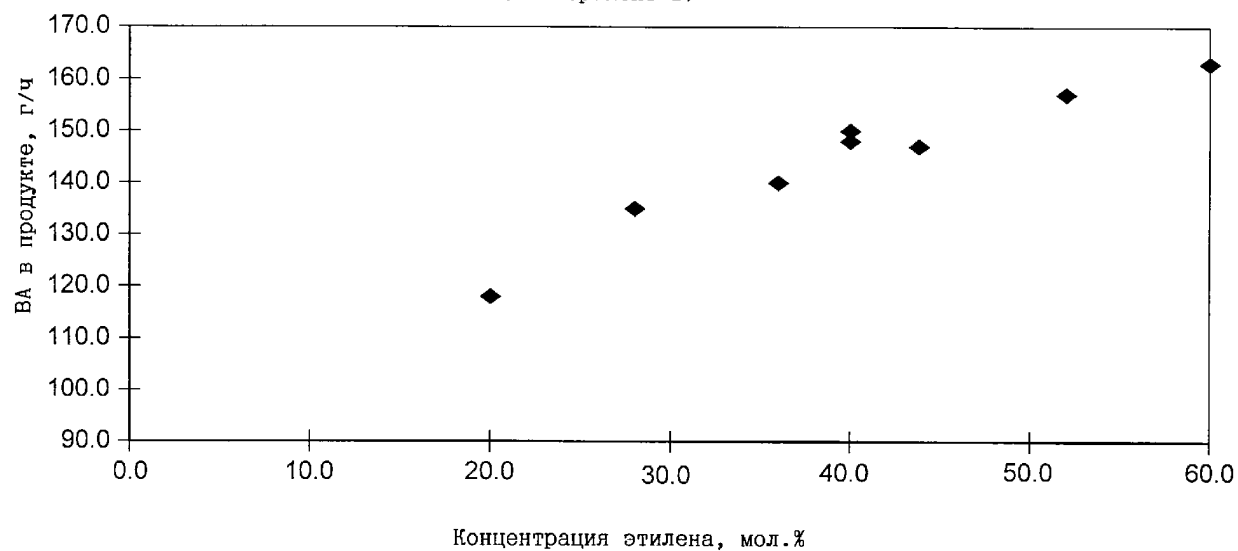
Примечание:

* сравнительные примеры,

(1) количество полученного винилацетата в граммах на килограмм катализатора в час,

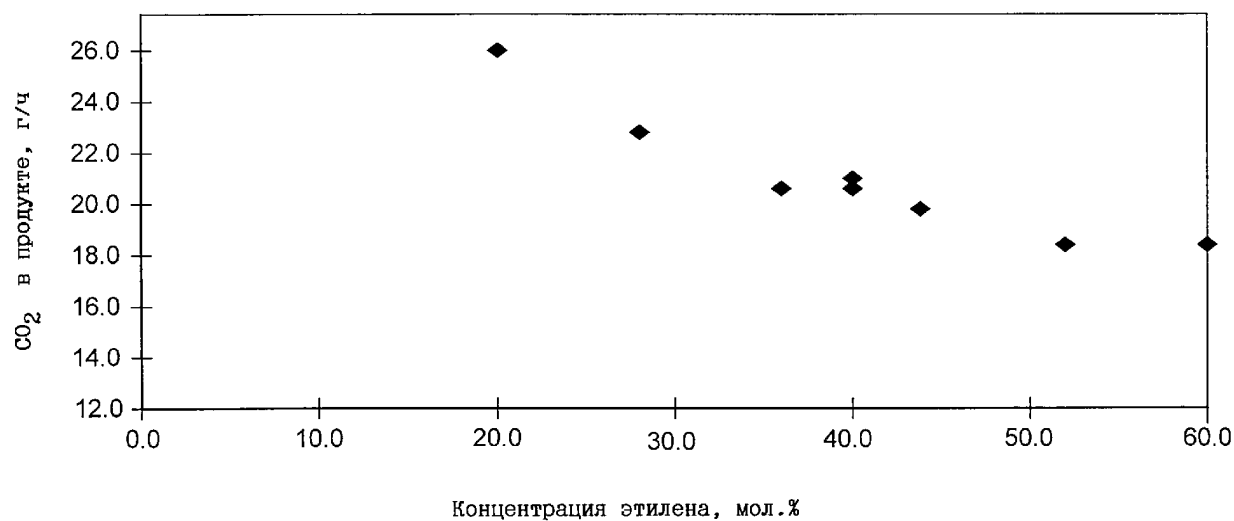
(2) селективность в отношении ВА определяют как $ВА / (ВА + \frac{1}{2}CO_2)$.

Зависимость скорости образования винилацетата от концентрации этилена
(эксперимент 1)

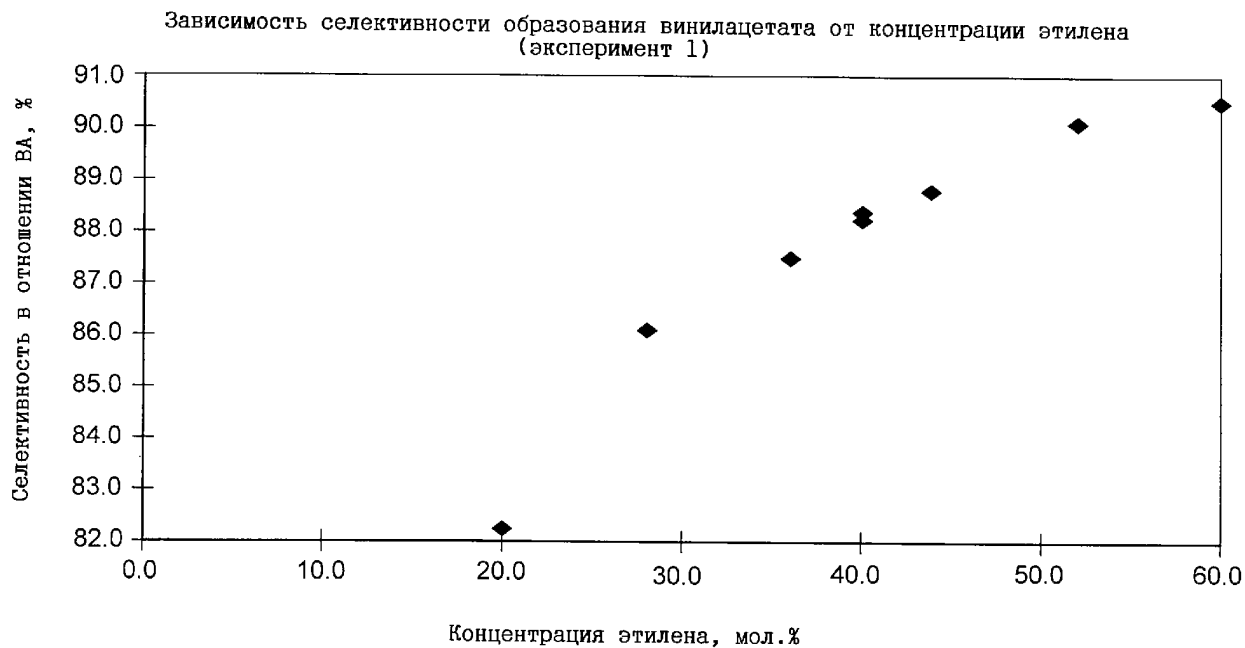


ФИГ. 2

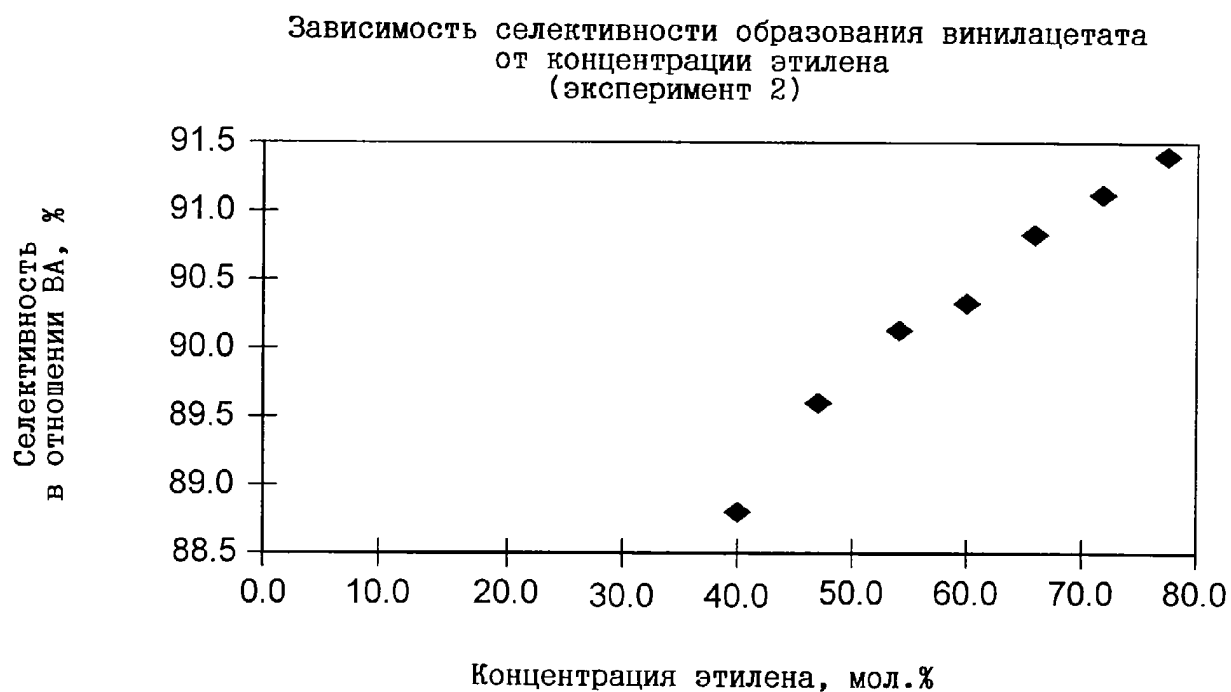
Зависимость скорости образования диоксида углерода от концентрации этилена
(эксперимент 1)



ФИГ. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 5