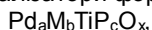


Даний винахід, загалом, стосується інтегрованого способу одержання вінілацетату і, зокрема, одержання вінілацетату з газоподібної сировини, що включає, в основному, етан.

Як правило, вінілацетат одержують промисловим способом шляхом взаємодії оцтової кислоти і етилену з молекулярним киснем у присутності каталізатора, ефективного при одержанні вінілацетату. Відповідно каталізатор може включати паладій, промотор на основі ацетату лужного металу і можливий сопромотор (наприклад, золото або кадмій) на носії каталізатора. Оцтова кислота, одержувана карбонілуванням, як правило, потребує ретельного очищення для видалення, крім усього іншого, йодидів, що утворюються зі звичайно використовуваної каталітичної суміші, оскільки йодиди вважаються потенційними отрутами для каталізатора при одержанні вінілацетату.

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



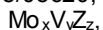
де М вибирають з Cd, Au, Zn, Ti, лужних металів і лужноземельних металів; інші каталізатори для окислення етану в оцтову кислоту являють собою каталізатори формули



де М вибирають з Co, Cu, Re, Fe, Ni, Nb, Cr, W, U, Ta, Ti, Zr, Zn, Hf, Mn, Pt, Pd, Sn, Sb, Bi, Ce, As, Ag і Au, або

каталізатори для окислення етану і/або етилену з утворенням етилену і/або оцтової кислоти включають елементи А, Х та Y, де А означає Mo<sub>6</sub>Re<sub>6</sub>W<sub>6</sub>, і де Х означає Cr, Mn, Nb, Ta, V або W, і де Y означає Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti або U.

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



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

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

Задача даного винаходу полягає в створенні інтегрованого способу одержання вінілацетату з газоподібної сировини, що включає, в основному, етан у якості єдиного зовнішнього джерела вуглецю в сировині, що поставляється, способу, що має об'ємні продуктивності каталізатора в інтервалі від 100 до 2000г вінілацетату за годину на літр каталізатора, переважно 500-1500г вінілацетату за годину на літр каталізатора.

Відповідно даний винахід забезпечує інтегрований спосіб одержання вінілацетату, що включає етапи:

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

б) здійснення контактування в другій реакційній зоні першого газоподібного потоку продукції з газом, що містить молекулярний кисень, у присутності каталізатора з метою одержання другого потоку продукції, що включає вінілацетат;

в) розділення потоку продукції етапу (б) і регенерація вінілацетату зі згаданого потоку продукції етапу (б).

Спосіб згідно з даним винаходом заснований на даних про те, що певний клас каталізаторів здатний перетворювати етан у відомому заздалегідь суміш оцтової кислоти і етилену з дуже високою селективністю і дуже високою об'ємною продуктивністю каталізатора. Така суміш етилен/оцтова кислота може надходити безпосередньо в реактор для одержання вінілацетату.

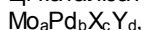
Застосування як сировини етану замість етилену має ту перевагу, що він міститься в природному газі. У процесі обробки природного газу одержують декілька сумішей, що містять етан, які зазвичай просто спалюють, але які можуть бути застосовані як джерело вуглецю для здійснення способу відповідно до даного винаходу. Переважно суміш з більш високим вмістом етану (етан високого ступеня чистоти з вмістом 90%, [див. PERP-звіт (звіт по Програмі по аналізу, вивченню і плануванню хімічних технологій) «Natural Gas Liquids Extraction». 94/95S4, стор.60] може бути використана в способі згідно з даним винаходом.

Особлива перевага інтегрованого способу одержання вінілацетату згідно з даним винаходом полягає в тому, що, у принципі, можуть бути об'єднані інфраструктури, устаткування та інші деталі, наприклад, потрібно тільки один компресор, що подає газ, і одна система очищення газу, що відходять, тоді як способи розділення оцтової кислоти і вінілацетату потребують кожний окремого компресора, що подає газ, і окремої системи очищення газу, який відходить. При об'єднанні етапів (а) і (б) відповідно до даного винаходу виникає необхідність у зниженні вимог проміжного збереження в порівнянні з двома окремими способами. Усі ці переваги приводять до зниження капітальних та експлуатаційних витрат.

Згідно з винаходом газоподібний сировинний матеріал, що містить, в основному, етан, взаємодіє в першій реакційній зоні з газом, що містить молекулярний кисень, у присутності каталізатора, ефективного при окисленні етану в оцтову кислоту і етилен, з метою одержання першого потоку продукції, що містить оцтову кислоту і етилен.

Каталізатор, ефективний при окисленні етану в оцтову кислоту і етилен, може включати будь-який придатний каталізатор, описаний у заявці на патент Німеччини №А-19745902, яку включено в контекст у вигляді посилання.

Ці каталізатори мають формулу



де X та Y мають наступні значення:

X - вибирають з одного або декількох елементів групи, що складається з Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te і W;

Y - вибирають з одного або декількох елементів групи, що складається з B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Nb, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti і U;

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

a = 1;

b = 0,0001-0,01; переважно 0,0001-0,005;

c = 0,4-1; переважно 0,5-0,8;

d = 0,005-1; переважно 0,01-0,3.

Перевага серед каталізаторів надається тим, у яких X означає V, і Y означає Nb, Sb і Ca. Співвідношення Pd, вище зазначеної грам-атомної межі, сприяє утворенню діоксиду вуглецю; співвідношення Pd, нижче зазначеної грам-атомної межі, сприяє утворенню етилену. Особливо переважним каталізатором для способу згідно з винаходом є  $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,00075}\text{V}_{0,55}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}$ .

Перевага даного винаходу полягає в тому, що співвідношення селективності до оцтової кислоти і селективності до етилену, що утворюється в першій реакційній зоні, може змінюватися в межах широкого діапазону, а саме, від 0 до 95% кожного, шляхом зміни параметрів реакції, таких, як температура реакції, загальний тиск, склад сировини, час перебування в реакційній зоні.

Каталізатор, ефективний при окисленні етану, може застосовуватися на носії або без нього. Приклади відповідних носіїв включають оксид кремнію, діатомову землю, монтморилоніт, оксид алюмінію, алюмосилікат, двоокис цирконію, двоокис титану, карбід кремнію, активоване вугілля та їхні суміші. Каталізатор, ефективний при окисленні етану, може застосовуватися у вигляді нерухомого або псевдозріженого шару.

Газом, що містить молекулярний кисень, який застосовують у реакційних зонах, може бути повітря або газ, у якому молекулярного кисню більше або менше, ніж у повітрі. Відповідним газом може бути, наприклад, кисень, розведеним придатним розбавником, наприклад, азотом або двоокисом вуглецю. Переважно газ, що містить молекулярний кисень, подають у першу реакційну зону незалежно від потоку вихідного етану.

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

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

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

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

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

Зазвичай на етапі (а) способу за даним винаходом можна досягти конверсії кисню в діапазоні 90-100%.

На етапі (а) способу згідно з даним винаходом відповідна ефективність об'ємної продуктивності каталізатора (ОПК) знаходиться в діапазоні 100-2000г оцтової кислоти/етилену за годину на літр каталізатора, переважно в діапазоні 100-1500г оцтової кислоти/етилену за годину на літр каталізатора.

Співвідношення етилену/оцтова кислота, яке необхідне при завантаженні реактора для вінілацетату (етап (б) згідно з даним винаходом), може бути відповідним чином встановлене шляхом зміни параметрів реакції на етапі (а), наприклад, температури реакції, загального тиску, об'ємної швидкості газу за годину, парціального тиску кожного реагенту і, особливо, шляхом зміни парціального тиску пари при завантаженні на етапі (а).

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

Газоподібний потік продукції на етапі (а) містить оцтову кислоту і етилен у заданому співвідношенні і воду, і може містити етан, кисень, азот і побічні продукти, монооксид вуглецю і діоксид вуглецю. Зазвичай на етапі (а) монооксид вуглецю не утворюється зовсім або утворюється в дуже невеликих кількостях (<100част./млн). У тому випадку, коли монооксид вуглецю утворюється в більших кількостях, до 5%, він може при необхідності бути видалений після етапу (а), наприклад, адсорбцією або спалюванням до діоксиду вуглецю за допомогою газу, що містить молекулярний кисень. Етилен є присутнім у газоподібному потоці продукції на етапі (а) переважно в кількості, що потрібна для прямої конверсії у вінілацетат.

Газоподібний продукт з етапу (а) можна вводити безпосередньо в другу реакційну зону етапу (б) при необхідності разом з додатковою кількістю газу, що містить молекулярний кисень, при необхідності разом з додатковою кількістю етилену і, при необхідності, разом із додатковою кількістю оцтової кислоти, що переважно можуть бути взяті з етапу (в) відокремлення вінілацетату.

Каталізатор, ефективний при одержанні вінілацетату, що застосовується на етапі (б) способу згідно з

даним винаходом, може включати будь-який придатний каталізатор, відомий у цій області техніки, що, наприклад, описаний в європейській заявці на патент EP-A-330853, у патенті Великобританії №1559540, у патенті США №5185308 і в міжнародній заявці з номером публікації WO 99/08791.

У європейській заявці на патент EP-A-0330853 описані каталізатори одержання вінілацетату, повністю імпрегновані, які містять Pd, K, Mn і Cd як додатковий промотор замість Au.

У патенті Великобританії №1559540 описаний каталізатор, який є ефективним для одержання вінілацетату шляхом взаємодії етилену, оцтової кислоти і кисню, каталізатор, що фактично складається з:

1) носія каталізатора, що має діаметр часток 3-7мм і об'єм пор від 0,2 до 1,5мл/г, 10 мас.% водної суспензії носія каталізатора, що має рН 3,09,0;

2) паладієво-золотого сплаву, розподіленого в поверхневому шарі носія каталізатора, причому поверхневий шар простирається менш ніж на 0,5мм від поверхні носія, паладій у сплаві присутній у кількості 1,5-5,0г/л каталізатора, і золото присутнє в кількості 0,5-2,25г/л каталізатора;

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

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

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

2) частинок паладію і золота, розподілених у зовнішньому шарі носія каталізатора товщиною 1,0мм;

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

У міжнародній заявці №99/08791 описаний спосіб одержання каталізаторів, що містять нано-частинки на пористому носії, призначених, головним чином, для окислення в газовій фазі етилену й оцтової кислоти з метою утворення вінілацетату. Винахід стосується способу одержання каталізатора, що містить один або декілька металів із групи, що включає метали підгрупи Ib і VIIIb Періодичної системи елементів, на пористих частинках носія, до способу, що відрізняється першим етапом, на якому одна або кілька вихідних речовин із групи сполук металів підгруп Ib і VIIIb Періодичної системи елементів наносять на пористий носій, і другим етапом, на якому пористий, переважно нано-пористий носій, на який нанесено, щонайменше, одну вихідну речовину, обробляють, щонайменше, одним відновлювальним агентом з метою одержання металевих нано-частинок, що утворюються *in situ* у порах згаданого носія.

Зазвичай етап (б) способу згідно з даним винаходом здійснюють у гетерогенній фазі, причому речовини, що реагують, присутні в газовій фазі.

Етилен, використовуваний на етапі (б) способу згідно з даним винаходом, одержують на етапі (а) способу.

Газ, що містить молекулярний кисень, який використовують на етапі (б) способу за даним винаходом, може включати газ, що не прореагував, який містить молекулярний кисень, з етапу (а) і/або додаткову кількість газу, що містить молекулярний кисень. Переважним є, коли, принаймні, деяку кількість газу, що містить молекулярний кисень, незалежно подають у другу реакційну зону, де реагують оцтова кислота і етилен.

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

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

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

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

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

На етапі (б) способу за даним винаходом каталізатор відповідно вимогам має об'ємну продуктивність (ОПК) у діапазоні 100-2000г вінілацетату за годину на літр каталізатора, але більше 10000г вінілацетату за годину на літр каталізатора також прийнятні.

Другий потік продукції етапу (б) способу включає вінілацетат і воду і, можливо, також оцтову кислоту, що не прореагувала, етилен, етан, азот, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю і, ймовірно, сліди інших побічних продуктів. У проміжку між етапом (б) і етапом (в) способу згідно з винаходом необхідно переважно видалити етилен і етан, монооксид і діоксид вуглецю, якщо вони є, з другого потоку продукції відповідно як головну газоподібну фракцію, що відбирається з верхньої частини промивної колони, у якій рідку фракцію, що містить вінілацетат, воду й оцтову кислоту, відбирають знизу колони.

Другий потік продукції з етапу (б), що включає вінілацетат, воду й оцтову кислоту, із проміжним етапом промивання або без нього, розділяють на етапі (в) перегонкою на головну азеотропну фракцію, що містить вінілацетат і воду, і основну фракцію, що містить оцтову кислоту.

Вінілацетат регенерують з відокремленої азеотропної фракції на етапі (в) відповідно до вимог, наприклад, декантацією. Регенований вінілацетат при необхідності може надалі піддаватися очищенню відомим способом. Основну фракцію, що містить оцтову кислоту, відокремлену на етапі (в), переважно повертають у цикл на етап (б) способу з додатковим очищенням або переважно без нього.

Об'ємна продуктивність каталізатора (ОПК) для вінілацетату (по відношенню до етану), який одержують згідно з даним способом, знаходиться в діапазоні 100-5000, переважно в діапазоні 500-1500г вінілацетату за годину на літр каталізатора.

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

Спосіб за даним винаходом надалі буде проілюстрований прикладом з посиланням на Фіг.1, що являє собою схематичне зображення апаратури для використання в способі даного винаходу.

Установка включає першу реакційну зону (1), другу реакційну зону (2) і промивну колону (3).

При експлуатації газ, що містить молекулярний кисень, при необхідності, пару і вихідну газоподібну сировину, що містить, в основному, етан (4), подають у першу реакційну зону (1), що містить каталізатор, ефективний для окислення етану з утворенням оцтової кислоти і етилену. У залежності від масштабу процесу перша реакційна зона (1) може включати або один реактор, або кілька реакторів. Перша реакційна зона може також складатися з реакторів каскадного включення, де між окремими реакторами може подаватися додаткова кількість газу, що містить молекулярний кисень. Перший газоподібний потік продукції, що складається з оцтової кислоти, етилену, вихідної сировини, що не прореагувала, необов'язково, невикористаного газу, що містить молекулярний кисень, і воду разом з монооксидом вуглецю, діоксидом вуглецю й інертними інгредієнтами, відводять з першої реакційної зони (1) і подають у другу реакційну зону (2). Додаткові кількості газу, що містить молекулярний кисень (5), і/або етилену (6) можуть бути змішані з потоком продукції, що відводиться з першої реакційної зони (1). В другій реакційній зоні (2) оцтову кислоту і етилен вводять у контакт з газом, що містить молекулярний кисень, у присутності каталізатора, ефективного при одержанні вінілацетату. У залежності від масштабу виробництва друга реакційна зона (2) може включати або один, або кілька реакторів, з'єднаних паралельно або послідовно. Потік продукції, що включає вінілацетат, воду, необов'язково, етан, газоподібні побічні продукти та оцтову кислоту і етилен, що не прореагували, відводять із другої реакційної зони (2) і подають у промивну колону (3), де газоподібний потік, що включає етилен і, необов'язково, етан разом з інертними інгредієнтами, побічними монооксидом вуглецю і діоксидом вуглецю, відводять з верхньої частини колони у вигляді головної фракції і повертають у цикл у першу реакційну зону (1). Рідкий потік, що включає вінілацетат, воду, оцтову кислоту, що не прореагувала, і, можливо, присутні висококиплячі продукти, за даним способом відводять з нижньої частини промивної колони (3), і вінілацетат відокремлюють за допомогою стандартного обладнання, яке на схемі не вказане. Наприклад, рідку продукцію завантажують у дистиляційну колону, з якої вінілацетат і воду відокремлюють у вигляді азеотропа, а оцтову кислоту і, можливо, присутні висококиплячі продукти видаляють як злив з нижньої частини дистиляційної колони. Вода з головного потоку дистиляційної колони може бути відокремлена від вінілацетату у відстійнику, і потік вінілацетатного продукту, видалений з відстійника, очищають звичайними способами, відомими в цій області техніки.

Побічний діоксид вуглецю може бути видалений будь-яким здійсненням технологічним способом, відомим у цій області, наприклад, шляхом зворотної абсорбції у водному розчині  $K_2CO_3$ , що регенерують у десорбційній колоні (не вказана).

Винахід ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1. Одержання каталізаторів ( $Mo_{1,00}Pd_{0,00075}V_{0,55}Nb_{0,09}Sb_{0,01}Ca_{0,01}O_x$ ).

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

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

Розчин 3 - 19,1г ніобіамонійоксалату (H.C. Starck), 1,92г оксалату сурми (Pfaltz & Bauer) і 1,34г нітрату кальцію (Riedel-de Haen) у 200мл води.

Розчин 4 - 0,078г ацетату паладію (II) (Aldrich) у 200мл етанолу.

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

Отриману суміш впарювали до об'єму 800мл. Цю суміш сушили розпиленням при 180°C, супроводжуваним висушуванням на повітрі в статичних умовах при 120°C протягом 2 год і прожарюванням при 300°C протягом 5 год. Потім отриманий каталізатор I пресували, подрібнювали і просівали, відбираючи фракції гранул розміром 0,35-0,70мм.

Приклад 2. Одержання каталізатора II: K, Cd, Au/Ti<sub>2</sub>.

Розчиняли 2,11г ацетату паладію (Aldrich) і 1,32г ацетату золота в 30мл оцтової кислоти. Одержання використаного ацетату золота описано, наприклад, у заявці на патент США №A-4933204. До розчину ацетату паладію і золота додавали 100мл носія TiO<sub>2</sub> (гранули P25, Degussa, Hanau). Потім основну частину оцтової кислоти впарювали при 70°C з використанням роторного випарника, після чого впарювали залишок з використанням масляного насоса при 60°C і, нарешті, сушили у вакуумній шафі при 60°C протягом 14 год.

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

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

Каталізатор II одержували у вигляді трьох серій, застосовуючи той самий спосіб; вони позначені IIa, IIb і IIc, відповідно.

Дослідження каталізаторів.

Для здійснення каталітичної реакції, описаної в етапах (а) і (б) згідно з даним винаходом, використовували реактори з подвійними стінками і нерухомим шаром каталізатора, із внутрішнім діаметром 14мм і 20мм, відповідно, і довжиною 350мм. Реактор нагрівали за допомогою зовнішньої труби з масляним розчином. В типовому випадку 5мл і 15мл каталізатора, відповідно, частково змішували з деякою кількістю інертного матеріалу, наприклад, звичайним склом, кварцем або гранулами або кульками оксиду алюмінію, при об'ємному співвідношенні каталізатора до інертного матеріалу, наприклад, 2:1, 1:1, 1:2, 1:5. Щоб зменшити мертвий простір реактора, його заповнювали інертним матеріалом (таким, як згаданий вище) перед шаром каталізатора і після нього. Об'ємні витрати зазвичай регулювали за допомогою контрольно-вимірювальних приладів маси і рідини, відповідно.

Аналіз продуктів реакції здійснювали за допомогою оперативної газової хроматографії у режимі "онлайн".

Результати каталітичних вимірів на каталізаторі I (приклад 1) для здійснення етапу (а) згідно з даним винаходом з використанням одного реактора наведені в таблиці 1. Для того, щоб можна було легко порівняти

результати, наведені такі виміри, які проводили при однаковому загальному тиску (15 бар).

Дані в таблиці 1 визначені у такий спосіб.

Конверсія етану [%] =  $(0,5 \cdot [\text{CO}] + 0,5 \cdot [\text{CO}_2] + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}] / (0,5 \cdot [\text{CO}] + 0,5 \cdot [\text{CO}_2] + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{C}_2\text{H}_6] + [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot 100$ ;

Селективність до етилену [%] =  $([\text{C}_2\text{H}_4]) / (0,5 \cdot [\text{CO}] + 0,5 \cdot [\text{CO}_2] + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}]) \cdot 100$ ;

Селективність до оцтової кислоти [%] =  $([\text{CH}_3\text{COOH}]) / (0,5 \cdot [\text{CO}] + 0,5 \cdot [\text{CO}_2] + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}]) \cdot 100$ ,

де [ ] означає концентрацію в мольних %,  $[\text{C}_2\text{H}_6]$  означає концентрацію неконвертованого етану,  $\tau[\text{с}]$  означає об'єм каталізатора (мл)/об'єм потоку газу (мл/с) в умовах реакції, ОПК означає продукт у г/(каталізатор в л·год.).

Таблиця 1

Результати каталітичних досліджень на каталізаторі І,  
що здійснює окислювання етану в етилен і оцтову кислоту

Умови реакцій							Результати					
			Вихідний склад				Конверсія	Селективність			Об'ємна продуктивність	
№	T [°C]	$\tau$ [с]	V(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) [мл/з]	V(O <sub>2</sub> ) [мл/з]	V(N <sub>2</sub> ) [мл/з]	V(H <sub>2</sub> O) [мл/год]	X (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) [%]	C (HOAc) [%]	C (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) [%]	C (CO+CO <sub>2</sub> ) [%]	ОПК (HOAc) [г/год.л]	ОПК (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) [г/год.л]
1	280	14,8	1,0	0,2	0,8	1,4	13,3	91,5	0,7	7,8	235	1
2	280	7,4	2,0	0,4	1,6	2,9	10,5	90,4	3,5	6,0	362	7
3	300	7,1	2,0	0,4	1,6	2,9	13,2	89,0	2,0	9,0	447	5
4	300	4,8	3,0	0,6	2,4	4,3	11,3	87,2	5,5	7,3	564	17
5	300	4,1	3,5	0,7	2,8	5,0	10,2	86,2	7,4	6,4	584	24
6	300	3,7	4,0	0,8	3,2	5,0	9,9	84,1	9,2	6,6	630	33
7	300	2,6	6,0	1,2	4,8	5,0	7,7	60,4	35,4	4,3	532	147
8	320	3,5	4,0	0,8	3,2	5,0	13,5	65,2	28,0	6,8	672	136
9	320	2,5	6,0	1,2	4,8	5,0	14,4	38,7	57,1	4,1	638	447
10	340	3,4	4,0	0,8	3,2	5,0	17,9	44,3	49,8	5,9	604	322
11	340	2,4	6,0	1,2	4,8	5,0	18,2	36,2	59,0	4,8	754	582

Дані таблиці 1 чітко демонструють, що необхідні співвідношення етилену й оцтової кислоти в суміші продуктів на етапі (а) згідно з даним винаходом можна легко регулювати, змінюючи різні параметри реакції.

Каталізатор ІІ (приклад 2) застосовували на етапі (б) згідно з даним винаходом для одержання вінілацетату. Каталітичний тест проводили при температурі реакції 150-170°C і тиску 8-9 бар.

Результати каталітичних вимірів на каталізаторі ІІ (приклад 2) для здійснення етапу (б) згідно з даним винаходом наведені в таблиці 2.

Дані таблиці 2 визначали наступним чином.

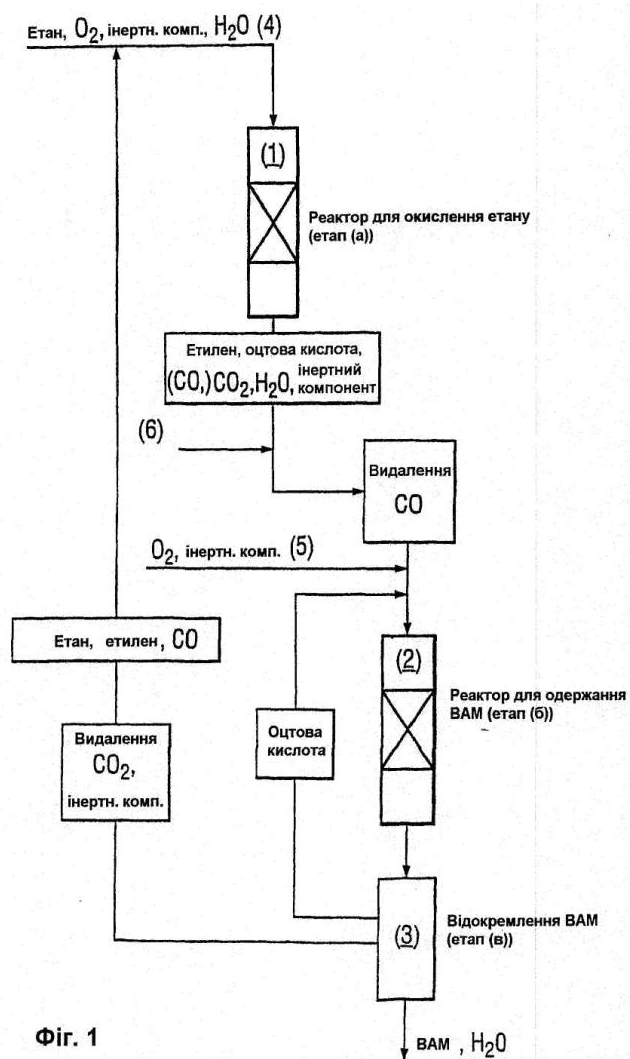
Селективність до вінілацетату (ВАМ) [%] =  $([\text{ВАМ}]) / ([\text{ВАМ}] + 0,5 \cdot [\text{CO}] + 0,5 \cdot [\text{CO}_2]) \cdot 100$ ,

де [ ] означає концентрацію в мольних %, ОПК означає продукт у г/(каталізатор в л·год.).

Таблиця 2

Результати каталітичних досліджень на каталізаторі II,  
що здійснює синтез вінілацетату

№	Реакційні умови		Результати	
			Селективність	Об'ємна продукт-ть
	Т[°C]	Тиск [бар]	С (ВАМ) [%]	ОПК[г/(чл)]
A	155	9	98	1000
A	160	9	98	1050
A	170	9	96	1000
Б	160	9	98	1150
Б	170	9	97	700
В	170	9	98	1300



Фіг. 1