

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 678.744.422

СИНТЕЗ ВИНИАЦЕТАТА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

В. Е. БАДАЛЯН, В. К. БОЯДЖЯН, Л. С. ГРИГОРЯН, В. К. ЕРИЦЯН,
 А. П. САЯДЯН и А. Е. АКОПЯН

Показана возможность синтеза винилацетата в псевдоожигенном слое катализатора, определена оптимальная грануляция катализатора. Установлено, что активность катализатора зависит от природы активированного угля и концентрации ацетата цинка. Показано, что быстрый подъем температуры в реакторе до 200° приводит к увеличению производительности катализатора на 15—20%. Найдено, что производительность катализатора пропорциональна парциальному давлению ацетилену и объемной скорости парогазовой смеси.

Из всех простых и сложных виниловых эфиров наибольшее значение имеет винилацетат, который широко используется для получения поливинилацетата, поливинилового спирта и его производных, а также для сополимеризации с другими мономерами.

Винилацетат впервые был синтезирован в 1912 году Клатте взаимодействием ацетилену и уксусной кислоты в жидкой фазе [1]. В настоящее время основным методом получения винилацетата является синтез в паровой фазе с применением катализатора — ацетата цинка, нанесенного на активированный уголь. До настоящего времени в Советском Союзе промышленный синтез винилацетата осуществляется в трубчатых аппаратах в стационарном слое катализатора. Катализатор загружается в трубное пространство, а в межтрубное пространство подается теплоноситель для подогрева или охлаждения. Агрегат синтеза винилацетата мощностью 5500 тонн/год состоит из двух контактных аппаратов с общим числом трубок около 3000. Такие аппараты очень сложны в изготовлении и дороги. Проведение процесса синтеза винилацетата в стационарном слое катализатора имеет ряд существенных недостатков, основными из которых являются: низкая производительность контактных аппаратов, сложность регулирования технологического режима и трудоемкость выгрузки отработанного катализатора. В процессе синтеза происходит спекание катализатора, в результате чего он не высыпается из трубок, поэтому приходится вручную прочищать и промывать каждую трубку в отдельности.

В общей сложности процессы выгрузки и загрузки катализатора занимают около 10—20% от полезного времени и требуют большой затраты тяжелого ручного труда.

Производительность контактных аппаратов можно значительно повысить применением более активных катализаторов или увеличением объемной скорости парогазовой смеси, которая в настоящее время составляет всего лишь 150—160 м³/м² катализатора в час. Однако увеличение производительности контактных аппаратов при синтезе в стационарном слое катализатора лимитируется процессом отвода тепла

экзотермической реакции, так как коэффициент теплопередачи от катализатора к стенкам трубок не превышает 20—30 ккал/м² час°С. Поэтому при интенсификации процесса синтеза происходит перегрев катализатора, что приводит к его спеканию и, следовательно, падению его активности. По той же причине для увеличения полезного объема контактного аппарата не может быть рекомендовано увеличение диаметра трубок в реакторе более 50 мм.

Повышение производительности контактного аппарата механическим увеличением числа трубок приведет к значительному усложнению регулирования нормального технологического режима из-за сложности равномерного распределения газов по всем трубкам, равномерного обыва теплоносителем всех трубок, поддержания равномерной температуры как во всех трубках, так и по высоте трубок. Кроме того, это приведет к увеличению вынужденного простоя контактного аппарата из-за увеличения длительности выгрузки катализатора из огромного количества трубок.

Из вышеизложенного следует, что способ синтеза винилацетата в стационарном слое катализатора устарел и не соответствует современному уровню развития науки и техники.

Как известно, наиболее эффективными являются процессы, проводимые в жидкой фазе ввиду их высокой производительности, легкости регулирования технологических параметров, простоты аппаратного оформления и т. д. Все первоначальные работы по получению винилацетата были посвящены изучению его жидкофазного синтеза. Однако, жидкофазный синтез винилацетата не нашел практического применения из-за отсутствия подходящих и стабильных катализаторов.

Наиболее близкими к жидкофазному синтезу являются процессы, проводимые в псевдооживленном слое, или, как принято называть, в „кипящем“ слое катализатора. Многими исследователями [2] был предложен способ синтеза винилацетата в псевдооживленном слое катализатора, который нашел практическое применение в Японии и КНДР. Однако, в литературе относительно способа синтеза имеются лишь некоторые патентные данные, которые не полностью характеризуют процесс в целом.

В связи с этим представляет значительный интерес изучение важнейших параметров процесса, какими являются: объемные и линейные скорости парогазовой смеси, молярное соотношение ацетилена и уксусной кислоты, выбор наиболее эффективного носителя для катализатора, его грануляции и содержание ацетата цинка на нем, а также определение активности катализатора и срока его службы.

Осуществление процесса синтеза винилацетата в аппаратах с псевдооживленным слоем катализатора имеет ряд серьезных преимуществ:

1. Отпадает надобность подогрева парогазовой смеси до температуры реакции. При синтезе винилацетата в стационарном слое такой подогрев необходим, ибо в противном случае нижняя часть контактных трубок будет служить для подогрева парогазовой смеси. В случае же псевдооживленного слоя катализатора, ввиду высокого коэффициента теплопередачи от нагретого катализатора к парогазовой смеси и интенсивного перемешивания парогазовая смесь нагревается

до температуры реакции, проходя слой катализатора всего в несколько сантиметров [3].

2. Подача парогазовой смеси в реактор с температурой около 100° , вместо $180-200^{\circ}\text{C}$, позволяет $80-90\%$ тепла экзотермической реакции расходовать на нагрев парогазовой смеси прямым контактом фаз непосредственно в реакторе.

3. Значительно более высокий коэффициент теплообмена от кипящего слоя, достигающий $300-500 \text{ ккал/м}^2 \text{ час}^{\circ}\text{C}$ [4, 5], позволяет отказаться от рубашки для реактора и больших внутренних теплообменников. В случае же применения в качестве теплоносителя пара или конденсата с давлением $25-30 \text{ ат.}$, вполне достаточен лишь небольшой змеевик, установленный в „кипящем“ слое.

4. Ввиду хорошего перемешивания катализатора исключаются местные перегревы и, следовательно, спекание катализатора.

5. Осуществление загрузки и выгрузки катализатора пневмотранспортом позволяет снизить продолжительность операций с нескольких суток до нескольких часов.

6. Возможность применения высокоэффективных катализаторов.

7. Аппарат с „кипящим“ слоем катализатора при одинаковом сечении с аппаратом в стационарном слое имеет примерно в 2—4 раза большую производительность.

Исследование процесса синтеза в псевдожиженном слое катализатора проводилось на пилотной установке, принципиальная технологическая схема которой приведена на рисунке 1.

Экспериментальная часть

Описание технологической схемы. Свежий ацетилен, проходя через огнепреградитель (1), смешивается с рециркуляционным ацетиленом и поступает на всас газодувки (2), далее проходит последовательно через маслоотделитель (3), ватный фильтр (4), хлоркальциевый осушитель (5) и поступает в испаритель (6), куда из мерника (7) подается уксусная кислота. Испаритель (6) работает по принципу полного испарения подаваемой уксусной кислоты. Парогазовая смесь с желаемым соотношением ацетилена к уксусной кислоте поступает под сетку реактора (8), представляющего собой трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 80 мм, высотой 2500 мм, с расширителем, установленным над его верхней частью. На сетку реактора насыпан слой катализатора. Обогрев реактора производится маслом, циркулирующим при помощи шестеренчатого насоса (13) между реактором и электроподогревателем (14). Контактная парогазовая смесь для очистки от катализаторной пыли проходит через поролитовый фильтр (9) и далее поступает на охлаждение сперва в водяной холодильник (10), а затем в рассольный (11).

Конденсат — винилацетат-сырец — собирается в сборнике (12). Количества свежего, сдуваемого и общего ацетилена измеряются рота-

метрами РС-3. Температура в реакторе замеряется термopаpами, расположенными в трех точках: (нижней, средней и верхней части реактора). Перепад давления в реакторе и поролитовом фильтре замеряется дифференциальными манометрами.

Грануляция катализатора и минимальная скорость псевдооживления. С увеличением грануляции катализатора минимальная скорость псевдооживления резко возрастает. Минимальная скорость начала псевдооживления для катализатора синтеза винилацетата (ацетата цинка, нанесенного на активированный уголь) различной грануляции была рассчитана по формуле [6]:

$$Re_{п. у.} = \frac{Ar}{1400 + 5,22 \sqrt{Ar}},$$

где

$$Ar = \frac{gd^3}{\nu^3} \cdot \frac{\gamma_m - \gamma_c}{\gamma_c}$$

и

$$Re_{п. у.} = \frac{W_{п. у.} \cdot d}{\nu},$$

где g — гравитационное ускорение; d — диаметр частиц, м; ν — кинематическая вязкость, $\text{м}^2 \text{сек}^{-1}$; γ_m и γ_c — удельный вес катализатора и парогазовой смеси $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; $W_{п. у.}$ — минимальная скорость псевдооживления.

Полученные при этом результаты в виде графика приведены на рисунке 2. Расчеты проводились для смеси ацетилен и уксусной кислоты, взятых в молярном соотношении 6:1 и температуре 200°C . Так как в промышленных реакторах высота слоя катализатора может составлять не более 2,5—3 метров, то для обеспечения времени контакта между газом и катализатором порядка 15—20 секунд скорость газа должна быть 0,15—0,20 м/сек. При такой скорости могут быть псевдооживлены частицы с диаметром не более 0,7—0,8 мм. Однако, учитывая малую устойчивость кипящего слоя, возможность каналообразования и низкий коэффициент теплопередачи между псевдооживленным слоем и теплоносителем в начальной области псевдооживления, необходимо работать при скоростях, превышающих минимальную скорость псевдооживления в 1,5—2 раза. Следовательно, при скорости парогазовой смеси в реакторе 0,15—0,20 м/сек., принимая двукратный запас для интенсивного кипения, минимальная скорость псевдооживления не должна превышать 0,07—0,10 м/сек. При такой минимальной скорости псевдооживления в „кипящем“ слое могут находиться частицы с грануляцией 0,4—0,5 мм.

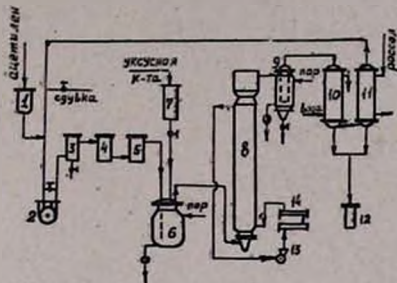


Рис. 1. Технологическая схема пилотной установки: 1 — огнепреградитель, 2 — газодувка, 3 — маслоотделитель, 4 — фильтр, 5 — осушитель, 6 — испаритель, 7 — мерник, 8 — реактор, 9 — поролитовый фильтр, 10 — водяной холодильник, 11 — рассольный холодильник, 12 — сборник сырья, 13 — шестеренный насос, 14 — электроподогреватель.

Исходя из вышеизложенного, можно считать наиболее приемлемой грануляцией катализатора 0,25—0,50 мм.

Все описанные ниже эксперименты проводились с катализатором указанной грануляции.

Отклонения экспериментально определенных минимальных скоростей оживления (рис. 3) для катализатора с грануляцией 0,25—0,50 мм как в потоке азота, так и ацетилена при различных температурах не превышают $\pm 10\%$ от расчетных, что является вполне удовлетворительным результатом.

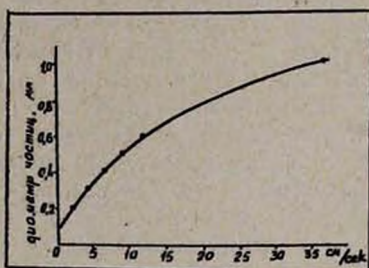


Рис. 2. Зависимость минимальной скорости псевдооживления от диаметра частиц.

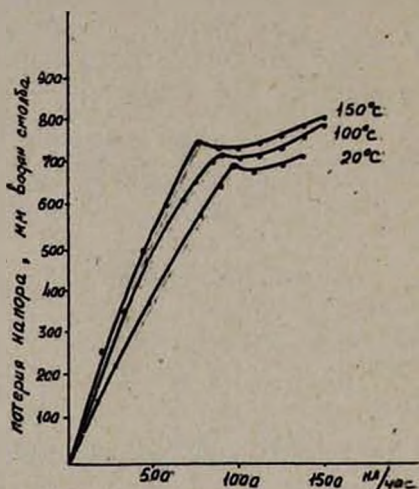


Рис. 3. Зависимость перепада давления в слое катализатора от подачи азота.

Испытание различных активированных углей в качестве носителя для катализатора. В настоящее время в качестве катализатора для парофазного синтеза винилацетата используется, как уже было отмечено, ацетат цинка, нанесенный на активированный уголь. В данном случае катализатором является комплекс ацетата цинка и активированного угля, так как ни ацетат цинка и ни активированный уголь, взятые в отдельности, не обладают каталитическими свойствами [7]. Следовательно, природа активированного угля должна оказывать существенное влияние на активность катализатора. Для нахождения наиболее эффективной марки угля была проведена серия опытов с использованием катализатора, приготовленного на основе активированных углей марок АГ-3, АГ-5, АР-3, АГК-1 и АГК-2.

Содержание ацетата цинка в приготовленных катализаторах составляло 24—26%, а в случае АГ-5 — 34%.

В реактор загружалось 4,8 л испытуемого катализатора, что составляло 1 м неподвижного слоя, который переводился в псевдооживленное состояние подачей парогазовой смеси уксусной кислоты и ацетилена. Синтез винилацетата начинался при температуре 165—

168° и проводился с непрерывным подъемом температуры. Во время всего синтеза ежечасно определялось содержание уксусной кислоты в получаемом винилацетате-сырце.

Зависимость активности катализатора от природы активированного угля при различных температурах изображена в виде графика на рисунке 4.

В этой серии опытов молярное соотношение ацетилена и уксусной кислоты составляло 6:1, а объемная скорость парогазовой смеси 270 л/л катализатора·час.

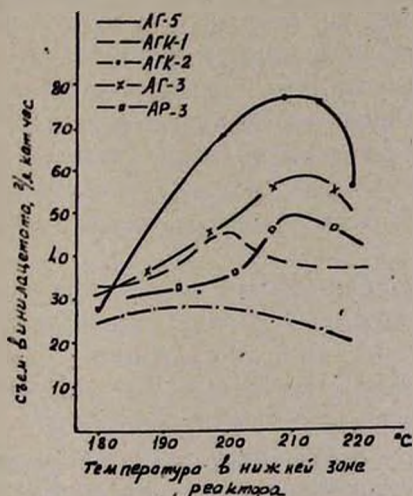


Рис. 4. Зависимость активности катализатора от температуры и природы активированного угля.

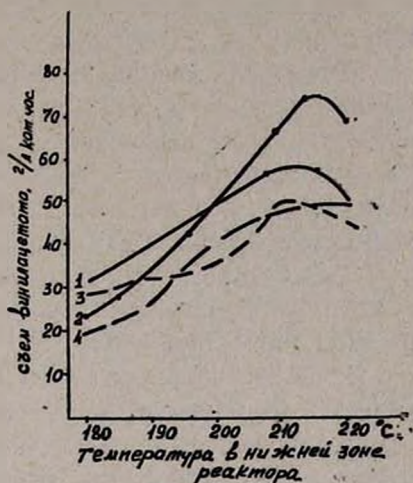


Рис. 5. Зависимость активности катализатора от концентрации ацетата цинка. 1 — АГ-3 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ — 24,1%, 2 — АГ-3 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ — 31,8%, 3 — АР-3 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ — 24,5%, 4 — АР-3 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ — 31,8%.

Из приведенных данных видно, что 1) по каталитической эффективности испытанные активированные угли как носители для катализатора синтеза винилацетата располагаются в следующий ряд: АГ-5, АГ-3, АР-3, АГК-2, 2) все катализаторы имеют максимум активности, после чего активность падает. Так, в случае активированных углей АГ-5, АГ-3 и АР-3 максимум активности достигается при 210–213°, а в случае АГК-1 и АГК-2 при 196–201°.

Влияние концентрации ацетата цинка на активность катализатора. Содержание ацетата цинка оказывает существенное влияние на активность катализатора. Для определения оптимальной концентрации ацетата цинка были проведены синтезы с применением катализаторов на основе активированных углей АГ-3 и АР-3 с содержанием 24,1 и 31,8% ацетата цинка.

Полученные результаты в виде графика приведены на рисунке 5.

Из приведенных данных видно, что для обоих носителей в интервале 180–195° катализаторы с содержанием 24% ацетата цинка:

более активны. В дальнейшем, особенно в интервале $205-220^{\circ}$, активность катализатора на угле АГ-3, содержащего 31,8% ацетата цинка, значительно выше, чем у катализатора, содержащего 24,1%.

Учитывая, что основная нагрузка на катализатор приходится в интервале $200-220^{\circ}$, необходимо применять катализатор на угле АГ-3, содержащий 30—32% ацетата цинка.

Сравнительно низкая активность катализатора с содержанием 32% ацетата цинка при $180-195^{\circ}$, возможно, объясняется тем, что она превышает оптимальную концентрацию, равную, по-видимому, 24—26%. Поэтому при использовании катализаторов с более высоким содержанием ацетата цинка максимальная активность достигается по мере снижения содержания ацетата цинка до оптимального за счет его уноса. При использовании же катализаторов с начальным содержанием ацетата цинка 24—26% сравнительно большая активность наблюдается в начальной стадии процесса, а в дальнейшем, из-за уноса ацетата цинка с катализатора, его содержание снижается ниже оптимального, и поэтому его максимальная активность оказывается ниже, чем в первом случае.

В пользу этого предположения свидетельствуют результаты анализов обработанных катализаторов: в последнем случае концентрация ацетата цинка снижается с 24—25% до 15—16%, а в первом — с 32% до 21—22%. Однако, падение активности катализатора со временем является результатом не только уноса ацетата цинка; оно связано и со смолообразованием на поверхности катализатора. Следует также отметить, что в случае применения катализатора с высоким содержанием ацетата цинка срок его службы увеличивается на 7—10 дней.

Катализатор с содержанием ацетата цинка около 40% малоактивен, что, по-видимому, является результатом забивки пор угля; он отличается также своим внешним видом; имеется белый налет кристаллов ацетата цинка и „седин“ на поверхности катализатора.

Влияние скорости подъема температуры на активность катализатора. При предыдущих синтезах подъем температуры в реакторе до 200° осуществлялся за 10—12 суток, т. е. по 2—2,5° за сутки. В этот период катализатор имел невысокую производительность. Вообще, по литературным источникам известно, что при работе в стационарном слое катализатор нельзя быстро доводить до наиболее активных температур из-за его дезактивации. Во время синтезов было замечено, что происходит как унос ацетата цинка с катализатора, так и образование полимеров на его поверхности, количество которых прямо пропорционально длительности процесса. Для проверки предположения, что быстрый подъем температуры до 200° уменьшит количество образующихся на поверхности катализатора полимеров и приведет к увеличению производительности катализатора был проведен синтез с ежесуточным подъемом температуры в реакторе на 5° . Полученные результаты приведены на рисунке 6.

Из приведенных данных видно, что при быстром подъеме температуры до 200° производительность катализатора в течение первых 12 суток, по сравнению с синтезом с медленным подъемом температуры, возрастает примерно в 2—3 раза, а общая производительность за весь синтез возрастает на 15—20%.

Влияние молярного соотношения ацетилена и уксусной кислоты. Представляет большой практический интерес определение влияния молярного соотношения ацетилена и уксусной кислоты на производительность катализатора. С этой целью проводились опыты при $180, 190, 200, 210$ и 220° и постоянной объемной скорости парогазовой смеси 270 л/л.кат. час , в которых молярное соотношение ацетилена и уксусной кислоты изменялось в пределах от 4:1 до 8:1. Полученные в этой серии опытов результаты приведены на рисунке 7.

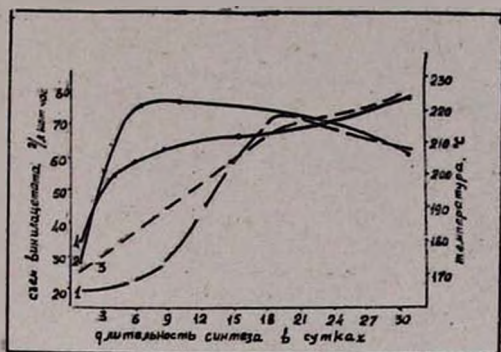


Рис. 6. Зависимость активности катализатора от скорости подъема температуры: 1, 2 — съём винилацетата, 3, 4 — температура в реакторе.

Из приведенных данных видно, что производительность катализатора несколько возрастает с увеличением парциального давления ацетилена. Аналогичные данные были также получены Мицутани [8], который, исследуя кинетику синтеза винилацетата на древесном активированном угле, пропитанном ацетатом цинка, нашел, что скорость реакции зависит от парциального давления ацетилена и не зависит от парциального давления паров уксусной кислоты. Такое совпадение результатов указывает, что при замене древесного активированного угля каменноугольным кинетика процесса синтеза винилацетата не изменяется.

Влияние объемной скорости парогазовой смеси на производительность катализатора. Как известно, производительность катализатора зависит от объемной скорости парогазовой смеси. Для нахождения оптимальной объемной скорости парогазовой смеси был проведен синтез при постоянном молярном соотношении ацетилена и уксусной кислоты 6:1 и различных объемных скоростях. Зависимость производительности катализатора от объемной скорости парогазовой смеси при различных температурах приведена на рисунке 8. Из приведенных данных видно, что с увеличением объемной скорости парогазовой смеси с 180 до 365 л/л.кат. час производительность катализатора возрастает на 10—15%. Дальнейшее увеличение объемной скорости, по-видимому, не экономично, так как приведет к снижению конверсии уксусной кислоты и образованию винилацетата сырца с со-

держанием непрореагировавшей уксусной кислоты более 65—70%. Ректификация же такого сырца приведет к значительному увеличению

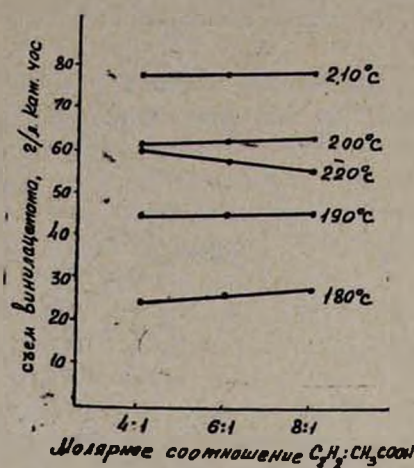


Рис. 7. Зависимость производительности катализатора от молярного соотношения ацетилена и уксусной кислоты.

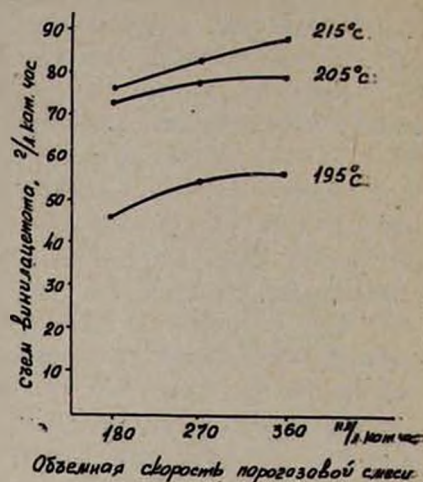


Рис. 8. Зависимость производительности катализатора от объемной скорости парогазовой смеси.

нагрузки на реактификационные колонны, по сравнению с обычным сырцом, содержащим не более 40—50% уксусной кислоты.

Армнихимпроект

Поступило 15 VII 1965.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՍԻՆԹԵԶ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ԿԵՂՄ-ՀԵՂՈՒԿԱՑՐԱՍԻ ՇԵՐՏՈՒՄ

Վ. Ե. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Վ. Կ. ԲՈՅԴՋՅԱՆ, Լ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Կ. ԵՐԻՑՅԱՆ,
Հ. Պ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ և Հ. Ե. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է վինիլացետատի սինթեզի վրա տարբեր գործոնների ազդեցությունը «եռացող» շերտում:

Ցույց են տրված եռացող շերտում վինիլացետատի սինթեզի առավելությունները ստացիոնարի նկատմամբ: Պարզված է, որ վինիլացետատի սինթեզի համար ներկայումս արտադրվող ակտիվացրած ածուխներից պիտանի են АГ-5 և АГ-3 մակնիշի ակտիվացրած ածուխները:

Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ ուսումնասիրված սահմաններում կատալիզատորի արտադրողականությունը կախված չէ ացետիլենի և քացախաթթվի հարաբերությունից, այլ աճում է գազ-գոլորշի խառնուրդի ծավալային արագության աճի հետ միասին:

Որոշված է եռացող շերտի համար կատալիզատորի օպտիմալ գրանուլացիան և ցինկի ացետատի օպտիմալ պարունակությունը:

Ուսումնասիրված է ռեակտորում ջերմաստիճանի բարձրացման արագության ազդեցությունը կատալիզատորի արտադրողականության վրա: Ցույց է տրված, որ ջերմաստիճանի արագ բարձրացումը մինչև 200° ավելացնում է կատալիզատորի ընդհանուր արտադրողականությունը և կատալիզատորի կյանքը երկարացնում 15—20%-ով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Klatte, Герм. пат. 271.381. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные. т. I, Изд. АН СССР, М., 1960.
2. К. Murakami, Т. Morimoto, Яп. пат., 2874. 1950 [С. А., 47, 2765 (1953)]; J. Furukawa, Т. Omas, J. Ueki, Chem. High. Polymers (Japan) 8, 111 (1951) [С. А., 47, 7436 (1953)]; J. Furukawa, Chem. High. Polymers (Japan) 9, 7 (1952) [С. А. 48, 903 (1954)]; К. Kawamichi, Яп. пат., 1863, 1953 [С. А., 48, 4731 (1954)]; Н. Noguchi, Яп. пат., 6111, 1955 [С. А., 51, 16517 (1957)]; Бельг. пат., 553.012, 1957 [С. А., 53, 19884 (1959)]; F. Braconier, H. Le Bihan, Англ. пат., 795.287, 1958 [С. А., 53, 15981 (1959)]; М. Esayan, D. Costescu, C. Balaban, P. Precup, M. Curca, Rev. Chim. (Bucharest) 9, 427 (1958) [С. А., 55, 10307 (1961)]; Kuraski Rayon Co Ltd. Англ. пат., 910087, 1962 [С. А., 58, 6699 (1963)].
3. F. Joseph, Chem. Eng. 69, 20 (1962).
4. H. Mickle, Ch. Trilling, Ind. Eng. Chem., 41, 1135 (1949).
5. A. Baerg, Chem. Eng. Progr., 47, 401 (1951).
6. В. Д. Горошко, Р. Розенбаум, О. Тодес, Известия вузов, Нефть и газ, 1958, № 1, 125.
7. Т. Komlnami, A. Mitsutani, Nippon Kagaku Zasshi, 80, 890 (1959) [С. А., 55, 4348 (1961)].
8. А. Mitsutani, Nippon Kagaku Zasshi, 81, 508 (1960) [С. А., 56, 313 (1962)].