

СИНТЕЗ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

II. О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ

А. Е. АКОПЯН, В. К. БОЯДЖЯН и В. К. ЕРИЦЯН

Изучен механизм образования побочных продуктов при синтезе винилацетата в псевдоожигенном слое катализатора. Исследовано влияние паров воды на процесс синтеза винилацетата и разложение его в среде азота. Исследованы процессы разложения уксусной кислоты и винилацетата в среде гелия, а также винилацетата в среде ацетиленов. Указаны возможные пути образования побочных продуктов реакций.

Рассмотрены также теоретические основы синтеза винилацетата в псевдоожигенном слое катализатора.

В предыдущем сообщении приводились данные по технологическому оформлению процесса синтеза винилацетата в псевдоожигенном слое катализатора [1]. В данной работе рассматриваются некоторые теоретические основы процесса.

Изучению кинетики и механизма реакции парофазного синтеза винилацетата из ацетиленов и уксусной кислоты в стационарном слое катализатора посвящен ряд работ.

По данным Фурукава [2], синтез винилацетата на цинкацетатном катализаторе при 200° и приточной системе описывается уравнением

$$W = K \cdot P_{C_2H_2}^{1.65} \cdot P_{CH_3COOH}^{0.65}$$

а при циркуляционной системе — уравнением

$$W = K \cdot P_{C_2H_2}$$

При изучении синтеза винилацетата в температурном интервале 165—210° и различных концентрациях исходных компонентов Янда [3] вывел уравнение

$$W = K \cdot P_{C_2H_2} \cdot P_{CH_3COOH}$$

т. е. синтез винилацетата протекает по реакции второго порядка.

При учете процесса адсорбции ацетиленов и уксусной кислоты цинкацетатным катализатором и его носителем — активированным углем, реакция описывается уравнением

$$W = \frac{K \cdot P_{C_2H_2} \cdot P_{CH_3COOH}}{(1 + K \cdot P_{CH_3COOH})^2}$$

Флид и сотрудники [4] изучали кинетику синтеза винилацетата в приточной системе на окиси цинка, нанесенной на окись алюминия в интервале температур 230—270° и нашли, что реакция описывается уравнением второго порядка.

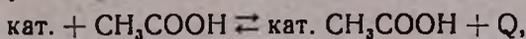
Изучение кинетики реакции синтеза винилацетата при столь высоких температурах, на наш взгляд, не может привести к получению результатов, отражающих действительный механизм процесса, так как значительная часть исходной уксусной кислоты и продуктов реакции в указанном температурном интервале разлагается.

Имеющиеся в указанных работах расхождения результатов измерений Васильева, Гельбштейн и сотрудники [5] объясняют недостаточным обеспечением изотермичности слоя катализатора, так как тепловой эффект реакции значителен (12, 18 кал/моль) [6].

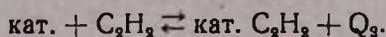
В указанных выше работах имеется расхождение также в мнениях о механизме катализа. Одни считают, что лимитирующей стадией процесса является хемсорбция ацетилена катализатором [3]; по мнению других [7], реакция протекает через винилкарбониевый ион, доказательством чего является дейтерообмен между ацетиленом и уксусной кислотой.

В данной работе эти теоретические представления рассматриваются, исходя из экспериментальных данных, полученных при изучении синтеза винилацетата в кипящем слое катализатора, что позволяет вести процесс в изотермических условиях.

Результаты наших исследований позволяют считать более вероятным механизм образования винилацетата через промежуточные соединения, которые возникают между молекулами катализатора и ацетилена или уксусной кислоты:



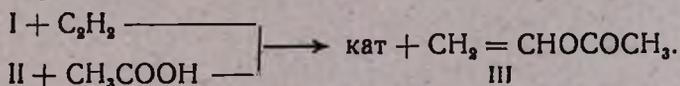
I



II

Как известно, эффективными катализаторами при парофазном синтезе винилацетата являются ацетаты цинка и кадмия, осажденные на носители (активированный уголь, силикагель, окись алюминия и др.). Однако в отдельности ни эти соли, ни носители каталитического действия не оказывают. Разница заключается лишь в том, что носители адсорбируют ацетилен и уксусную кислоту, а соли нет; причем адсорбированное количество уксусной кислоты, например, цинкацетатным катализатором на активированном угле при 200°, в тысячи раз превосходит количество адсорбированного ацетилена.

В таком случае винилацетат может образоваться в результате следующих реакций:



III

Однако следует отметить, что этот механизм является весьма упрощенным, так как на каталитическую активность исключительно эффективное влияние оказывает также свободная поверхность носителя. Поэтому можно допустить, что винилацетат образуется также за счет взаимодействия между промежуточными соединениями и адсорбированными молекулами ацетилена и уксусной кислоты:



Адсорбированные же на свободной поверхности носителя молекулы ацетилена и уксусной кислоты в реакцию со свободными молекулами, конечно, вступать не могут. В противном случае носители также проявляли бы каталитическую активность.

Процессы комплексообразования и хемосорбции являются обратными и находятся в сильной зависимости от температуры синтеза. Этим, по-видимому, можно объяснить совершенно различное влияние изменения парциальных давлений ацетилена и уксусной кислоты на скорость реакции образования винилацетата.

Ранее было показано [1], что скорость реакции образования винилацетата прямо пропорциональна парциальному давлению ацетилена в парогазовой смеси, в то время как повышение парциального давления паров уксусной кислоты приводит к замедлению реакции:

$$W = \frac{K_1 P_{C_2H_2}}{K_2 P_{CH_3COOH}}$$

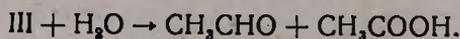
Торможение синтеза винилацетата уксусной кислотой, очевидно, может быть объяснено слишком высокой поглотительной способностью носителя, в частности активированного угля, в отношении уксусной кислоты, что приводит к уменьшению свободной поверхности носителя, и следовательно, концентрации адсорбированного на ней ацетилена. Из этого вытекает, что в реакции синтеза винилацетата наиболее медленной стадией является адсорбция ацетилена катализатором.

Торможение синтеза винилацетата уксусной кислотой значительно уменьшается при более высоких температурах (220—230°). В этих условиях скорость реакции описывается уравнением первого порядка:

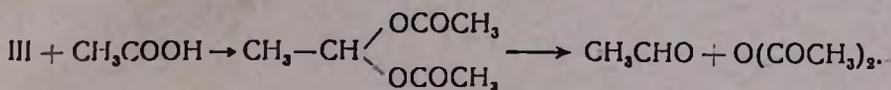
$$W = K_1 P_{C_2H_2}$$

При парофазном синтезе винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты на цинкацетатном катализаторе, кроме винилацетата, получают также некоторые побочные продукты, механизм образования которых отражен в ряде работ [8—9]. Однако по этому вопросу также имеются большие расхождения в мнениях.

Мы попытались на основании экспериментальных данных, полученных при изучении синтеза винилацетата в „кипящем“ слое катализатора, осветить некоторые пути образования побочных продуктов реакции. Из побочных продуктов самым значительным является ацетальдегид, содержание которого в винилацетате-сырце нередко достигает 1,5—2,0%. Он прежде всего возникает в результате прямой реакции гидролиза винилацетата:



Вторым источником образования ацетальдегида является взаимодействие винилацетата с уксусной кислотой, которое, возможно, протекает через этилидендиацетат:



Реакция гидратации ацетилена с образованием ацетальдегида в условиях синтеза винилацетата практического значения не имеет. Прямым доказательством этого может служить проведенный нами опыт, при котором через катализатор пропусклся ацетилен, содержащий 5 и 10% паров воды. При температуре 200° в получаемом конденсате ацетальдегид не был обнаружен, а при 230° содержание его составляло 0,02%.

Миядзава также считает, что реакция гидратации ацетилена не является источником образования ацетальдегида, так как последний образуется также при использовании абсолютно сухих исходных компонентов. Важной реакцией образования побочных продуктов является также разложение уксусной кислоты:



Зависимость скорости этой реакции от температуры отчетливо видна из данных, полученных при проведении синтеза винилацетата на цинкацетатном катализаторе (табл. 1).

Таблица 1
Влияние температуры на состав конденсата

Температура реакции, °C	Содержание ацетона в конденсате, %	Содержание CO ₂ в реакциле, %
180	0,02	2,0
200	0,04	3,4
220	0,12	5,8
230	0,37	7,4
240	1,35	11,6
250	2,37	18,4

Эти данные показывают, что разложение уксусной кислоты на катализаторе ускоряется особенно при температурах, выше 220°. Повышение температуры приводит к одновременному повышению также содержания CO₂ в реакционных газах.

Значительная часть побочных продуктов возникает также за счет реакций, протекающих между продуктами синтеза и примесями, в частности между винилацетатом и водой. Так например, влияние концентрации воды в исходной уксусной кислоте на состав конденсата отчетливо видно из приведенных ниже данных, полученных при хроматографическом анализе конденсатов. Конденсаты получались при проведении синтеза винилацетата при 20С° и строгом постоянстве остальных параметров процесса, за исключением концентрации воды, которая варьировалась в пределах 0—10%.

Таблица 2

Зависимость состава винилацетата-сырца от содержания воды в уксусной кислоте

Наименование веществ	Содержание воды в исходной уксусной кислоте, %		
	0,0	5,0	10,0
Ацетальдегид	1,27	5,73	6,87
Ацетон	0,04	1,78	2,84
Винилацетат	69,89	44,54	39,22
Кроtonовый альдегид	0,07	0,20	0,45
Уксусная к-та	30,46	47,52	50,52
Этилидендиацетат	0,26	0,22	0,07

Увеличение содержания ацетальдегида в конденсате при увеличении концентрации паров воды возможно только за счет реакции гидролиза винилацетата, так как реакция гидратации ацетилен, как уже было показано, в этих условиях не протекает.

С целью уточнения механизма образования побочных продуктов реакции проводились специальные опыты, при которых с инертными газами, например, азотом или гелием, через катализатор пропускались либо уксусная кислота, либо винилацетат. В других опытах через катализатор пропускалась смесь ацетилен и винилацетата или к смеси инертного газа и винилацетата добавлялось определенное количество воды. Все опыты проводились при 210° в кипящем слое катализатора. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Состав исходного винилацетата, уксусной кислоты и полученных конденсатов, %

Винил-ацетат	Ацетальдегид	Ацетон	Кроtonовый альдегид	Уксусная кислота	Этилидендиацетат	CO ₂ в конт. газе	H ₂ O в конденсате
1	2	3	4	5	6	7	8

Исходный винилацетат

99,88	0,05	0,06	—	следи	—	—	—
-------	------	------	---	-------	---	---	---

Исходная уксусная кислота

—	следи	—	следи	99,83	—	—	—
---	-------	---	-------	-------	---	---	---

Гелий + винилацетат

85,69	2,65	6,69	1,59	1,78	—	—	0,25
88,45	3,15	6,75	1,42	1,05	—	—	0,25

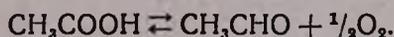
Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8
Ацетилен + винилацетат							
95,85	0,89	2,22	0,09	0,34	0,07	3,0	0,25
97,68	0,76	1,06	0,18	0,14	0,14	3,0	0,25
Азот + винилацетат + 5% H ₂ O							
65,8	8,47	0,48	0,59	24,67	—	—	2,8
Азот + винилацетат + 10% H ₂ O							
57,05	12,5	1,89	0,52	28,42	—	—	11,4
Гелий + уксусная кислота							
следы	0,43	—	—	98,80	—	2,0	0,9
следы	0,34	—	—	98,08	—	1,9	0,67

На основании этих данных можно прийти к следующим выводам

1. При пропускании смеси гелия и уксусной кислоты происходит частичное разложение уксусной кислоты с образованием ацетальдегида, воды и углекислого газа.

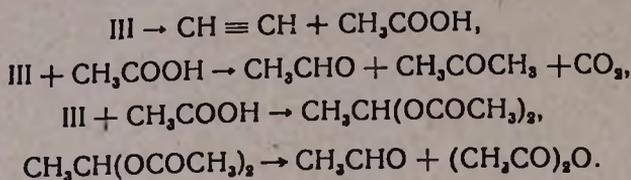
Разложение уксусной кислоты до ацетальдегида и кислорода, возможно, протекает по следующей схеме:



2. При пропускании смеси гелия и винилацетата или смеси ацетилен и винилацетата последний подвергается частичному разложению в гораздо большей степени, чем уксусная кислота. Однако степень разложения винилацетата значительно изменяется также в зависимости от среды. Так, в среде гелия содержание ацетальдегида и ацетона в конденсате достигает соответственно 3,0 и 6,7%, а в среде ацетилен всего 0,80 и 2,22%. Аналогичная картина наблюдается также с другими продуктами, какими, например, являются кротонный альдегид, уксусная кислота и др.

Таким образом, винилацетат в тех же условиях в среде ацетилен разлагается в меньшей степени, чем в среде гелия. Это явление, безусловно, связано с поверхностью катализатора, которая, будучи инертной в отношении гелия, является активным адсорбентом ацетилен. Адсорбированные на поверхности катализатора молекулы ацетилен препятствуют доступу молекул винилацетата к поверхности катализатора и этим самым уменьшают степень его разложения.

Механизм образования продуктов разложения винилацетата сложен, однако не исключается возможность течения следующих реакций:



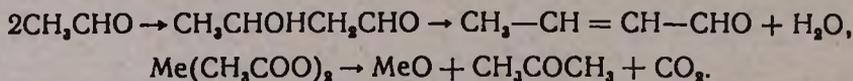
Промежуточные продукты — этилидендиацетат и ангидрид уксусной кислоты в условиях опыта неустойчивы и, по-видимому, разлагаются до ацетальдегида, ацетона и CO_2 .

3. Наличие паров воды в смеси азота и винилацетата и увеличение их концентрации приводят к резкому повышению содержания ацетальдегида и уксусной кислоты и к снижению содержания винилацетата в конденсате.

Если в системах ацетилен + винилацетат и гелий + винилацетат содержание уксусной кислоты в конденсате составляло 0,14—0,34%, то в системе азот + винилацетат + вода содержание ее доходило до 24—28%.

Эти данные ясно показывают, что пары воды вызывают гидролиз винилацетата с образованием 8—12% ацетальдегида и 24—29% уксусной кислоты. Поэтому использование обезвоженных исходных компонентов при синтезе винилацетата является очень важным фактором с точки зрения уменьшения выхода побочных продуктов.

Из других побочных реакций существенными являются:



Кротоновый альдегид весьма нежелательный продукт. Его наличие в винилацетате, даже в незначительных количествах, значительно снижает качество получаемых из него полимеров, а наличие в возвратной уксусной кислоте приводит к смолообразованию, что является одной из причин снижения активности и срока службы катализатора.

В продуктах реакции иногда обнаруживается также незначительное количество бензола, который может быть результатом ароматизации ацетилена.

Таким образом, основными побочными продуктами при синтезе винилацетата являются ацетальдегид, ацетон и углекислый газ, выходы которых значительно снижаются при повышении степени чистоты исходных компонентов, т. е. ацетилена и уксусной кислоты, а также возвратного ацетилена и регенерированной уксусной кислоты.

Другим, еще более важным, путем подавления побочных реакций является интенсификация процесса теплоотвода, устранение местных перегревов катализатора и сужение температурного интервала ведения синтеза. С этой точки зрения более совершенным является ведение синтеза винилацетата в псевдооживленном слое катализатора.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՍԻՆԹԵԶ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ «ԵՌԱՑՈՂ» ՇԵՐՏՈՒՄ

II. ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿՐԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵՆԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

2. Ե. ՉԱԿՈՐՑԱՆ, Վ. Կ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ Ե Վ. Կ. ԵՐԻՑՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված են կատալիզատորի «եռացող» շերտում վինիլացետատի սինթեզի ժամանակ ստացվող կողմնակի նյութերի առաջացման մեխանիզմները՝

Ուսումնասիրված են՝ շրի գոլորշիների ազդեցությունը վինիլացետատի ստացման պրոցեսի վրա, վինիլացետատի քայքայումը կատալիզատորի «եռացող» շերտում ազոտի, հելիումի և ացետոնի միջավայրում, ինչպես նաև քաղախաթթվի քայքայման պրոցեսը հելիումի միջավայրում:

Քննարկված են նաև կատալիզատորի «եռացող» շերտում վինիլացետատի ստացման տեսական հիմունքները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Е. Бадалян, В. К. Бояджян, Л. С. Григорян, В. К. Ерицян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 20, 68 (1967).
2. J. Furukawa, Chem. High. Polymers (Japan) 6, 116 (1949); [С. А., 46, 1338 (1952)]; J. Furukawa, H. Ozawa, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ., 26, 93 (1951); [С. А. 48, 8018 (1954)].
3. Y. Yanda, Chemickl Zvesti, VIII, 11, 478 (1957); N. Yamada, A. Koboyoshi, Chemickl Zvesti, IX, 12, 658 (1958).
4. Р. М. Флид, В. В. Басова, А. В. Чурикова, Научные доклады высшей школы, „Химия и химическая технология“ № 1, 117 (1959).
5. Н. В. Васильева, А. М. Гельбштейн, И. Н. Толстикова, Дао Ван Тьонг, „Кинетика и катализ“ АН СССР Сибирское отделение, V, 1, 144 (1964).
6. Ch. Matsumoto, Science (Japan), 19, 426 (1940); [С. А., 45, 5506 (1951)].
7. N. Yamada, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 78, 252 (1957); N. Yamada, A. Koboyoshi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 76, 722 (1955); [РЖ Хим., 71591 (1956)].
8. S. Miyazawa, Kogyo Kagaku Zasshi, 68 (12), 2384 (1965); С. А., 65, 3736 [(1966)].
9. M. Yano, M. Matsumoto, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 55, 498 (1952); [С. А., 46, 3202 (1954)].
10. B. Takigawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 57, 471 (1954); [С. А., 49, 14637 (1955)].