ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXII, № 9, 1969

УДК 66.093.673+678.744.422

СИНТЕЗ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

IV. ИЗЫСКАНИЕ НОВЫХ, ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. Е. АКОПЯН, В. К. БОЯДЖЯН, В. К. ЕРИЦЯН,
О. С. ЭГИНЯН и Л. Р. МУСАЕЛЯН

Ереванский отдел научно-исследовательского института полимерных пластиков

Поступило 18 X 1967

Предложен новый, смешанный катализатор для синтеза винилацетата в паровой фазе из ацетилена и уксусной кислоты. Установлена зависимость активности смешанного катализатора от соотношения и содержания ацетатов цинка и кадмия, температуры процесса и объемной скорости парогазовой смеси. Наиболее высокой активностью обладает катализатор, полученный пропиткой активированного угля марки АР-3 водным раствором ацетатов цинка и кадмия в соотношении 1 : 1.

Рис. 7, табл. 1, библ. ссылок 11.

В промышленности при парофазном синтезе винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты в качестве катализатора используется ацетат цинка, нанесенный на активированный уголь. В предыдущих сообщениях [1—3] был отмечен ряд серьезных преимуществ процесса синтеза винилацетата в псевдоожиженном слое катализатора перед синтезом в стационарном слое. Однако, независимо от способа ведения процесса, увеличение производительности катализатора имеет первостепенное значение. Изысканию новых, более активных катализаторов посвящены многие работы. По литературным данным, активными катализаторами, позволяющими повысить конверсию исходных компонентов и выход продуктов реакции, являются хроматы [4] и силикаты металлов [5, 6], цинковые соли дикарбоновых кислот [7] или их смеси.

В других патентах в качестве катализаторов рекомендуются адипинат цинка [8], ацетат кадмия, нанесенный на активированный уголь или на окись алюминия [9], фосфат кадмия [10], ацетат цинка с добавкой хлорида цинка [11], окисные катализаторы как, например, окись цинка и окись хрома с различными добавками [11].

Результаты, полученные при экспериментальной проверке активности описанных в литературе катализаторов, позволяют сделать следующие заключения.

1. Цинковые соли высших карбоновых или дикарбоновых кислот или их смеси с ацетатом цинка не имеют никакого преимущества перед ацетатом цинка. Наоборот, их плохая растворимость в воде вызывает определенные трудности при приготовлении соответствую-

щих катализаторов. Кроме того, использование солей высших жирных кислот в чистом виде или в смеси с ацетатом цинка приводит к загрязнению получаемого винилацетата-сырца высшими карбоновыми кислотами и их виниловыми эфирами, так как эти кислоты постепенно вытесняются из состава катализатора уксусной кислотой.

2. Фосфаты цинка или кадмия, нанесенные на различные носители, в том числе и на активированный уголь, слишком быстро (через несколько часов) теряют свою активность.

3. Ацетат кадмия на активированной окиси алюминия в одинаковых температурных условиях (180—230°) является гораздо менее активным, чем обычный цинкацетатный катализатор (на активированном угле).

4. Ацетат цинка с добавкой хлорида цинка не имеет существенного преимущества перед ацетатом цинка. Кроме того, хлористый цинк при работе постепенно превращается в ацетат цинка с выделением хлороводорода, наличие которого в системе весьма нежелательно из-за коррозии аппаратуры.

5. Активность сложных окисных катализаторов, предложенных Миядзава [11], несколько превосходит активность цинкацетатного катализатора (съем винилацетата 130 *г/л·час* вместо 90 *г/л·час*). Но при этом содержание кротонового альдегида в сырце достигает 2% вместо 0,1%. Это указывает на меньшую селективность сложного катализатора.

Таким образом, до настоящего времени наиболее эффективным катализатором для синтеза винилацетата с точки зрения съема продукта, срока работы катализатора и незначительного выхода побочных продуктов является промышленный катализатор, т. е. ацетат цинка, нанесенный на активированный уголь.

В результате длительных поисков нам удалось установить, что смешанный катализатор, приготовленный нанесением смеси ацетата цинка и ацетата кадмия на активированный уголь, гораздо более активен, чем описанные в литературе катализаторы. Несмотря на то, что кадмийацетатный катализатор менее активен, чем цинкацетатный, активность смешанного катализатора почти в 1,6—1,7 раза превосходит активность цинкацетатного катализатора.

Активность и срок службы катализатора в значительной мере зависят также от природы и качества носителя. Из испытанных нами многочисленных носителей (силикагель, пемза, диатомитовый кирпич, окись алюминия, активированный уголь различных марок) наиболее активным оказался активированный уголь марки АР-3д. Поэтому в настоящей работе приводятся лишь данные, полученные при использовании смешанного катализатора, приготовленного пропиткой активированного угля марки АР-3д, водным раствором смеси ацетатов цинка и кадмия.

Экспериментальная часть

Испытания активности смешанного катализатора проводились на лабораторной установке, принципиальная технологическая схема которой приведена на рисунке 1.

Определялась зависимость активности катализатора от соотношения ацетатов цинка и кадмия и общего содержания ацетатов в нем, а также температуры синтеза и соотношения ацетилена и уксусной кислоты в парогазовой смеси. Определялась также зависимость производительности катализатора и конверсии уксусной кислоты от объемной скорости парогазовой смеси. Активность испытуемых образцов смешанного катализатора характеризовалась съемом винилацетата и конверсией исходной уксусной кислоты.

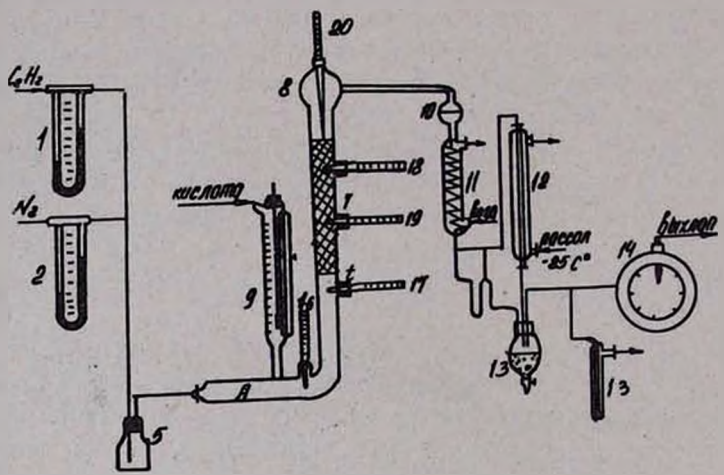

Рис. 1. Схема лабораторной установки синтеза сложных виниловых эфиров в псевдоожиженном слое катализатора.

Технологическая схема лабораторной установки синтеза винилацетата в кипящем слое катализатора. Ацетилен из коллектора, пройдя реометр *1* и смеситель *5*, поступает в испаритель *4*, куда из мерника-дозатора *9* подается также уксусная кислота. Образовавшаяся в испарителе парогазовая смесь, пройдя через подогреватель *5*, где подогревается до температуры реакции, поступает в реактор *7*. Подогреватель отделен от реакционной зоны стеклянной пластинкой *6*, на которую насыпается испытуемый катализатор. Температура испарителя, подогревателя и реактора поддерживается электронагревательными спиралями, обмотанными на наружные стенки аппаратов, нагрузка на которых регулируется автотрансформаторами, подключенными к контактным термометрам.

Для предотвращения больших колебаний температур в слое катализатора реактор имеет две обогревательные спирали: первая спираль включается через автотрансформатор постоянно при низкой нагрузке, а вторая подключается к контактному термометру. Этим обес-

печивается поддерживание температуры в реакционной зоне с колебанием на ±0,5° от заданной.

Проконтактировавшаяся парогазовая смесь, пройдя через расширитель *8* и фильтр *10*, поступает на конденсацию последовательно в водяной *11* и рассольный *12* холодильники. Конденсат из обоих холодильников стекает в сборник сырца *13*. Несконденсировавшиеся газы после рассольного холодильника *12*, пройдя газовый счетчик *14*, выбрасываются в атмосферу.

Опыты проводились без рецикла, поэтому для определения уноса винилацетата и уксусной кислоты с отходящими газами определенное количество последних пропускалось через поглотитель *13*, заполненный метанолом.

В реактор загружалось 100 *мл*, а в отдельных опытах 150 и 200 *мл* смешанного катализатора с насыпным весом 0,62—0,68 *г/мл·час* (в зависимости от содержания ацетатов цинка и кадмия в нем) и грануляционным составом 0,14—0,25 *мм*.

Во всех опытах измерялись количества подаваемых уксусной кислоты, ацетилена и полученного конденсата, а также определялось содержание уксусной кислоты и винилацетата в конденсате. В некоторых опытах полученные конденсаты подвергались полному хроматографическому анализу, для определения выходов побочных продуктов реакции.

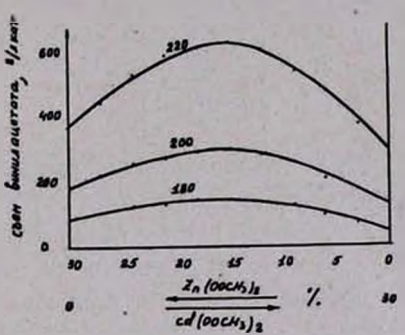

Рис. 2. Зависимость активности катализатора от соотношения ацетатов цинка и кадмия при суммарном содержании ацетатов 30%.

Зависимость активности смешанного катализатора от его состава. Использованные в опытах данной серии образцы катализатора содержали 30% смеси ацетатов цинка и кадмия, содержание которых в отдельных образцах варьировалось в пределах от 0 до 30%. Испытания одного и того же образца производились при различных температурах (180, 200 и 220°).

Результаты изображены в виде графика (рис. 2).

Приведенные данные показывают, что кадмийацетатный катализатор менее активен, чем цинкацетатный, однако смешанный катализатор обладает гораздо более высокой активностью.

Активность катализатора с повышением концентрации ацетата кадмия в нем растет, доходит до максимума, а затем падает. Таким образом, наиболее высокой активностью обладает катализатор, представляющий собой ацетат цинка и ацетат кадмия с весовым соотношением 1 : 1. При этом съем винилацетата составляет при 180, 200 и 220° соответственно 158, 310, 640 *г/л* час, т. е. примерно в 1,6—1,7 раза больше, чем съем винилацетата на цинкацетатном катализаторе.

Скорость реакции синтеза винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты, независимо от состава катализатора, с повышением температуры процесса увеличивается весьма уверенно, что отчетливо видно из значений температурного коэффициента скорости реакции, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость скорости реакции от температуры

Температура, °С	Съем винилацетата, г/л·час	Константа скорости реакции, г·мол./л·сек. $K \cdot 10^{-4}$	Температурн. коэффициент скорости реакции	Среднее значение	Примечание
170	108	3,48			
180	158	5,10	1,46		Смешанный катализатор с соотнош. ацетатов 1:1
190	210	6,76	1,33		
200	312	10,10	1,36	1,41	
210	420	13,60	1,36		
220	645	20,70	1,52		

Полученное сравнительно небольшое среднее значение температурного коэффициента скорости образования винилацетата (1,41) может быть результатом многостадийности процесса. В данном случае каждому акту химической реакции предшествует хемосорбция исходных компонентов поверхностью катализатора, а после образования молекулы винилацетата следует ее десорбция с поверхности катализатора.

Из вышеизложенного вытекает, что при различных температурах разные стадии могут лимитировать скорость общего процесса.

Зависимость активности катализатора от содержания смеси ацетатов цинка и кадмия. В опытах данной серии использовались образцы катализаторов, суммарное содержание ацетатов цинка и кадмия в которых варьировалось в пределах от 10 до 40%, но при постоянном соотношении компонентов (1 : 1). Опыты проводились при 200° и мольном соотношении ацетилена к уксусной кислоте 3 : 1.

Данные изображены в виде графика (рис. 3).

Как вытекает из приведенных данных, съем винилацетата увеличивается с повышением концентрации смеси ацетатов цинка и кадмия в катализаторе до 30—35%. Увеличение же содержания солей от 35 до 40%, наоборот, приводит к уменьшению активности катализатора. Такое поведение, очевидно, можно объяснить изменением соотношения общей и свободной поверхности катализатора. Удельная поверхность носителя, т. е. активированного угля марки АГ-3д, при грануляционном составе 0,14—0,25 *мм* составляет примерно 1350 $м^2/г$. Удельная же поверхность катализатора на указанном активированном угле уменьшается с увеличением содержания солей в нем, что отчетливо видно из данных графика (рис. 4).

При суммарном содержании смеси ацетатов цинка и кадмия в катализаторе 30—35% и среднем размере молекул указанных ацетатов 38 Å² мономолекулярный слой ацетатов в 1 г катализаторе составлял бы 330—390 $м^2$.

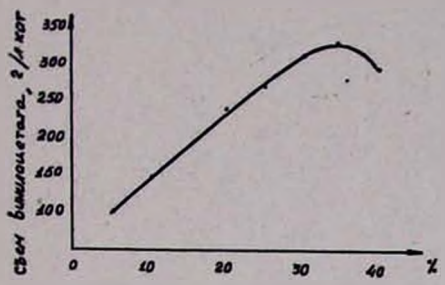

Рис. 3. Зависимость активности катализатора от суммарного содержания ацетатов цинка и кадмия в нем, %.

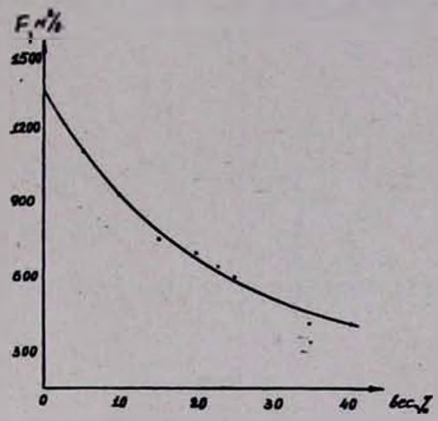

Рис. 4. Зависимость удельной поверхности катализатора от содержания ацетатов.

Если допустить, что на поверхности носителя соли осаждаются мономолекулярным слоем, то свободная поверхность готового катализатора должна была составить 800—1000 $м^2/г$. Однако, по экспериментальным данным, она несколько меньше (400—600 $м^2/г$), что, возможно, объясняется закупоркой некоторой части микрокапилляров носителя кристалликами солей. Уменьшение же активности катализатора при увеличении концентрации смеси солей выше 35—40% указывает на наличие оптимального соотношения между свободной и занятой солями поверхностей катализатора.

С этой точки зрения при выборе активных катализаторов исключительно важное значение приобретает также величина удельной поверхности носителя. Чем больше удельная поверхность одного и того же носителя, тем больше оптимальная концентрация солей и, следовательно, активность катализатора. Прямым доказательством этого положения является значительное различие в активностях одних и тех же катализаторов, носителями которых являются активированные угли различных марок, имеющие различные удельные поверхности.

Зависимость производительности катализатора от объемной скорости парогазовой смеси. Ранее [1] было показано, что оптимальным молекулярным соотношением ацетилен : уксусная кислота при синтезе винилацетата на цинкацетатном катализаторе является 6 : 1, которое несколько уменьшается с повышением температуры процесса. Однако картина совершенно изменяется при ведении синтеза на новом, смешанном катализаторе; оптимальное молекулярное соотношение ацетилен : уксусная кислота снижается от 5—6 : 1 до 2—3 : 1. Поэтому опыты данной серии проводились при соотношении ацетилена к уксусной кислоте 2,5 : 1. Объемная же скорость парогазовой смеси изменялась в пределах от 200 до 1600 $л/л \cdot час$ при постоянной тем-

пературе (200°). Нижний предел объемной скорости лимитируется условиями псевдоожижения слоя катализатора.

Результаты изображены в виде графика (рис. 5).

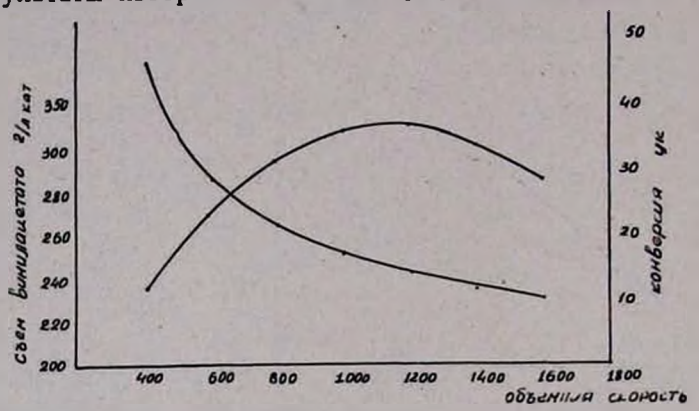

Рис. 5. Зависимость производительности катализатора и конверсии уксусной кислоты от объемной скорости парогазовой смеси.

Приведенные данные показывают, что с повышением объемной скорости парогазовой смеси до 1200 *л/л*·час производительность катализатора растет, но при этом имеет место снижение конверсии уксусной кислоты. Дальнейшее повышение объемной скорости приводит к некоторому снижению производительности катализатора.

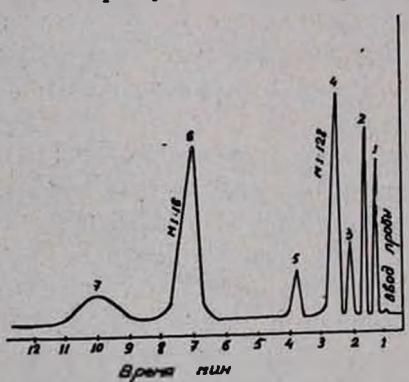

Рис. 6. Хроматограмма винилацетата-сырца, полученного на цинкацетатном катализаторе. 1. ацетилен; 2. ацетальдегид; 3. ацетон; 4. винилацетат; 5. кротоновый альдегид; 6. уксусная кислота; 7. этилидендиацетат.

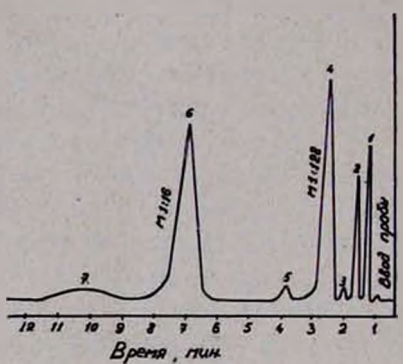

Рис. 7. Хроматограмма виналацетата-сырца, полученного на смешанном катализаторе (цинкацетат + кадмийацетат). 1. ацетилен; 2. ацетальдегид; 3. ацетон; 4. винилацетат; 5. кротоновый альдегид; 6. уксусная кислота; 7. этилидендиацетат.

Использование смешанного катализатора, позволяющего вести процесс при более низких температурах, приводит к улучшению также качественных показателей винилацетата-сырца. Характерные хроматограммы винилацетата-сырца, полученного на цинкацетатном и смешанном катализаторах, приведены на рисунках 6 и 7.

Как видно из приведенных рисунков, содержание нежелательных примесей, т. е. ацетальдегида, ацетона, кротонового альдегида и этилидендиацетата, в сырце, полученном на смешанном катализаторе (рис. 7), значительно меньше, чем в сырце, полученном на обычном цинкацетатном катализаторе (рис. 6).

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ «ԵՌԱՑՈՂ» ՇԵՐՏՈՒՄ

IV. ՆՈՐ, ԷՖԵԿՏԻՎ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՐՈՆՈՒՄ

Հ. Ն. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Վ. Կ. ԲՈՅԱՋՅԱՆ, Վ. Կ. ՆՐԻՑՅԱՆ, Օ. Ս. ԷԴԻՆՑԱՆ և Լ. Ռ. ՄՈՒՍԱԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Գոլորշի ֆազում քացախաթթվից և ացետիլենից կատալիզատորի «եռացող» շերտում վինիլացետատի ստացման համար առաջարկված է նոր կատալիզատոր, պատրաստված ակտիվացած ածուխի վրա ցինկի և կադմիումի ացետատների համատեղ նստեցմամբ։

Որոշված է նոր, խառը կատալիզատորի ակտիվության կախումը նրա մեջ ցինկի ացետատի և կադմիումի ացետատի ընդհանուր պարունակությունից ու նրանց հարաբերակցությունից, ինչպես նաև սինթեզի ջերմաստիճանից և գազ գոլորշի խառնուրդի ծավալային արագությունից։ Որոշված է նաև կատալիզատորի տեսակարար մակերեսի կախումը նրա մեջ պարունակող աղերի ընդհանուր տոկոսից։

Վինիլացետատ-հումության քրոմատոգրաֆիական անալիզները ցույց են տվել, որ նոր կատալիզատորը վինիլացետատի ստացման ռեակցիայի նկատմամբ մեծ ընտրողականություն ունի։

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Е. Бадалян, В. К. Бояджян, Л. С. Григорян, В. К. Ерицян, А. Е. Акопян,* Арм. хим. ж., 20, 68 (1967).
2. *А. Е. Акопян, В. К. Бояджян, В. К. Ерицян,* Арм. хим. ж., 21, 622 (1968).
3. *В. К. Бояджян, А. Е. Акопян, В. К. Ерицян,* Арм. хим. ж., 21, 812 (1968).
4. *S. Mijazawa,* Япон. пат., 57, 3362; C. A., 52, 6395i (1958).
5. *S. Mijazawa,* Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 39 (1963), C. A., 59, 9371d (1963).
6. Патент США, 3.031.496 (1963); C. A., 57, 12328a (1962).
7. Патент США, 2.932.663 (1960); C. A., 54, 11996d (1960).
8. Анг. патент 902.866 (1962); C. A., 58, 1355 (1963).
9. Патент США, 2.398.820 (1946); C. A., 40, 4392s (1946); Анг. патент 578.404 (1954); C. A., 41, 2072f (1947).
10. Анг. патент 633.681 (1941); C. A., 45, 3412b (1951).
11. *S. Mijazawa,* Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 485 (1965); C. A., 63, 5523h (1965).