

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.91+66.096.5+678.744.42

СИНТЕЗ ВИНИЛФОРМИАТА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ
СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

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

Ереванский отдел научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс

Поступило 15 VIII 1969

Предложен новый, смешанный катализатор для синтеза винилформиата в паровой фазе из ацетилен и муравьиной 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. 4, табл. 2, библиографические ссылки 6.

В последнее время гомологи винилацетата привлекают внимание исследователей, так как их полимеры и сополимеры с рядом мономеров обладают ценными техническими свойствами [1, 2]. С этой точки зрения актуальное значение приобретает также разработка более рационального способа синтеза сложных виниловых эфиров, в том числе и винилформиата.

Способ синтеза винилформиата из ацетилен и муравьиной кислоты, в паровой фазе над твердым катализатором был разработан Ушаковым с сотрудниками [3]. В качестве катализатора был использован ацетат или формиат цинка, осажденный на активированном угле марки АГ и КАУ. При оптимальных условиях ведения процесса — температура 185—190°, содержание ацетата цинка в катализаторе 16—18% и соотношение ацетилен:муравьиная кислота от 9:1 до 10:1 (мольное) — выход винилформиата на израсходованную муравьиную кислоту составил 71—81%.

Низкий выход продукта реакции Ушаковым объясняется разложением исходной муравьиной кислоты и продуктов реакции.

К сожалению, в вышеуказанной работе отсутствуют данные о размере реактора или количестве использованного катализатора, без которых нельзя судить об эффективности работы катализатора при синтезе винилформиата. Приведенные данные показывают лишь то, что через реактор было пропущено очень незначительное количество муравьиной кислоты (40—45,3 г в течение 48,9 часов), что указывает на слишком низкий съём винилформиата. Кроме этого, отмеченные ранее нами [4, 5] недостатки синтеза винилацетата в стационарном слое катализатора в гораздо большей мере относятся к синтезу винилформиата, так как муравьиная кислота и винилформиат в условиях реакции разлагаются в большей степени, чем уксусная кислота и винилацетат.

Для повышения конверсии исходных компонентов и увеличения выхода винилформиата намечались два пути: осуществление синтеза в реакторе в псевдооживленном слое катализатора и применение нового, более активного двухкомпонентного катализатора.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на лабораторной установке непрерывного действия в кипящем слое катализатора, принципиальная технологическая схема которой описана в работе [6], но, в отличие от описанной схемы, из-за высокой летучести винилформиата, отходящие после рассольного холодильника газы пропускались через змеевик, расположенный в охлаждающей смеси с температурой -70° .

Опыты проводились с целью подбора эффективного катализатора и выбора оптимальных условий ведения процесса синтеза винилформиата. В качестве катализатора были испытаны ацетаты и формиаты цинка, кадмия, а также их смеси, нанесенные на активированный уголь марок АГ-Зд и АР-Зд.

Критерием для оценки влияния параметров на процесс синтеза винилформиата служили конверсия исходной муравьиной кислоты, съем винилформиата с 1 л катализатора за час и выход винилформиата, рассчитанный на прореагировавшую муравьиную кислоту.

Опыты проводились без рецикла ацетиленов и поэтому для определения уноса винилформиата и муравьиной кислоты с отходящими газами определенное количество последних пропускалось через склянку, заполненную метанолом. При каждом опыте измерялось количество подаваемых муравьиной кислоты и ацетиленов и полученного конденсата. Конденсаты подвергались хроматографическому анализу, а в отходящих газах определялась концентрация двуокиси углерода. В опытах применялись промышленный смешанный (карбидный и пиролизный) ацетилен и обезвоженная муравьиная кислота с содержанием воды в ней 0,05%. В реактор загружалось 200 мл катализатора с грануляционным составом 0,14—0,25 мм.

Определение активности катализаторов. В данной серии опытов в качестве катализаторов были испытаны формиаты цинка и кадмия и их смеси. Содержание указанных компонентов или их смесей в испытуемых образцах катализаторов составляло 30%. При смешанных катализаторах содержание отдельных компонентов варьировалось в пределах от 0 до 30%. Испытание одного и того же образца катализатора производилось при различных температурах ($140-200^{\circ}$). Полученные результаты изображены в виде графика (рис. 1).

Как показывают приведенные данные, катализаторы по своей активности можно расположить в следующий ряд: смешанный > цинкформиатный > кадмийформиатный.

Опыты показали также, что с увеличением содержания формиата цинка в смешанном цинк-кадмийацетатном катализаторе активность

его растет, доходя до максимума, а затем падает. Максимальная активность смешанного катализатора наблюдается при соотношении компонентов в нем 1:1. При этом съём винилформиата при 140, 160 и 180° составляет соответственно 65, 125, 185 г, т. е. в 1,5—2,0 раза больше, чем при цинкформиатном катализаторе.

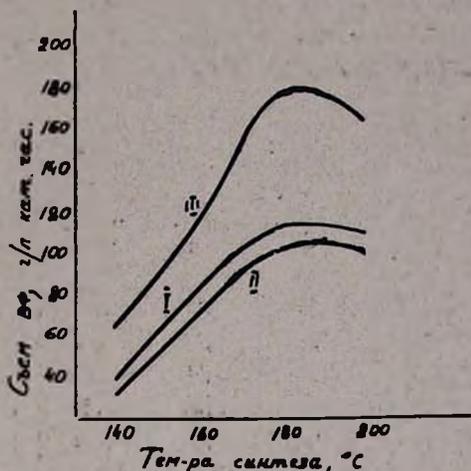


Рис. 1. Зависимость активности различных катализаторов от температуры. I — цинкформиатный, содержание формиата 30%; II — кадмийформиатный, содержание формиата 30%; III — смешанный цинк—кадмий—формиатный с соотношением 1:1; суммарное содержание формиата 30%.

Скорость реакции синтеза винилформиата из ацетилена и муравьиной кислоты в псевдооживленном слое катализатора с увеличением температуры процесса увеличивается умеренно, что видно из значений температурного коэффициента скорости реакции, приведенных в таблице 1.

Таблица 1
Зависимость скорости реакции от температуры процесса

Температура, °С	Съём ВФ, г/л кат. час	Константа скорости реакции, г моль/л·сек $K \cdot 10^{-4}$	Темпер. коэф. скорости реакции	Среднее значение K
140	65	2,5	—	1,32
150	90	3,48	1,4	
160	115,4	4,45	1,29	
170	145,2	5,6	1,26	
180	181	7,1	1,28	
190	172	6,6	0,93	
200	165	6,4	0,96	

Повышение температуры в пределах от 140 до 200° приводит к увеличению конверсии муравьиной кислоты и съема винилформиата, но выход продукта реакции при этом значительно уменьшается, так как при высоких температурах разложение исходной муравьиной кислоты и полученного винилформиата, приобретает ощутимое значение.

Как видно из таблицы 2, основным побочным продуктом реакции является ацетальдегид, который образуется в результате гидролиза винилформиата парами воды, возникающей за счет разложения муравьиной кислоты. Поэтому максимальная температура синтеза винилформиата не должна превышать 180° . Эта температура при использовании смешанного катализатора обеспечивает съем винилформиата не менее 185 гл/кат·час, который гораздо выше съема с однокомпонентного катализатора при 190° .

Таблица 2
Зависимость состава сырца-конденсата от температуры

Температура, °С	С о с т а в с ы р ц а				
	винил-формиат	мурав. кислота	ацетальдегид	кетоновый альдегид	винил-ацетат
150	3,23	92,54	3,37	—	0,85
160	10,32	85,02	4,43	—	0,22
170	16,28	78,06	5,56	—	0,09
180	39,54	49,86	10,24	—	0,34
190	37,94	46,87	13,44	0,39	1,35
200	35,71	42,54	19,25	1,11	1,39

Зависимость активности смешанного катализатора от суммарного содержания формиатов цинка и кадмия. При данной серии опытов использовались смешанные катализаторы, полученные осаждением формиатов цинка и кадмия на активированный уголь марки АГ-3д, с соотношением компонентов 1:1. Общее содержание компонентов в отдельных образцах варьировалось в пределах от 10 до 40%. Опыты проводились при 180° и мольном соотношении ацетилен: муравьиная кислота = 4:1. Результаты изображены в виде графика (рис. 2).

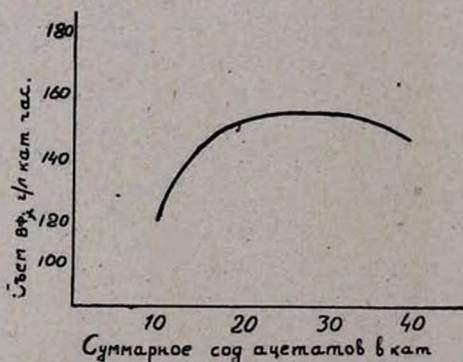
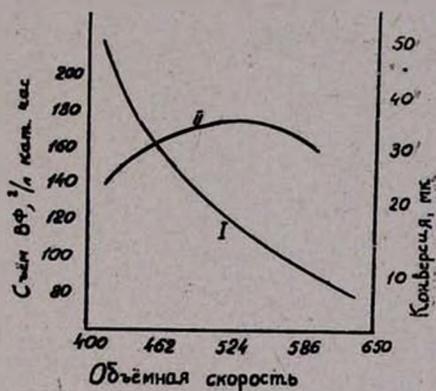


Рис. 2. Зависимость активности катализатора от суммарного содержания ацетатов цинка и кадмия в нем.

Приведенные данные показывают, что увеличение концентрации солей до 20—25% приводит к повышению активности смешанного катализатора. Затем при концентрации 25—35% активность катализатора почти не изменяется, а дальнейшее увеличение концентрации солей, наоборот, снижает активность катализатора. Объяснение этого явления было дано в ранних работах [6], в которых изучался синтез винил-ацетата в присутствии смешанного катализатора.

Зависимость производительности катализатора от объемной скорости парогазовой смеси. Согласно данным Ушакова [3], оптимальным молекулярным соотношением ацетилен : муравьиная кислота при синтезе винилформиата на цинкацетатном катализаторе является 17 : 1, 16 : 1, которое несколько уменьшается с повышением температуры процесса (9 : 1, 10 : 1).

Рис. 3. Зависимость производительности катализатора и конверсии муравьиной кислоты от объемной скорости парогазовой смеси. I — конверсия муравьиной кислоты; II — съем винилформиата г-л/кат. час.



Картина совершенно меняется при ведении синтеза на новом, смешанном катализаторе. Оптимальное молекулярное соотношение ацетилен : муравьиная кислота снижается до 3 : 1—4 : 1. Поэтому опыты данной серии проводились при соотношении ацетилен : муравьиная кислота 3,5 : 1. Объемная же скорость парогазовой смеси изменялась в пределах 410—610 нл/л кат. час при постоянной температуре 170°. Нижний предел объемной скорости лимитируется псевдооживлением слоя катализатора, а верхний — слишком малой конверсией, что затрудняет конденсацию продуктов реакции из парогазовой смеси.

Полученные результаты изображены в виде графика (рис. 3). Из приведенных данных видно, что с увеличением объемной скорости парогазовой смеси с 410 до 530 нл/л кат. час производительность катализатора возрастает. Дальнейшее повышение приводит к некоторому снижению производительности катализатора.

На активность смешанного катализатора значительное влияние оказывает также марка носителя. С целью определения влияния двух промышленных образцов активированных углей на активность катализатора испытывались смешанные катализаторы, изготовленные путем осаждения одинаковых количеств (30%) смеси формиатов цинка и кадмия на активированном угле марок АР-Зд и АГ-Зд. Испытание этих катализаторов производилось в совершенно одинаковых условиях.

Зависимость активности катализатора от марки активированного угля видна из следующих данных: АР-Зд 180, 178, 185, 179, 181, 180, АГ-Зд соответственно 145, 143, 140, 146, 145, 148 г/л час. Как видим, активированный уголь АР-Зд является более эффективным носителем для смешанного катализатора.

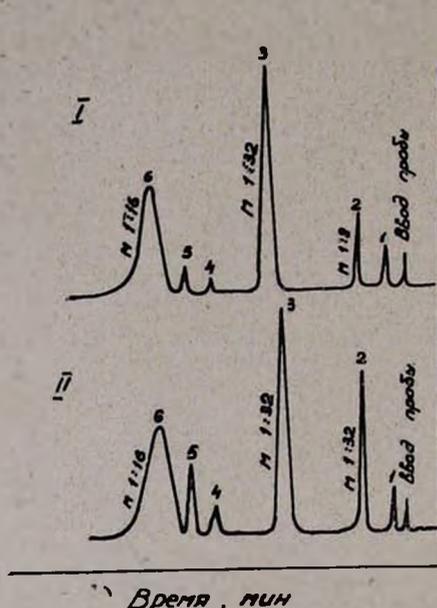


Рис. 4. Хроматограмма винилформиата-сырца, полученного на различных катализаторах. 1 — ацетилен; 2 — ацетальдегид; 3 — винилформиат; 4 — винилацетат; 5 — кротоновый альдегид; 6 — муравьиная кислота. I. Хроматограмма винилформиата-сырца, полученного на смешанном катализаторе (цинкформиат + кадмийформиат). II. Хроматограмма винилформиата-сырца, полученного на цинкформиатном катализаторе.

Использование смешанного катализатора, позволяющего вести процесс при более низких температурах, приводит также к улучшению качественных показателей винилформиата-сырца. Характерные хроматограммы винилформиата-сырца, полученного на цинкформиатном и смешанном катализаторах, приведены на рисунке 4. Как видно из приведенного рисунка, содержание нежелательных примесей-ацетальдегида, винилацетата кротонового альдегида полученных на смешанном катализаторе (I), значительно меньше, чем в сырце, полученном на обычном цинкформиатном катализаторе (II).

ՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ «ԵՌԱՑՈՂ» ՇԵՐՏՈՒՄ

Հ. Ե. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Վ. Կ. ԲՈՅԴՋՅԱՆ, Վ. Կ. ԵՐԻՑՅԱՆ և Ս. Ս. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ացետիլենից և մրջնաթթվից կատալիզատորի «եռացող» շերտում վինիլ-ֆորմիատի ստացման համար առաջարկված է նոր՝ Zn—Cd խառը կատալիզատոր:

Ուսումնասիրված է խառը կատալիզատորի ակտիվության կախումը ջերմաստիճանից, ցինկի և կադմիումի ացետատների հարաբերությունից, նրանց

ընդհանուր պարունակությունից և գազ-գոլորշի խառնուրդի ժամալալին արագությունից:

Ամենամեծ ակտիվությունը ցուցաբերում է AP-3 ակտիվացրած ածուխի հիման վրա պատրաստված խառը կատալիզատորը, որի մեջ ցինկի և կադմիումի ացետատների գումարալին պարունակությունը կազմում է 30%, իսկ ազերի հարաբերությունը՝ 1 : 1:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Н. Ушаков, С. С. Иванов, Изв. АН СССР, ОТХ, 12, 1464 (1957).
2. С. Н. Ушаков, Л. Б. Трухманова, Изв. АН СССР, ОТХ, 8, 980 (1957).
3. С. Н. Ушаков, Е. Ростовский, И. Арбузов, ЖПХ, 20, 1013 (1947).
4. В. Е. Бадалян, В. К. Бояджян, Л. С. Григорян, В. К. Ерицян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 20, 68 (1967).
5. А. Е. Акопян, В. К. Бояджян, В. К. Ерицян, Арм. хим. ж., 21, 812 (1968).
6. А. Е. Акопян, В. К. Бояджян, В. К. Ерицян, О. С. Эгинян, Л. Р. Мусавелян, Арм. хим. ж., 22, 9 (1969).