

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.973.8+678.744.422

СИНТЕЗ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ
СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

V. РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА

В. К. БОЯДЖЯН, В. К. ЕРИЦЯН, А. Е. АКОПЯН,
В. А. ДАДОЯН и Л. Р. МУСАЕЛЯНЕреванский отдел научно-исследовательского и проектного института
полимеризационных пластмасс

Поступило 2 X 1969

Изучен процесс регенерации отработанного угольного цинкацетатного катализатора в интервале температур 600—900° в токе водяного пара в условиях кипящего слоя. Определены оптимальные технологические параметры процесса. Показано, что активность и срок службы регенерированного катализатора практически не отличаются от активности и срока службы свежего катализатора.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 7.

При синтезе винилацетата из ацетиленов и уксусной кислоты в паровой фазе катализатор—ацетат цинка, нанесенный на активированный уголь, постепенно теряет свою активность.

Потеря активности катализатора происходит в основном вследствие: 1) закупорки пор катализатора высококипящими и смолистыми продуктами, образующимися в процессе синтеза винилацетата, значительно уменьшающей удельную поверхность катализатора; 2) снижения содержания ацетата цинка в катализаторе за счет уноса его с поверхности катализатора контактными газами и отравления катализатора каталитическими ядами, незначительные количества которых содержатся в исходных компонентах и возникают при синтезе.

Вопрос регенерации цинкацетатного отработанного катализатора в литературе мало освещен; имеются в основном патентные данные. Так, например, предлагается регенерацию осуществлять механическим удалением внешнего слоя катализатора при помощи вращающегося барабана или виброгрохота [1], в псевдооживленном слое в токе водяного пара или инертного газа при 800—900° [2—4] с последующей обработкой катализатора уксусной кислотой для перевода образующихся при этом окиси или гидроксиды цинка в ацетат цинка, обработкой катализатора винилацетатом при 60° и давлении 82 мм рт. ст. с последующим охлаждением и продувкой азотом [5], продувкой азотом и пропиткой катализатора дополнительным количеством раствора ацетата цинка [6].

Однако, по нашим данным, регенерацию отработанного катализатора целесообразно осуществлять в две стадии. Сначала необходимо восстановить удельную поверхность катализатора, что достигается обра-

боткой отработанного катализатора водяным паром при высоких температурах. При этом происходит разложение смолистых продуктов с образованием летучих веществ, которые удаляются водяным паром. Одновременно разлагаются и улетучиваются адсорбированные каталитические яды.

После освобождения поверхности катализатора следует восстановить содержание ацетата цинка в нем до первоначального обработкой катализатора уксусной кислотой для перевода образующейся окиси цинка в ацетат цинка и затем пропиткой водным раствором ацетата цинка с последующей сушкой, как это делается при изготовлении свежего катализатора.

Об эффективности регенерации отработанного катализатора судили по результатам измерения удельной поверхности, а также по активности и сроку службы регенерированного катализатора.

Экспериментальная часть

Регенерации подвергались образцы отработанных катализаторов синтеза винилацетата с промышленной установки. Первая серия опытов посвящалась изучению возможности регенерации поверхности отработанного катализатора от смолистых образований и зависимости восстановления поверхности от температуры и продолжительности процесса. Опыты проводились на укрупненной лабораторной установке в «кипящем» слое отработанного катализатора.

В качестве оживающего и регенерирующего агента был использован водяной пар с температурой 500—900°.

Регенерация катализатора водяным паром проводилась при следующих параметрах: скорость подачи воды 0,25—0,3 л/час, температура 600—900°, продолжительность регенерации 1—4 часа. Схема укрупненной лабораторной установки регенерации поверхности отработанного катализатора показана на рисунке 1. Испаритель, подогреватель и реактор представляют единую изогнутую кварцевую трубку с диаметром 50 мм. Реактор отделен от остальной части трубки пористой стеклянной пластинкой, на которую засыпался отработанный катализатор в количестве 0,5 л. Испаритель нагревался электронагревательной спиралью 8, намотанной на наружную стенку, а температура в испарителе регулировалась при помощи автотрансформатора 9. Вода подавалась с таким расчетом, чтобы образующийся пар мог привести катализатор в псевдокипящее состояние (скорость пара в реакторе составляла 15—20 см/сек).

Реактор нагревался электронагревательной спиралью, намотанной на наружную стенку реактора, а температура в реакторе регулировалась автотрансформатором 10. Замер температуры в испарителе, подогревателе и в средней зоне катализатора производился при помощи термомпа 5,7, показания которых регистрировались на потенциометре.

Выхлопные газы через верх реактора выбрасывались в атмосферу. После окончания процесса регенерации катализатор выгружался из реактора при помощи азота. Результаты изображены в виде графика (рис. 2) Повышение температуры пара до 800° приводит к увеличению удельной поверхности катализатора. Дальнейшее повышение температуры до 900° , наоборот, несколько снижает поверхность катализатора. Из данных рисунка видно также, что увеличение продолжительности обработки катализатора паром до 3 часов увеличивает удельную поверхность отработанного катализатора, а дальнейшее увеличение времени обработки на поверхность катализатора практически влияния не оказывает.

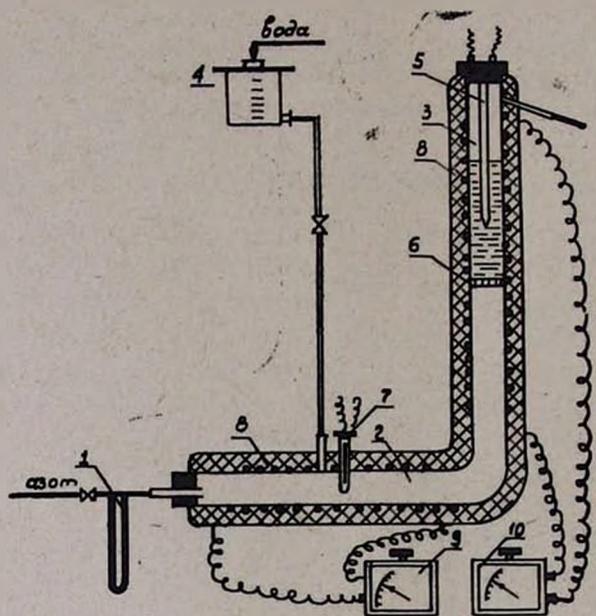


Рис. 1. Принципиальная схема установки регенерации отработанного катализатора в кипящем слое. 1 — реометр; 2 — испаритель-подогреватель; 3 — реактор; 4 — мерник воды; 5 — термометр реактора; 6 — сетка; 7 — термометр испарителя; 8 — нагревательные спирали; 9, 10 — автотрансформаторы.

Удельная поверхность определялась в динамических условиях по изотерме адсорбции паров бензола по формуле

$$S = V_m N_A \cdot S_m,$$

где S_m — площадь, занимаемая молекулой адсорбата в плотном монослое, м^2 ; V_m — объем адсорбированного газа в плотном монослое, моль/г; N_A — число Авогадро.

Величина V_m определялась по уравнению БЭТ [7]:

$$\frac{P}{P_s V \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_s},$$

где V — объем адсорбированного пара при нормальных условиях; V_m — значение, отвечающее образованию мономолекулярного слоя; P — давление пара в равновесии с адсорбированным слоем; P_s — давление насыщенного пара при температуре, к которой относится изотерма; C — постоянная.

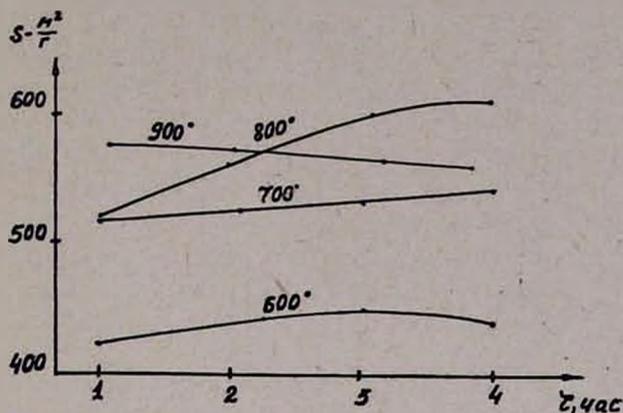


Рис. 2. Зависимость поверхности обработанного катализатора от продолжительности обработки водяным паром.

Вторая серия опытов посвящалась изучению возможности восстановления содержания ацетата цинка в катализаторе до оптимальной концентрации, принятой для свежего цинкацетатного катализатора.

При этих опытах обработанный катализатор после обработки водяным паром охлаждался до комнатной температуры и обрабатывался уксусной кислотой для превращения образовавшейся окиси цинка в ацетат цинка. Результаты показали, что содержание ацетата цинка в образцах катализатора, высушенных до постоянного веса, составляет 12—18%. Восстановление его содержания в катализаторе примерно до первоначальной концентрации осуществлялось путем пропитки катализатора водным раствором ацетата цинка с последующей сушкой, как это делается при изготовлении свежего цинкацетатного катализатора.

Третья серия опытов посвящалась изучению технологических показателей регенерированного вышеуказанным образом катализатора; осуществлялись синтезы винилацетата на свежем и регенерированном катализаторах и сопоставлялись полученные результаты, характеризующие активность и срок службы испытываемых катализаторов.

С целью исключения влияния других факторов на результаты испытания и оценки качества регенерированного катализатора регенерации подвергался катализатор, проработавший на пилотной установке в определенных условиях. После регенерации указанного катализатора он испытывался в тех же условиях на той же установке. С этой целью были проведены два синтеза с применением цинкацетатного катализатора при следующих технологических параметрах: скорость подачи ацетилену 1000 мл/л·час, скорость подачи уксусной кислоты 600 мл/час.

соотношение ацетилена к уксусной кислоте 4,2:1; объемная скорость парогазовой смеси 217 н.л/л кат. час.

Таблица 1

Характеристика свежего, отработанного и регенерированного катализатора (цинкацетатного на угле АР-3д)

Наименование показателей	Синтез 1		Синтез 2		Синтез на регенерированном катализаторе	
	катализатор					
	свежий	отраб.	свежий	отраб.		
Содержание ацетата цинка, вес. %	28	20,4	29,7	14,0	26,4	19,8
Поверхность катализатора, м ² /г _с	306	40,8	284,0	22,1	290,0	32,8
Гранулометрический состав, вес. %						
более 0,5 мм	—	—	—	0,5	—	0,5
0,25—0,5 мм	60	64,0	73,0	69,2	71,0	62,0
0,14—0,25 мм	32	32,0	21,0	25,2	25,9	35,0
менее 0,14 мм	8	4,0	6,0	5,1	3,1	2,5

Примечание: 1. На пилотной установке испытывались промышленные образцы катализаторов.

2. Поверхность регенерированного катализатора до пропитки—665 м².г.

Таблица 2

Среднесуточные технологические показатели синтеза винилацетата на пилотной установке на различных катализаторах

Температура синтеза, °С			Съем винилацетата, г/л кат. час.			Примечание
катализатор			катализатор			
свежий		регенерированный	свежий		регенерированный	
синтез 1	синтез 2		синтез 1	синтез 2		
175—185	176—182	175—182	—	—	—	остановка синтеза в течение 8 часов
185—188	182—186	182—186	29,0	29,0	27,3	
188—195	186—188	186—188	35,0	39,5	38,7	
195—198	188—190	188—190	47,3	47,0	42,0	
198—202	190—192	190—192	41,3	47,3	44,3	
202—204	192—194	192—194	42,0	44,5	44,0	
204—208	194—196	194—196	43,6	51,0	48,0	
208—210	197—200	196—198	61,6	62,0	60,7	
210—212	200—202	198—200	64,3	61,0	67,0	
212—214	202—204	200—202	69,0	66,3	69,6	
217—217	204—206	202—204	58,6	68,3	68,6	
216—218	206—208	204—206	61,6	73,5	81,3	
218—221	208—210	206—208	62,6	73,0	79,8	
220—222	210—210	208—210	57,6	74,6	81,1	
222—222	210—212	210—210	46,0	77,3	80,3	
	212—212	210—212	51,4	85,0	66,0	
	212—214	212—212		83,6	56,5	
	214—214	212—214		83,0	60,0	
	214—216	214—214		82,3	50,3	
	216—218	214—216		73,5	47,3	
				64,5 ср.	58,5 ср.	

Регенерации подвергалась смесь 1,1 л катализатора синтеза № 1 и 4,3 л катализатора синтеза № 2; при этом потери составили примерно 0,4 л или 8% об. Регенерация осуществлялась вышеописанным образом при 700° в течение 4 часов. Регенерированный катализатор испытывался на пилотной установке в течение 20 суток в тех же условиях, что и свежие катализаторы. В таблице 1 приводится характеристика свежих и регенерированных катализаторов, применявшихся в этих синтезах. Характерные показатели регенерированного и свежего катализаторов почти не отличаются. Таблица 2 показывает температурный режим ведения процессов и среднесуточные съемы винилацетата в г/л кат. час. Активность регенерированного катализатора примерно на 9% ниже активности катализатора синтеза № 2 и на 14% выше активности катализатора синтеза № 1. Если учесть, что для регенерации применялась смесь, состоящая из 20% катализатора № 1 и 80% катализатора синтеза № 2, то можно считать, что активность регенерированного катализатора практически не отличается от активности свежего катализатора.

ՎԻՆԻԼԱՅԵՏԱՏԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ «ԵՌԱՅՈՂ» ՇԵՐՏՈՒՄ

Վ. ԱՇԽԱՏՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿՈՐԵՐԱԾ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՈՒՄԸ

Վ. Կ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ, Վ. Կ. ԵՐԻՑՅԱՆ, Հ. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Վ. Ա. ԴԱԴՈՅԱՆ և Լ. Ռ. ՄՈՒՍԱԵԼՅԱՆ.

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Հետազոտված է քաջախաթթվից և ացետիլենից վինիլացետատի ստացման պրոցեսում աշխատունակությունը կորցրած ցինկացետատային կատալիզատորի վերականգնումը 600—900° միջակայքում:

Որոշված են տեխնոլոգիական պրոցեսի օպտիմալ պարամետրերը: Ցույց է տրված, որ վերականգնված կատալիզատորն իր ակտիվությամբ և աշխատունակության տևողությամբ չի տարբերվում թարմ կատալիզատորից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. ФРГ, 1,088,956; [С. А. 58 10976e (1962)].
 2. Tagikawa, С. А. 48, 7547e (1954).
 3. Пат. США, 2,715,140 [С. А. 49, 14234a (1955)].
 4. Пат. США, 2, 849, 407; [С. А. 52, 20777 в (1958)].
Пат. ФРГ, 1,122,527; [С. А. 56, 15674д (1962)].
 5. Пат. ФРГ, 1,198330; [С. А. 64, 16699 (1966)].
 6. Яп. пат. 1.893; [С. А. 60 9155с (1964)].
 7. И. И. Иоффе, Л. М. Письмен, Инженерная химия гетерогенного катализа, Изд. «Химия», Москва, 1965.
- S. Brunaer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938).