Хоанг Хыу Бинь. Особенности формирования и технологии цинкацетатных катализаторов синтеза винилацетата : Дис. ... канд. хим. наук : 05.17.04 : Москва, 2004 111 c. РГБ ОД, 61:04-2/666

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова**



На правах рукописи

**ХОАНГ ХЫУ БИНЬ**

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ ЦИНКАЦЕТАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА**

**ВИНИЛАЦЕТАТА**

**05. 17. 04 - Технология органических веществ**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание учёной степени кандидата химических наук**

**Научный руководитель: заслуженный деятель науки РФ, д. х. н., профессор Тёмкин Олег Наумович**

**Научный консультант: д. х. н., профессор Хоанг Ким Бонг**

**Москва 2004**

**Оглавление**

ВВЕДЕНИЕ 4

1. [ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 6](#bookmark1)
	1. [Промышленные способы синтеза винилацетата 6](#bookmark2)
2. [Л. Метод получения винилацетата из этилена 7](#bookmark3)

1Л .2. Метод получения винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты. 10 1.1.3. Кинетика и механизм синтеза винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты 12

* 1. [Методы приготовления нанесённых солевых катализаторов 21](#bookmark8)
	2. [Поставленные задачи 32](#bookmark9)
1. [ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 34](#bookmark10)

2.1. Методика проведения работы 34

1. Л. Методика приготовления модифицированных активированных

углей 34

1. Методика исследования адсорбции ацетата цинка на модифицированных активированных углях 35
2. Адсорбционный метод определения характеристик и параметров цинкацетатных катализаторов 52
3. Исследования катализаторов методами малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР), сканирующей электронной

микроскопии (СЭМ) и рентгеновского микроанализа (РМА) 54

2Л.5. Методика тестирования активности полученных катализаторов синтеза винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты 54

1. Свойства модифицированных сорбентов 59
2. [Изучение адсорбции 2и(ОАс)2 из растворов на АУ 62](#bookmark22)
3. Процесс иммобилизации ацетата цинка в статическом и динамическом режимах 65
4. Влияние температуры и pH 70
	1. Характеристики нанесённых цинкацетатных катализаторов серий U

и К 77

* + 1. Определение пористой структуры и адсорбционных характеристик катализаторов 77
		2. Распределение солевого компонента по данным МУРР и СЭМ-

РМА 81

* 1. [Тестирование каталитической активности и стабильности полученных катализаторов 93](#bookmark26)
	2. [Выводы 97](#bookmark27)

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 99](#bookmark28)

Приложение 1 105

Приложение 2 106

Приложение 3 108

ККУЛКИМГ

Вшшлацетат является одним из важнейших мономеров, производство которого во всем мире возрастает быстрыми темпами. Виншгацетат является сырьём в производстве полшзинилацетата, используемого в виде водных дисперсий для получения ПОЛИВЙНШІОГО спирта и голивинилацеталей, как тгёнкообразующее в производстве эмульсиновых лаков и красок, в качестве основы для клеев, связующего при изготовлении полимербетона. При кислотном или щелочном алкоголизе поливинилацетата получают поливиниловый спирт, широко используемый в производство волокон, а также лекарственных средств, крове- и плазмозаменигелей, в качестве эмульгатора при полимеризации: Большое применение нашли также сополимеры вшшлацетата с винилхлоридом, этиленом, эфирами акриловой кислоты, стиролом и др.

В настоящее время (2000-2003 г.), мировое потребление

винил ацетата составляет ***4-*** 4,5 миллионов тонн в год. Как ***в*** России, так и в ряде других стран, промышленное производство винилацетата осуществляются двумя способами:

1. На основе ацетилена и уксусной кислоты;
2. На основе этилена, уксусной кислоты и кислорода.

Основным преимуществом второго способа перед первым является более низкая стоимость этилена по сравнению с ацетиленом. Однако, в связи с ростом цен на этилен в последнее время, промышленное производство винилацетата из ацетилена может получить новый толчок развития. В России имеется промышленное производство винилацетата на основе ацетилена: ОАО «Азот» в городе Невивномыске с мощностью 22 тысяч тонн в год и поэтому перевод производства на этиленовый метод вряд ли будет экономически целесобразен. Следовательно, интенсификация существующих производств винилацетата из ацетилена ***и*** улучшение его технико-экономических показателей имеют большое практическое значение.

В промышленности используется традиционный пропиточный метод приготовления катализатора, основанный на пропитке угля водным раствором ацетата цинка с последующей сушкой. Такой метод не даёт стабильно воспроизводимого активного катализатора с достаточным сроком службы. На кафедре ХТООС, МИТХТ исследовали модифицирование углеродного носителя азотной кислотой. В результате были получены довольно активные и стабильные катализаторы синтеза винилацетата. Однако использование этой технологии в промышленности нежелательно по экологическим соображениям, так как применение азотной кислоты в технологической схеме приводит к трудно перерабатываемым газовым выбросам ж сточным водам. Поэтому исследование других методов модификации активированных углей и способов иммобилизации на них ацетата цинка является: весьма актуальным. С другой стороны, недостаточно изучена связь режимов нанесения и характеристик катализаторов, что также является актуальной научной проблемой.

* 1. **Выводы**
1. Впервые систематически изучены свойства углеродных сорбентов, полученных на основе АУ АГН-2, модифицированного уксусной кислотой или пероксидом водорода, в качестве носителей для цинкацетатных катализаторов синтеза винилацетата.
2. Установлено, что процесс адсорбции Zn(OAc)2 на модифицирован­ных углях сильно зависит от гидродинамических режимов, температуры проведения адсорбции, исходной концентрации соли и начального значения pH раствора.
3. Получены изотермы адсорбции Zn(OAc)2 на поверхности модифицированных АУ, относящиеся к лэнгмюровскому типу изотерм адсорбции.
4. Установлены оптимальные условия иммобилизации ацетата цинка на поверхности модифицированных сорбентов (Т=50°С, скорость циркуляции раствора 15±2 см/сек, начальные значения pH = 5,5+6,0 и С° Zn(OAc)2-= 20% масс.), соответствующие максимумам каталитической активности.
5. Методами мапоуглового рассеяния рентгеновского излучения^ сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа изучены полученные катализаторы. Показано наличие солевых кластеров размеров **10-40Л,** хорошее заполнение микропор **(5-10 А) и** наличие высокодисперсного состояния солевого компонента близкого к молекулярно-дисперсному на лучших образцах катализаторов U2. U2C ***ш* К41.**

 Сформулированы требования к технологии приготовления промышленных активных и стабильных катализаторов, не уступающих катализатору MAVC фирмы ‘Монтекатмни”