**Хоанг Ким Бонг. Научные основы технологии приготовления углеродных адсорбентов и нанесенных солевых катализаторов для промышленного синтеза винилхлорида и винилацетата : диссертация ... доктора химических наук : 05.17.04.- Москва, 1998.- 216 с.: ил. РГБ ОД, 71 99-2/34-X**

**МОСКОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ им.М.В ЛОМОНОСОВА**

**На правах рукописи**

**ХОАНГ КИМ БОНГ**

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ И НАНЕСЕННЫХ СОЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА ВИНИЛХЛОРИДА И ВИНИЛАЦЕТАТА**

1. **Технология продуктов тяжелого (или основного) органического синтеза**

**ДИССЕРТАЦИЯ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК**



**МОСКВА 1998**

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

СОДЕРЖАНИЕ Стр.

[**ВВЕДЕНИЕ 3**](#bookmark3)

**I Раздел ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ**

**ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 4**

1. Общие сведения 4
2. [Способ приготовления АУ 13](#bookmark5)
3. [Приготовление угля-сырца 13](#bookmark6)
4. Исследование процесса активации углей различной природы.. 20
5. [Термодинамический и кинетический анализ процесса активации 29](#bookmark15)
6. Приготовление носителя для катализатора процесса

, гидрохлорирования ацетилена 35

1. Параметры пористой структуры и механическая прочность полученных АУ 37
2. Экспериментально-статистическая оптимизация и

пилотные испытания процесса 57

**И Раздел ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И**

**ИССЛЕДОВАНИЯ РТУТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА**

**ВИНИЛХЛОРИДА 73**

1. [1. Анализ литературных данных 73](#bookmark64)
2. [1.1. **Г**азофазное гидрохлорирование ацетилена 73](#bookmark65)
3. [1.2. Жидкофазное гидрохлорирование ацетилена 77](#bookmark74)
4. 1.3. Адсотбция ацетилена и хлористого водорода

на катализаторах гидрохлорирования ацетилена 79

1. [1.4. Приготовление катализатора HgCb/АУ 81](#bookmark77)
2. [Приготовление и испытания ртутных катализаторов 85](#bookmark81)
3. Количественное определение сулемы в растворах и катализаторах 86
4. [Нанесение сулемы на АУ 87](#bookmark83)
5. Исследование активности и стабильности катализаторов HgCl2/Mi 98
6. Производство и промышленные испытания ртутного катализатора HgCh/lVb Ill
7. Исследование адсорбции хлористого водорода и ацетилена на АУ

и ртутных катализаторах 113

1. [Адсорбция НС1 и С2Н2 на АУ 114](#bookmark101)
2. Адсорбция НС1 и С2Н2 на ртутных катализаторах 119

III Раздел ОСНОВЫ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ

ЦИНКАЦЕТАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ВИНИЛ АЦЕТАТА 127

III. 1. Литературный обзор 127

III. 1.1. Синтез винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты 127

III. 1.2. Адсорбция паров уксусной кислоты и ацетилена 128

III. 1.3. Кинетика и механизм синтеза винилацетата на

цинкацетатных катализаторах 131

III. 1.4. Физико-химические закономерности и особенности

приготовления катализатора Zn(OAc)2/C 134

[III. 1.5. Постановка задачи настоящей работы 137](#bookmark112)

1. Исследование закономерностей роцесса нанесения ацетата

цинка на АУ 138

1. Методика эксперимента 138
2. Результаты исследования окисления АУ азотной кислотой и пероксидом водорода и их обсуждение 141
3. Адсорбция ацетата цинка из водных растворов на АУ 146
4. Изучение адсорбции паров уксусной кислоты на цинкацетатных катализаторах синтеза винилацетата из ацетилена 163
5. [Изучение кинетических закономерностей синтеза В А на катализаторах К045 и MAVC 171](#bookmark118)
6. [Влияние парциального давления ацетилена на скорость реакции 172](#bookmark119)
7. Влияние парциального давления уксусной кислоты на скорость реакции 175
8. [Обработка и обсуждение резкльтатов 179](#bookmark120)
9. Выдвижение гипотез о механизме синтеза винилацетата 179
10. '4.2. Выбор вероятных кинетических моделей синтеза

винилацетата 193

1. Выбор оптимальных кинетических моделей синтеза винилацетата 194

[ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ 197](#bookmark177)

ЛИТЕРАТУРА 199

**ВВЕДЕНИЕ.**

Настоящая работа представляет собой обобщение результатов исследований, выполненных автором за период с 1980 по 1985 годы во Вьетнаме и за период с 1986 но 1997 годы в России. В ней решены три задачи:

* разработка технологии получения активированных углей (АУ) из растительного сырья;
* усовершенствование промышленного катализатора газофазного синтеза винилхлорида из ацетилена - HgCb, нанесенный на активированный уголь;
* усовершенствование промышленного катализатора газофазного синтеза винилацетата из ацетилена - Zn(CH3COO)2, нанесенный на АУ.

Решение первых двух задач, потребовавшее осуществления обширного комплекса научных и технологических исследований fl-Ю]. способствовало отказу от импорта и созданию во Вьетнаме производства катализатора гидрохлорирования ацетилена. Решение третьей задачи позволило улучшить достигаемые на известных катализаторах показатели процесса газофазного гидрокарбоксилирования ацетилена 1111.

Усовершенствование HgCb/АУ-катализатора проводят с целью удлинения срока его службы, зависящего от качества АУ, обычно производимою из каменного угля. Изучение возможности приготовления АУ из растительных источников сырья, имеющихся во Вьетнаме (скорлупа кокосовых орехов, сахарный тростник, бамбук, сосна и др.) привело к созданию носителя [1], обеспечивающего повышенный срок эксплуатации катализатора примерно до 1 года. Основные элементы технологии получения АУ из растительного сырья и исследования их текстуры приведены в разделе (1), физико-химические исследования катализатора - в разделе (11).

Подбор носителя для катализатора 2п(СНзСОО)г/АУ - один из путей улучшения технико-экономических показателей процесса гидрокарбоксилирования ацетилена, поскольку активные угли не является инертными по отношению к ацетату цинка и сильно увеличивают его каталитическую активность [12]. Предложенный в настоящей работе способ усовершенствования катализатора Zn(CHiCOO)2/Ay [II], включающий стадию окисления АУ, позволил получить образцы, превосходящие в сравнительных лабораторных испытаниях по активности и стабильности промышленные катализаторы, производимые на Северодонецком ПО “Азот” и фирмой Montecatini Technology. Технология приготовления, физико-химические свойства катализатора и кинетика реакции рассмотрены в разделе (111). В результате работы созданы основы новой технологии приготовление нанесенных на активированные угли солевых катализаторов

Основные выводы

1. Разработана технология получения активированных углей различного назначения на основе первичных углей из растительного сырья (скорлупа кокосовых орехов (СКО), сахарный тростник (СТ) и др. Впервые активированный уголь с заданными свойствами получен при невысоких температурах в процессе карбонизации (350- 400°С). -
2. Установлено, что активированные угли с заданными свойствами (в качестве адсорбентов и носителей) можно получить из комбинации нескольких видов растительных материалов (CKO, СТ, бамбук, сосна и др.). Показано, что активированный уголь на основе скорлупы кокосовых орехов с добавками сахарного тростника имеет более развитую мезопористость, что делает его пригодным в качестве носителя солевых катализаторов (Умез-0,06-0,08 см'\*г\

Буд.=690-780 м2-г:l). Угли, полученные без добавок сахарного тростника, обладают большей удельной поверхностью (1000-1200 м2-г-1) и могут быть использованы в качестве адсорбентов.

1. При исследовании адсорбции солей (HgCl2 н Zn(OAc)2) на активированных углях установлено, что гидродинамический режим процесса нанесения является важнейшим фактором, определяющим каталитическую активность и стабильность во времени полученных солевых катализаторов синтеза винилхлорида и винилацетата.
2. Получены изотермы адсорбции HgCI2 и Zn(OAc)2 из водных растворов на различных активированных углях и определены термодинамические характеристики процессов адсорбции и режимы, обеспечивающие наибольшую активность полученных катализаторов.
3. Обнаружена экстремальная температурная зависимость удельной поверхности и каталитической активности новых катализаторов Zn(OAc)2/Ay. Величина ТММ=50°С соответствует также максимуму на зависимостях начальных скоростей адсорбции и количества адсорбированного ацетата цинка от температуры.
4. Получены экспериментальным путем изотермы адсорбции С2Н2 и НС1 на (HgCb/АУ) и С2Н2 и СНзСООН на (Zn(OAc)2/Ay) при различных температурах и проведена их математическая обработка. Величины адсорбции CHjCOOH, С2Н2 н НС1 понижаются при увеличении температуры.
5. Проверена активность и стабильность катализаторов синтеза винилхлорида в лабораторных и промышленных условиях. Разработана новая технология приготовления ртутьсодержащего и цинкацетатного катализаторов синтеза ВХ и В А, соответственно.
6. С использованием стратегии выдвижения и дискриминации гипотез о механизмах каталитического синтеза винилацетата разработана кинетическая модель процесса на новом катализаторе и на катализаторе MAVC фирмы «Монтекатини». Предложен механизм реакции.
7. Новая технология приготовления АУ и катализатора синтеза винилхлорида прошла проверку и используется в промышленной практике Вьетнама (г. Вьети).