**Варданян Давид Варданович. Закономерности газофазного ацетоксилирования этилена на модифицированном палладиевом катализаторе : диссертация ... кандидата химических наук : 05.17.04.- Москва, 2003.- 134 с.: ил. РГБ ОД, 61 03-2/468-8**

Министерство общего и профессионального образования РФ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

На правах рукописи **Варданян Давид Варданович**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГАЗОФАЗНОГО АЦЕТОКСИЛИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ПАЛЛАДИЕВОМ**

**КАТАЛИЗАТОРЕ**

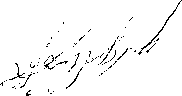
05.17.04 -Технология органических веществ

**Диссертация**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

**Научный руководитель: проф, д.х.н. Сапунов В.Н.**

*А*



**Москва 2003**

СОДЕРЖАНИЕ

Стр

[Введение 4](#bookmark2)

[Глава 1. Литературный обзор 7](#bookmark3)

1. [Катализаторные системы 10](#bookmark8)
2. [Параметры проведения процесса 20](#bookmark9)
3. [Кинетика, механизм и моделирование процесса 21](#bookmark10)

Глава 2. Исходные вещества, методика получения катализаторов и 32 проведения эксперимента и анализов

[2.1 Исходные вещества ... : 32](#bookmark19)

1. [Методика приготовления образцов катализаторов 32](#bookmark20)
2. [Методики определения основных компонентов катализатора ... 34](#bookmark21)
3. [Методика определения физико-химических характеристик но- 35](#bookmark22)

сителя

1. Описание технологической схемы стендовой установки синтеза 36 винилацетата
2. [Методика анализа реакционной смеси 40](#bookmark24)
3. [Методика математических расчетов 42](#bookmark25)

[Глава 3. Предварительные исследования 45](#bookmark26)

1. [Влияние природы носителя \_ 45](#bookmark27)

[3.1.2 Модификация носителя катализаторов на основе КССЗ 54](#bookmark28)

1. [Влияние природы ацетатов металлов 61](#bookmark29)

[Г лава 4. Влияние состава катализатора на показатели процесса 63](#bookmark30)

1. Влияние содержания палладия в катализаторе
2. Влияние содержания ацетата калия
3. Влияние содержания золота в катализаторе
4. Математическая модель эффективности катализатора

Г лава 5. Влияние изменения параметров процесса синтеза В А на его показатели

1. Влияние объемной скорости подачи парогазовой смеси
2. Влияние изменения давления
3. Влияние изменения концентрации кислорода в реакционной смеси
4. Влияние соотношения исходных компонентов - этилена и ук­сусной кислоты
5. Влияние температуры синтеза
6. Математическая модель процесса и обсуждение результатов ...

Выводы

Литература

Приложение

**ВВЕДЕНИЕ**

За последнее столетие метод промышленного получения винилацетата (ВА) прошел сложный путь развития поменяв сырьё с ацетилена на этилен и технологию - с жидкофазных на газофазные варианты. В настоящее время бо­лее 90% всего ВА производят методом газофазного ацетоксилирования этилена в присутствии модифицированных гетерогенных палладийсодержащих катали­заторов.

Актуальность проблемы. Показатели синтеза ВА из этилена во многом зависят от свойств (активности, избирательности, срока службы) сложного, смешанного, гетерогенного катализатора. Единственное производство ВА в РФ такого типа (50 ООО т/г., ООО «Ставролен», г.Буденовск) было куплено у фир­мы «Байер» ещё в 1975 г. Процесс полностью зависит от поставляемого из-за рубежа катализатора и уже не отвечает современным требованиям. Его интен­сификация осложняется тем, что научные основы создания промышленных ка­тализаторов такого типа в литературе отражены очень слабо. Аналогичная си­туация - с попытками моделирования, как влияния состава катализатора, так и влияния изменения исходных параметров процесса.

Поэтому любые исследования, посвященные разработке новых отечест­венных катализаторов синтеза ВА и моделированию процесса ацетоксилирова­ния в их присутствии, являются актуальными.

Цель работы. Изучение влияния состава (природы и режима обработки но­сителя, содержания палладия, природы и концентрации модификаторов) сме­шанного катализатора газофазного ацетоксилирования этилена на его актив­ность, избирательность и срок службы. Получение количественных закономер­ностей влияния изменения каждого компонента модифицированного контакта и исходных параметров процесса на его показатели. Разработка общей модели процесса с учетом влияния всей совокупности изменяемых факторов, включая дезактивацию катализатора.

Научная новизна. На базе предварительно гидротермо обработанного си- ликагелевого носителя КСС-3 разработан новый смешанный палладиевый ката­лизатор газофазного синтеза ВА. Способ его получения включает стадии пред­варительной обработки носителя, нанесения на него палладия и последующей модификацией контакта ацетатом калия и золотом.

Впервые разработана модель, позволившая оптимизировать состав катали­затора и адекватно описывающая влияние изменения его компонентов на ак­тивность, избирательность и срок службы контакта. Впервые в его присутствии детально исследована кинетика ацетоксилирования в условиях варьирования всех технологических параметров синтеза в широком диапазоне их изменения. Обработка всего массива полученных количественных зависимостей впервые позволила получить математическую модель ацетоксилирования, учитываю­щую изменение всех факторов, влияющих на показатели процесса.

Практическая ценность. Разработан новый промышленный катализатор синтеза ВА. На опытной установке проверена и подтверждена адекватность разработанной модели и показана возможность её применения для прогнозиро­вания изменения свойств катализатора во времени. Показана возможность мо-

делирования процесса ацетоксилирования этилена с учетом степени дезактива­ции катализатора.

Выводы

1. Показано влияние природы носителя, методов и режима их обработки на показатели синтезированных на их основе палладиевых катализаторов (активность, стойкость к дезактивации, избирательность) в реакции газофазного ацетоксилирования этилена.
2. В результате исследования влияния состава смешанного модифицированного палладиевого контакта на его способность эффективно и избирательно катализировать реакцию газофазного синтеза ВА из этилена разработана математическая модель, позволившая рассчитать оптимальный состав катализатора.
3. Впервые детально исследована кинетика процесса ацетоксилирования в присутствии отечественного палладиевого катализатора, модифициро- ваного ацетатом калия и золотом.
4. На основании полученных экспериментально кинетических зависимостей влияния основных параметров процесса, разработана его общая модель, адекватно описывающая изменение скорости и селективности процесса с учетом временной дезактивации катализатора.

Проведена аппробация модели на опытной установке ЗАО "Ереванский НИИ Пластполимер", подтвердившая возможность её применения для прогнозирования показателей процесса во времени с учетом совокупности изменения всех факторов.