

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК 661.741.143

МУСУЛМАНОВ НОРЙИГИТ ХАСАНОВИЧ

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ПАРОФАЗНОГО СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТАТА**

05.17.04 - Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

ТАШКЕНТ – 2011

Работа выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Икрамов Абдувахаб

Официальные оппоненты: Заслуженный деятель науки РУз,
доктор технических наук, профессор
Юнусов Мирахмад Пулатович

доктор химических наук, профессор
Ахмеров Кудрат Муфтаевич

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан

Защита диссертации состоится « » _____ 2011 г. в ____ часов
на заседании объединённого специализированного совета Д.067.24.02 при
Ташкентском химико-технологическом институте: 100011, г.Ташкент, ул.
А.Навои, 32.

E-mail: tashcti@ishonch.uz тел: 244-79-21, факс: (99871) 244-79-17

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ташкентского
химико-технологического института.

Автореферат разослан « » _____ 2011 г.

**Ученый секретарь объединенного
специализированного совета
доктор технических наук**

Ибодуллаев А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. Инновационная экономика и антикризисная программа, выполняемая под руководством Президента Республики Узбекистан, предусматривают производство инновационного продукта, локализацию производства на основе местного сырья. Это, в первую очередь, относится к химии и химической технологии и, в частности, к полимерам и их производным.

Среды кислородсодержащих соединений, производимых промышленностью основного органического и нефтехимического синтеза, наиболее важное место занимает винилацетат (ВА). Сегодня в промышленности из винилацетата производится, в основном, поливинилацетат (ПВА). Поливинилацетат является безценным полимером, широко применяемым в различных отраслях экономики. На основе ПВА в большом количестве изготавливаются водорастворимые латексные краски, водорастворимые эмульсии, широко используемые в строительстве. Он составляет основу клеев, применяется при производстве мебели. ПВА является эффективным средством борьбы с радиацией. Так, весь производимый на Украине ПВА направляют на ликвидацию последствий аварии на Чернобыльской АЭС. Гидролизом ПВА получают поливиниловый спирт, идущий на производство синтетического волокна «винол» и лекарственных препаратов.

Винилацетат получают в промышленности в жидкой или паровой фазе, в основном, из ацетилен и уксусной кислоты, а также окислением этилена в присутствии уксусной кислоты. При жидкофазном методе взаимодействие ацетилен с уксусной кислотой протекает с выходом 3 – 5% за один проход на катализаторе – соли ртути в присутствии минеральных и органических кислот (серная, фосфорная, сульфокислоты и др.), которые, как известно, являются ядовитыми веществами. Парофазный процесс осуществляется в присутствии в качестве катализатора ацетата цинка, нанесенного на активированный уголь, производство которого отсутствует не только в Узбекистане, но и в странах СНГ. Он является импортируемым материалом (фирма «Монте Катин», Италия).

Следует отметить, что до настоящего время производство винилацетата в республике отсутствует и он импортируется. В то же время потребность экономики Узбекистана в поливинилацетате составляет 7-10 тысяч тонн в год.

Из вышеизложенного следует, что создание технологии получения винилацетата на основе доступного местного сырья – уксусной кислоты и ацетилен, а также разработка эффективных высокопроизводительных и стабильных катализаторов процесса с заранее заданными свойствами является весьма актуальной задачей и даст возможность наладить производство ВА на ОАО «Навоиазот».

Изыскание катализаторов как для новых, так и для усовершенствования уже существующих процессов является одним из ведущих факторов технического прогресса. С точки зрения охраны окружающей среды от вредных промышленных выбросов и создания безотходных технологий большой интерес представляет использование ацетиленосодержащих отходящих газов производства ОАО «Навоиазот», которые до настоящего времени не находят применения, а сжигаются в факелах.

Степень изученности проблемы. Технология производства винилацетата на основе ацетилена и этилена разработана, в основном, зарубежными учёными. Однако, вопрос о разработке высокоэффективных полифункциональных катализаторов винилирования уксусной кислоты до конца не изучен. Очевидно, решение данного вопроса даст возможность наладить производство винилацетата в Узбекистане на ОАО «Навоиазот».

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертационная работа проводилась в рамках инновационного проекта Комитета по координации и развитию науки и технологии при КМ РУз ИДК-З на тему «Разработка технологии производства стабильных, высокоэффективных катализаторов на базе местного сырья и внедрение ее на опытно-промышленной установке».

Цель исследования: Разработка новых высокоэффективных ресурсо- и энергосберегающих технологий производства гетерогенных катализаторов на основе местного сырья для синтеза винилацетата из уксусной кислоты и ацетилена. Создание научных основ приготовления катализаторов винилирования уксусной кислоты с заранее заданными свойствами и изучение их текстурных свойств также является целью исследования.

Задачи исследования:

- установление некоторых закономерностей формирования структур вновь синтезированных гетерогенных катализаторов получения винилацетата;
- разработка оптимальных условий синтеза винилацетата из уксусной кислоты и ацетилена в присутствии разработанных катализаторов;
- разработка технологии производства гетерогенных катализаторов для синтеза винилацетата;
- создание нормативно-технической документации производства высоко-селективных катализаторов процесса;
- выпуск опытной партии катализатора и его испытание.

Объект и предмет исследования. В качестве объектов исследования использованы ацетилен, ацетиленосодержащие газы производства ацетилена, уксусная кислота, оксиды и уксуснокислые соли цинка, кадмия, гидроксид алюминия, пептизирующие реагенты. Предмет исследования - изучение процесса синтеза винилацетата реакцией уксусной кислоты с ацетиленом в присутствии разработанных катализаторов, исследование текстурных свойств гетерогенных катализаторов, наработка их опытной партии, а также применение их для винилирования уксусной кислоты.

Методы исследования. Физико-химический, рентгенографический, термический, хроматографический анализы, а также физико-механические методы исследования и испытаний.

Основные положения, выносимые на защиту.

- результаты разработки новых высокоэффективных гетерогенных катализаторов винилирования уксусной кислоты с заранее заданными свойствами на основе соединений цинка, кадмия, висмута, меди, железа и алюминия;
- результаты винилирования уксусной кислоты в присутствии моно- и полифункциональных катализаторов;
- закономерности формирования структуры новых смешанных полифункциональных катализаторов винилирования уксусной кислоты;
- технология производства высокоэффективных катализаторов синтеза винилацетата.

Научная новизна. Впервые проведены систематические исследования по изучению основных закономерностей селективности разработанных гетерогенных катализаторов получения винилацетата в жидкой и паровой фазе реакцией уксусной кислоты с ацетиленом. Разработаны новые катализаторы на основе местного сырья - оксидов и солей цинка, кадмия, висмута и оксида алюминия вместо известных катализаторов, наносимых на активированный уголь. Экспериментально установлено, что селективность катализаторов винилирования уксусной кислоты сильно зависит от активных компонентов катализатора.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Показана перспективность применения синтезированных каталитических систем на основе соединений цинка, кадмия, висмута, меди, железа и других, нанесенных на оксид алюминия для эффективного винилирования уксусной кислоты в паровой и жидкой фазах. Установлено, что цинк - алюминиевый катализатор (ЦА-1) избирательно работает при парофазном получении винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты. Выпущена опытная партия данного катализатора в опытном цехе УзКФИТИ им.А.Султанова. Описан предположительный механизм образования винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты в присутствии разработанных катализаторов.

Разработана технология получения нового высокоэффективного, стабильного кадмий (цинк-) алюминиевого катализатора (КЦА-1) на основе местного сырья, выпускаемого Алмалыкским горнометаллургическим комбинатом. Предлагаемую технологию синтеза винилацетата можно осуществить путем незначительного изменения существующей линии производства ацетальдегида на ОАО «Навоиазот».

Реализация результатов. Разработаны, согласованы и утверждены соответствующими организациями нормативно-техническая документация, технологический регламент и исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки производства кадмий (цинк) алюминиевого катализатора (КЦА-1). Получен акт испытаний КЦА-1 катализатора.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и представлены на: Международной научно-технической конференции, посвященной 15-летию Навоийского государственного горного института (г.Навои 12-14 мая 2010 г.); III Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы аналитической химии»(Термез 2010г. 21-23 апреля); Труды научно-технической конференции молодых ученых «Умидли кимёгарлар-2009» ТКТИ; Сборник научных трудов II Республиканской научно-технической конференции (Джизак 2009 г. 15-16 мая; 2010г. 14-15 мая), Сборник научных трудов Республиканской научно-технической конференции (Ташкент 2009 г. ТКТИ, 22-23 октября).

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 4 журнальных статьи и 6 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов экспериментов, технологической части, выводов, списка цитируемой литературы из 115 наименований и приложения. Работа напечатана на 110 страницах компьютерного текста, содержит 22 таблицы и 8 рисунков.

Автор выражает искреннюю благодарность д.т.н., проф. С.М.Турабжонову, к.х.н., доц. Н.С.Тангярикову, инженерно-техническим сотрудникам ОАО «Навоиазот» В.В.Пак и А.В.Тен за консультации и помощь при проведении настоящего исследования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность, сформулированы цели и задачи исследования. Показана научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В первой главе приведен анализ известных в литературе данных по синтезу винилацетата (ВА) на основе ацетилен и путем окисления этилена в присутствии уксусной кислоты.

Во второй главе приведено описание исходных веществ для синтеза винилацетата и приготовления катализаторов. Представлена методика приготовления катализаторов и определения их свойств. Описана методика синтеза винилацетата в жидкой и паровой фазе в лабораторных условиях.

В третьей главе обсуждены результаты исследования по винилированию уксусной кислоты в паровой фазе в присутствии разработанных моно- и бифункциональных катализаторов.

Некоторые аспекты подбора катализаторов парового получения винилацетата на основе ацетилен. Реакция винилирования ацетилен относится к сложным параллельно-последовательным реакциям, включающим присоединение нуклеофильных реагентов к тройной связи (винилирование уксусной кислоты) с образованием ВА, а также образование в качестве побочных продуктов ацетальдегида, ацетона и др. Сочетание всех этих процессов возможно в паровой фазе при наличии катализаторов, обладающих полифункциональными свойствами.

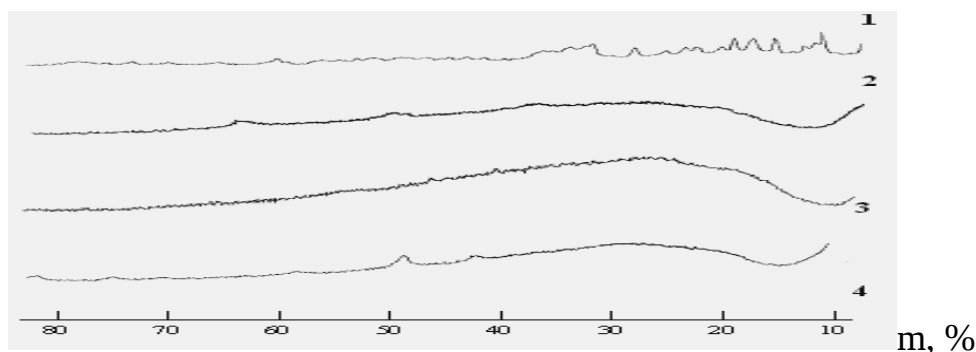
Согласно положений, развитых Р.М.Флидом и сотрудниками, относительно подбора активных и селективных катализаторов, ацетилен и его производные реагируют с катализатором по типу донорно-акцепторного взаимодействия, т.е. активация ацетилена характеризуется как поляризацией молекулы за счёт смещения электронной плотности π -электронов на свободные s-орбитали иона металла, и, как следствие, протонизацией молекулы ацетилена в комплексе, так и за счёт образования дативной π -связи, путем перехода d – электронов металла на разрыхляющую орбиталь ацетиленовой связи. Способность к образованию дативной π -связи зависит от подвижности d – электронов металла и может быть охарактеризована величиной потенциала ионизации иона.

Катализатор должен быть активным и к присоединяемой к ацетилену молекуле. В результате на поверхности катализатора образуется тройной комплекс, перераспределение внутри которого приводит к продуктам присоединения. В нашем случае в качестве основного целевого продукта образуется ВА.

В ходе исследования промотирования соединений цинка и кадмия фторидами рентгенографическим анализом установлено, что оксиды цинка, кадмия, железа, алюминия и других металлов во время приготовления образуют гидроксифториды: $\text{Cd}(\text{OH})\text{F}$, $\text{Zn}(\text{OH})\text{F}$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$, $\text{Al}(\text{OH})\text{F}_2$ и др., которые, судя по всему и ответственны за высокую каталитическую активность получаемых катализаторов.

Экспериментально установлено, что активность катализатора во многом зависит от метода его приготовления. Катализаторы, полученные методом «горячей пропитки» носителя активными компонентами оказались малоактивными, не стабильными и не селективными, так как при таком приготовлении катализаторов не наблюдается образование гидроксифторидов.

При приготовлении катализаторов методом мокрого смешивания активных компонентов оксид цинка, фторид кадмия и др. с пептизацией носителя соединениями фтора – плавиковая кислота, фтористый аммоний или алюминий образуются гидроксифториды, которые ответственны за винилирование уксусной кислоты. Образование гидроксифторидов доказано снятием рентгенограмм полученных катализаторов (рис.1.)



1. КЦА-1 катализатор – при 550⁰С; 2. ЦА-1 катализатор – при 555⁰С;
3. КЦА-2 катализатор – при 565⁰С; 4. КЦА-3 катализатор – при 580⁰С

Рис.1. Рентгенограммы кадмий (цинк-)алюминиевых катализаторов

Рентгенографическими исследованиями установлено, что катализаторы обладают достаточно высокой активностью в полиаморфно-кристаллическом состоянии, когда сохраняется химически связанная вода. С повышением температуры прокаливания от 500 до 650⁰С увеличивается доля кристаллической фазы, уменьшается количество химически связанной воды, начинается разложение гидроксифторидов, вследствие чего уменьшается удельная поверхность катализатора и снижается его активность.

Катализаторы, предназначенные для винилирования уксусной кислоты приготовлены мокрым способом. В качестве пептизирующего агента использована 10 % фтористоводородная кислота.

Состав синтезированных катализаторов: CdF₂-10%, ZnO-10%, Al₂O₃-80%, 10%HF-190мл (КЦА-1); ZnO-20%, Al₂O₃-80%, 10%HF-170 мл (ЦА-1); CdF₂-10%, ZnO-15%, Al₂O₃-75%, 10%HF-170 мл (КЦА -2); CdF₂-3%, ZnO-7%, Al₂O₃-90%, 10% HF-150 мл (КЦА-3).

Для установления индивидуальности катализаторов снимали рентгенограммы на установке ДРОН- 2 с Cu-антикатодом.

Сравнение межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей линий рентгенограмм показывает, что образец КЦА-1 является наиболее кристаллическим соединением. Второе место по степени кристаллизации занимает образец КЦА-3. Рентгенограммы катализаторов ЦА-1 и КЦА-2 идентичны по степени кристаллизации, эти образцы могут быть отнесены к аморфным веществам. Следует отметить, что повышение содержания ионов фтора приводит к повышению степени кристаллизации катализаторов.

Термический анализ (рис. 2 и 3.) регистрировали на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей со скоростью 10 град/мин и навеской 104 мг при чувствительности гальванометров Т-1200, ТГ-200, ДТА-1/10, ДТГ-1/10 в атмосферных условиях. Держателем служил корундовый тигель диаметром 10 мм без крышки. В качестве эталона использовали γ-Al₂O₃.

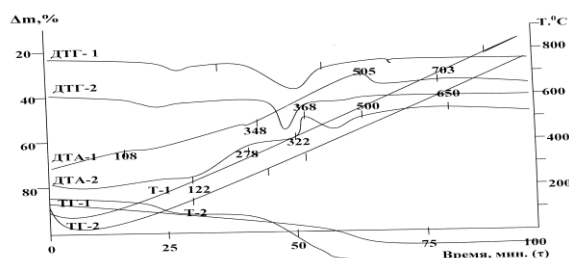


Рис.2. Дериватограммы катализаторов КЦА-1 и ЦА-1.

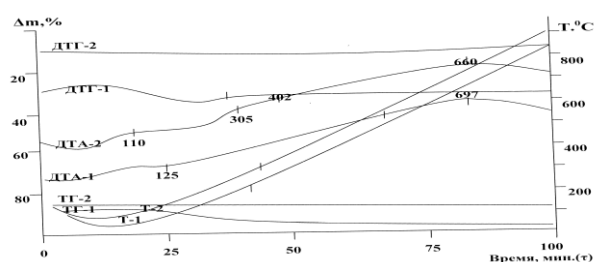


Рис.3. Дериватограммы катализаторов КЦА-2 и КЦА-3.

На кривой нагревания катализатора КЦА-1 обнаружены два эндотермических эффекта при 108 и 348⁰С и два экзотермических эффекта при 505 и 703⁰С. Первый эндотермический эффект протекает в интервале температур 60-162⁰С и потеря массы по ТГ составляет 4,03%. Второй эндотермический эффект также сопровождается уменьшением массы. Убыль массы в диапазоне 162-435⁰С – 46,77%.

Два экзотермических эффекта имеют место в интервале температур 435-618⁰С, 618-800⁰С и потеря массы составляет 6,08 и 0,81 %, соответственно. Общая потеря массы в диапазоне 200-800⁰С – 57,69%. Кривая нагревания катализатора ЦА-1 характеризуется двумя эндотермическими эффектами при 122, 322⁰С и четырьмя экзотермическими эффектами при 278, 368, 500 и 650⁰С. Природа появления первого эндотермического эффекта связана с удалением 4,08% массы. Второй эндотермический эффект в интервале температуры 292-338⁰С сопровождается уменьшением массы на 6,12%. Характер последующих экзотермических процессов обусловлен уменьшением массы и образованием новых соединений за счет взаимодействия компонентов. Общая убыль массы в диапазоне температур 200-800⁰С по кривой ТГ составляет 22,86 %.

На кривой ДТА катализатора КЦА-2 обнаружены один эндотермический эффект при 125⁰С и один экзотермический эффект при 697⁰С. Появление первого эндотермического эффекта связано с удалением массы в интервал температур 60 – 360⁰С на 9,34%. Широкий экзотермический эффект зафиксирован в диапазоне температур 370 – 850⁰С и потеря массы составляет 3,89%. Общая потеря массы в диапазоне температур 20 – 850⁰С – 13,23%. Кривая нагревания катализатора КЦА-3 характеризуется тремя эндотермическими эффектами при 110, 305, 402⁰С, появление которых обусловлено уменьшением массы на 2,33%. Характер экзотермического эффекта при 660⁰С связан с частичным уменьшением массы на 1,33% и химическим взаимодействием компонентов катализатора. Общая убыль массы в интервале температур 60-800⁰С -10,66%. По термической устойчивости катализаторы можно расположить в следующий ряд КЦА-3> КЦА-2>ЦА-1>КЦА-1.

При исследовании винилирования уксусной кислоты в присутствии вышеприведенных катализаторов экспериментально установлено, что они проявляют активность в интервале температур 180⁰-320⁰С. Именно в этой области наблюдаются эндотермические эффекты всех катализаторов, а по избирательности катализаторы ЦА-1 и КЦА-2 превосходят катализаторы КЦА-1 и КЦА-3. Это объясняется тем, что катализаторы ЦА-1 и КЦА-2 имеют аморфную, а катализаторы КЦА-1 и КЦА-3 -аморфно-кристаллическую структуру.

Разработка и исследование свойств новых каталитических систем для синтеза винилацетата реакцией винилирования уксусной кислоты в жидкой и паровой фазе

Синтез винилацетата в жидкой фазе и основные закономерности процесса. Реакцию проводили в реакторе типа барботера в интервале температур 60-70⁰С. В качестве катализатора использовали одно- и многокомпонентные системы на основе ацетатов кадмия, цинка, меди и железа, а также висмута. Винилацетат по мере его образования выводился из зоны реакции в виде паров, извлекаемых избыточным ацетиленом. Их конденсировали в холодильнике - ловушке и направляли на ректификацию. Отделяемый от жидкости ацетилен возвращался в систему.

Изучено влияние состава катализатора на выход винилацетата и производительность процесса (табл.1).

Таблица 1

Влияние состава катализатора на выход винилацетата и производительность процесса ($T=65-70^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{C}_2\text{H}_2} - 75 \text{ л/л CH}_3\text{COOH}$ час. Количество катализатора -5% от массы уксусной кислоты)

№	Состав катализатора, %	Производительность процесса, г/л.кат.час	Выход винилацетата на прореагировавший ацетилен, %	Конверсия ацетилена, %
1	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	120,0	65,0	85,0
2	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	115,3	58,0	83,0
3	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	100,0	53,0	75,0
4	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	45,0	29,0	70,0
5	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$: $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2=1:1$	132,0	67,0	86,0
6	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -70,0 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -30,0	82,0	72,0	81,0
7	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -70,0 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -20,0 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -10,0	95,0	82,0	84,0
8	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -70,0 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -20,0 $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 10,0	110,0	88,0	92,0

Из таблицы видно, что наибольший выход винилацетата и производительность процесса имеют место при использовании двух- и трехкомпонентных систем (катализаторы №5-8). Среди однокомпонентных систем наибольшую активность проявляет ацетат меди, что объясняется тем, что ионы меди образуют активные комплексы с ацетиленом.

Установлено, что избирательность процесса, в основном, зависит от скорости подачи ацетилена (табл.2).

Таблица 2

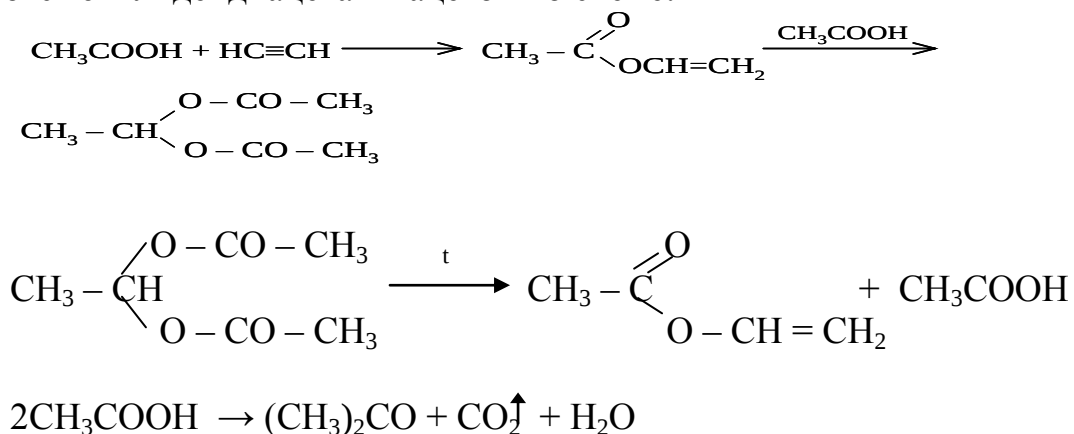
Зависимость избирательности процесса от скорости подачи ацетилена. Катализатор $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -5% от массы уксусной кислоты. $T=70^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} - 500 \text{ см}^3$

№	Скорость подачи ацетилена, л/ч	Состав катализата, % масс.		
		Винилацетат	Этилидендиацетат	Σ побочных продуктов
1.	50	15,0	82,0	3,0
2	75	65,0	32,0	3,0
2.	100	70,0	26,0	4,0
3.	150	75,0	21,0	4,0
4.	200	84,0	15,0	1,0

5.	250	95,0	3,0	2,0
6.	300,0	96,0	3,5	0,5

Доказано, что с увеличением скорости подачи ацетилена содержание винилацетата в продуктах реакции увеличивается. Однако проведение процесса при больших скоростях подачи ацетилена связано с определенными трудностями. Исходя из этого, в дальнейшем процесс осуществляли при объемной скорости подачи ацетилена 100-150 л*час⁻¹ (70-75 л/л CH₃COOH час).

В качестве побочных продуктов при жидкофазном винилировании образуются этилидендиацетат и ацетон по схеме:



Образование этилидендиацетата доказывали следующим образом. Катализат пропускали через слой алюмосиликатного катализатора Гудри при 280-420⁰С с объемной скоростью 0,4 - 0,6 л*час⁻¹. Установлено, что с повышением температуры степень разложения этилидендиацетата увеличивается (табл.3.). Для доказательства этого проведен встречный синтез: уксусная кислота пропущена через слой катализатора при 200-420⁰С, получен ацетон с выходом 85,0-90,0%. Обнаружение в продуктах воды в количестве 1-4 % еще раз подтверждает это.

Таблица 3

Зависимость степени разложения этилидендиацетата от температуры

№	Температура, °С	Состав катализата, % масс.			
		Этилидендиацетат	Винилацетат	Уксусная кислота	Ацетон
1.	280	32	42,0	26,0	-
2.	300	28	50,0	22,0	-
3.	320	21,0	59,0	18,0	2,0
4.	330	14,0	72,0	8,0	6,0
5.	360	8,0	80,0	2,0	10,0
6.	380	6,0	80,0	2,0	12
7.	400	3,0	80,0	1,0	16,0
8.	420	следы	80,0	-	20,0

Доказано, что при 280⁰С выход этилидендиацетата в составе катализата 32 %, а при 420⁰С остаются лишь его следы, одновременно наблюдается увеличение выхода винилацетата от 42,0% (при 280⁰С) до 80,0% (при 420⁰С) и рост степени образования ацетона от 2,0% (при 320⁰С) до 20,0% (при 420⁰С).

Изучено влияние объемной скорости ацетилен и температуры на выход винилацетата (табл.4 - 5).

Таблица 4

Влияние объемной скорости ацетилен на селективность процесса, Т=70-80⁰С. Состав катализатора Zn(CH₃COO)₂ -70%, Cd(CH₃COO)₂-20%, Cu(CH₃COO)₂-10%, а количество его 2,0%

Объемная скорость ацетилен, л*час ⁻¹	Состав катализата, %		
	Ацетон	Винилацетат	Этилидендиацетат
50	5,0	55,0	40,0
75	7,0	82,0	11,0
100	8,0	83,0	9,0
150	6,0	85,0	9,0
200	5,0	88,0	7,0
250	6,0	79,0	8,0

Из таблицы видно, что с увеличением объемной скорости ацетилен селективность образования винилацетата плавно повышается. При малых объемных скоростях к образовавшемуся винилацетату, вероятно, присоединяется уксусная кислота с образованием этилидендиацетата.

Таблица 5

Влияние температуры на селективность образования винилацетата Катализатор: Zn(CH₃COO)₂-70%, Cd(CH₃COO)₂-20%, Cu(CH₃COO)₂ - 10%, V_{C₂H₂} -75 л*час⁻¹

Температура, ⁰ С	Состав катализата, %		
	Ацетон	Винилацетат	Этилидендиацетат
70	5,0	82,0	6,0
80	7,0	85,0	8,0
90	10,0	82,0	8,0
100	14,0	75,0	11,0
110	17,0	65,0	18,0
120	20,0	60,0	20,0

Установлено, что с повышением температуры содержание ацетона и этилидендиацетата в катализате плавно повышается.

Таким образом, изучено влияние объемной скорости ацетилен и температуры на селективность образования винилацетата в присутствии катализатора состава Zn(CH₃COO)₂ -70%, Cd(CH₃COO)₂-20%, Cu(CH₃COO)₂-10% и Cu(CH₃COO)₂-100%. Определены некоторые закономерности процесса.

Синтез винилацетата в паровой фазе и основные закономерности процесса. В промышленности винилацетат получают винилированием уксусной кислоты ацетиленом при 170-210⁰С в присутствии ацетата цинка на активированном угле. Недостатком катализатора является его низкая механическая прочность и использование специальных марок активированного угля.

Разработаны новые катализаторы на базе промышленного доступного сырья (табл.6). В качестве носителя использовали γ -Al₂O₃. Изучено влияние температуры, объемной скорости, состава катализатора, соотношения исходных веществ и высоты слоя катализатора на избирательность процесса получения винилацетата и конверсию ацетилена (табл. 6, 7, 8, рис. 4).

Экспериментально установлено, что образование винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты в паровой фазе начинается с температуры 140⁰С. Однако, при этом выход винилацетата и конверсия ацетилена низки. Начиная с 160⁰С они заметно увеличиваются и при 170⁰С достигают 85,0 и 90,0 % соответственно. Изучены физико-механические и эксплуатационные характеристики разработанных катализаторов (табл.6).

Таблица 6

Физико-механические и эксплуатационные характеристики разработанных катализаторов

№ п.п	Состав, масс %	Удельная поверхность, м ² /г	Механическая прочность, мПа	Длительность пробега до регенерации, час	Производительность, г/л*кат* час	Средняя конверсия ацетилена, %
1.	Cu(CH ₃ COO) ₂ -20,0 Al ₂ O ₃ -80,0	78,0	4,2	36,0	42,0	80
2.	Zn(CH ₃ COO) ₂ -25,0 Al ₂ O ₃ -75,0	160	8,6	120,0	95	76,0
3.	Cd(CH ₃ COO) ₂ -25,0 Al ₂ O ₃ -75,0	142	8,0	96,0	82	82,0
4.	Fe(CH ₃ COO) ₂ -25,0 Al ₂ O ₃ -75,0	-	5,2	56,0	48,0	72,0
5.	Cd(CH ₃ COO) ₂ -15,0 Zn(CH ₃ COO) ₂ -15,0 Al ₂ O ₃ -70,0	128	7,8	144,0	92	95,0
6.	Zn(CH ₃ COO) ₂ -20,0 Cd(CH ₃ COO) ₂ -15,0 Al ₂ O ₃ -65,0	120	5,6	72,0	98,0	93,0
7.	Zn(CH ₃ COO) ₂ -20,0 Cd(CH ₃ COO) ₂ -20,0 Bi(CH ₃ COO) ₃ - 0,1 Al ₂ O ₃ -59,9	75,0	5,4	55	330	75

Установлено, что наибольшая производительность и стабильность достигается при использовании двухкомпонентных систем - смеси ацетатов кадмия и цинка. Использование ацетата меди в паровой фазе не дало положительного результата, поскольку катализатор быстро терял свою активность из-за полимеризации ацетиленов с образованием купрена.

Изучена зависимость селективности процесса от соотношения исходных реагентов (табл.7).

Таблица 7

Зависимость селективности процесса от соотношения $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{C}_2\text{H}_2$, $T=170^\circ\text{C}$, катализатор состава $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-}15,0\%+\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-}15,0\%+\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}70,0(\text{№ } 5)$, $V_{\text{C}_2\text{H}_2}=100 \text{ л}\cdot\text{час}^{-1}$

Соотношение C_2H_2 : CH_3COOH ; моль	Содержание в продуктах реакции, %			Конверсия ацетиленов, %
	Винилацетат	Этилидендиацетат	Ацетон	
1	50,0	36,0	14,0	66,0
2	58,0	26,0	16,0	71,0
3	66,0	20,0	14,0	78,0
4	71,0	17,0	12,0	72,0
5	80,0	11,0	8,0	85,0
6	83,0	9,0	8,0	86,0
7	85,0	8,0	7,0	88,0
8	88,0	7,0	5,0	90,0

Доказано, что в синтезе винилацетата существенную роль играет соотношение уксусной кислоты и ацетиленов. С его увеличением от 1 до 8 наблюдается плавное повышение выхода винилацетата и избирательности процесса, а также уменьшение количества побочных продуктов (этилидендиацетат и ацетон).

Определено влияние высоты слоя катализатора на избирательность процесса и конверсию ацетиленов (рис.3.5).

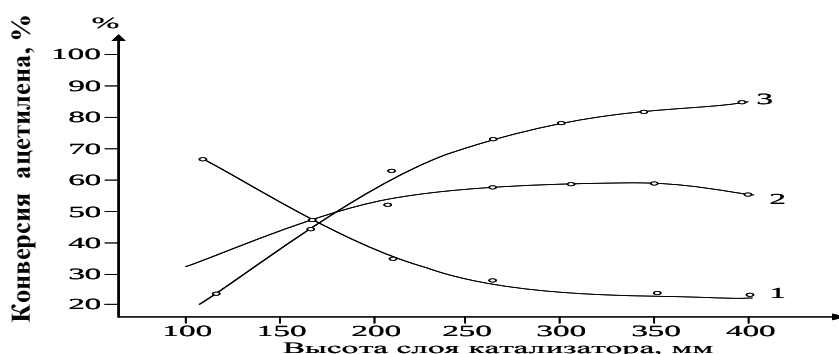


Рис.4. Зависимость избирательности образования винилацетата (1), этилидендиацетата (2) и конверсии ацетиленов (3) от высоты слоя катализатора.

Показано, что с увеличением высоты слоя катализатора увеличиваются конверсия ацетиленов и выход этилидендиацетата, а образование винил-

ацетата уменьшается. Уменьшение выхода винилацетата обуславливают образованием ряда побочных продуктов при большом слое катализатора. Исходя из этого, высоту слоя катализатора выбрали в пределах 100 мм.

Исследовано влияние состава ацетатов на выход винилацетата по уксусной кислоте и производительность катализатора (табл.8).

Таблица 8

Влияние состава ацетатов на выход винилацетата и производительность катализатора. $T = 170^{\circ}\text{C}$

№	Ацетаты, % вес остальное Al_2O_3 .			Соотношение ацетатов $\text{Zn} : \text{Cd}$	Производительность катализатора, г/л*кат*час	Выход винилацетата по уксусной кислоте, %
	Zn	Cd	Bi			
1.	11,0	11,0	1	1:1	340	94,8
2.	20,0	20,0	0,1	1:1	330	92,1
3.	10,5	10,5	2	1:1	318	88,7
4.	10,0	10,0	5	1:1	314	87,6
5.	12,1	12,1	-	1:1	315	87,8
6.	17,0	5,0	1	3:1	256	71,4
7.	16,5	5,5	2	3:1	240	66,9
8.	18	9,0	-	2:1	220	61,3
9.	20,7	2,3	1	9:1	218	63,6
10.	20,8	2,2	2	9:1	210	60,8
11.	21,6	2,4	-	9:1	200	55,8

Из таблицы видно, что при равном соотношении ацетатов цинка и кадмия с добавками ацетата висмута выход винилацетата увеличивается от 87,6 % до 94,8%, а производительность катализатора - от 315 до 340 г/л*кат*час. С увеличением соотношения ацетата цинка и кадмия от 3:1 до 9:1 наблюдается плавное снижение выхода винилацетата от 71,4 до 55,8%, а производительности катализатора - от 256 до 200 г/л*кат*час.

Таким образом, изучен процесс получения винилацетата винилированием уксусной кислоты в жидкой и паровой фазах в присутствии катализаторов на основе ацетатов металлов. Установлено, что выход винилацетата и производительность катализатора сильно зависят от природы ацетатов и их соотношения в составе катализатора.

Каталитический парофазный синтез винилацетата винилированием уксусной кислоты в опытно-промышленном реакторе ЦЗЛ ОАО «Навоiazот»

Исследован синтез винилацетата из ацетилен (чистый ацетилен и рециркулирующий газ цеха 007) и уксусной кислоты в паровой фазе в присутствии вновь синтезированных кадмий (цинк-) алюминиевых гетерогенных катализаторов на опытно - промышленной установке центральной заводской лаборатории ОАО Навоiazот. Для сравнения в аналогичных условиях испытан катализатор винилирования уксусной кислоты, при-

меняемый для получения винилацетата на родственных предприятиях – контрольный образец – 30,84 % $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ г на активированном угле.

Установлены параметры технологического процесса и расчетные данные по испытанию катализаторов винилирования уксусной кислоты с использованием ацетилен-концентрата (табл. 9, 10).

Таблица 9

Технологические параметры испытания катализаторов парового винилирования уксусной кислоты.

№ Катализатора	Состав и содержание катализатора, %		Расход газа, средн.		Расход УК за смену, средний см^3	Температура средняя, °C	Мольное соотношение C_2H_2 : УК	Объемная скорость, $\text{л} \cdot \text{час}^{-1}$
	Состав	Содержание, %	За 1 час, $\text{дм}^3/\text{час}$	За смену, дм^3				
Контроль	$\text{Zn}(\text{AcO})_2$, активированный уголь	30 %, 70 %	45-50	253,5	87,5	188,6	7,76 : 1	227,5
КЦА-1	CdF_2	10,0	45-50	300,5	87,5	185,0	9,2 : 1	231,5
	ZnO	10,0						
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80,0						
ЦА-1	ZnO	20,0	45-50	336,7	134,6	182	6,7 : 1	240,0
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80,0						
КЦА-2	CdF_2	15,0	45-50	338,2	202	188	4,49 : 1	240,0
	ZnO	10,0						
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	75,0						
КЦА-3	CdF_2	3,0	45-50	304,6	83,25	187	9,8 : 1	239,0
	ZnO	7,0						
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	90,0						

Состав используемого ацетилена - концентрата:

- C_2H_2 – 99,42 % об.
- Инертные газы ($\text{CO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$) – 0,58 % об.,

что соответствует нормам ТУ Уз. 6.1-44-95 с изменениями №1, 2.

По количественным и качественным данным конденсата рассчитана селективность катализатора по винилацетату. По количеству уксусной кислоты, поданной на синтез, количеству полученного винилацетата была определена степень конверсии до винилацетата за один проход сырья - уксусной кислоты и газа. По расходу газа и объему загруженного катализатора рассчитана объемная скорость.

По массе синтезированного винилацетата, объему и массе загруженного катализатора рассчитана производительность катализатора – съем винилацетата с единицы объема (или массы) катализатора за единицу времени (час). Продолжительность пробега катализатора оценивалась по заметному снижению степени конверсии, селективности по винилацетату и производительности.

Таблица 10

Расчетные данные по испытанию катализаторов винилирования уксусной кислоты (синтезы с использованием в качестве сырья ацетилен-концентрата)

Состав катализатора	Продолжительность пробега катализатора, час	Степень конверсии, %		Селективность по полученным продуктам реакции, %		Производительность, мг/см ³ /час		Производительность, мг/г час	
		Min- max	Сред- нее	Min- max	Сред- нее	Min- max	Сред- нее	Min- max	Сред- нее
Zn(AcO) ₂	29	4,95-12,23	8,35	51,97-56,42	54,67	6,31-15,6	10,67	9,9-24,45	16,74
КЦА-1	>>29	10,63-14,38	6,9-14,38	50,59-63,4	56,17	6,92-14,36	11,4	14,28-27,35	21,22
ЦА-1	35	5,66-26,04	10,61	36,68-81,86	54,95	4,37-21,2	11,79	7,02-34,07	18,94
КЦА-2	45,5	1,61-12,3	5,44	12,64-61,97	34,64	3,34-32,62	14,26	3,98-38,82	16,97
КЦА-3	6	3,04-18,49	2,97	1,85-54,8	32,17	1,02-9,8	3,62	1,71-16,38	6,04

Сопоставление результатов исследования процесса на разработанных катализаторах и контрольном образце дает возможность сделать следующие выводы:

- при винилировании уксусной кислоты чистым ацетиленом лучшие характеристики имели образцы катализаторов КЦА-1 и ЦА-1. Они обеспечивали более высокую конверсию уксусной кислоты до целевого продукта, отличались более высокой производительностью и селективностью, чем контрольные образцы, а также КЦА-2 и КЦА-3;

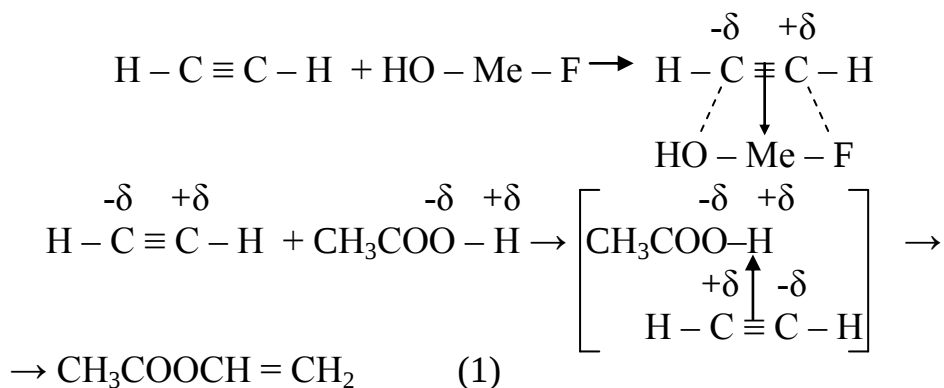
- образцы катализаторов КЦА-1, ЦА-1 и КЦА-2 имели более продолжительный пробег активной работы в сравнении с синтезированным в ЦЗЛ ОАО «Навоизот» контрольным образцом.

Таким образом, проведенные исследования образцов КЦА-1, ЦА-1, КЦА-2 и КЦА-3 катализаторов показали, что катализаторные экструдаты в процессе испытаний их с количеством термосмен 4 – 6 не разрушаются; лучшие результаты винилирования уксусной кислоты на чистом ацетилене

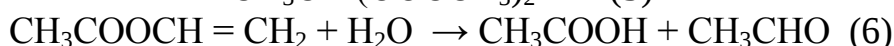
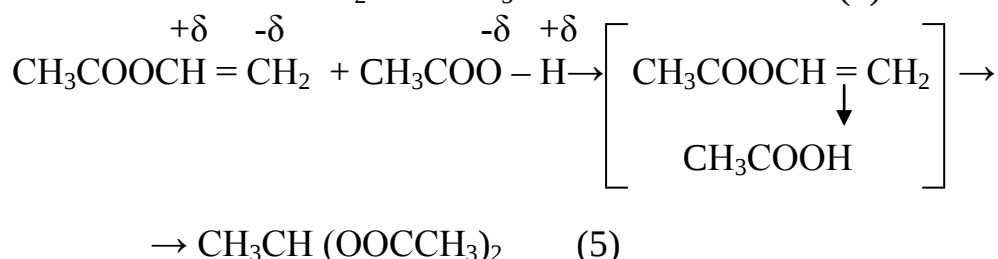
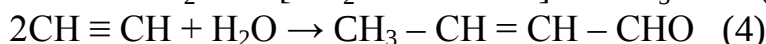
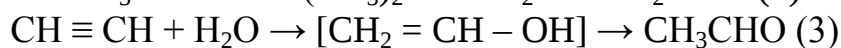
обеспечивают образцы КЦА-1 и ЦА-1 катализаторов. Получен акт испытаний КЦА-1 катализатора. Наименее эффективным из испытанных образцов оказался катализатор КЦА-4.

Химизм процесса винилирования уксусной кислоты

При парофазном винилировании уксусной кислоты винилацетат образуется по схеме:

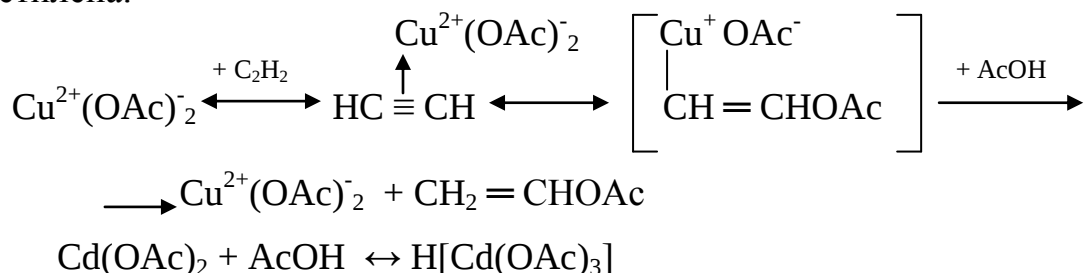


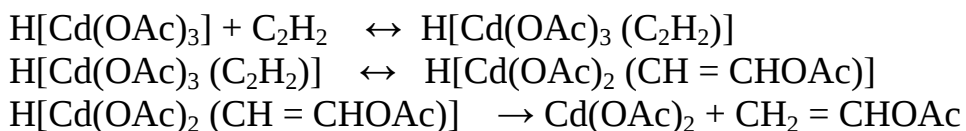
Образование винилацетата зависит от соотношения ацетилен и уксусной кислоты. Наряду с основным продуктом – винилацетатом образуются побочные продукты по схеме:



Из приведенной схемы видно, что при избытке уксусной кислоты образуется ацетон (2) и этилидендиацетат (5), а при избытке ацетилен - уксусный (3) и кротоновый альдегиды (4). Кроме этого, образующаяся во время реакции вода приводит к частичному гидролизу винилацетата (6). Исходя из этого, для реакции винилирования уксусной кислотой брали избыток ацетилен и проводили реакцию при соотношении уксусной кислоты и ацетилена 1: 3,5-5.

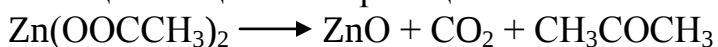
Реакция протекает через образование поверхностных π – комплексов ацетилен:



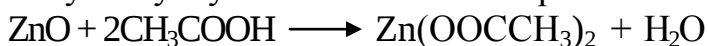


В реакторах со стационарным слоем катализатора в качестве носителя применялся γ -оксид алюминия.

В свежеприготовленном катализаторе содержится до 30% ацетата цинка. Он обладает высокой активностью даже при температурах 160 - 180°C. При изменении содержания ацетата цинка от 10 до 30% активность катализатора меняется мало. При понижении активности катализатора температуру постепенно повышали до 220-230°C, и если при этом активность катализатора падала, то его выгружали и направляли на регенерацию. Дезактивация катализатора происходит вследствие: 1) уноса ацетата цинка; 2) разложения ацетата цинка по реакции:



Образовавшийся оксид цинка в основной реакции неактивен. Однако в условиях получения винилацетата он (при указанных температурах) взаимодействует с уксусной кислотой с образованием ацетата цинка:



Таким образом происходит частичная регенерация катализатора. Тем не менее, активность катализатора падает, вероятно, вследствие забивки его пор продуктами конденсации ацетона, альдегидов и других побочных продуктов. Понижение активности катализатора и вызывает необходимость повышения температуры реакции.

Конверсия уксусной кислоты и ацетилен в значительной степени зависит от их соотношения, а оно, в свою очередь, - от интенсивности протекания побочных процессов и от кинетических соотношений.

Таким образом, для уменьшения образования побочных продуктов, реакцию желательно проводить с избытком ацетилен по отношению к уксусной кислоте и в отсутствие влаги. Этот вывод хорошо согласуется и с кинетическими данными, поскольку при использовании $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ и $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ процесс сильно тормозится уксусной кислотой. В связи с этим в промышленности желательно процесс проводить при мольном соотношении ацетилен и уксусной кислоты от 3,5:1 до 5:1. С целью уменьшения выхода побочных продуктов и облегчения разделения продуктов реакции конверсию по уксусной кислоте ограничивают в пределах 60 - 70%. Вместе с тем она может достигать больших значений при хорошей селективности процесса. С учетом всех перечисленных побочных реакций, а также самополимеризации винилацетата выход его достигает 85-90% по прореагировавшей уксусной кислоте и 86-91% - по прореагировавшему ацетилену.

В четвертой главе приведены технология получения кадмий-цинк-алюминиевого катализатора винилирования уксусной кислоты, технологический регламент и экономические расчеты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны и исследованы в реакции винилирования уксусной кислоты в жидкой и паровой фазе 11 новых эффективных, высокопроизводительных и селективных гетерогенных безртутных катализаторов на основе доступного местного сырья - оксидов и солей - кадмия, цинка, висмута, меди, железа и оксида алюминия вместо известных катализаторов, нанесенных на активированный уголь, обеспечивающие выход винилацетата 85-90 % на прореагировавшую уксусную кислоту и 86-91 % на прореагировавший ацетилен.

2. Впервые установлено, что активность катализаторов винилирования уксусной кислоты в значительной степени зависит от активных компонентов катализатора и метода его приготовления, а также структуры катализатора. Катализаторы, полученные методом мокрого смешивания активных компонентов с носителем с использованием в качестве пептизирующего агента соединений фтора-плавиковая кислота, фтористый аммоний оказались высокоактивными, что объясняется, очевидно, образованием гидроксифторидов металлов, ответственных за винилирование уксусной кислоты. Исследованием текстурных свойств катализаторов подтверждено, что они обладают высокой активностью в полиаморфно-кристаллическом состоянии. Установлены некоторые закономерности формирования структур катализаторов с заранее заданными свойствами.

3. В парофазном синтезе винилацетата испытаны вновь синтезированные кадмий (цинк-) алюминийевые катализаторы: КЦА-1, ЦА-1, КЦА-2 и КЦА-3. Доказано, что наибольшую избирательность имеют катализаторы КЦА-1 и ЦА-1, что объясняется, по-видимому, их аморфной структурой. Установлено, что эти катализаторы обеспечивают выход винилацетата 81,6%. При испытании образцов катализаторов КЦА-1, ЦА-1, КЦА-2 и КЦА-3 на пилотной установке ЦЗЛ ОАО «Навоизазот» доказано, что катализаторы КЦА-1 и ЦА-1 по сравнению с производственным образцом - ацетат цинка, нанесенный на активированный уголь - работают избирательно и обеспечивают в 1,3 раза большую производительность процесса и в 1,7 раза (КЦА-1) большую конверсию ацетилена, имеют больший пробег активной работы, обеспечивают высокую конверсию уксусной кислоты до целевого продукта. В опытном цехе УзКФТИ им. А.Султанова выпущена опытная партия ЦА-1 катализатора в количестве 10 кг. Структура и свойства разработанных катализаторов и состав продуктов реакции доказаны современными физико – химическими методами анализа: рентгенографический, термический и хроматографический.

4. Разработаны и исследованы новые каталитические системы парофазного синтеза винилацетата на основе ацетатов d – элементов – Cu, Zn, Fe, Cd и Bi, нанесенных на носитель γ – Al_2O_3 . Изучены физико-механические и эксплуатационные характеристики разработанных катализаторов и установлено, что наибольшая производительность и стабильность достигается при использовании двухкомпонентных систем - смеси ацетатов кадмия и цинка. Изучено влияние температуры, объемной скорости ацетилена, состава

ацетатов в катализаторе, соотношения исходных веществ и высоты слоя катализатора на избирательность получения винилацетата и конверсию ацетилен. Установлено, что выход винилацетата и производительность катализатора сильно зависят от природы ацетатов и их соотношения в составе катализатора. Найдены оптимальные условия парофазного синтеза обеспечивающие выход винилацетата 85-86%. Состав катализатора: $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – 15%, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – 15% и Al_2O_3 – 70%; соотношение $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{C}_2\text{H}_2$ 1 : 5-6; температура процесса 170 – 180⁰С.

5. Исследовано винилирование уксусной кислоты в жидкой фазе в присутствии разработанных катализаторов на основе ацетатов Cu, Zn, Fe, Cd, а также Bi. Изучено влияние состава катализатора, скорости подачи ацетилен, температуры процесса на селективность образования винилацетата. Определены оптимальные условия процесса, позволяющие получить винилацетат с выходом 85 – 88 %. Состав катализатора: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – 70% $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – 20%, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – 10%; Объемная скорость ацетилен 75 л * час⁻¹, температура 70 – 80⁰С.

6. Изучен химизм и кинетика винилирования уксусной кислоты на катализаторах 3^х типов: $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{C}$; $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cd}(\text{OAc})_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Приведены предполагаемый механизм каталитического действия катализатора и предполагаемая схема винилирования уксусной кислоты. Доказано, что реакция протекает через образование поверхностных π – комплексов ацетилен.

Установлено образование наряду с основным продуктом – винилацетатом и побочных продуктов – ацетон, ацетальдегид, кротоновый альдегид, а также этилидендиацетат. Подтверждено, что для уменьшения образования побочных продуктов реакцию желательно проводить с избытком ацетилен по отношению к уксусной кислоте 3,5 : 1 до 5 : 1 и в отсутствие влаги, что согласуется с кинетическими данными.

7. Разработана ресурсо- и энергосберегающая технология получения нового высокоэффективного и стабильного кадмий (цинк-)алюминиевого катализатора (КЦА-1) на основе местного сырья, выпускаемого Алмалыкским горно-металлургическим комбинатом. Подготовлен и утвержден технологический регламент производства. Получен акт испытания КЦА-1 катализатора на пилотной установке ЦЗЛ ОАО «Навоiazот». Рассчитано, что при мощности производства 100 т/год (потребность ОАО «Навоiazот» на КЦА катализатор около 100 т/год) ожидаемый экономический эффект составляет 395600 долларов США.

Предлагаемую технологию синтеза винилацетата можно осуществить путем незначительного изменения существующей линии производства ацетальдегида на ОАО «Навоiazот».

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Мусулмонов Н.Х., Тангяриков Н.С., Икрамов А. Разработка и исследование свойств новых каталитических систем для синтеза винил-

ацетата. // Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2009. - №3, -С.5-9.

2. Мусулмонов Н.Х., Икрамов А., Кадиров Х.И. Роль ацетатов при синтезе винилацетата. // Узбекский химический журнал. –Ташкент, 2010. - №1. -С.22-26.

3. Батыров Б.Б., Пак В.В., Тен А.В., Икрамов А., Мусулмонов Н.Х. Каталитический парофазный синтез винилацетата винилированием уксусной кислоты. // Химия и химическая технология. –Ташкент, 2010. -№ 2, -С.30-34.

4. Мусулмонов Н.Х., Икрамов А., Тангяриков Н.С. Технология получения кадмийцинк-алюминиевых катализаторов и их рентгенофазовый и дериватографический анализ. // Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2010. - №3, -С.9-12.

5. Мусулмонов Н.Х., Икрамов А., Тангяриков Н.С. Синтез винилацетата в жидкой фазе. //Технология переработки местного сырья и продуктов: Сб. труд. Респ. науч.-техн. конф. –Ташкент, ТХТИ, 2009. -С.51-52.

6. Мусулмонов Н.Х., Икрамов А., Тангяриков Н.С. Рентгенофазовый и дериватографический анализ некоторых катализаторов. // Актуальные проблемы аналитической химии: Сб.науч.тр. III Респ. науч.-прак. конф. – Термиз, 2010. -С.12-13.

7. Мусулмонов Н.Х., Икрамов А., Юсупов Д. Каталитический синтез винилацетата. // Умидли кимёгарлар-2009: Тр. науч.-техн. конф. Тошкент. ТХТИ, 2009. Т.1. – С.60-61.

8. Мусулмонов Н.Х., Икрамов А., Тангяриков Н.С. // О кинетике и механизме образования винилацетата. // Проблемы внедрения инновационных идей, технологий и проектов в производство: Респ. науч. техн. конф. – Джизак, 2009. – С.251-253.

9. Туробжанов С.М., Тен А.В., Икрамов А., Мусулмонов Н.Х., Тангяриков Н.С. Винилирование уксусной кислоты в присутствии гетерогенных катализаторов на основе соединений цинка и кадмия. // Проблемы внедрения инновационных идей, технологий и проектов в производство: II Респ. науч. техн. конф. –Джизак, 2010, Т.1. –С.200-201.

10. Мусулмонов Н.Х., Икрамов А., Тангяриков Н.С. Механизм образования винилацетата винилированием уксусной кислоты. // Современные техники и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития”. Материалы межд. науч. техн. конф. – Навои, 2010. – С.421-422.

Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Мусулмонов Норйигит Хасановичнинг 05.17.04 – Органик моддалар технологияси ихтисослиги бўйича “Винилацетатни буғ фазада синтези жараёнида янги катализаторлар ишлаб чиқиш ва тадқиқ қилиш” мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч сўзлар: Сирка кислотани буғ фазада виниллаш, винилацетат, сирка кислота, виниллаш, гетероген катализаторлар, кадмий-рух-алюминий-ли катализатор.

Тадқиқот объектлари: Сирка кислотани буғ фазада виниллаш катализаторлари тадқиқот объекти ҳисобланади, сирка кислотани буғ фазада аралаш би- ва полифункционал катализаторлар иштирокида виниллаш жараёнининг қонуниятларини ўрганиш тадқиқот предмети ҳисобланади.

Ишнинг мақсади: Сирка кислотани буғ фазада виниллаб винилацетат олиш учун юқори фаолликка ва барқарорликка эга бўлган би- ва полифункционал катализаторлар ишлаб чиқиш ва хоссаларини ўрганиш.

Тадқиқот усули: Физик-кимёвий, кимёвий, рентгенфазавий, дифференциал-термик ва хроматографик таҳлил ва статистик таҳлиллار.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: Маҳаллий хомашёлар – рух, кадмий оксидлари ва γ - Al_2O_3 асосида янги барқарор, юқори самарадорликка эга бўлган би- ва полифункционал катализаторлар яратилган ва хоссалари ўрганилган.

Амалий аҳамияти: Сирка кислотани виниллаб винилацетат олиш учун янги катализаторлар яратилган. Яратилган катализаторларнинг самарадорлиги, барқарорлиги юқори ва арзон эканлиги аниқланган.

Тадқиқ этиш даражаси: Сирка кислотани виниллаш учун кадмий-рух-алюминий катализатори яратилган. Унинг ишлаб чиқариш технологияси, технологик регламент, техник шарт яратилган. Кадмий-рух-алюминий катализатори ишлаб чиқариш тажриба саноат қурилмаси лойиҳаланган.

Қўлланилиш соҳаси: Кимё саноати.

РЕЗЮМЕ

диссертации Мусулманова Норйигита Хасановича на тему: «Разработка и исследование новых катализаторов парафазного синтеза винилацетата» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ

Ключевые слова: Винилированием уксусной кислоты в паровой фазе, винилацетат, уксусной кислоты, винилирование, гетерогенные катализаторы, кадмий-цинк-алюминиевые катализатор.

Объекты исследования: Объектом исследования служили катализаторы парофазной винилированием уксусной кислоты. Предметом исследования – выявление закономерности винилированием уксусной кислоты в присутствии смешанных ди- и полифункциональных катализаторов.

Цель работы: Разработка активных и стабильных катализаторов для получения винилацетата винилированием уксусной кислоты в паровой фазе.

Методы исследования: Физико-химический, химический, рентгенофазный, дифференциально-термический и хроматографический анализ, а также статистический анализ.

Полученные результаты и их новизна: Разработаны и исследованы свойства новых высокоактивных стабильных катализаторов для винилированием уксусной кислоты в паровой фазе на основе местного сырья – оксидов цинка, кадмия и γ - Al_2O_3 .

Практическая значимость: Разработаны высокоактивные стабильные катализаторы для получения винилацетата их винилированием уксусной кислоты в паровой фазе. Разработаны катализаторы стабильные, более селективные и дешевле.

Степень внедрения и экономическая эффективность: Разработаны кадмий-цинк-алюминиевый катализатор винилированием уксусной кислоты. Разработана технология его производства. Подготовлена, согласована и утверждена нормативно-техническая документация для его производства.

Область применения: Химическая промышленность.

RESUME

Thesis of Musulmanov Noryigit Xasanovich on the scientific degree competetion of doctor of philosophy in tehcnical science on speciality 05.17.04 – Technology of organic substances, subjec: “Research and development of new catalysts paraphase vinylacetate synthesis”

Key words: vinylation acetic acid in vapor phase, vinylacetate, acetic acid, vinylation, heterogeneous catalysts, cadmium-zinc-aluminum catalyst.

Objects of research: Catalysts of vinylation of acetic acid in vapor phase. The subject of investigations is identifying the patterns of vinylation of acetic acid in the presence of mixed di- and polyfunctional catalysts.

Aim of the inquiry: Development of active and stable catalysts for vinyl acetate vinylation of acetic acid in vapor phase.

Methods of inquiry: Physico-chemical, chemical, X-ray phase, differential-thermal and chromatographic analysis, and statistical analysis.

The results achieved and their novelty: developed and investigated the properties of new highly stable catalysts for vinylation of acetic acid in vapor phase, based on local raw materials, oxides of zinc, cadmium, and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Practical value: developed highly stable catalysts for vinyl acetate vinylation of acetic acid in vapor phase. Designed stable catalysts, more selective, and cheaper.

Degree of embed and economical effictivity: Designed cadmium-zinc-aluminum catalyst for vinylation of acetic acid. The technology of its production. Prepared, coordinated and approved by the regulatory and technical documentation for its production.

Scope of application: Chemical industry.

Соискатель: