

March 2019

Obtaining vinyl acetate by heterogeneous-catalytic method using a new catalyst

Vapoev Khusnitdin

Navai State Mining Institute, Uzbekistan, husniddin.73@mail.ru

Muhiddinov Bakhodir

Navai State Mining Institute, Uzbekistan, muhiddinov.b@mail.ru

Nurmonov Suvonqul

National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan, nurmonov_se@mail.ru

Turdieva Odina

Navai State Mining Institute, Uzbekistan, odina.turdiyeva@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

Recommended Citation

Khusnitdin, Vapoev; Bakhodir, Muhiddinov; Suvonqul, Nurmonov; and Odina, Turdieva (2019) "Obtaining vinyl acetate by heterogeneous-catalytic method using a new catalyst," *Chemistry and Chemical Engineering*: Vol. 2019 , Article 7.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2019/iss1/7>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Chemistry and Chemical Engineering by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact brownman91@mail.ru.

OBTAINING VINYL ACETATE BY HETEROGENEOUS-CATALYTIC METHOD USING A NEW CATALYST

Khusniddin VAPOEV¹ (husniddin.73@mail.ru), Bakhodir MUHIDDINOV¹ (muhiddinov.b@mail.ru), Suvonqul NURMONOV² (nurmonov_se@mail.ru), Odina TURDIEVA¹ (odina.turdiyeva@mail.ru), Guljanat KULATOVA¹ (guljanat.kulatova@mail.ru)
¹Navai State Mining Institute, Uzbekistan
²National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

The paper presents the results of a study on the production of vinyl acetate in a heterogeneous-catalytic manner in the presence of catalysts of zinc acetate/ γ -Al₂O₃, zinc acetate/activated carbon, PFA, PFA-6, in the temperature range of 140-260 °C and the acetylene and acetic acid molar ratio 3:1 and 1:5 environment of the studied catalysts turned out to be the most efficient zinc acetate/ γ -Al₂O₃, in the presence of which a high yield of vinyl acetate is observed, at a temperature of 220 °C and a molar ratio of acetylene and acetic acid is 4.5-5.0:1.

Keywords: acetylene, acetic acid, vinyl acetate, zinc acetate, γ -Al₂O₃, activated carbon, temperature, molar ratio, yield.

ПОЛУЧЕНИЕ ВИНИЛАЦЕТАТА ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Хусниддин Мирзоевич ВАПОЕВ¹ (husniddin.73@mail.ru), Баходир Фахриддинович МУХИДДИНОВ¹ (muhiddinov.b@mail.ru), Сувонкул Эрхонович НУРМОМОВ² (nurmonov_se@mail.ru), Одина Джуроевна ТУРДИЕВА¹ (odina.turdiyeva@mail.ru), Гулжанат Кувондиқовна КУЛАТОВА¹ (guljanat.kulatova@mail.ru)
¹Навоийский государственный горный институт, Узбекистан
²Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

В статье приведены результаты исследования по получению винилацетата гетерогенно-каталитическим способом в присутствии катализаторов ацетата цинка/ γ -Al₂O₃, ацетат цинка/активированного угля, ФГА, ФГА-6, в интервале температур 140-260 °C и мольном соотношении ацетилен:уксусная кислота 3:1 и 1:5. Среди изученных катализаторов наиболее эффективным оказался ацетат цинка/ γ -Al₂O₃, в присутствии которого отмечен высокий выход винилацетата при температуре 220 °C и мольном соотношении ацетилен:уксусная кислота 4,5-5,0:1.

Ключевые слова: ацетилен, уксусная кислота, винилацетат, ацетат цинка, γ -Al₂O₃, активированный уголь, температура, мольное соотношение, выход.

YANGI KATALIZATORLAR ISHTIROKIDA GETEROGEN-KATALITIK USULDA VINILATSETATNING OLINISHI

Khusniddin Mirzoyevich VAPOEV¹ (husniddin.73@mail.ru), Bakhodir Faxriddinovich MUHIDDINOV¹ (muhiddinov.b@mail.ru), Suvonqul Erxonovich NURMONOV² (nurmonov_se@mail.ru), Odina Djurayevna TURDIEVA¹ (odina.turdiyeva@mail.ru), Guljanat Kuvondikovna KULATOVA¹ (guljanat.kulatova@mail.ru)
¹Navoiy davlat konchilik instituti, O'zbekiston
²O'zbekiston milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

Maqolada geterogen-katalitik usulda vinilasetat olish uchun rux atsetat/ γ -Al₂O₃, rux atsetat/aktivlangan ko'mir, FGA, FGA-6 katalizatorlari ishtirokida hamda haroratning 140-260°C oralig'ida, atsetilen va sirka kislotaning 3:1 va 1:5 mol nisbatlarida olingan natijalar keltirilgan. O'rganilgan katalizatorlar orasida rux atsetat/ γ -Al₂O₃ ishtirokida unumdorlik yuqori ekanligi, maqbul harorat 220°C va atsetilen:sirka kislotasi mollari nisbati 4,5-5,0:1 ekanligi ko'rsatib, asoslab berilgan.

Kalit so'zlar: asetilen, sirka kislotasi, vinilasetat, rux atsetat, γ -Al₂O₃, faollashgan ko'mir, harorat, molyar nisbat, unum.

Введение

Синтез сложных виниловых эфиров карбоновых кислот осуществляется различными способами. В работе [1] предложен способ получения винилацетата взаимодействием ацетиленом с уксусной кислотой при температуре 200-300 °C, в присутствии катализатора ацетата железа с последующей ректификацией и использованием в качестве стабилизатора фенолсодержащего соединения.

Получены виниловые эфиры карбоновых кислот реакцией карбоновых кислот с ацетиленом в газовой фазе при температуре 150-300 °C в присутствии смешанных солей Zn, содержащих кислотные остатки карбоновых кислот и H₃PO₄ или H₂SO₄, причем на каждый кислотный эквивалент карбоновых кислот приходится 0,15-6 кислотных эквивалентов минеральной кислоты. Показано, что эти катализаторы служат значительно дольше, чем Zn-соли карбоновых кислот [2-4].

Жидкофазной реакцией ацетиленом с алифатическими кислотами при температуре 50-300 °C (70-200 °C) в присутствии кислорода и катализа-

тора Pd или его солей и оксигалогенидов получены виниловые эфиры алифатических кислот [5].

В работе [6] описано получение виниловых эфиров карбоновых кислот реакцией ацетиленом с карбоновыми кислотами при атмосферном давлении в присутствии цинковых солей карбоновых кислот в качестве катализатора. Соли цинка берут в количестве 4-12% от веса жидкой фазы, в которой идет реакция. К солям Zn для повышения их активности рекомендуют добавлять хлориды Be, Ba, Al, Co и смеси редкоземельных элементов.

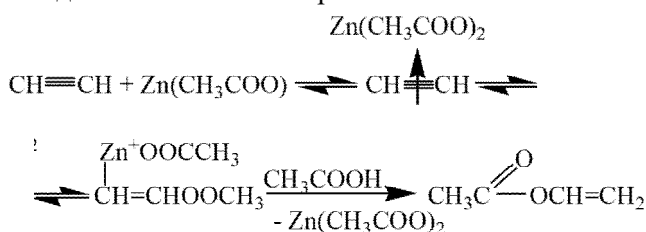
Ввиду высокой токсичности ртутных, кадмиевых и других катализаторов промышленное применение для процессов винилирования нашли цинковые соли (ацетат цинка). Ацетат цинка достаточно активен и способен катализировать взаимодействие ацетиленом с карбоновыми кислотами при 170-200 °C. Реакция идет в паровой фазе как типичный гетерогенно-каталитический процесс в присутствии ацетата цинка, нанесенного на пористый носитель (активный уголь или силикагель) [7-9].

В работах [10-12] изучены реакции гетерогенно-каталитического винилирования уксусной кислоты ацетиленом. В качестве катализатора применяли ацетат цинка, кадмия нанесенный на активированный уголь или гранулированный γ - Al_2O_3 .

Реакция протекает по схеме:



Механизм реакции состоит в хемосорбции ацетилена с образованием π -комплекса с ионом цинка, после этого происходит внутрикомплексное взаимодействие активированной молекулы ацетилена с ацетат ионом катализатора. Далее образующийся промежуточный комплекс взаимодействует с молекулой уксусной кислоты с последующим образованием винилацетата и выделением катализатора



Объекты и методы исследований

Объектами исследования являются ацетилен, уксусная кислота, катализатор $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, активированный уголь марки Norit RO NMU 20 (АО «ИРИМЭКС» РФ), (фосфогипс-60,0%, оксид алюминия 40,0%) (ФГА-6) и (фосфогипс -60,0 %, γ - Al_2O_3 -30,0 %, ZnO -10,0% % (ФГА).

Гетерогенно-каталитическое винилирование некоторых карбоновых кислот проводили в газовой фазе в реакторе вертикально проточного типа, изготовленного из кварцевой трубки. Ацетилен из градуированного газгольдера или ацетиленового баллона через систему очистки и реометр поступает в смеситель и далее в реактор. Карбоновая кислота подаётся из дозатора через смеситель в реактор. Образовавшаяся при повышенной температуре газопаровая смесь в верхней части реактора, заполненного инертным слоем (стеклянные и фарфоровые кусочки), приобретает заданную температуру и далее попадает на катализатор, где происходит стадия винилирования. Температуру реактора контролировали с помощью термпары, нагревание осуществляется с помощью автотрансформатора. Образующиеся продукты конденсируются в холодильнике и собираются в приемнике, а легкокипящие компоненты выбрасываются в атмосферу. Образовавшийся катализат далее подвергли анализу.

В СП Алмалык-Максам при производстве фосфорных удобрений образуется отход – фос-

Таблица 1

Влияние температуры на выход винилацетата (катализатор - $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ / активированный уголь, мольное соотношение уксусной кислоты: ацетилен 1:1, объёмная скорость подачи исходных реагентов 180-185 л/л кат.час)

Температура, °С	Выход винилацетата, %
140	16
160	23
180	29
200	31
220	30
240	25

Таблица 2

Влияние мольного соотношения ацетилен: уксусная кислота на выход винилацетата (катализатор $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ /активированный уголь, температура 200 °С)

Мольное соотношение	Выход винилацетата, %
1,0:3,0	9
1,0:2,2	17
1,0:1,0	31
2,0:1,0	36
3,0: 1,0	47
4,2:1,0	49
5,0:1,0	50

фогипс, с таким химическим составом (масс. %): 13,20 SiO_2 , 0,56 Al_2O_3 , 26,01 CaO , 0,60 P_2O_5 , 0,24 Fe_2O_3 , 1,35 MgO , 0,15 Na_2O , 0,15 K_2O , 36,68 SO_3 . На основе данного отхода с добавкой различных компонентов были приготовлены катализаторы с условными обозначениями ФГА-6 и ФГА, составы их соответственно равны, в масс. %: фосфогипс-60,0; γ -оксид алюминия 40,0 (ФГА-6) и фосфогипс -60,0; γ - Al_2O_3 -30,0; ZnO -10,0 (ФГА).

Результаты и их обсуждение.

Изучены различные факторы, влияющие на винилирование уксусной кислоты с ацетиленом. Одним из основных факторов является температура, влияние которой на выход винилацетата приведено в табл. 1.

Анализ результатов исследования показывают, что с увеличением температуры в интервале 140-200 °С выход сложного эфира увеличивается от 16% до 31%. Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению его выхода, например, при 240 °С он составляет 25%. Это, по-видимому, объясняется тем, что при высоких температурах протекают процессы олигомеризации и полимеризации винилацетата, которые приводят к снижению выхода основного продукта.

Также было изучено влияние мольного соотношения ацетилен:уксусная кислота на выход винилацетата, результаты которых приведены в табл. 2.

Результаты анализа показывают, что с увеличением мольного соотношения ацетилен:

Таблица 3

Влияние температуры на выход винилацетата (катализатор $Zn(CH_3COO)_2/\gamma-Al_2O_3$ при мольном соотношении ацетилен: уксусная кислота 1:1,2)

Температура, °С	Выход винилацетата, %
140	19
160	25
180	30
200	32
220	39
240	33
260	24

Таблица 4

Влияние мольного соотношения уксусной кислоты и ацетилена на выход винилацетата (катализатор - $Zn(CH_3COO)_2/\gamma-Al_2O_3$, температура 220 °С)

Мольное соотношение уксусная кислота: ацетилен	Выход винилацетата, %
3:1	12
2:1	23
1:1,2	39
1:2	45
1:3	57
1:4	64
1:4,5	68
1:4,7-5	68

Таблица 5

Влияние мольного соотношения ацетилен:уксусная кислота и температуры на реакцию винилирования уксусной кислоты в присутствии катализатора ФГА-6

Мольное соотношение ацетилен: уксусная кислота	Температура, °С	Выход винилацетата, %
1,0:1,0	200	-
1,0:1,0	220	-
2,0:1,0	200	-
2,0:1,0	220	5,0
3,0:1,0	200	4,0
3,0:1,0	220	6,0
4,0:1,0	200	6,5
5,0:1,0	220	6,0

уксусная кислота в интервале 1:3-3:1 выход винилового эфира уксусной кислоты увеличивается от 9 до 47%. Дальнейшее повышение подачи ацетилена практически не влияет на выход основного продукта.

Таким образом, в процессе реакции винилирования уксусной кислоты ацетиленом в присутствии катализатора ацетата цинка, нанесенного на активированный уголь оптимальной температурой является 200 °С, мольное соотношение ацетилен:уксусная кислота 3-4:1,0. При этом выход продукта составляет 47- 49%.

Нами также исследована реакция винилирования на катализаторе $Zn(CH_3COO)_2$ в качестве носителя использовали $\gamma-Al_2O_3$ (табл. 3).

Из полученных результатов следует, что в этом случае с увеличением температуры от 140 °С до 240 °С выход винилацетата возрастает с 19 до 39% и его максимальное значение составляет 39% при температуре 220 °С. Сравнение каталитической активности катализаторов $Zn(CH_3COO)_2/\gamma-Al_2O_3$ и $Zn(CH_3COO)_2/$ активированный уголь (табл. 2 и табл.3) показывают, что выход винилацетата больше в присутствии $Zn(CH_3COO)_2/\gamma-Al_2O_3$ чем $Zn(CH_3COO)_2/$ активированный уголь. Установлено, что для катализаторы $Zn(CH_3COO)_2/$ активированный уголь максимальный выход продукта наблюдается при 200 °С, а в случае использования $Zn(CH_3COO)_2/\gamma-Al_2O_3$ - при 220 °С.

Изучено также влияние мольного соотношения исходных реагентов в присутствии активного катализатора $Zn(CH_3COO)_2/\gamma-Al_2O_3$ (табл. 4).

Анализ результатов исследования показывает, что с увеличением содержания ацетилена в реакционной смеси выход основного продукта возрастает. Например, мольное соотношение уксусной кислоты в 3 раза больше ацетилена выход винилацетата составляет 12 %. С увеличением мольного содержания ацетилена выход продукта резко возрастает и его максимальное значение (68 %) наблюдается при мольном соотношении уксусной кислоты и ацетилена 1:4,5. Дальнейшее повышение содержания ацетилена почти не влияет на выход винилацетата. Это объясняется максимальной адсорбцией ацетилена на поверхности используемого гетерогенного катализатора в данных условиях. Таким образом, при изучении винилирования уксусной кислоты найдены оптимальные условия его проведения: катализатор $Zn(CH_3COO)_2/\gamma-Al_2O_3$, температура 220 °С, мольное соотношение уксусной кислоты и ацетилена 1:4,5.

Исследована также реакция винилирования уксусной кислоты в присутствии катализатора ФГА-6 при различных температурах и мольном соотношении реагирующих веществ (табл. 5).

Полученные результаты показывают, что катализатор ФГА-6 для реакции винилирования уксусной кислоты является очень пассивным. Только при повышенных температурах и мольных соотношениях ацетилен:уксусная кислота (3:1) выход винилацетата составляет лишь 4-6 % (табл. 5). При других условиях он не образуется. Также была исследована гетерогенно-газофазная реакция ацетилена с уксусной кислотой в присутствии катализатора ФГА (табл. 6).

Анализ результатов исследования показывает (табл. 6), что в присутствии катализатора ФГА при винилировании уксусной кислоты ацетиленом, винилацетат образуется с наибольшим выходом. С увеличением температуры при мольном соотношении ацетилен: уксусная кислота 3,0-3,5:1,0 выход винилацетата увеличивается. При мольном соотношении ацетилен: уксусная кислота 4,5:1,0 с увеличением температу-

Таблица 6
Реакция винилирования уксусной кислоты
в присутствии катализатора ФГА

Мольные соотношения ацетилен:уксусная кислота	Температура, °С	Выход винилацетата, %
3,0:1,0	180	13,0
3,0:1,0	200	14,5
3,0:1,0	220	17,0
3,5:1,0	200	18,5
3,5:1,0	220	24,0
4,5:1,0	180	21,5
4,5:1,0	200	35,0
4,5:1,0	220	34,0
5,0:1,0	200	35,0

ры в интервале 180-220 °С выход винилацетата проходит через максимум. Например, при одинаковых температурах при соотношении 3,0:1,0 выход винилового эфира уксусной кислоты составляет 14,5%, с увеличением мольного соотношения до 4,5:1,0, возрастает до 35 %.

Дальнейшее увеличение скорости подачи ацетилена не влияет на выход продукта. Известно, что с увеличением температуры до определенных значений адсорбция ацетилена увеличивается, повышается концентрация активированного (адсорбированного) ацетилена на поверхности гетерогенного катализатора, что приводит к увеличению выхода винилацетата.

Надо отметить, что катализатор ФГА для данного процесса более активен чем катализатор (ФГА-6.). Это объясняется тем, что с добавлением в состав катализатора оксида цинка повышаются его адсорбционные свойства относительно ацетилена, т.е. увеличивается его каталитическая активность при реакции ацетилена и соответственно выход продуктов повышается.

Исследованы состав катализатора, состав которого в основном зависит от скорости подачи ацетилена. Например, если скорость подачи ацетилена 50 л/ч, при температуре 200 °С, тогда состав катализатора состоит из 25 масс.% винил-ацетата, 72 масс.% этиленди-ацетата и 3 масс.% других побочных продуктов (ацетальдегид, уксусная кислота, ацетон), при скорости подачи ацетилена 300 л/ч состав катализатора состоит из 95 масс.% винилацетата, 4,2 масс.% этиленди-ацетата и 0,8 масс.% других побочных продуктов (ацетальдегид, уксусная кислота, ацетон).

Таким образом, изучение реакции винилирования уксусной кислоты ацетиленом в присутствии гетерогенных катализаторов показало, что среди использованных каталитических систем наиболее активным является ацетат цинка нанесенный на γ -оксид алюминия ($Zn(CH_3COO)_2 / \gamma Al_2O_3$). При оптимальных условиях в его присутствии выход винилацетата достигает до 68% (по уксусной кислоте).

Закключение

Разработаны новые гетерогенные катализаторы на основе ацетата цинка и фосфогипса - отхода производства фосфорных удобрений. Они были использованы для каталитического винилирования уксусной кислоты ацетиленом.

Определены влияние природы катализатора, температуры процесса и мольного соотношения исходных реагентов на выход винилацетата, образующегося при винилировании уксусной кислоты ацетиленом.

Установлено, что среди использованных катализаторов наиболее активным является ацетат цинка, нанесенный на γ -оксид алюминия, при оптимальных условиях: температура 220 °С, мольное соотношение ацетилен:уксусная кислота 4,5-5,0:1,0, при этом максимальный выход винилового эфира уксусной кислоты составляет 68%.

REFERENCES

1. Skurko D.L., Belov P.S., Zlotskiy S.S. i dr. *Sposob polucheniya vinilatsetata* [The method of producing vinyl acetate]. A.S. SSSR no. 2629341. 1980.
2. Gunter R., Wilhelm R. *Verfahren zur herstellung von car-bonsaurevinylesten*. Patent FRG, no. 123387, 1968.
3. Sigeki X., Tiyuki F., Atsuxiro I. *Getting vinyl esters of aliphatic acids*. Patent J, no. 14772. 1971.
4. Ermlayav M.V. New way to get vinyl acetate. *Oil and gas Int.*, 1970, vol. 10, no. 11, pp. 67-68.
5. Katsuyasu M., Masayuki Y. *Getting vinyl acetate*. Patent J, no. 22847. 1968.
6. Hendriks B., Antoine G., Dirk M. *Vinyl ester production*. Patent UK. №1125055. 1969.
7. Musulmonov N.X., Tangyariqov N.S., Ikramov A. Razrabotka i issledovaniye svoystv novykh kataliticheskix sistem dlya sinteza vinilatsetata [Development and research of the properties of new catalytic systems for the synthesis of vinyl acetate]. *Ximicheskaya tekhnologiya. Kontrol' i upravleniye.*, 2009, no. 3, pp. 5-9.
8. Muhiddinov B.F., Vapoyev X.M., Ikromov A.I., Umrzaqov A.T., Hamroyev K.SH., Axtamova D.T. Razrabotka katalizatorov dlya sinteza vinilatsetata na osnove mestnogo syrya [Development of catalysts for the synthesis of vinyl acetate based on local raw materials]. *Gornyy Vestnik*, 2013, no. 3, pp. 93-97.
9. Kadirova N.G., Shirinov X.SH., Yusupov X.I. i dr. Sovershenstvovaniye texnologii proizvodstva pri atmosfernom davlenii [Improving the production technology of vinyl acetate at atmospheric pressure, chemical industry]. *Ximicheskaya promyshlennost'*, 2000, no. 12, pp. 21-23.
10. Turobjanov S.M., Ten A.V., Ikramov A., Musulmonov N.X., Tangyariqov N.S. Vinilirovaniye uksusnoy kisloti v prisustii geterogennix katalizatorov na osnove soyedineniy sinka i kadmia [Vinylation of acetic acid in the presence of heterogeneous catalysts based on zinc and cadmium compounds] *Materialy II Resp. nauch. tex. konf. «Problemi vnedreniya inovatsionnix idey, texnologii i proyektov v proizvodstvo»* [Materials 2nd Resp. scientific and technical conf. "Problems of introducing innovative ideas, technologies and projects into production"]. Dizak 2010, vol. 1, pp. 200-201.
11. Temkin O.N., SHostakov T.K., Treger Y.A.. *Asetilen. Khimiya. Mekhanizmy reaktiv. Tekhnologiya [Acetylene. Chemistry. Reaction mechanisms. Technology]*. Moscow, Ximiya Publ., 1991. 313 p.
12. Creton C., Schach R. *Diffusion and adhesion, in Fundamentals of pressure sensitivity. Handbook of pressure sensitive adhesives and products* ed. by I. Benedek and M.M. Feldstein Boca Raton: CRC Press, Taylor&Francis Group. 2009, pp. 2-23