**Федеральное Агентство по образованию**

Нижнекамский химико-технологический институт(филиал)

Государственного образовательного учреждения

высшего профессионального образования

«Казанский государственный технологический университет»

Синтез винилацетата

Выполнила: студентка группы 1517,

Проверила: Дорофеева Ю.Н.

Нижнекамск 2009г.

**Содержание**

Введение

Химические свойства

Общие методы получения

Синтез винилацетата из этилена и уксусной кислоты

Сравнение различных методов получения винилацетата

Заключение

Список используемой литературы

**Введение**

Среди кислородосодержащих соединений, получаемых в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза, сложные виниловые эфиры, наиболее важным из которых является винилацетат, занимают одно из первых мест. Широкое распространение в промышленности винилацетат нашел, прежде всего, в качестве мономера.

Первое упоминание о винилацетате относится к 1909г., а в 1912г. он был впервые получен и выделен Ф.Клатте.

Винилацетат (виниловый эфир уксусной кислоты) СН2=CH-OCO-CH3 – бесцветная жидкость с т.пл. -373,2К, т.кип. – 345,7К. Хорошо растворим в обычных органических растворителях , растворимость в воде при 293 К составляет 2,0-2,4%(мас.) Винилацетат образует азеотропные смеси с водой, спиртами, углеводородами.

Среди полимерных продуктов, получаемых из винилацетата, наиболее широкое применение нашли поливинилацетат, поливиниловый спирт и поливинилацетали. Причем поливинилацетат благодаря высоким адгезионным свойствам и эластичности обладает высокой клеящей способности и применяется для производства водорастворимых латексных красок, клеев, для аппретирования тканей и т.д. Кроме того, широко распространены его сополимеры с винилхлоридом (винилит), этиленом, эфирами акриловой кислоты, стиролом и др.

Еще больше количество винилацетата расходуется на получение поливинилового спирта и поливинилацеталей. Поливиниловый спирт растворим в воде и используется в качестве эмульгатора и загустителя водных растворов, а также для изготовления бензо- и маслостоцких шлангов, уплотнителей, маслонепроницаемой бумаги и , главным образом, волокна, выпускаемого под разными названиями: «винол» , «винал» (США), «куралон», «винилон» (Япония) и др.

Поливинилацетали обладают высокой адгезией к различным поверхностям и применяются в клеевых композициях, в качестве связывающих в производстве стеклотекстолита, для электроизоляционных покрытий и т.д. В частности, промышленное значение имеют: поливинилформаль – при производстве эмалей ( в сочетании с резольными смолами) для покрытия электропроводов, при изготовлении связывающих, а также бензостойких пленок и баков для бензина, в которых самопроизвольно затягиваются отверстия, возникающие при повреждениях, и т.д.; поливинилэтилаль – при производстве высокостойких бесцветных пленок и связывающих для покрытия по дереву; поливинилбутираль (бутвар) – в качестве материала для прослоек в многослойных автомобильных и самолетных безосколочных стеклах, при производстве клеев, пленок, покрытий и т.д.

На схеме 1 показаны основные направления применения винилацетата.

поливинилбутираль

поливинилформаль

Поливинилэтилаль и другие ацетали

Сополимеры с этиленом

Сополимеры с винилхлоридом

ацетали

Поливиниловый спирт

поливинилацетат

винилацетат

**Химические свойства**

*Винилирование* (т.е. введение винильной группы СН2= СН- в органические молекулы) и родственные ему реакции, наряду с гидрохлорированием и гидратацией ацетилена, относятся к числу наиболее важных синтезов на основе этого углеводорода.

Процессы винилирования по применяемым катализаторам можно разделить на следующие три типа :1)катализируемые солями металлов подгруппы цинка; 2) катализируемые солями одновалентной меди; 3) катализируемые щелочами.

*Винилирование, катализируемое солями металлов подгруппы цинка. Получение винилацетата.*

Вскоре после открытия М.Г. Кучеровым каталитического действия ртутных солей на гидратацию ацетилена было показано, что в присутствии этих солей можно осуществить присоединение к ацетилену спиртов и карбоновых кислот. С сульфатом ртути в кислой среде спирты дают вначале простые виниловые эфиры:

CH =CH + RCH→ROCH=CH2

Однако дальнейший кислотный катализ вызывает присоединение второй молекулы спирта с образованием ацеталей

ROCH = CH2 + ROH → (RO)2CH- CH3

Причем реакция с гликолями дает циклические ацетали (1,3-диоксоланы):

HOCH2-CH2OH + CH=CH→ CH-CH3

По этой причине винилирование спиртов с ртутным катализатором с целью синтеза простых виниловых эфиров не получило промышленного развития.

Карбоновые кислоты также реагируют с ацетиленом в жидкой фазе в присутствии серной кислоты и сульфата ртути. Первичный продукт реакции – сложный виниловый эфир – способен к дальнейшему присоединению кислоты с образованием насыщенных диэфиров. Так, из уксусной кислоты и ацетилена образуется винилацетати этилидендиацетат:

В присутствии серной кислоты и сульфата ртути протекает также ряд побочных реакций, вследствие чего было предложено вместо этих веществ использовать органические сульфокислоты и их ртутные соли, оказывающие более мягкое действие. Применяют и ртутные соли ацетилсерной кислоты, образующиеся при действии олеума на серный ангидрид в присутствии окиси ртути.

Однако ввиду высокой токсичности и дефицитности ртути промышленное применение для процессов винилирования нашли не ртутные, а цинковые соли (ацетат цинка).

Каталитическое действие солей цинка, по-видимому, аналогично влиянию ртутных солей. Реакция протекает через промежуточное образование π-комплексов с ацетиленом, за которым следуют атака углеродного атома ацетилена, получившего частичный положительный заряд, молекулой карбоновой кислоты и заключительное разрушение связи с катионом металла при действии протона:

Важнейшим свойством винилацетата выступает его способность к полимеризации. Полимеризация протекает по ионному механизму и катализируется кислотными агентами. Винилацетат способен и к сополимеризации с теми мономерами, для которых характерна полимеризация, протекающая по свободно-радикальному механизму.

nCH2=CH-CC-CH3→ -CH2-CH-

**Общие методы получения**

Винилацетат получают различными методами при использовании в качестве первичного исходного сырья уксусной кислоты и ацетилена или уксусной кислоты, этилена и кислорода.

1. Впервые в промышленности винилацетат был получен в 1938 г. жидкофазным способом из ацетилена и уксусной кислоты на Кусковском химзаводе. По этому методу ацетилен пропускают через уксусную кислоту, в которой растворен катализатор. В качестве катализатора используются соли ртути в присутствии минеральных и органических кислот ( серная, фосфорная сульфокмслоты и др.) Основная реакция протекает при температуре 60-66 С. В качестве побочного продукта в значительных количествах образуется этилденддиацетат. Выход же винилацетата за один проход составляет всего 3-5 %. Такой способ не нашел практического применения главным образом из-за токсичности солей ртути, сильного коррозионного действия каталитической системы и низкого выхода винилацетата.
2. Широко распространен парофазный метод получения винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты. В качестве катализаторов используют ацетаты цинка и / или кадмия, нанесенные на оксид алюминия, силикагель или пемзу. Процесс реализован в реакторах со стационарным и псевдоожиженным слоем катализатора.
3. В 1945 г. был пущен один завод по производству винилацетата из ацетальдегида. Но дальнейшего распространения этот способ не получил.
4. В 1953 г. был осуществлен синтез винилацетата из уксусного ангидрида и ацетальдегида в жидкой фазе при повышенной температуре в присутствии каталтзатора. Процесс протекает через промежуточное образование этилдендиацетата по следующей схеме :

CH3CHO + (CH3CO)2O → CH3CH (OOCCH3)2

CH3CH (OOCCH3)2 → CH3COOH + CH2 = CHCOOCH3

Побочным продуктом является уксусная кислота. Если учесть, что исходные продукты (ацетальдегид и уксусный ангидрид) получаются из этилена и кислорода, то суммарный процесс получения винилацетата получается многостадийным. Именно это обстоятельство и послужило препятствием для его широкого распространения.

1. В последнее время особенно популярен способ, в котором в качестве сырья используются этилен, уксусная кислота и кислород. В качестве катализатора применяются соли палладия с добавками, образующими редокс-систему, и ацетаты щелочных металлов. Здесь также возможны жидкофазный и парофазный процессы. Причем жидкофазный процесс может осуществляться как по одностадийному, так и по двухстадийному вариантам. Суммарная реакция такого процесса может быть представлена следующим образом:

CH2=CH2+CH3COOH +0.5O2 →CH2=CHCOOCH3

Рассматривая процессы синтеза винилацетата, можно отметить следующее обстоятельство. Технология процессов, использующих как ацетилен, так и этилен, относится к наиболее характерным примерам металлокомплексных катализаторов в гетерогенных процессах, а также гомогенных процессов в жидкофазных условиях.

**Синтез винилацетата из этилена и уксусной кислоты**

***Парофазный метод получения винилацетата.***

Синтез винилацетата парофазным методом осуществляют, пропуская смесь этилена, кислорода и паров уксусной кислоты через слой твердого катализатора при высоких температуре и давлении. В качестве катализатора приме металлы группы платины, осажденные на различных пористых носителях. Содержание платиновых металлов составляет 0,1-10%(масс.) В качестве сокатализаторов используют ацетаты щелочных или щелочноземельных металлов или их смеси в количестве от 1,0 до 20%. В качестве носителя применяют активированный уголь, оксид алюминия, силикагель и др. Процесс проводят при 373-523 К и 0,5-1,0 МПа.В этих условиях конверсия этилена составляет 2-10%, уксусной кислоты -10-30% и кислорода 50-80%.Выход винилацетата колеблется от 50 до 500г/л(кат.)ч.

Основными побочными продуктами являются диоксид углерода и вода, которые получаются в результате глубокого окисления этилена. В незначительных количествах образуются также ацетальдегид, ацетон, этилацетат, метилацетат и акролеин, количество которых не превышает одной сотой доли процента.

Промышленные установки по производству винилацетата из этилена и уксусной кислоты парофазным методом работают по лицензиям фирм «Байер» и «Нейшнл Дистиллерс». Технологическая схема производства винилацетата, реализованная фирмой «Нейшнл Дистиллерс» , представлена на рис. 1.



Рис.1Принципиальная технологическая схема парофазного процесса получения винилацетата

1-испаритель уксусной кислоты

2-подогреватель паро-газовой смеси

3-реактор

4-холдильник

5,6-скрубберы

7-компрессор

8-адсорбер СО2

9-десорбер

10-колонна выделения уксусной кислоты

11-стриперная (отгонка легких фракций) колонна

12-колонна осушки ВА

13-колонна выделения легколетучих примесей

14-колонна выделения ВА

**Потоки:**

1. – кислород
2. – этилен
3. -Уксусная кислота
4. –перегретая вода
5. -Уксусная кислота
6. -Вода
7. -Отходящие газы
8. –СО2
9. -Сточные воды
10. -Винилацетат
11. -Легколетучие примеси
12. -Высококипящие примеси

Процесс проводят в трубчатом реакторе 3, в трубки которого загружают твердый катализатор. Съем тепла экзотермической реакции осуществляется подачей перегретого конденсата в межтрубное пространство ректора. Процесс протекает при 423-473 К и 0,5-1,0 МПа. Реакционная паро-газовая смесь после охлаждения в теплообменнике поступает на конденсацию в в скруббер 6, орошаемой уксусной кислотой. Конденсат идет на ректификацию, а несконденсировавшиеся газы, в основном этилен и диоксид углерода, подают для очистки в скруббер 5, орошаемый водой, и затем в скруббер орошаемый водным раствором кали.В результате получают винилацетат-ректификат, регенирированную уксусную кислоту, а также фракцию легколетучихи высококипящих примесей, отправляемых на сжигаение. Отделение винилацетата от этилацетата осуществляется с помощью экстрактивной ректифиекации, в качестве экстрагентов применяют этиленгликоль или пропиленгликоль, а также воду и уксусную кислоту.

**Сравнение различных методов получения винилацетата**

Основными преимуществами парофазного метода по сравнению с жидкофазнымявляются:

1. Простота оформления.
2. Снижение коррозии.
3. Повышение конверсии, как этилена, так и уксусной кислоты.
4. Повышение селективности процесса.

Если учесть, что парофазные процессы получения винилацетата из этилена и ацетилена по технологическому оформлению и эксплуатационным характеристикам близки, то при их сравнении следует учитывать следующие факторы:

* Стоимость кислоты одна и та же, так как расходные коэффициенты по ней практически одинаковы.
* Стоимость этилена и кислорода в этиленовом способе должна быть меньше, чем ацетилена в ацетиленовом способе.
* Расходы на аппаратурное оформление в этиленовом способе выше, чем в ацетиленовом, так как условия безопасности работы обуславливают необходимость проведения процесса во взрывобезопасной области , когда конверсия как этилена, так и кислоты низки.
* Необходимость улавливания и удаления СО2 в этиленовом варианте.
* Выделение продуктов реакции из разбавленных этиленом и кислородом парогазовых смесей затруднено.
* При малой конверсии кислоты энергетические затраты на разделение конденсата с целью выделения винилацетата и других продуктов будет больше в этиленовом способе.
* Необходимы дополнительные затраты энергии на обезвоживание реакционной смеси и отдельных компонентов главным образом в этиленовом варианте.
* Требуется больше затрат энергии на циркуляцию непрореагировавшей кислоты в этиленовом способе.

**Заключение**

Таким образом, качественное сравнение методов свидетельствует о больших энергетических и капитальных затратах в этиленовом способе. Следовательно, определяющими могут стать затраты на сырье. В настоящее время цены на этилен ниже, чем на ацетилен, и поэтому предпочтение отдается этиленовому способу. Но так как цены на этилен все время растут и будут опережать рост цен на ацетилен, то в дальнейшем предпочтение может быть отдано ацетиленовому методу.

В этиленовом варианте использованы те же принципы, что и в процессе получения винилацетата из ацетилена. Вместе с тем плохо реализован один из основных принципов – требование высокой конверсии. Его выполнение затруднено из-за взрывоопасности используемой парогазовой смеси. Следовательно, в этом направлении и необходимо усовершенствовать процесс.

**Список используемой литературы**

1. Принципы технологии основного органическогои нефтехимичкского синтеза: Учеб.пособие для вузов /В.С.Тимофеев, Л.А.Серафимов.-2-е изд., перераб.-М.:Высш.шк.,2003-536 с.:ил.
2. Основы химии и технологии мономеров: Учеб.пособие /Н.А.Платэ, Е.В.Сливинский.- М.:Наука : МАИК «Наука/ интерпериодика». 2002-696с.:ил.
3. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М. :Химия, 1971. 840с.
4. Химия и технология мономеров для синтетических каучукоа : Учеб. Пособие для вузов/Кирпичников П.А., Лиакумович А.Г., победимский Д.Г., Попова Л.М.-Л.:Химия, 1981.-264с., ил.
5. Тимофеев В.С. Системные закономерностив технологии основного органического синтеза.-М.: МИТХТ им.М.В.Ломоносова, 1981. 107с.
6. Технология нефтехимического синтеза. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Наумкин Я.М.-М.:Химия, 1985 г.,607с.