

Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Майкова, О.О. Мацьків
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра технології органічних продуктів

ОПТИМАЛЬНІ УМОВИ ЗДІЙСНЕННЯ РЕАКЦІЇ АЛЬДОЛЬНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ ПРОПІОНОВОЇ КИСЛОТИ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ У МЕТАКРИЛОВУ КИСЛОТУ НА $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ КАТАЛІЗАТОРІ

© Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Майкова С.В., Мацьків О.О., 2012

Встановлено вплив параметрів процесу (температури та часу контакту) на перебіг реакції альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у метакрилову кислоту в присутності $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізатора у газовій фазі; знайдено оптимальні умови здійснення процесу.

Ключові слова: гетерогенний катализ, газофазні процеси, акрилатні мономери, метакрилова кислота, альдольна конденсація.

The effect of the parameters of the process (temperature and contact time) on the aldol condensation reaction of propionic acid with formaldehyde to methacrylic acid in the presence of $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ catalyst in gas phase has been determined; the optimum conditions of the process has been found.

Keywords: heterogeneous catalysis, gas phase processes, acrylic monomers, methacrylic acid, aldol condensation.

Постановка проблеми

Основним напрямком використання метакрилової кислоти (МАК) та її похідних є виробництво полімерних матеріалів, які завдяки цінним технічним властивостям знайшли широке застосування як у багатотоннажних виробництвах (органічне скло, лакофарбові вироби, модифікуючі добавки до бетонів), так і у високотехнологічних областях (оптоволоконні кабелі, рідкокристалічні панелі тощо). Широка сфера застосування продуктів на основі акрилатних мономерів зумовлює щорічне зростання попиту на них. Основними промисловими методами одержання МАК та її похідних є ацетонціангідринний метод у різних його модифікаціях [1] і метод окиснення пропілену та ізобутилену [2]. Обидва методи мають значні недоліки, тому в останні роки інтенсивно ведуться дослідження, спрямовані на розроблення нових, ефективніших методів одержання МАК та її похідних [3]. Одним з таких методів є одержання МАК шляхом альдольної конденсації пропіонової кислоти (ПК) з формальдегідом (ФА) [4]. Сьогодні цей метод ще не знайшов промислового впровадження, що пов'язано з низькою ефективністю відомих каталізаторів конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом. Це є значною проблемою на шляху збільшення ефективності виробництв акрилатних мономерів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Попередньо встановлено, що каталітична система складу $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ проявляє високу активність в процесі одержання МАК альдольною конденсацією ПК з ФА у газовій фазі; найефективнішим є каталізатор з атомним співвідношенням компонентів В:Р:W 3:1:0,3 [5].

Мета роботи. Метою роботи є встановлення оптимальних умов здійснення реакції газофазної конденсації ПК з ФА в МАК на $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізаторі.

Результати експериментів та їх обговорення

Реакції конденсації ПК з ФА здійснювали в присутності $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізатора з атомним співвідношенням компонентів В:Р:W 3:1:0,3. Каталізатор приготовано методом просочування.

Процес здійснювали в реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром каталізатора. Продукти реакцій аналізували методом газорідинної хроматографії. Для встановлення оптимальних умов (температури та часу контакту) параметри процесу змінювали в інтервалі 563 – 683 К та 4 – 16 с відповідно.

Як видно з рис. 1, із підвищенням температури здійснення процесу альдольної конденсації конверсія ПК рівномірно зростає у всьому інтервалі температур. Збільшення часу контакту також позитивно впливає на зростання конверсії реагентів, проте за часу контакту понад 12 с цей ріст є незначним. Сповільнення росту конверсії із збільшенням часу контакту очевидно пов'язане рівноважним характером процесу альдольної конденсації карбонільних сполук. Максимальне значення конверсії ПК на розробленому каталізаторі становить 79,0 % за часу контакту 16 с (температура 683 К).

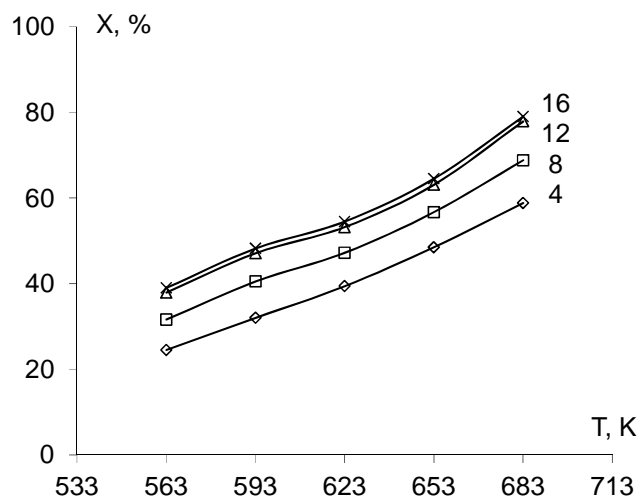


Рис. 1. Вплив температури на конверсію ПК у присутності $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізатора за часу контакту 4 – 16

З рис. 2 видно, що кращий вихід МАК також одержано при часах контакту 12 – 16 с. Так, за часу контакту 12 с і температури 593 К вихід основного продукту становив 44,1 %, а за 16 с – 44,3 %. Загалом, при здійсненні конденсації в межах температур 563 – 683 К вихід МАК зі збільшенням тривалості реакції помітно збільшується до досягнення часу контакту 12 с. Подальше збільшення часу контакту не супроводжується помітним підвищенням виходу ненасиченої кислоти на всьому дослідженому інтервалі температур. Тому час контакту 12 с можна вважати оптимальним для каталітичної системи, промотованої оксидом вольфраму.

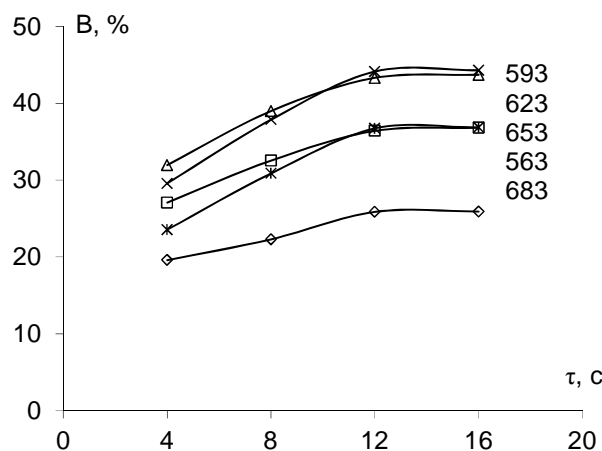


Рис. 2. Вплив часу контакту на вихід МАК у присутності $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізатора за температури 593 – 683 К

З рис. 2 також видно, що залежність виходу МАК від температури має максимум при 593 К. Це пов'язано з доволі високою конверсією ПК за невеликих часів контакту і прийнятної селективності утворення ненасиченої кислоти (рис. 3). Найвищий вихід МАК за часу контакту 12-16 с отримано при температурі здійснення процесу 593 К (44,1 та 44,3 % відповідно) (рис. 2). Здійснюючи процес за часу контакту 8 с, максимальний вихід отримали при 623 К (39,0 %). У випадку часу контакту 4 с максимум виходу МАК становив 32,0 % за цієї самої температури.

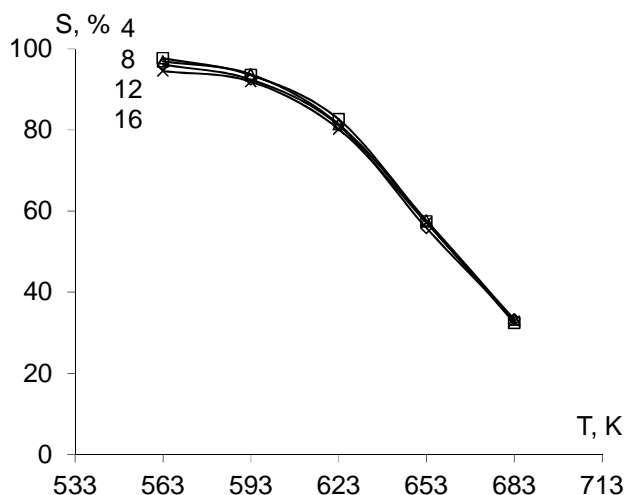


Рис. 3. Вплив температури на селективність утворення МАК у присутності $V_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізатора за часу контакту 4 – 16 с

Як видно з рис. 3, селективність утворення МАК зі збільшенням температури здійснення процесу зменшується. Час контакту на селективність утворення МАК впливає непомітно. Враховуючи той факт, що кращі значення виходу МАК припадають на температуру 593 К, то саме цю температуру можна вважати оптимальною в процесі отримання МАК методом альдольної конденсації на $V_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізаторі.

Висновки

Узагальнюючи наведені вище результати, робимо висновок, що на всіх досліджених каталізаторах альдольної конденсації ПК з ФА в МАК оптимальною температурою здійснення процесу є 593 К. За такої температури здійснення процесу спостерігаються кращі виходи МАК за високих значень селективностей її утворення. Оскільки на всіх досліджених каталізаторах вагоме зростання виходу основного продукту спостерігається при часі контакту до 12 с, то саме таку тривалість здійснення процесу конденсації можна вважати оптимальною. Збільшення часу контакту до 16 с супроводжується незначним покращенням виходу МАК, тому таке збільшення є не вигідним з техніко-економічних міркувань.

1. Patent EP0941984 EP, Method of producing a methyl methacrylate / Kida, Koichi (JP); Assignee: Mitsubishi Gas Chemical Company (JP). – № EP19990103069; filing date 17.02.1999; publication date 15.09.1999.
2. Patent 7304179 US, Method for producing methacrylic acid / Hino, Tomomichi (Kuga-gun, JP), Ogawa, Akira (Tokyo, JP); assignee: Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (Tokyo, JP). – № 569371; filing date: 27.08.2004; publication date: 04.12.2007.
3. Nagai K. New developments in the production of methyl methacrylate // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – Vol. 221, № 1–2. – P. 367–377.
4. Жизневський В.М., Небесний Р.В., Івасів В.В., Шибанов С.В. Одержання акрилатних мономерів газозфазно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук у газовій фазі // *Доповіді НАН України*. – 2010. – № 10. – С. 114–118.
5. Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Дмитрук Ю.В., Шибанов С.В. Одержання метакрилової кислоти в присутності $V_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізаторів // *Вісник Нац. ун-т "Львівська політехніка", "Хімія, технологія речовин та їх застосування"*. – 2011. – № 700. – С. 205–207.