

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

## КОНДЕНСАЦІЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ У АКРИЛОВУ КИСЛОТУ НА $P-B-Mo-Cs-O_x$ КАТАЛІЗАТОРАХ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ

© Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Шибанов С.В., Майкова С.В., 2010

Досліджено процес одержання акрилової кислоти шляхом газофазної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом на  $P-B-Mo-Cs-O_x/SiO_2$  каталізаторах. Встановлено вплив вмісту цезію на каталітичні властивості каталізаторів; знайдено оптимальний за вмістом цезію каталізатор для процесу одержання акрилової кислоти в газовій фазі та досліджено вплив температури на закономірності перебігу процесу конденсації.

The process of acrylic acid obtaining by gas phase condensation of acetic acid with formaldehyde on  $P-B-Mo-Cs-O_x/SiO_2$  catalysts has been investigated. The effect of cesium content on catalytic properties of catalysts has been found; the optimum catalyst by the cesium content for the process of acrylic acid obtaining in gas phase has been found and the effect of temperature on the process of condensation has been investigated.

**Постановка проблеми.** Полімерні матеріали на основі акрилової кислоти та її похідних завдяки добрим технічним властивостям є багатотоннажними продуктами органічного синтезу [1]. Переважно акрилову кислоту одержують окисненням пропілену або пропану. Проте ці процеси супроводжуються утворенням великої кількості побічних продуктів окиснення [2], що значно збільшує витрати на розділення продуктів. Ми пропонуємо отримувати АК конденсацією оцтової кислоти (ОК) з формальдегідом (ФА) у газовій фазі на гетерогенних каталізаторах.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** У наших попередніх дослідженнях [3, 4] встановлено, що використання каталізаторів складу  $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3/SiO_2$  в процесі газофазної альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову дає змогу досягнути виходу останньої 50,1 %. Порівняно невисокий вихід акрилової кислоти зумовлений недостатньо високою активністю використовуваних каталізаторів. Відомо, що каталізатори на основі гідроксиду цезію також є ефективними в процесах альдольної конденсації [5]. Тому цікаво було дослідити вплив цезійвмісних сполук на активність розробленого нами каталізатора.

**Мета роботи** – збільшити ефективність попередньо розробленого нами каталізатора промотуванням останнього цезієм.

**Результати експериментів та їх обговорення.** Для здійснення досліджень використовували каталізатори, що складались з суміші оксидів  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $MoO_3$  на силікагелевому носії, промотовані  $Cs_2O$ . Усі каталізатори були приготовлені за методикою [6]. Склад компонентів каталізаторів наведено у табл. 1.

Реакцію конденсації здійснювали в імпульсному реакторі зі стаціонарним шаром каталізатора. Продукти реакцій аналізувалися хроматографічним методом. Для досліджень використовували реакційну суміш з мольним співвідношенням ОК:ФА = 1:1. Час контакту досліджених процесів становив 12 с за температур 563 – 683 К.

З отриманих результатів (табл. 2) зрозуміло, що активність каталізатора за збільшення вмісту цезію в каталізаторі зростає до досягнення атомного співвідношення  $Cs/Mo$  0,1. На всіх досліджених каталізаторах максимальна конверсія (40,3 – 67,0 %) за усіх температур здійснення процесу досягається за атомного співвідношення  $Cs/Mo$  0,1. Подальше підвищення вмісту цезію

викликає зниження конверсії вихідних реагентів, тому збільшувати вміст Cs в каталізаторі недоцільно.

Таблиця 1

**Склад каталізаторів**

Каталізатор	Cs/Mo	Масовий вміст компонентів каталізатора, %		
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>
K <sub>1</sub>	0	15	10	3
K <sub>2</sub>	0,05	15	10	3
K <sub>3</sub>	0,1	15	10	3
K <sub>4</sub>	0,3	15	10	3
K <sub>5</sub>	0,6	15	10	3
K <sub>6</sub>	1,0	15	10	3

Таблиця 2

**Вплив вмісту Cs в P–B–Mo–Cs–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі на його каталітичні властивості в реакції альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом.**

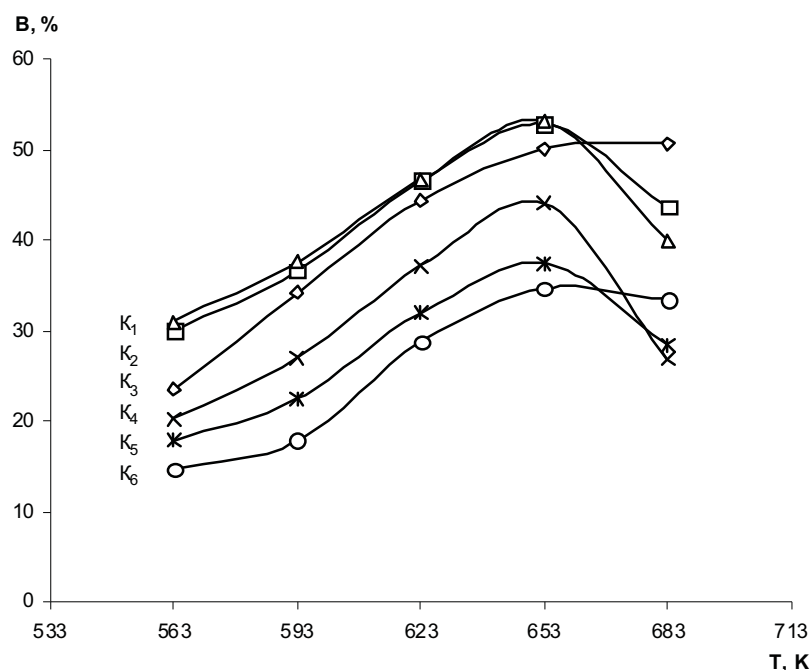
**Проточна установка з імпульсною подачею реакційної суміші: мольне співвідношення ОК:ФА = 1:1. Час контакту 12 с**

Cs/Mo	T, K	X, %	S, %	B, %
0	563	29,5	79,9	23,6
0,05		38,4	78	30,0
0,1		40,3	76,9	31,0
0,3		26,9	75,3	20,3
0,6		24,9	72,0	17,9
1		21,0	70,1	14,7
0	593	39,3	87,1	34,2
0,05		43,8	83,7	36,7
0,1		46,8	80,4	37,6
0,3		34,9	77,4	27,0
0,6		30,0	75,0	22,5
1		22,3	70,1	15,6
0	623	49,4	89,8	44,4
0,05		53,5	87,0	46,5
0,1		55,2	84,5	46,6
0,3		47,8	77,8	37,2
0,6		40,0	80,0	32,0
1		33,3	86,3	28,7
0	653	59,8	83,9	50,1
0,05		65,2	81,0	52,8
0,1		67,0	79,2	53,1
0,3		61,4	71,7	44,0
0,6		50,0	75,0	37,5
1		40,7	85,2	34,7

Позначення: Cs/Mo – атомне співвідношення компонентів каталізатора; τ<sub>к</sub> – час контакту; T – температура; X – конверсія; S – селективність утворення акрилової кислоти; B – вихід акрилової кислоти.

Вплив співвідношення Cs/Mo у досліджених каталізаторах на вихід акрилової кислоти аналогічний до його впливу на конверсію оцтової кислоти. Максимальний вихід акрилової кислоти спостерігається на каталізаторі з атомним співвідношенням Cs/Mo 0,1 за температури 653 К і становить 53,1 %. Отже, можна зробити висновок, що каталізатор з таким співвідношенням Cs/Mo є оптимальним серед досліджених.

Температура здійснення процесу конденсації має аналогічний вплив на усіх розроблених нами каталізаторах газозфазно-каталітичної альдольної конденсації формальдегіду з насиченими моноосновними карбоновими кислотами [3, 5]. Конверсія оцтової кислоти і вихід акрилової з підвищенням температури збільшуються (табл. 2). Крива залежності виходу акрилової кислоти від температури (рисунок) має екстремальний характер. Максимальний вихід акрилової кислоти (34,7 – 53,1 %) на усіх досліджених P–B–Mo–Cs–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторах спостерігається за температури 653 К.



Залежність виходу акрилової кислоти від температури у присутності каталізаторів К<sub>1</sub>–К<sub>6</sub>. Час контакту – 12 с. Мольне співвідношення ОК:ФА = 1:1

Варто зазначити, що подальше підвищення температури зумовлює зниження виходу ненасиченої кислоти внаслідок різкого падіння селективності утворення останньої. Отже, 653 К – оптимальна температура здійснення процесу конденсації на досліджених каталізаторах.

**Висновки.** Виконані дослідження показали, що оптимальним серед досліджених каталізаторів конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою є каталізатор з атомним співвідношенням Cs/Mo 0,1. Застосування цього каталізатора дало змогу збільшити конверсію оцтової кислоти до 67,0 % та вихід акрилової кислоти до 53,1 % за температури здійснення процесу 653 К і часу контакту 12 с.

1. Коршак В.В. *Технология пластических масс.* – 3-е изд, перераб. и доп. – М.: Химия, 1985 – 560 с.
2. Пат. 4490476 США, *Catalyst for the preparation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated compounds/ Piccolini, Richard J. (Newtown, PA); Smith, Michael J. (Southampton, PA); Заявл. 06.28.83; Опубл. 12.25.1984.*
3. Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Шибанов С.В. *Конденсація оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом в акрилову та метакрилову кислоти в газовій фазі // Вопросы химии и химической технологии.* – 2009. – № 3. – С. 35–36.
4. Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Шибанов С.В. *Газозфазно-каталітична конденсація формальдегіду з оцтовою кислотою // Катализ и нефтехимия.* – К., 2009. – № 17. – С. 45–48.
5. *Mamoru Ai Formation of methyl methacrylate by*

*condensation of methyl propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2005. – № 288. – С. 211–215. 6. Івасів В.В. Газофазна конденсація карбонільних сполук з формальдегідом на гетерогенних каталізаторах: Дис... канд. техн. наук: 05.17.04. – Львів, 2006. – 139 с.*

УДК 678.747.

І.Є. Никулишин, Г.М. Рипка, З.Г. Піх  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИНАФТОПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

© Никулишин І.Є., Рипка Г.М., Піх З.Г. 2010

**Встановлено фізико-хімічні характеристики епоксиафтополімерних композицій, створених на основі епоксидної смоли ЕД-20 та попередньо синтезовані за оптимальних умов нафтополімерних смол.**

**The purpose of scientific researches is establishment of physical and chemical descriptions of epoksipetroleum compositions, created on the basis of epoksid resin ED-20 and preliminary synthesized at the optimum terms of aromatic petroleum resins.**

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Нафтополімерні смоли широко застосовуються як добавки до полімерних сумішей під час створення на їхній основі захисних, зокрема антикорозійних, та лакофарбових покриттів [1]. Основними компонентами вказаних композицій є промислові епоксидні смоли.

Вироби на основі епоксидних смол відрізняються високими фізико-механічними властивостями, а також стійкістю до агресивних середовищ [2, 3]. Суміщення епоксидних смол з різними олігомерами дає змогу покращити властивості останніх [4 – 6].

Заслужують на увагу композиції на основі вказаних сполук і ненасичених олігомерів. Для отримання полімерних матеріалів, що характеризуються задовільними фізико-хімічними властивостями та хімічною стійкістю до дії агресивних середовищ, необхідно, щоб усі компоненти суміші були хімічно зв'язані між собою у єдиний тривимірний полімер. Просторове “зшивання” полімерів – один з основних напрямків модифікації їх структури, що дає змогу покращувати багато експлуатаційних характеристик: стійкість до розтріскування, дії високих температур і розчинників, міцність тощо. Найчастіше просторове структурування використовують для поліолефінів, найрозповсюдженішим є хімічне структурування. Цей спосіб передбачає проведення хімічної реакції з мономерами або олігомерами у тонкому шарі на підкладці, в результаті чого утворюються лінійні, розгалужені або просторово-зшиті полімери.

Утворення полімерів може відбуватися в результаті гомополімеризації, кополімеризації (зокрема, блочної і привитої), поліконденсації або як результат кількох одночасних реакцій.

Перебіг процесу у тонкому шарі має свої особливості:

- внаслідок великої граничної поверхні зразка можлива леткість компонентів; це особливо потрібно враховувати під час використання мономерів з низькою температурою кипіння;
- істотний вплив має дія кисню і вологи повітря. Такий вплив може бути як позитивним, так і негативним;
- можлива каталізуюча або інгібуюча дія поверхні основи.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій** вказує на те, що одним із перспективних методів одержання НПС є каталітична олігомеризація ненасичених мономерів фракцій рідких продуктів