

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

КОНДЕНСАЦІЯ МЕТИЛАЦЕТАТУ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ У МЕТИЛАКРИЛАТ НА МОЛІБДЕНВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ

© Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Шибанов С.В., Майкова С.В., 2009

Досліджено процес газофазної конденсації метилацетату з формальдегідом. Встановлено вплив вмісту оксиду молібдену на каталітичні властивості $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3/SiO_2$ каталізатора; знайдено оптимальний за вмістом оксиду молібдену каталізатор для процесу одержання метилакрилату в газовій фазі.

The process of gas phase condensation of methylacetate with formaldehyde has been investigated. The effect of molybdenum oxide content on catalytic properties of $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3/SiO_2$ catalyst has been found; the optimum catalyst by the content of molybdenum oxide for the process of methylacrylate obtaining in gas phase has been found.

Постановка проблеми. Метилакрилат використовується як співмономер для одержання полімерних матеріалів, зокрема, органічного скла [1]. Як відомо, в промисловості акрилати найчастіше одержують шляхом багатостадійного окиснення вуглеводнів. Багатостадійність процесів значно ускладнює їх апаратне оформлення. Крім того, для одержання метилметакрилату в якості сировини потрібно використовувати ізобутилен (ІБ). Оскільки значні кількості ІБ використовуються для отримання МТБЕ – високооктанової домішки до бензинів, то пошук нової сировини отримання акрилатів є актуальною темою. Ми пропонуємо одержувати акрилатні мономери методом газофазно-каталітичної конденсації ефірів насичених кислот з формальдегідом.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. У наших попередніх дослідженнях встановлено, що каталітична система $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3/SiO_2$ є ефективною в процесах газофазної альдольної конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом в ненасичені карбонові кислоти. Тому доцільно було перевірити ефективність цього каталізатора в процесі одержання метилакрилату шляхом конденсації метилацетату з формальдегідом.

Мета роботи. Метою даної роботи є пошук ефективного каталізатора для процесу конденсації метилацетату з формальдегідом у газовій фазі.

Результати експериментів та їх обговорення. Для досліджень використовували каталізатори, що склались з суміші оксидів B_2O_3 , P_2O_5 на силікагелевому носії [2], промотовані MoO_3 . Всі каталізатори було приготовано за методикою [3]. Масовий вміст оксидів бору і фосфору в усіх каталізаторах становив 15 % і 10 % відповідно. Каталізатор K_1 містив 1 % мас. оксиду молібдену, K_2 – 3 % мас. і K_3 – 6 % мас. MoO_3 .

Реакцію конденсації здійснювали в імпульсному реакторі зі стаціонарним шаром каталізатора. Одержані продукти реакцій аналізувалися хроматографічним методом.

Для визначення найефективнішого каталізатора процесу конденсації метилацетату з ФА були здійснені дослідження при мольних співвідношеннях метилацетат:ФА = 1:1 і температурах 563 – 683 К. Час контакту досліджених процесів становив 12 с.

З рис. 1 видно, що максимальна конверсія метилацетату спостерігається в інтервалі температур 623 – 653 К і становить 83,8 % при 623 К на каталізаторі K_2 . Подальше підвищення

температури призводить до зниження конверсії реагентів у зв'язку з рівноважним характером досліджуваного процесу.

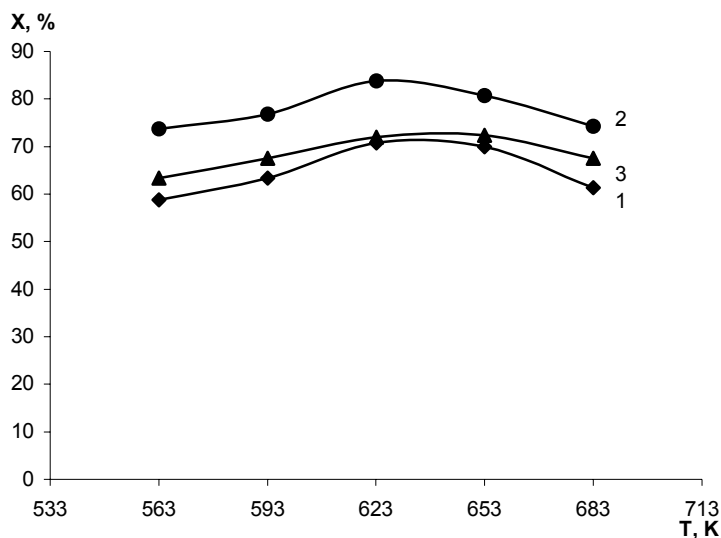


Рис.1. Залежність конверсії метилацетату від температури у присутності каталізаторів K_1 – K_3 . Час контакту 12 с. Мольне співвідношення метилацетат:ФА = 1:1

Селективність утворення ненасиченого ефіру (рис. 2) помітно зростає на всьому інтервалі досліджуваних температур на всіх використовуваних каталізаторах. Найвища селективність перетворення метилацетату на метилакрилат спостерігається при використанні каталізатора з масовим вмістом MoO_3 3 % і становить 86,6 % при температурі 683 К.

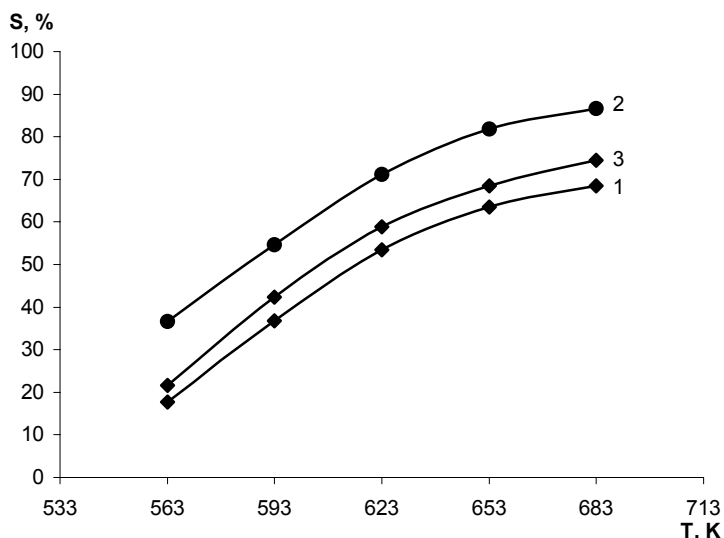


Рис.2. Залежність селективності утворення метилакрилату від температури у присутності каталізаторів K_1 – K_3 . Час контакту 12 с. Мольне співвідношення метилацетат:ФА = 1:1

Збільшення температури (рис. 3) зумовлює зростання виходу метилакрилату. Проте, при температурах понад 653 К вихід основного продукту поступово знижується внаслідок зменшення конверсії вихідних реагентів. Отже, оптимальною за виходом є температура 653 К, при якій він становить 66,0 % на каталізаторі K_2 .

З одержаних результатів (рис. 1 – 3) чітко видно, що найвищу активність (конверсія метилацетату 83,8 %) має каталізатор з масовим вмістом MoO_3 3 %. На цьому самому каталізаторі досягається найвища селективність утворення метилакрилату – 86,6 %. Отже, вихід основного продукту також є максимальним на каталізаторі K_2 . Тому оптимальним можна вважати каталізатор, в якому частка MoO_3 становить 3 % мас.

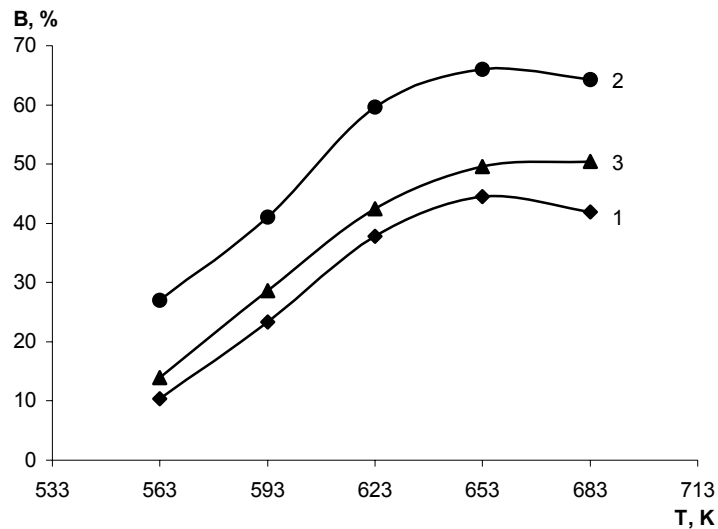


Рис.3. Залежність виходу метилакрилату від температури у присутності каталізаторів K_1-K_3 . Час контакту 12 с. Мольне співвідношення метилацетат:ФА = 1:1

Найвищий вихід метилакрилату – 66,0 % спостерігається при температурі 653 К. При температурі 683 К вихід є дещо нижчим і становить 64,3 %. Проте, при 683 К селективність утворення метилакрилату є помітно більшою, ніж при 653 К: 86,6 і 81,8 % відповідно. Тому здійснення процесу конденсації саме при цій температурі можна вважати найефективнішим.

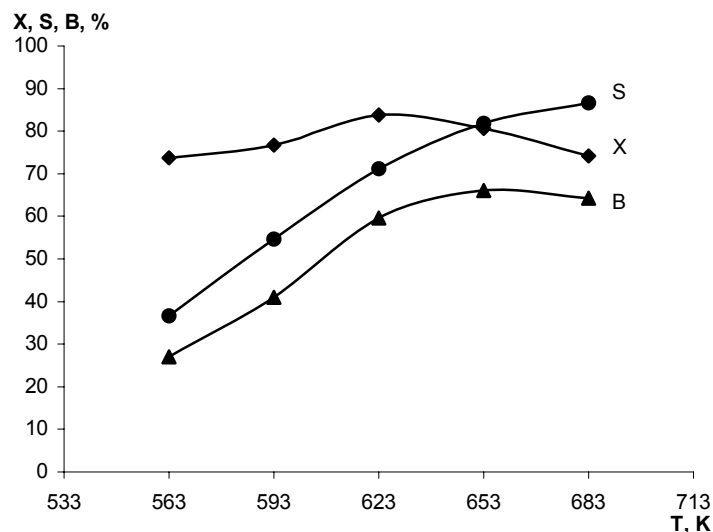


Рис.4. Залежність конверсії метилацетату, селективності утворення метилакрилату та виходу метилакрилату від температури на оптимальному каталізаторі (3 % мас. MoO_3). Мольне співвідношення метилацетат:ФА = 1:1

Висновки. Отже, виконані дослідження показали, що каталізатори на основі $V_2O_5-P_2O_5/SiO_2$, промотовані оксидом молібдену, є ефективними в процесі конденсації метилацетату з формальдегідом у газовій фазі; оптимальним серед досліджених каталізаторів є каталізатор з масовим вмістом MoO_3 3 %. З використанням цього каталізатора досягають конверсії метилацетату 74,2 %, виходу метилакрилату 64,3 %, при селективності утворення метилакрилату 86,6 %.

1. Коршак В.В. *Технология пластических масс. Изд. 3-е, перераб. и доп.* – М.: Химия, 1985 – 560 с., ил. 2. Пат. 4490476 США, *Catalyst for the preparation of α,β -unsaturated compounds*/ Piccolini, Richard J. (Newtown, PA); Smith, Michael J. (Southampton, PA); Заявл. 06.28.83; Опубл. 12.25.1984. 3. Шибанов С.В. *Парофазне одержання метилвінілкетону на гетерогенних каталізаторах: Дис... канд. техн. наук: 05.17.04.* – Львів, 1997. – 144 с.