

Алкілювання спиртів ізобутиленом у присутності модифікованих різними методами зразків Кл відбувається без утворення побічних продуктів, зокрема *трет*-бутанолу. Ступінь перетворення реагентів знижується із зменшенням питомої поверхні каталізатора, а в деяких випадках (див. таблицю, № 13–15) утворення етеру взагалі не спостерігається. Очевидно активні центри каталізатора заблоковані.

Висновки. Отже, оброблення кліноптилоліту різними методами змінює його питому поверхню, що впливає на його каталітичні властивості при алкілюванні спиртів ізобутиленом. Найефективнішим є прожарювання цеоліту за температури 873 К. Всі інші методи оброблення кліноптилоліту здебільшого значно збільшують величину його питомої поверхні, але підвищенню каталітичної активності при алкілюванні спиртів ізобутиленом не сприяють.

1. Пат. 25374 Україна. МКИ В 01 J 21/16, С 07 С 41/05. Каталізатор одержання метил-трет-бутилового ефіру / О.Е. Барановська, О.Г. Зіненко, В.М. Жизневський, Є.М. Мокрий, Л.В. Савчук (Україна). – Заявл. 28.05.1996; Опубл. 27.04.1998. – 2 с. 2. Барановська О.Е., Жизневський В.М., Мацьків О.О., Польова В.В. Каталітична активність природного цеоліту в процесі одержання трет-бутилетилового етеру // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2002. – № 4. – С. 32–37. 3. Харламов В.В., Богомол Н.В., Миранбекова Н.В. и др. Сравнение различных методов обработки термодесорбционных данных // *Журн. физ. хим.* – 1976. – № 2. – С. 343–345.

УДК 541.128.13

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

КОНДЕНСАЦІЯ АЦЕТОНУ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ У МЕТИЛВІНІЛКЕТОН НА КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМАХ $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--Cs}_2\text{CO}_3$ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ

© Жизневський В.М., Івасів В.В., Шибанов С.В., Кочубей В.В., 2004

Досліджено конденсацію ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон на каталітичних системах $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--Cs}_2\text{CO}_3$ в газовій фазі. Встановлено вплив складу каталізатора та умов проведення процесу на конверсію реагентів, вихід та селективність утворення продуктів реакції. Визначено оптимальний каталізатор та оптимальні умови проведення процесу.

Process of the condensation of acetone with formaldehyde to methylvinylketone on catalytic systems $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--Cs}_2\text{CO}_3$ in gas state has been investigated. The effect of catalyst's composition and conditions of carrying out of the process on conversion of the reagents, yield and selectivity of formation of methylvinylketone has been determined. Optimal catalyst and optimal conditions of carrying out of the process have been found.

Постановка проблеми. Конденсацією альдегідів та кетонів одержують ряд цінних продуктів та напівпродуктів, серед яких важливе місце займає метилвінілкетон (МВК). Завдяки своїй високій реакційній здатності МВК використовується для синтезу різноманітних полімерних матеріалів, стероїдів, пестицидів [1]. Основними методами виробництва МВК на сьогодні є гідратація вінілацетилену в присутності солей ртуті та рідкофазова конденсація ацетону з формальдегідом у присутності лугів або вторинних амінів. Недоліками першого методу є використання вибухонебезпечної сировини, токсичність каталізатора, складне апаратурне оформлення. При синтезі МВК рідкофазо-

вою конденсацією утворюється велика кількість побічних продуктів, тому значно зростають витрати на його очищення. Ці причини зумовлюють високу собівартість МВК.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним з нових шляхів, на нашу думку, є газофазна конденсація ацетону з формальдегідом на гетерогенних каталізаторах. Як показали наші попередні дослідження, проведення конденсації в газовій фазі на солях лужних металів, нанесених на силікагель, дає змогу позбутися недоліків рідкофазової конденсації [2]. Встановлено, що найвищу активність проявляє каталізатор на основі гідрофосфату натрію в суміші з карбонатом лужного металу.

Мета роботи. Метою є дослідження бінарних каталітичних систем на основі суміші гідрофосфату натрію та карбонату цезію.

Приготовано серію каталізаторів на основі суміші Na_2HPO_4 та Cs_2CO_3 з різним співвідношенням цих солей. Каталізатори готували за розробленою нами методикою [3]. Реакцію конденсації проводили в проточному реакторі зі стаціонарним шаром каталізатора. Співвідношення ацетону до формальдегіду у реакційній суміші становило 1:1,1, оскільки попередньо було встановлено, що це є оптимальне співвідношення для цього процесу [4]. Для запобігання коксоутворенню на поверхні каталізатора реакційна суміш розбавлялась аргоном у співвідношенні реакційна суміш:аргон = 1:3. Аналіз продуктів реакції здійснювали методами хроматографії та хімічного аналізу. Встановлено вплив складу каталізатора та умов проведення процесу на конверсію реагентів, вихід та селективність утворення продуктів реакції.

Таблиця 1

Вплив складу бінарного каталізатора $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{Cs}_2\text{CO}_3$ на газофазну конденсацію ацетону і формальдегіду в МВК (співвідношення ацетон:формальдегід = 1:1,1, час контакту 7,5 с)

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{Cs}_2\text{CO}_3$	T_p, K	Конверсія ацетону, %	Конверсія формальдегіду, %	Селективність, %		Вихід МВК за ацетоном, %	Вихід МВК за формальдегідом, %
				МВК	оцтова кислота		
1 : 4	533	32,3	29,2	99,2	0,8	32,1	29,2
	553	46,4	42,0	99,0	1,0	46,0	41,8
	573	37,7	33,3	95,9	4,1	36,1	32,9
	593	33,9	29,0	91,2	8,8	30,9	28,1
	613	28,1	23,3	86,9	13,1	24,4	22,2
2 : 3	533	43,9	39,7	99,1	0,9	43,5	39,6
	553	60,0	54,2	98,8	1,2	59,3	54,0
	573	52,0	45,9	95,5	4,5	49,7	45,2
	593	44,5	37,9	90,4	9,6	40,2	36,6
	613	36,4	29,7	84,5	15,5	30,8	28,0
3 : 2	533	21,4	19,2	97,6	2,4	20,9	19,0
	553	32,3	28,6	96,4	3,6	31,1	28,3
	573	26,3	22,7	92,4	7,6	24,3	22,1
	593	22,9	18,9	85,8	14,2	19,6	17,9
	613	17,5	13,8	80,1	19,9	14,0	12,8
4 : 1	533	18,9	16,4	93,2	6,8	17,6	16,0
	553	25,0	21,3	90,4	9,6	22,6	20,6
	573	24,3	20,0	85,6	14,4	20,8	18,9
	593	20,6	16,1	79,2	20,8	16,3	14,8
	613	13,8	10,4	73,7	26,3	10,2	9,3

Єдиним побічним продуктом процесу у всьому дослідженому інтервалі температур є оцтова кислота. Максимальна селективність утворення МВК спостерігається за низьких температур реакції, а зі зростанням температури вона зменшується. Це зумовлено посиленням процесів

піролізу ацетону та МВК при високій температурі, які призводять до утворення оцтової кислоти. Конверсія реагентів зі збільшенням температури спочатку зростає, а далі знижується внаслідок рівноважного характеру екзотермічної реакції. Вихід МВК досягає максимального значення за температури реакції 553 К.

Результати дослідження впливу складу каталізатора на процес газофазної конденсації наведено в табл. 1. Оптимальною за виходом МВК є каталітична система зі співвідношенням $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{Cs}_2\text{CO}_3 = 2:3$. Цей каталізатор був використаний для дослідження впливу часу контакту на процес. Результати досліджень наведено у табл. 2. Як видно з цих даних, селективність утворення МВК зменшується при збільшенні часу контакту. При оптимальній температурі 553 К максимальний вихід МВК досягається при часі контакту 7,5 с і становить 59,3 % по ацетону та 54,0 % по формальдегіду при селективності утворення МВК 98,8 %

Таблиця 2

**Вплив часу контакту на процес
газофазної конденсації АЦ і ФА в МВК на бінарному каталізаторі
зі співвідношенням $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{Cs}_2\text{CO}_3 = 2:3$ (співвідношення ацетон:формальдегід = 1:1,1)**

Час контакту, с	T_p , К	Конверсія ацетону, %	Конверсія формальдегіду, %	Селективність, %		Вихід МВК за ацетоном, %	Вихід МВК за формальдегідом, %
				МВК	оцтова кислота		
5	533	22,5	24,3	99,3	0,7	22,4	24,2
	553	47,4	42,9	99	1,0	47,0	42,7
	573	34,9	30,9	96,2	3,8	33,6	30,5
	593	28,1	20,4	92,7	7,3	26,0	19,9
	613	14,7	12,3	88,0	12,0	13,0	11,8
7,5	533	43,9	39,7	99,1	0,9	43,5	39,6
	553	60,0	54,2	98,8	1,2	59,3	54,0
	573	52,0	45,9	95,5	4,5	49,7	45,2
	593	44,5	37,9	90,4	9,6	40,2	36,6
	613	36,4	29,7	84,5	15,5	30,8	28,0
10	533	48,3	42,3	94,1	5,9	45,5	41,4
	553	65,3	56,5	92,7	7,3	60,5	55,1
	573	58,4	49,0	88,3	11,7	51,6	46,9
	593	52,0	41,6	82,0	18,0	42,6	38,8
	613	42,5	32,4	75,5	24,5	32,1	29,2
12,5	533	49,6	43,3	85,5	14,5	42,4	41,0
	553	69,4	58,0	83,8	16,2	58,2	54,4
	573	61,5	50,1	78,9	21,1	48,5	46,0
	593	54,4	42,9	71,1	28,9	38,6	37,8
	613	45,1	33,6	65,5	34,5	29,5	28,6

Висновки. Отже, проведені дослідження показали, що оптимальним за виходом МВК є каталізатор зі співвідношенням $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{Cs}_2\text{CO}_3 = 2:3$, а оптимальними умовами проведення процесу є температура 553К та час контакту 7,5 с.

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 592 с. 2. Кожарський В.А., Івасів В.В., Шибанов С.В., Кожарська І.М., Жизневський В.М., Куриляк І.Й. Конденсація ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон на гетерогенних каталізаторах // Доп. НАН України. – 2002. – № 1. – С. 152–155. 3. Шибанов С.В. Парофазне одержання метилвінілкетону на гетерогенних каталізаторах: Дис. ...канд. техн. наук: 05.17.04. – Львів, 1997. 4. Шибанов С.В., Кожарський В.А., Жизневський В.М. Вплив умов та фізико-хімічних характеристик на реакцію газофазної конденсації ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон // Доп. НАН України. – 1997. – №7. – С. 159–162.