

В. М. Жизневський, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, С. В. Шибанов

Отримання акрилатних мономерів газофазово-каталітичною конденсацією карбонільних сполук у газовій фазі

(Представлено академіком НАН України М. О. Лозинським)

Досліджено процес газофазової конденсації насичених одноосновних кислот і їх естерів з формальдегідом. Встановлено вплив складу каталізаторів і температури здійснення процесу на конверсію реагентів, вихід і селективність утворених продуктів. Знайдено оптимальний за вмістом оксиду молібдену каталізатор для процесу отримання акрилатних мономерів у газовій фазі.

Продукти на основі акрилатних мономерів займають одне з провідних місць у виробництві пластичних мас, які мають такі цінні технічні властивості як прозорість, теплостійкість, пластичність, добрі механічні властивості та ін. [1]. Тому вони знайшли широке застосування в різних галузях промисловості і в народному господарстві. Сучасними промисловими методами отримання акрилової кислоти (АК), метакрилової кислоти (МАК), метилакрилату (МА) та метилметакрилату (ММА) є каталітичне окиснення відповідних олефінів, парафінів та їх похідних [2], які нерідко супроводжуються утворенням значної кількості побічних продуктів. Крім того, процеси отримання акрилатних мономерів методами окиснення часто є багатостадійними, що істотно ускладнює їх апаратне оформлення. Вищезгадані мономери отримують також рідкофазовими методами [3], які є довготривалими.

Ми пропонуємо отримувати акрилати шляхом газофазово-каталітичної конденсації карбонільних сполук із допомогою розроблених нами ефективних каталізаторів.

Дослідження здійснювали з використанням каталізаторів на основі суміші оксидів V_2O_3 , P_2O_5 [4], промотованих MoO_3 . Як носій використовували силікагель. Каталізатори були приготовані за методикою [5]. Масовий вміст оксидів фосфору і бору в усіх каталізаторах становив 10 й 15% відповідно. Масова частка оксиду молібдену в каталізаторах K_{1-4} становила відповідно 1, 3, 6 та 10%. Каталізатор K_0 — не промотований MoO_3 . Реакцію конденсації здійснювали в реакторі проточного типу з імпульсною подачею реагентів і стаціонарним шаром каталізатора. Продукти реакцій аналізували хроматографічним методом.

Для встановлення найефективнішого каталізатора для процесів конденсації оцтової та пропіонової кислот (ОК і ПК) та їх відповідних естерів — метилацетату (МАЦ) та метилпропіонату (МП) з формальдегідом (ФА) були здійснені дослідження при мольних співвідношеннях кислота (естер) : ФА = 1 : 1, часі контакту 12 с в інтервалі зміни температур 563–683 К на каталізаторах з різним масовим вмістом MoO_3 .

Додавання оксиду молібдену до каталізатора на основі V_2O_3 й P_2O_5 на силікагелевому носії зумовлює збільшення його активності в процесах конденсації карбонільних сполук у газовій фазі. Збільшення вмісту оксиду молібдену до 3% приводить до збільшення конверсії вихідних реагентів; при подальшому підвищенні вмісту даного компонента актив-

ність досліджуваних катализаторів знижується. На всіх катализаторах при температурах здійснення реакцій 593–653 К спостерігається висока селективність утворення АК і становить 83,8–89,8% на катализаторі K_2 . Вплив вмісту оксиду молібдену в катализаторі на вихід акрилової кислоти аналогічний його впливу на конверсію ОК і селективність утворення АК. Максимальний вихід останньої спостерігається при 653 й 683 К і становить 50,1 й 50,6% відповідно.

Очевидно (табл. 1), що найефективнішим із досліджуваних є катализатор із масовим вмістом оксиду молібдену 3%. Тому подальші дослідження нами здійснено на катализаторі саме такого складу.

Як видно з рис. 1, конверсія оцтової та пропіонової кислот із підвищенням температури зростає. Максимальна конверсія МА спостерігається в інтервалі температур від 623 до 653 К і становить 83,8% при 623 К на катализаторі K_2 .

Подальше підвищення температури призводить до зниження конверсії МАЦ у зв'язку з рівноважним характером досліджуваних процесів. Екстремальної залежності перетворення ОК та ПК в досліджуваному інтервалі температур не спостерігалось. Конверсія ПК є дещо більшою, ніж ОК, внаслідок її вищої реакційної здатності, що пов'язано з більшою довжиною вуглецевого ланцюга пропанової кислоти.

Температура здійснення реакції має помітний вплив на селективність утворення акрилатних мономерів (рис. 2). Селективність утворення АК й МАК при температурах здійснення процесу конденсації 563–623 К зберігається на високому рівні і становить 79,9–89,8% й 73,4–74,5% відповідно. При подальшому підвищенні температури селективність утворення ненасичених кислот знижується. Варто зазначити, що селективність утворення АК є вищою, ніж МАК. Зниження селективності утворення МАК, очевидно, пов'язане з наявністю в молекулі МАК додаткової CH_3 -групи в α -положенні до карбоксильної групи, що знижує стабільність МАК в умовах реакції. Характер впливу температури на селективність утворення МА є іншим — на досліджуваному інтервалі температур вона постійно зростає і досягає 86,6% при 683 К.

З рис. 3 видно, що вихід АК, МАК, МА при зростанні температури збільшується і досягає значення 50,1, 42,0, 66,0% відповідно при 653 К. Проте, незважаючи на подальше підвищення конверсій насичених кислот (естеру) при збільшенні температури, вихід продукту залишається практично на такому самому рівні. Це пов'язано з порівняно нижчою селективністю утворення акрилатів у процесах конденсації кислот при температурах понад 653 К.

У випадку конденсації естерів із формальдегідом подальше підвищення виходу не спостерігається у зв'язку з екстремальною залежністю конверсії естерів від температури. Отже, оптимальною за виходом є температура 653 К для всіх досліджуваних процесів.

При конденсації формальдегіду з метилпропіонатом в метилметакрилат спостерігаються результати, що корелюють з наведеними вище. Так, при температурі 653 К на цьому ж катализаторі досягнуто конверсії ПК 57,7%, виходу ММА 41,9% при селективності утворення останнього 72,7%.

Конденсація карбонільних сполук у газовій фазі дозволяє синтезувати в одну стадію акрилатні сполуки, які можна використовувати як для отримання похідних акрилової кислоти, так і для безпосереднього виготовлення акрилатних полімерів. Виконані дослідження показують ефективність катализаторів на основі оксидів фосфору та бору, промотованих оксидом молібдену, у процесах газозафазової конденсації карбонільних сполук. Найвищу ефективність показав катализатор із масовою часткою MoO_3 3%, застосування якого дозво-

Таблиця 1. Вплив складу каталізатора і температури на параметри процесу конденсації оцтової кислоти

<i>W</i> , %	563 K			593 K			623 K			653 K			683 K		
	<i>X</i>	<i>S</i>	<i>B</i>	<i>X</i>	<i>S</i>	<i>B</i>	<i>X</i>	<i>S</i>	<i>B</i>	<i>X</i>	<i>S</i>	<i>B</i>	<i>X</i>	<i>S</i>	<i>B</i>
0	10,2	64,3	6,6	15,3	70,3	10,8	20,9	76,4	16,0	25,8	76,7	19,8	33,6	71,3	23,0
1	17,7	69,3	12,3	25,4	75,8	19,3	35,0	80,9	28,3	42,7	81,8	34,9	52,6	73,9	38,9
3	29,5	79,9	23,6	39,3	87,1	34,2	49,4	89,8	44,4	59,8	83,8	50,1	66,4	76,2	50,6
6	22,4	67,6	15,1	30,9	74,0	22,9	37,3	79,5	29,7	44,4	79,8	35,4	53,2	71,9	38,3
10	14,0	45,5	6,4	22,6	61,1	13,8	30,6	74,4	22,8	39,0	73,0	28,5	49,7	58,6	29,1

Примітка. *W* — масовий вміст MoO_3 , %; *X*, *S*, *B* — відповідно конверсія, селективність і вихід, %.

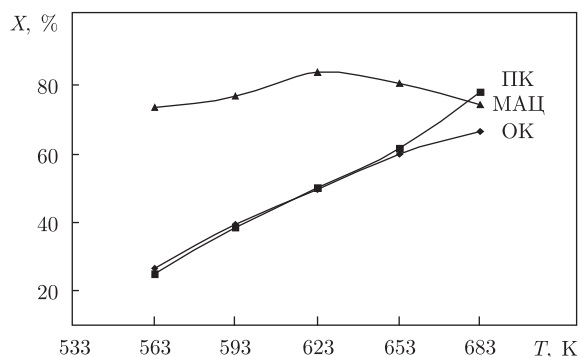


Рис. 1. Залежність конверсії ОК, ПК, МАЦ від температури. Масовий вміст MoO_3 в каталізаторі 3%. Час контакту 12 с

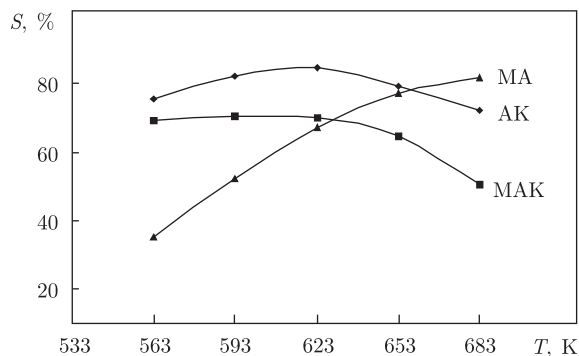


Рис. 2. Залежність селективності утворення АК, МАК, МА від температури. Масовий вміст MoO_3 в каталізаторі 3%. Час контакту 12 с

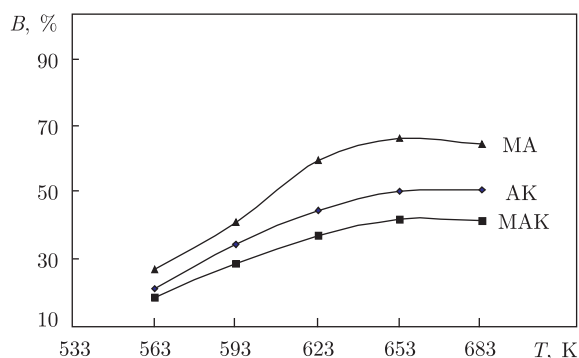


Рис. 3. Залежність виходу АК, МАК, МА від температури. Масовий вміст MoO_3 в каталізаторі 3%. Час контакту 12 с

ляє досягнути конверсії ОК, ПК, МАЦ відповідно 59,8, 61,7, 74,2%, виходу АК, МАК, МА — 50,1, 42,0, 66,0% при селективності утворення відповідних продуктів 83,8, 68,1 та 81,8%.

1. Коршак В. В. Технология пластических масс. Изд. 3-е, перераб. и доп. – Москва: Химия, 1985. – 560 с.
2. Пат. 4490476 США. Method for the production of acrylic acid from propane, in the presence of molecular oxygen / Dubois, Jean-luc (Millery, FR), Desdevises, Fabienne (Millery, FR), Serreau, Stéphanie (Oullins, FR), Vitry, Damien (Richebourg, FR), Ueda, Wataru (Tokyo, JP); Заявл. 09.09.2003; Опубл. 03.18.2008.

3. Пат. 6670158 США. Method for producing methacrylic acid and acrylic acid with a combination of enzyme catalysts / Dicosimo, Robert (Rockland, DE), Fallon, Robert D. (Elkton, MD), Gavagan, John E. (Wilmington, DE), Manzer, Leo Ernest (Wilmington, DE); Заявл. 02.05.2002; Опубл. 12.30.2003.
4. 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.
5. Шибанов С. В. Парофазне одержання метилвінілкетону на гетерогенних каталізаторах: Дис. . . канд. техн. наук: 05.17.04. – Львів, 1997. – 144 с.

Національний університет "Львівська політехніка"

Надійшло до редакції 30.12.2009

V. M. Zhyznevs'kyi, R. V. Nebesnyi, V. V. Ivasiv, S. V. Shybanov

Production of acrylic monomers by gas phase catalytic condensation of carbonyl compounds in gas phase

The process of gas phase condensation of saturated monobasic acids and their esters with formaldehyde has been investigated. The effect of catalyst's composition and temperature on the conversion of reagents, yield and selectivity of the formed products has been determined. The catalyst optimum by the content of molybdenum oxide for the production of acrylic monomers in the gas phase has been found.