

УДК541.128.13

© 2001

Синтез метилвінілкетону газозфазною конденсацією ацетону з формальдегідом на бінарних каталізаторах

В.А. Кожарський, В.В. Івасів, С.В. Шибанов

Національний університет «Львівська політехніка»,
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс: (380–322) 74–41–43

Досліджено процес газозфазної конденсації ацетону з формальдегідом у метилвінілкетон на бінарних каталітичних системах. Встановлено вплив складу каталізатора та умов проведення процесу на конверсію реагентів, вихід і селективність утворення продуктів реакції. Визначено оптимальний склад каталізатора та оптимальні умови проведення процесу.

Метилвінілкетон (МВК) є вихідним мономером для синтезу багатьох полімерних продуктів. Полімери на його основі зважаючи таким своїм властивостям, як прозорість, механічна міцність, стійкість до старіння та біологічна активність, користуються високим попитом у світі [1].

Основними методами синтезу МВК сьогодні є гідратація вінілацетилену в присутності солей ртуті та рідиннофазна конденсація ацетону з формальдегідом у присутності лугів або вторинних амінів. Недоліками першого методу є використання вибухонебезпечної сировини, токсичність каталізатора, складна апаратура. Під час синтезу МВК рідиннофазною конденсацією утворюється велика кількість побічних продуктів, тому значно зростають витрати на його очищення. Ці причини зумовлюють високу собівартість МВК.

Одним із нових шляхів синтезу МВК є газозфазна конденсація ацетону з формальдегідом на твердих каталітичних системах. Як показали наші попередні дослідження, проведення процесу в газозфазі на фосфатах і нітратах лужних металів, нанесених на силікагель, дозволяє позбутися недоліків рідиннофазної конденсації [2]. Метою даної роботи є вивчення бінарних каталітичних систем на основі суміші солей лужних металів.

За розробленою нами методикою [3] приготували серію каталізаторів на основі суміші Na_2HPO_4 та NaNO_3 з різним співвідношенням цих солей. Реакцію конденсації проводили у проточному реакторі зі стаціонарним шаром каталізатора. Співвідношення реагентів у реакційній суміші ацетон:формальдегід становило 1:1,1, оскільки попередньо було встановлено, що воно є оптимальним для даного процесу [4]. Для запобігання коксоутворенню на поверхні каталізатора реакційну суміш розбавляли аргоном у співвідношенні 1:3. Аналіз продуктів реакції здійснювали методами хроматографії та хімічного аналізу. Встановлено вплив складу каталізатора та умов проведення процесу на конверсію реагентів, вихід і селективність утворення продуктів реакції. Результати досліджень наведено у табл. 1 і 2.

Таблиця 1. Вплив складу бінарного каталізатора $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{NaNO}_3$ на процес газозфазної конденсації ацетону і формальдегіду (1:1,1) в МВК ($g_{\text{кат}} = 3$ г, $\tau_{\text{к}} = 2,5$ с)

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 :$ NaNO_3	T_p, K	$X_{\text{Ац}}, \%$	Селективність, %		Вихід МВК, %
			МВК	ОК	
1 : 4	533	22,1	72,4	27,6	16,0
	553	24,4	69,6	30,4	16,9
	573	27,3	54,9	45,1	15,0
	593	31,0	42,9	57,1	13,3
	613	43,0	27,6	72,4	11,9
1 : 1,5	533	24,3	79,5	20,5	19,2
	553	24,9	78,5	21,5	19,5
	573	27,6	61,6	38,4	17,1
	593	34,2	45,4	54,6	15,6
	613	37,8	37,0	63,0	14,1
1,5 : 1	533	23,7	83,5	16,5	19,8
	553	27,6	75,4	24,6	20,7
	573	37,2	51,7	48,3	19,2
	593	42,0	42,6	57,4	18,0
	613	44,4	35,3	64,7	15,6
4 : 1	533	26,6	87,9	12,1	23,4
	553	37,2	77,5	22,5	28,8
	573	44,3	61,7	38,3	27,3
	593	50,1	48,7	51,3	24,3
	613	53,9	39,8	60,2	21,5

Примітка. Тут і у табл. 2: $g_{\text{кат}}$ – маса каталізатора, $\tau_{\text{к}}$ – час контакту, $X_{\text{Ац}}$ – конверсія ацетону, T_p – температура реакції, ОК – оцтова кислота.

Єдиним побічним продуктом процесу у всьому дослідженому інтервалі температур є оцтова кислота. Як видно з табл.1, максимальна селективність утворення МВК спостерігалася за низьких температур реакції, а із зростанням температури вона зменшувалася. Це зумовлено посиленням процесів піролізу ацетону та МВК за високої температури, що призводить до утворення оцтової кислоти. Тому селективність утворення оцтової кислоти зростає з підвищенням температури. За

низької температури процеси піролізу протікають слабо, що й зумовлює досить високу селективність утворення МВК. Крім того, в усьому дослідженому інтервалі температур не спостерігається утворення СО і СО₂, що також сприяє збільшенню селективності утворення МВК.

Таблиця 2. Вплив часу контакту на процес газозфазної конденсації ацетону і формальдегіду в МВК на бінарному катализаторі із співвідношенням Na₂HPO₄ : NaNO₃, рівному 4:1

τ _к , с	T _p , К	X _{АЦ} , %	Селективність, %		Вихід МВК, %
			МВК	ОК	
1,3	533	15,5	83,0	17,0	12,8
	553	16,7	73,0	27,0	12,2
	573	17,6	62,4	37,6	11,0
	593	19,2	47,2	52,8	9,1
	613	21,0	33,2	66,8	7,0
1,7	533	20,1	84,1	15,9	16,9
	553	22,9	83,3	16,7	19,1
	573	27,0	68,4	31,6	18,5
	593	29,2	58,9	41,1	17,2
	613	31,5	43,4	56,6	13,7
2,5	533	26,6	87,9	12,1	23,4
	553	37,2	77,5	22,5	28,8
	573	44,3	61,7	38,3	27,3
	593	50,1	48,7	51,3	24,3
	613	53,9	39,8	60,2	21,5

Конверсія реагентів, навпаки, зростає із збільшенням температури реакції. Внаслідок цього з підвищенням температури вихід МВК спочатку зростає і досягає максимального значення при 553 К. З подальшим підвищенням температури вихід МВК зменшується в результаті збільшення селективності утворення оцтової кислоти. Як було встановлено раніше, під час проведення процесу на каталітичній системі на основі індивідуального Na₂HPO₄ максимальний вихід МВК досягається за температури 513 К [4]. Таким чином, максимальний вихід МВК на бінарному катализаторі Na₂HPO₄ – NaNO₃ досягається за більш вищої температури, ніж на індивідуальному Na₂HPO₄.

Результати дослідження впливу катализатора на процес газозфазної конденсації наведено у табл.1. Як видно з цих даних, із зростанням вмісту Na₂HPO₄ у каталітичній системі вихід і селективність утворення МВК підвищуються. За оптимальної температури 553 К вихід МВК збільшується від 16,9 до 28,8 % при співвідношенні Na₂HPO₄:NaNO₃, рівному 4:1. При цьому селективність утворення МВК зростає відповідно від 69,6 до 77,5 %. Також збільшується конверсія реагентів: за температури 553 К конверсія ацетону зростає від 24,4 до 37,2 %, а при 613 К – від 43,0 до 53,9 %. Отже, високий вміст Na₂HPO₄ в катализаторі підвищує

його активність. Оптимальною за виходом МВК є каталітична система зі співвідношенням Na₂HPO₄:NaNO₃, рівним 4:1.

Цю каталітичну систему було використано для дослідження впливу часу контакту на процес (табл. 2). Як видно з цих даних, конверсія реагентів зростає із збільшенням часу контакту. За температури 553 К конверсія ацетону підвищується від 16,7 до 37,2 % у разі зростання часу контакту від 1,3 до 2,5 с. Коли тривалість контакту перевищувала 2,5 с, відбувалось значне закоксування катализатора. Максимальне значення селективності утворення МВК в інтервалі температур від 553 до 613 К спостерігалось при 1,7 с, а із збільшенням чи зменшенням цього часу контакту вона знижувалася. За температури 533 К найвища селективність утворення МВК досягалася при 2,5 с і знижувалася при зменшенні часу контакту. Вихід МВК значно зростає при збільшенні часу контакту: максимальне значення досягається при 2,5 с. За оптимальної температури 553 К вихід МВК зростає від 12,2 до 28,8 % при збільшенні часу контакту від 1,3 до 2,5 с.

За даними рентгеноструктурного аналізу, зростання ступеня блокування поверхні катализатора коксом спостерігалось до перших 40 хв роботи катализатора і сягало за цей час максимального значення – 40 %. У подальшій роботі катализатора цей параметр майже не змінювався. На 120-й хвилині роботи ступінь блокування поверхні катализатора коксом становила 35 %.

Нами було досліджено вплив розбавлення реакційної суміші інертним газом на утворення коксу на поверхні катализатора. В разі розбавлення реакційної суміші аргонном у згаданому вище співвідношенні 1:3 максимальне значення блокування поверхні катализатора коксом спостерігалось, як і без аргону, на 40-й хвилині роботи катализатора, але становило у двічі меншу величину – 20 %. Як і у першому випадку, це значення істотно не змінювалось в часі: на 120-й хвилині ступінь блокування поверхні катализатора коксом становила 18 %. Отже, розбавлення реакційної суміші інертним газом дозволяє значно зменшити закоксування катализатора.

Таким чином, проведені дослідження показали, що оптимальним за виходом МВК є катализатор зі співвідношенням Na₂HPO₄:NaNO₃, рівним 4:1, а оптимальними умовами проведення процесу – температура 553 К і час контакту 2,5 с.

Література

1. Лебедев Н.Н., *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*, Москва, Химия, 1988.
2. Кожарський В.А., Жизневський В.М., Шибанов С.В., Парофазний синтез метилвінілкетону на гетерогенному катализаторі, *Доп. НАН України*, 1995, (10), 111–113.

3. Шибанов С.В., Парофазне одержання метилвінілкетону на гетерогенних каталізаторах. Дис. ... канд. техн. наук, 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), 159–162.

Надійшла до редакції 2 липня 2001 р.

Синтез метилвинилкетона газофазной конденсацией ацетона с формальдегидом на бинарных катализаторах

В.А. Кожарский, В.В. Ивасив, С.В. Шибанов

*Национальный университет «Львовская политехника»,
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс: (380–322) 74–41–43*

Исследован процесс газофазной конденсации ацетона с формальдегидом в метилвинилкетон на бинарных каталитических системах. Установлено влияние состава катализатора и условий проведения процесса на конверсию реагентов, выход и селективность образования продуктов реакции. Найденны оптимальные составы катализатора и условия проведения процесса.

Synthesis of methylvinylketone by gas phase condensation of acetone with formaldehyde on binary catalysts

V.A. Kozharskii, V.V. Ivasyv, S.V. Shybanov

*National University «Lviv Politechnic»,
12, Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine*

Process of the gas phase condensation of acetone with formaldehyde to methylvinylketone on binary catalytic system 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 have been determined. Optimal catalyst composition and optimal conditions of carrying out of the process have been found.