УДК 541.128.13

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

ОДЕРЖАННЯ МЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ В ПРИСУТНОСТІ B_2O_3–P_2O_5–WO_3/SiO_2 КАТАЛІЗАТОРІВ

© Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Дмитрук Ю.В., Шибанов С.В., 2011

Досліджено процес одержання метакрилової кислоти в газовій фазі. Встановлено вплив вмісту оксиду вольфраму на каталітичні властивості B_2O_3–P_2O_5–WO_3/SiO_2 каталізатора; знайдено оптимальний за вмістом оксиду вольфраму каталізатор для процесу газофазної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом.

Ключові слова: метакрилова кислота в газовій фазі, газофазна конденсація пропіонової кислоти з формальдегідом.

The process of methacrylic acid obtaining in gas phase has been investigated. The effect of tungsten oxide content on catalytic properties of B_2O_3–P_2O_5–WO_3/SiO_2 catalyst has been found; the optimum catalyst by the content of tungsten oxide for the process of gas phase condensation of propionic acid with formaldehyde has been found

Key words: metakrilova acid is ind gas phase, gazofazna condensation of propionic acid with formaldehyde.

Постановка проблеми. Метакрилову кислоту (МАК) значною мірою використовують як проміжний продукт для виробництва метилметакрилату (ММА) – цінного мономера. Полімерні матеріали на основі МАК та ММА мають такі цінні технічні властивості, як прозорість, теплостійкість, пластичність, добрі механічні, діелектричні властивості тощо. Сфера застосування акрилатів та матеріалів на їх основі постійно розширюється і це зумовлює щорічний ріст попиту на ці речовини. Зокрема, щорічне зростання виробництва ММА становить 3–5 %. Основним промисловим методом виробництва ММА є ацетонціангідриновий метод, який, як відомо, вимагає використання високотоксичної ціанідної кислоти та супроводжується утворенням значної кількості амонійних відходів. Саме тому у світі інтенсивно займаються розробленням нових методів одержання акрилатних мономерів, зокрема і ММА. Одним із таких методів є одержання акрилатів конденсацією карбонільних сполук. Порівняно новим промисловим методом виробництва ММА є його синтез з етилену через проміжні стадії виробництва пропіонового альдегіду, конденсацію пропіонового альдегіду з формальдегідом (ФА) в метакролеїн (МА), окиснення МА в метакрилову кислоту (МАК) та естерифікацію останньої в ММА [1].

Ми пропонуємо спростити цей метод шляхом заміни двох стадій – одержання МА та його окиснення в МАК на одну – одержання МАК альдольною конденсацією пропіонової кислоти (ПК) з ФА. Варто додати, що ПК в промисловості, так само як і пропіоновий альдегід, одержують з етилену. Основною складністю реалізації запропонованого методу є створення ефективного каталізатора конденсації ПК з ФА в МАК [2].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Попередні дослідження показали, що промотування B_2O_3–P_2O_5/SiO_2 каталізатора оксидами цинку, ванадію, молібдену і вольфраму значно покращує його каталітичні властивості в процесі газофазно-каталітичної конденсації ПК з ФА [3]. При використанні як промотора оксиду вольфраму одержано найкращі параметри досліджуваного процесу, тому для каталітичної системи B_2O_3–P_2O_5–WO_3/SiO_2 здійснено дослідження впливу вмісту промотора на її каталітичні властивості.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Мета роботи. Метою роботи є створення ефективних каталізаторів газофазної конденсації ПК з ФА в МАК.

Результати експериментів та їх обговорення. Дослідження конденсації ПК з ФА здійснювали в присутності каталізаторів, що складались з суміші оксидів B_2O_3, P_2O_5 на силікагелевому носії, промотовані WO_3. Всі каталізатори було приготовано методом просочування. Масовий вміст B : P в усіх каталізаторах становив 3 : 1. Атомне співвідношення P : W становило 1 : 0,1; 1 : 0,3; 1 : 0,6 та 1 : 1 в каталізаторах K_1 – K_4 відповідно.

Процес здійснювали в реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром каталізатора. Продукти реакцій аналізували методом газорідинної хроматографії.

Для визначення оптимальної кількості промотора було досліджено ефективність створених каталізаторів в процесі газофазної конденсації ПК з ФА. Ефективність каталізаторів оцінювали за їх активністю (конверсією вихідних реагентів) та селективністю утворення основного продукту – МАК. Процес здійснювали при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів, температурах 563 – 683 К та часі контакту 12 с.

Як видно з рис. 1, збільшення вмісту WO_3 в B_2O_3 – P_2O_5 – WO_3 каталізаторі зумовлює поступове збільшення конверсії пропіонової кислоти. Конверсія вихідних реагентів також зростає при підвищенні температури здійснення процесу. Максимальна конверсія спостерігається на каталізаторі K_4 при температурі 683 К і становить 82,8 %. За такої самої температури на каталізаторі K_1 конверсія ПК становить всього 70,0 %.

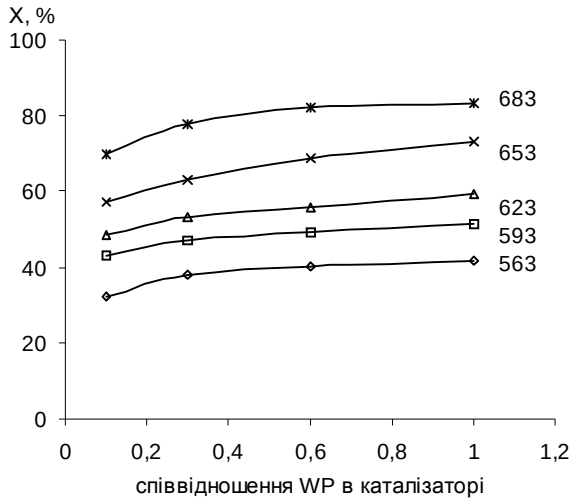

Рис. 1. Вплив складу B_2O_3 – P_2O_5 – WO_3 *каталізатора на конверсію ПК при температурах 563–683 К; час контакту – 12 с*

Що стосується селективності утворення МАК (рис. 2), то високі її значення спостерігаються при порівняно низькій температурі (563–623 К) та невеликому вмісті промотора в каталізаторі (атомне співвідношення W/P = 0,1 – 0,3). Як видно з рис. 3 за таких умов вихід МАК становить 30,7 і 36,7 % при температурі 563 К на каталізаторах K_{13}, K_{14} відповідно та 38,2 і 44,1 % при температурі 593 К на каталізаторах K_1, K_2 відповідно. Незважаючи на нижчу селективність утворення МАК при температурі здійснення процесу 623 К також спостерігається значний її вихід – 38,2 % на каталізаторі K_1 і 43,3 % на каталізаторі K_2. Це пов'язано з істотно вищою конверсією вихідних реагентів при 623 К.

Загалом, селективність утворення та вихід МАК при співвідношенні W/P в каталізаторі 0,3 (K_2) мають максимум і подальше підвищення вмісту промотора в каталізаторах негативно пливає на селективність утворення МАК. Особливо чітко це помітно при температурі здійснення процесу конденсації понад 653 К (рис. 2). Це своєю чергою зумовлює зниження виходу цільового продукту при високих вмістах оксиду вольфраму в каталізаторах. Так, на каталізаторі K_3 при 653 К селективність утворення МАК складає 58,6 % (при 623 К на цьому ж каталізаторі селективність

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

становила 81,4 %), вихід МАК при цьому знизився до 32,6 %. Мінімальний вихід МАК отримано на каталізаторі K_4. Як видно з рис. 3 на цьому каталізаторі залежно від температури здійснення процесу конденсації вихід МАК становив 8,6 – 38,8 %.

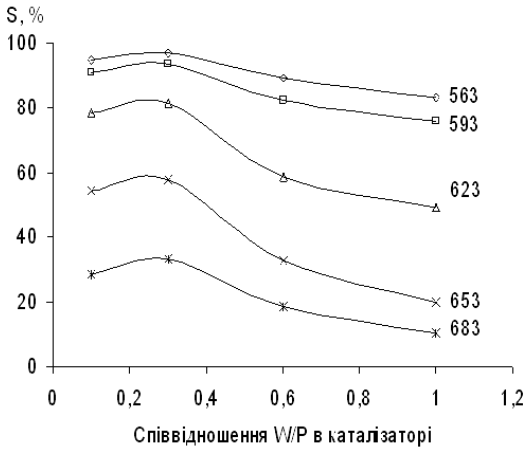

Рис. 2. Вплив складу $B_2O_3 – P_2O_5 – WO_3$ *каталізатора на селективність утворення МАК при температурах 563–683 К; час контакту – 12 с*

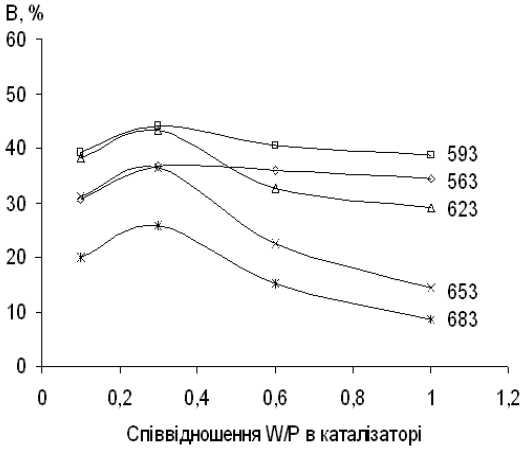

Рис. 3. Вплив складу $B_2O_3 – P_2O_5 – WO_3$ *каталізатора на на вихід МАК при температурах 563–623 К; час контакту – 12 с*

Висновки. Узагальнюючи результати експериментів, робимо висновок, що використання каталізаторів кислотного типу на основі суміші оксидів бору, фосфору та оксиду вольфраму, нанесених на силікагель, дозволяє одержувати МАК з високою селективністю та виходом. Оптимальне атомне співвідношення компонентів каталізатора B:P:W = 3:1:0,3. Використання цього каталізатора дозволяє одержувати метакрилову кислоту з виходом 44,1 % при селективності її утворення 93,7 %.

1. Пат. 4496770 США. Process for the preparation of α-alkylacroleins / Duembgen Gerd, Fouquet Gerd, Krabetz Richard, Lucas Ekhart, Merger Franz, Nees Friedbert. – № 479475; Заявл. 28.03.1983; Опубл. 29.01.1985; НКИ 568/463. 2. Applied Catalysis A: General Volume 221, Issue 1-2, 30 November 2001, Pages 367-377 " New developments in the production of methyl methacrylate". 3. Небесний Р., Івасів В., Жизневський В., Дмитрук Ю. Конденсація пропіонової кислоти з формальдегідом на каталізатор кислотного типу в газовій фазі // Матеріали І Міжнар. Конф. молодих вчених "ССТ–2010". Львів, 25–27 листопада 2010 р. – С. 34–35.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua