

УДК 541.128.13

В.В. Івасів, В.А. Кожарський

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів**ОДЕРЖАННЯ МЕТИЛВІНІЛКЕТОНУ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ**

© Івасів В.В., Кожарський В.А., 2003

Досліджено газофазну конденсацію ацетону з формальдегідом у метилвінілкетон на бінарних каталітичних системах. 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 in gas state on binary catalysts 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. Метилвінілкетон (МВК) є сировиною для синтезу багатьох полімерних продуктів. Полімери на основі МВК завдяки 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, складне апаратне оформлення. Під час синтезу МВК рідиннофазною 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, дозволяє позбутися недоліків рідиннофазної конденсації [2]. Встановлено, що найвищу активність проявляє каталізатор на основі гідрофосфату натрію в суміші з карбонатом лужного металу.

Мета роботи. Дослідження бінарних каталітичних систем на основі суміші гідрофосфату натрію та карбонату літію.

Приготовано серію каталізаторів на основі суміші Na_2HPO_4 та Li_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. Результати досліджень наведені в табл. 1, 2.

Таблиця 1

**Вплив складу бінарного каталізатора Na_2HPO_4 — Li_2CO_3
на газофазну конденсацію ацетону і формальдегіду в МВК (час контакту 7,5 с)**

$\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Li}_2\text{CO}_3$	T_p, K	Конверсія ацетону, %	Конверсія формальдегіду, %	Селективність, %		Вихід МВК за ацетоном, %	Вихід МВК за формальдегідом, %
				МВК	оцтова кислота		
1 : 4	533	3,5	3,0	87,6	12,4	3,1	2,8
	553	5,0	4,0	84,4	15,6	4,2	3,8
	573	7,8	6,0	77,4	22,6	6,0	5,5
	593	7,0	5,1	70,8	29,2	5,0	4,5
	613	5,7	3,9	61,9	38,1	3,5	3,2
2 : 3	533	6,1	5,2	90,4	9,6	5,5	5,0
	553	6,9	6,2	87,7	12,3	6,1	5,5
	573	9,9	7,9	81,3	18,7	8,1	7,4
	593	8,9	6,7	74,9	25,1	6,6	6,0
	613	8,3	6,0	69,8	30,2	5,8	5,3
3 : 2	533	9,5	8,2	92,2	7,8	8,8	8,0
	553	11,3	9,5	89,6	10,4	10,1	9,2
	573	15,8	13,1	86,5	13,5	13,7	12,4
	593	12,8	10,1	80,7	19,3	10,3	9,4
	613	12,2	9,3	75,9	24,1	9,2	8,4
4 : 1	533	7,1	6,2	94,1	5,9	6,7	6,1
	553	8,5	7,6	92,3	7,7	7,9	7,2
	573	10,9	9,1	87,6	12,4	9,5	8,7
	593	9,7	7,9	83,8	16,2	8,1	7,4
	613	9,5	7,4	78,2	21,8	7,4	6,7

Єдиним побічним продуктом процесу у всьому дослідженому інтервалі температур є оцтова кислота. Як видно з табл. 1, максимальна селективність утворення МВК спостерігається при низьких температурах 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 реакції. Вихід МВК досягає максимального значення при температурі реакції 573 К.

Результати дослідження впливу каталізатора на процес газофазної конденсації наведені в табл. 1. Оптимальною за виходом МВК є каталітична система зі співвідношенням $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{Li}_2\text{CO}_3 = 3:2$. Цей каталізатор був використаний для дослідження впливу часу контакту на процес. Результати досліджень наведені у табл. 2. Як видно з цих даних, селективність утворення МВК зменшується при збільшенні часу контакту. При оптимальній температурі 573 К максимальний вихід МВК досягається при часі контакту 10 с і становить 16,6 % по ацетону та 15,1 % по формальдегіду при селективності утворення МВК 85,2 %.

Таблиця 2

**Вплив часу контакту на процес газофазної конденсації АЦ і ФА в МВК
на бінарному каталізаторі зі співвідношенням $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{Li}_2\text{CO}_3 = 3:2$**

Час контакту, с	T_p , К	Конверсія ацетону, %	Конверсія формальдегіду, %	Селективність, %		Вихід МВК за ацетоном, %	Вихід МВК за формальдегідом, %
				МВК	оцтова кислота		
5	533	3,4	3,0	92,8	7,2	3,2	2,9
	553	5,5	4,7	90,5	9,5	5,0	4,5
	573	8,9	7,4	87,9	12,1	7,8	7,1
	593	8,0	6,5	82,8	17,2	6,6	6,1
	613	6,0	4,7	78,1	21,9	4,7	4,3
7,5	533	9,5	8,2	92,2	7,8	8,8	8,0
	553	11,3	9,5	89,6	10,4	10,1	9,2
	573	15,8	13,1	86,5	13,5	13,7	12,4
	593	12,8	10,1	80,7	19,3	10,3	9,4
	613	12,2	9,3	75,9	24,1	9,2	8,4
10	533	12,6	10,8	91,4	8,6	11,5	10,5
	553	17,5	14,7	88,4	11,6	15,5	14,1
	573	19,5	16,0	85,2	14,8	16,6	15,1
	593	16,4	12,8	78,8	21,2	12,9	11,8
	613	14,5	10,8	73,3	26,7	10,6	9,7
12,5	533	13,6	11,9	83,1	16,9	11,3	11,1
	553	18,8	15,9	79,3	20,7	14,9	14,6
	573	20,4	17,1	74,8	25,2	15,3	15,3
	593	17,5	13,9	70,5	29,5	12,3	12,2
	613	15,4	12,1	63,8	36,2	9,8	10,2

Висновки. Отже, проведені дослідження показали, що оптимальним за виходом МВК є каталізатор зі співвідношенням $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Li}_2\text{CO}_3=3:2$, а оптимальними умовами проведення процесу є температура 573К та час контакту 10 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.