

Terpenen und Terpenoiden mit markiren Verbindungen. 1. Darstellung der radioaktiven Ausgangssubstanzen β, β -Dimethylactylsaure, Geraniumsaure, Farnesylsaure und ω -Geranylgeraniumsaure / Sandermen Wilhelm; Stockmann Hans Chem. – Berlin, 1951. – P. 924–929. 6. Почапська І.Я., Котович Х.З., Мокрий Є.М. Синтез 3-метил- γ -бутиролактону, 3-метил-кротонової кислоти та її похідних // Доп. НАН України. – 1998. – № 10. – С. 157–161.

УДК 541.128.13

В.В. Івасів

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

КОНДЕНСАЦІЯ АЦЕТОНУ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ НА ТВЕРДИХ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3$ КАТАЛІЗАТОРАХ

© Івасів В.В., 2011

Досліджено процес газозфазної конденсації ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон на бінарних каталітичних системах. Встановлено вплив складу $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3$ каталізаторів та умов проведення процесу на конверсію реагентів, вихід та селективність утворення продуктів реакції. Визначено оптимальний каталізатор та оптимальні умови проведення процесу.

Ключові слова: конденсація ацетону з формальдегідом, каталізатор, конверсія реагентів.

Process of the condensation of acetone with formaldehyde to methylvinylketone in gas state on binary catalysts has been investigated. The effect of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3$ 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.

Key words: condensation of acetone with formaldehyde, catalyst, conversion of reagents.

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 апаратурне 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 газозфазна 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. Метою роботи є дослідження бінарних каталітичних систем на основі суміші гідрофосфату натрію та карбонату калію.

Результати експериментів та їх обговорення. Приготовано серію каталізаторів на основі суміші Na_2HPO_4 та K_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 – K_2CO_3
на процес газофазної конденсації ацетону і формальдегіду в MBK**

$\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{K}_2\text{CO}_3$	T_p , K	Конверсія ацетону, %	Конверсія формальдегіду, %	Селективність, %		Вихід MBK за ацетоном, %	Вихід MBK за формальдегідом, %
				MBK	Оцтова кислота		
1 : 4	533	17,6	15,5	95,2	4,8	16,8	15,2
	553	24,4	21,3	94,2	5,8	23,0	20,9
	573	21,8	18,6	91,3	8,7	19,9	18,1
	593	16,1	13,1	85,1	14,9	13,7	12,5
	613	13,8	10,0	70,6	29,4	9,7	8,9
2 : 3	533	23,5	20,8	95,9	4,1	22,5	20,5
	553	28,7	25,1	94,6	5,4	27,2	24,7
	573	26,7	23,1	93,1	6,9	24,9	22,6
	593	23,3	19,3	87,6	12,4	20,4	18,6
	613	18,3	14,0	77,1	22,9	14,1	12,8
3 : 2	533	11,2	9,7	92,7	7,3	10,4	9,4
	553	15,4	13,2	92,1	7,9	14,2	12,9
	573	13,8	11,4	86,9	13,1	12,0	10,9
	593	11,5	9,0	80,3	19,7	9,2	8,4
	613	9,2	6,2	63,4	36,6	5,8	5,3
4 : 1	533	6,4	5,4	89,7	10,3	5,7	5,2
	553	10,1	8,5	88,9	11,1	9,0	8,2
	573	9,6	7,6	81,8	18,2	7,9	7,1
	593	8,3	6,2	74,5	25,5	6,2	5,6
	613	6,2	4,0	59,2	40,8	3,7	3,3

Єдиним побічним продуктом процесу у всьому дослідженому інтервалі температур є оцтова кислота. Як видно з табл. 1, максимальна селективність утворення MBK спостерігається при низьких температурах реакції, а зі зростанням температури вона зменшується. Це зумовлено посиленням процесів піролізу ацетону та MBK при високій температурі, які призводять до утворення оцтової кислоти.

Конверсія реагентів зі збільшенням температури спочатку зростає, а далі знижується внаслідок рівноважного характеру реакції. Вихід MBK досягає максимального значення при температурі реакції 553 K.

Результати дослідження впливу складу каталізатора на процес газофазної конденсації наведені в табл. 1. Оптимальною за виходом MBK є каталітична система зі співвідношенням $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{K}_2\text{CO}_3=3:2$. Цей каталізатор був використаний для дослідження впливу часу контакту на процес. Результати досліджень наведені у табл. 2. Як видно з цих даних, селективність утворення MBK зменшується при збільшенні часу контакту. При оптимальній температурі 553 K

максимальний вихід МВК досягається при часі контакту 12,5 с і становить 35,5 % по ацетону та 31,9 % по формальдегіду при селективності утворення МВК 84,6 %. Однак, при часі контакту 10 с вихід МВК тільки трохи менший – 34,8 % по ацетону і 31,6 % по формальдегіду, селективність суттєво вища – 91,5 %. Тому ці умови є більш оптимальними для одержання МВК.

Таблиця 2

Вплив часу контакту на процес газозфазної конденсації АЦ і ФА в МВК

Час контакту, с	T _p , К	Конверсія ацетону, %	Конверсія формальдегіду, %	Селективність, %		Вихід МВК за ацетоном, %	Вихід МВК за формальдегідом, %
				МВК	Оцтова кислота		
5	533	8,3	7,4	96,5	3,5	8,0	7,3
	553	14,3	12,6	95,8	4,2	13,7	12,5
	573	11,4	9,9	93,4	6,6	10,6	9,7
	593	8,0	6,8	89,6	10,4	7,2	6,5
	613	4,8	3,7	79,4	20,6	3,8	3,5
7,5	533	23,5	20,8	95,9	4,1	22,5	20,5
	553	28,7	25,1	94,6	5,4	27,2	24,7
	573	26,7	23,1	93,1	6,9	24,9	22,6
	593	23,3	19,3	87,6	12,4	20,4	18,6
	613	18,3	14,0	77,1	22,9	14,1	12,8
10	533	29,3	25,3	92,6	7,4	27,1	24,7
	553	38,0	32,5	91,5	8,5	34,8	31,6
	573	34,9	29,0	87,8	12,2	30,6	27,9
	593	28,2	22,5	82,3	17,7	23,2	21,1
	613	23,1	17,2	74,2	25,8	17,1	15,6
12,5	533	33,2	27,5	87,3	12,7	29,0	26,3
	553	41,5	33,7	84,6	15,4	35,1	31,9
	573	38,4	30,1	80,2	19,8	30,8	28,0
	593	32,4	24,5	75,8	24,2	24,6	22,3
	613	26,6	18,6	66,8	33,2	17,8	16,2

Висновки. Отже, проведені дослідження показали, що оптимальним за виходом МВК є каталізатор зі співвідношенням $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{K}_2\text{CO}_3=3:2$, а оптимальними умовами проведення процесу є температура 553 К 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 газозфазної конденсації ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон // Доп. НАН України. – 1997. – № 7. – С. 159–162.