

Одержання метакрилової кислоти конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом на $V_2O_3 - P_2O_5 - ZnO$ -катализаторах

Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, З.Г. Піх

*Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; тел.: (032) 258-27-58, факс: (032) 258-26-80*

Досліджено вплив вмісту промотуючої добавки (оксиду цинку) на реакцію конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом в газовій фазі на $V_2O_3-P_2O_5-ZnO/SiO_2$ -катализаторі. Встановлено оптимальні умови отримання метакрилової кислоти.

Метакрилова кислота (МАК) є цінним продуктом в промисловості органічного синтезу. Основними напрямками використання МАК є виробництво різноманітних полімерних матеріалів (органічного скла, оптоволоконних кабелів), бетону, лакофарбових і пігментних матеріалів тощо [1]. Широка сфера застосування продуктів на основі МАК зумовлює щорічний ріст попиту на неї. Одним із перспективних методів отримання акрилатів і МАК, зокрема, є альдольна конденсація пропіонової кислоти (ПК) з формальдегідом (ФА) в газовій фазі на твердих катализаторах. Проте цей метод наразі не є промислово впровадженим через низьку ефективність відомих на сьогодні катализаторів процесу конденсації ПК з ФА [2].

Метою роботи було розробити більш активні та селективні катализатори процесу конденсації промотуванням відомих каталітичних систем.

За основу взято каталітичну систему кислотного типу складу $V_2O_3 - P_2O_5/SiO_2$ [3]. Використання такого катализатора за еквімолярного співвідношення реагентів дає змогу отримувати МАК з виходом 21,0 % при селективності її утворення 71,2 % і конверсії ПК 29,5 %. На такій каталітичній системі утворення цільового продукту – МАК – відбувається на кислотних центрах помірної сили, тоді як на сильних кислотних центрах можуть відбуватись побічні перетворення вихідних речовин або продуктів реакції, що зумовлює відносно низьку селективність. У зв'язку з цим було вирішено промотувати даний катализатор оксидом цинку, який виявляє слабоосновні властивості і може блокувати сильні кислотні центри, що підвищить селективність реакції. Склад катализаторів наведено в табл. 1.

Процес здійснювали в реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром катализатора в інтервалі температур 563–683 К і при тривалості контакту 12 с. Продукти реакції аналізували хроматографічним методом. Єдиним побічним продуктом за вказаних умов проведення реакції є діетилкетон – продукт конденсації двох молекул ПК між собою.

В процесі дослідження конденсації ПК з ФА на $V_2O_3 - P_2O_5 - ZnO$ -катализаторах встановлено, що збільшення вмісту ZnO в катализаторі незначно впливало на конверсію ПК у всьому інтервалі температур (табл. 2.).

Деяко вищу конверсію ПК досягали на катализаторі з атомним співвідношенням $Zn/P = 0,3$ (K_2), максимальне значення якої становило 61,8 % за температури 683 К. Зі зниженням температури конверсія ПК рівномірно зменшувалась і на цьому ж катализаторі при 563 К становила 34,2 %.

Селективність утворення МАК мало залежить від вмісту цинку в катализаторі (табл. 2). Порівняно високу селективність за цільовим продуктом (понад 85,5 %) одержано в температурному інтервалі 563–593 К. Максимальна селективність утворення МАК становила 94,4 % на катализаторі K_2 (температура – 563 К, конверсія ПК – 34,2 %). На всіх досліджених катализаторах селективність утворення МАК за температури реалізації процесу понад 593 К різко знижувалась і при 683 К на катализаторі K_3 становила лише 32 %.

Щодо виходу МАК на каталітичних системах, промотованих оксидом цинку, то залежності виходу від вмісту цинку мають максимум на катализаторі з атомним співвідношенням $Zn/P = 0,3$ (K_2) при здійсненні процесу в діапазоні 563–653 К (рисунок).

Вищий вихід ненасиченої кислоти (39,0 %) при селективності утворення МАК 92,0 % одержано за температури 593 К. Також порівняно високий вихід цільо-

Таблиця 1. Склад катализаторів

Катализатор	Компоненти	Атомне співвідношення В : Р : Ме
K_1	$V_2O_3 - P_2O_5 - ZnO$	3 : 1 : 0,1
K_2	$V_2O_3 - P_2O_5 - ZnO$	3 : 1 : 0,3
K_3	$V_2O_3 - P_2O_5 - ZnO$	3 : 1 : 0,6
K_4	$V_2O_3 - P_2O_5 - ZnO$	3 : 1 : 1,0

Примітка. Як носій використано силікагель марки КСС-3.

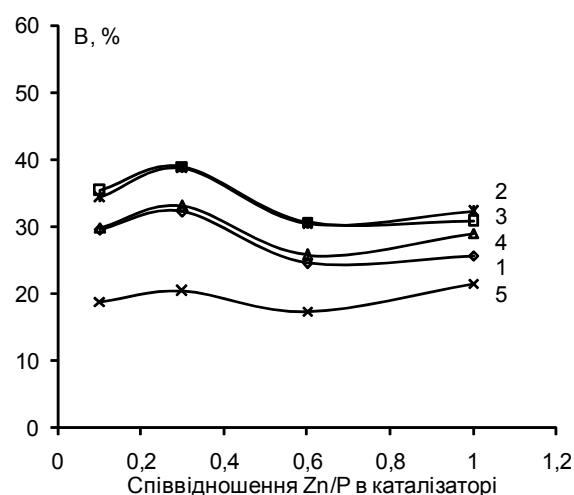
Таблиця 2. Вплив вмісту цинку на каталітичні властивості $B_2O_3-P_2O_5-ZnO$ каталізаторів в процесі альдольної конденсації ПК з ФА в газовій фазі ($\tau_k = 12$ с, співвідношення ПК:ФА = 1:1)

T, K	Атомне співвідношення Zn/P	$X_{ПК}$, %	$S_{МАК}$, %	$B_{МАК}$, %
563	0,1	31,8	93,0	29,8
	0,3	34,2	94,4	32,3
	0,6	27,1	90,9	24,6
	1	30,0	85,6	25,7
593	0,1	39,0	90,7	35,4
	0,3	42,4	92,0	39,0
	0,6	34,4	89,3	30,7
	1	36,0	85,5	30,8
623	0,1	44,1	78,0	34,4
	0,3	48,0	80,7	38,7
	0,6	40,7	74,8	30,4
	1	42,7	75,4	32,2
653	0,1	52,0	57,5	29,9
	0,3	55,9	59,3	33,1
	0,6	46,3	55,7	25,8
	1	48,2	60,2	29,0
683	0,1	57,5	32,8	18,9
	0,3	61,8	33,0	20,4
	0,6	54,4	32,0	17,4
	1	56,0	38,5	21,6

Примітка. τ_k – тривалість контакту; $X_{ПК}$ – конверсія ПК; $S_{МАК}$ – селективність утворення за МАК; $B_{МАК}$ – вихід МАК за ПК

вого продукту (38,7 %) отримано на цьому ж каталізаторі при 623 К. Найнижчий вихід (17,4 %) зафіксовано на каталізаторі K_3 при 683К.

Таким чином, промотування каталізатора на основі оксидів бору та фосфору оксидом цинку збільшило селективність утворення метакрилової кислоти за оптимальних умов на 20,8 %, при цьому її вихід зріс



Вплив складу $B_2O_3-P_2O_5-ZnO$ -каталізатора на вихід МАК (B , %) за температури 563 – 683 К: 1 – 563, 2 – 593, 3 – 623, 4 – 653, 5 – 683 К; тривалість контакту – 12 с

майже вдвічі. Найкращі результати отримано при такому вмісті промотора, за якого атомне співвідношення Zn/P становило 0,3 (K_2). Встановлено оптимальну температуру одержання метакрилової кислоти – 593 К, коли вихід МАК становить 39 % при селективності її утворення 92,0 % за конверсії пропіонової кислоти 42,4 %.

1. Sakamoto Yoshiko, Tsuchiya Nobuyuki, Makino Tomonori, Narimatsu Hiroshi, *Pat.* JP2009144009 JP, Publ. 02.07.2009.

2. Koichi Nagai, *Appl. Catal. A: General*, 2001, **221**, iss. 1–2, 367–377.

3. Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Шибанов С.В., *Вопр. химии и хим. технологии*, 2009, (3), 35–36.

Надійшла до редакції 16.11.2011 р.

Получение метакриловой кислоты конденсацией пропионовой кислоты с формальдегидом на $B_2O_3 - P_2O_5 - ZnO$ -катализаторах

Р.В. Небесный, В.В. Ивасив, В.М. Жызневский, З.Г. Пих

Национальный университет "Львовская политехника",

Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12;

тел.: (032) 258-27-58, факс: (032) 258-26-80

Исследовано влияние содержания промотирующей добавки (оксида цинка) на реакцию конденсации пропионовой кислоты с формальдегидом в газовой фазе на $B_2O_3-P_2O_5-ZnO/SiO_2$ -катализаторе. Установлены оптимальные условия получения метакриловой кислоты.

Methacrylic acid obtaining by condensation of propionic acid with formaldehyde on $B_2O_3 - P_2O_5 - ZnO$ -catalysts

R.V. Nebesnyi, V.V. Ivasyv, V.M. Zhyznevskiy, Z.G. Pikh

National university "Lviv Polytechnic",

12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine;

tel.: (032) 258-27-58, fax: (032) 258-26-80

The effect of promoting additive content (zinc oxide) on the condensation reaction of propionic acid with formaldehyde in the gas phase on $B_2O_3-P_2O_5-ZnO/SiO_2$ catalyst has been investigated. The optimum conditions for methacrylic acid obtaining on $B_2O_3-P_2O_5-ZnO/SiO_2$ catalyst have been found.