Досліджено процес газофазної конденсації метилпропіонату з формальдегідом із утворенням метакрилової кислоти та метилметакрилату в присутності B_2O_3–P_2O_5–ZrO_2/SiO_2 каталізаторів. Вивчено вплив вмісту оксиду цирконію в каталізаторі та температури на параметри процесу конденсації метилпропіонату з формальдегідом в газовій фазі, встановлено кінетичні закономірності вказаного процесу

Ключові слова: метакрилова кислота, метилметакрилат, оксид цирконію, альдольна конденсація, каталізатор, метилпропіонат, формальдегід

Исследован процесс газофазной конденсации метилпропионата с формальдегидом с образованием метакриловой кислоты и метилметакрилата в присутствии B_2O_3–P_2O_5–ZrO_2/SiO_2 катализаторов. Изучено влияние содержания оксида циркония в катализаторе и температуры на параметры процесса конденсации метилпропионата с формальдегидом в газовой фазе, установлены кинетические закономерности указанного процесса

Ключевые слова: метакриловая кислота, метилметакрилат, оксид циркония, альдольная конденсация, катализатор, метилпропионат, формальдегид

УДК 541.128.13
DOI: 10.15587/1729-4061.2015.51348

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА КІНЕТИЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ СУМІСНОГО ОДЕРЖАННЯ МЕТАКРИЛАТІВ НА ЦИРКОНІЙВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

Ю. В. Небесна
Аспірант*
E-mail: yulia.nu.lp@gmail.com
В. В. Івасів
Кандидат технічних наук*
E-mail: el.spectre.x@gmail.com
Р. В. Небесний
Кандидат технічних наук*
E-mail: nebesnyi@lp.edu.ua
*Кафедра технології органічних продуктів
Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

Метакрилова кислота (МАК) та метилметакрилат (ММА) є важливими мономерами в промисловості органічного синтезу. Полімерні матеріали, виготовлені на основі ММА та МАК, характеризуються прозорістю, легкістю, стійкістю до впливу ультрафіолетового світла та погодних умов; їх можна легко фарбувати, формувати й переробляти. Саме тому полімери на основі метакрилатів отримали широке застосування в багатьох сферах промисловості, зокрема, у великих масштабах з них виготовляють органічне скло, їх застосовують в електронній техніці, у виробництві напівпровідникових пристроїв, оптоволоконних кабелів, освітлювального обладнання, фарб, лаків та інших покриттів, у медицині тощо. Попит на ММА та МАК щороку зростає, тому актуальним завданням є вдосконалення методів одержання цих мономерів.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Перспективними для одержання метакрилатних мономерів є реакції газофазної альдольної конденсації карбонільних сполук [1]. Даний метод одержання метакрилатів має суттєві позитивні сторони, зокрема, відсутність утворення токсичних побічних продуктів та невелика кількість стадій процесу [2], доступність сировини [3]. Метакрилову кислоту та метилметакрилат можна отримувати одночасно, в одному процесі, шляхом здійснення реакції альдольної конденсації метилпропіонату (МП) з формальдегідом (ФА) у газовій фазі на гетерогенних каталізаторах. У попередніх дослідженнях встановлено, що в даному процесі активними є каталітичні системи кислотного типу, що містили оксиди бору та фосфору та промотовані оксидом вольфраму [4, 5]. Ці каталізатори забезпечують високу конверсію насиченого естеру (до 99 %), однак селективність утворення цільових продуктів є невисокою [4]. Крім того, в ході процесу відбувається гідроліз як насиченого естеру (метилпропіонату), так і ненасиченого естеру – утвореного в результаті реакції конденсації метилметакрилату [4]. Внаслідок гідролізу утворюється значна кількість пропіонової кислоти та метакрилової кислоти, що є одночасно продуктом як гідролізу ММА, так і конденсації утвореної пропіонової кислоти з формальдегідом [6]. Щоб зменшити гідроліз естерів і, відповідно, збільшити частку метилметакрилату в продуктах реакції, до реакційної суміші метилпропіонату з формальдегідом додавали метанол. При збільшенні вмісту спирту в реакційній суміші вихід ММА дещо зростав, однак вихід МАК суттєво знижувався, а відтак і сумарний вихід ненасичених продуктів,

© Ю. В. Небесна, В. В. Івасів, Р. В. Небесний, 2015

тому подальші дослідження здійснювали без додавання метанолу [4].

Як відомо з літературних джерел [7, 8], у процесі альдольної конденсації МП з ФА активними є каталізатори основного типу, що містять сполуки лужних та лужноземельних металів. Зокрема, в роботі [7] описано каталізатори на основі оксиду або гідроксиду цезію, нанесених на силікагель. Ці каталізатори дозволяли досягнути високої сумарної селективності утворення ММА та МАК (до 85,9 %), однак внаслідок низької конверсії МП вихід ненасичених продуктів становив усього 12,0 %. Невеликий ступінь перетворення вихідних реагентів зумовлює великі витрати на їх рецикл у процесі, а тому для подальших досліджень процесу конденсації МП з ФА доцільно розробляти каталізатори кислотного типу, що забезпечують високу конверсію, та здійснювати пошук ефективних промоторів, які підвищили б їх селективність.

Серед публікацій останніх років є роботи, які показують, що ефективним промотором каталізаторів процесу конденсації МП з ФА є оксид цирконію [9, 10]. Зокрема, додавання цирконію підвищувало селективність утворення ненасиченого естеру [9]. Тому в даній роботі вирішено використати саме оксид цирконію як промотор для підвищення селективності каталізатора на основі суміші оксидів бору та фосфору, нанесених на силікагель.

3. Мета та завдання дослідження

Метою даної роботи є підвищення селективності каталізаторів на основі оксидів бору та фосфору у процесі сумісного одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату методом альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

– встановити вплив вмісту ZrO_2 в каталізаторі на селективність утворення та вихід ММА та МАК, конверсію МП;

– встановити оптимальний за вмістом оксиду цирконію каталізатор для процесу газофазної конденсації МП з ФА;

– встановити оптимальну температуру здійснення вказаного процесу;

– встановити кінетичні закономірності процесу на оптимальному каталізаторі.

4. Методика дослідження активності цирконійвмісних каталізаторів у процесі альдольної конденсації

Дослідження здійснювали з використанням каталізаторів на основі суміші оксидів бору та фосфору з оксидом цирконію, нанесених на силікагель. Загальна кількість активних компонентів у каталізаторі становила 20 % мас. Мольне співвідношення оксидів B_2O_3 та P_2O_5 у каталізаторі становило відповідно 3:1. Вміст оксиду цирконію ZrO_2 змінювали таким чином, щоб мольне співвідношення ZrO_2/P_2O_5 в каталізаторі становило 0,1; 0,3; 0,6 та 1,0. Активність цих каталітичних систем досліджували в проточній установці з імпульсною подачею реагентів та стаціонарним шаром каталізатора.

Для досліджень використовували еквімолярну суміш МП та ФА. Як джерело ФА використовували формалін, який був приготований безпосередньо перед початком експериментів. Температуру здійснення процесу конденсації МП з ФА змінювали в межах 563÷683 К, час контакту становив 12 с. Продукти реакції аналізували за допомогою методу газової хроматографії. Окрім ММА та МАК, в процесі також утворювалися метанол та пропіонова кислота, які є продуктами гідролізу метилпропіонату, та діетилкетон, який можна виділяти та використовувати як товарний продукт.

Кінетичні дослідження здійснювали в реакторі проточного типу з імпульсною подачею реакційної суміші в кінетичній області перебігу реакції. Досліджували вплив концентрації реагентів (МП і ФА), а також води на швидкість їх перетворення та швидкість утворення продуктів реакції. Концентрацію МП та ФА змінювали в інтервалі $7{,}18\cdot10^{-3}$–$-35{,}90\cdot10^{-3}$ моль/дм^3. Змінюючи концентрацію одного з реагентів, концентрації інших підтримували постійними.

5. Дослідження процесу сумісного одержання метакрилатів на цирконійвмісних каталізаторах

5. 1. Встановлення оптимального вмісту оксиду цирконію в каталізаторі в процесі альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом

Результати досліджень процесу конденсації МП з ФА у присутності B_2O_3–P_2O_5–ZrO_2/SiO_2 каталітичних систем дозволили встановити, що конверсія насиченого естеру зростає з підвищенням температури в присутності усіх досліджених каталізаторів (рис. 1). Так, на каталізаторі, у якому мольне співвідношення ZrO_2/P_2O_5 становило 0,1, конверсія МП зростає від 75,1 % при температурі 563 К до 98,9 % при 683 К, а на каталізаторі з вмістом оксиду цирконію 0,3 – від 84,7 % до 99,6 % при тих же температурах.

Сумарна селективність утворення ММА та МАК зростає зі збільшенням вмісту оксиду цирконію до досягнення мольного співвідношення ZrO_2/P_2O_5 0,3, а потім дещо зменшується (рис. 2). Щодо впливу температури на сумарну селективність утворення ММА та МАК, то найвищих значень селективності досягнуто при температурі 623 К на всіх досліджуваних каталізаторах. Це пов'язано з тим, що при температурах понад 623 К активно відбуваються процеси розкладу вихідних реагентів та утворення побічного продукту (діетилкетону). Максимальна сумарна селективність утворення МАК та ММА становила 65,4 % при температурі 623 К в присутності каталізатора з вмістом оксиду цирконію 0,3, а мінімальна – 13,7 % при 683 К на каталізаторі з вмістом оксиду цирконію 0,1.

Сумарний вихід ненасичених продуктів суттєво зростає з підвищенням температури до 623 К на всіх досліджуваних каталізаторах (рис. 3), що пов'язано з одночасним збільшенням сумарної селективності та конверсії МП при цих температурах. При збільшенні температури понад 623 К сумарний вихід ММА та МАК знижується, що пояснюється змен-

шенням селективності утворення цільових продуктів та збільшенням виходу побічних продуктів при високих температурах. Найвищий вихід ненасичених продуктів одержано в присутності каталізатора з вмістом оксиду цирконію 0,3 при температурі 623 К – 63,2 %, а при цій же температурі на каталізаторі з вмістом оксиду цирконію 1,0 вихід ММА та МАК становив 50,3 %.

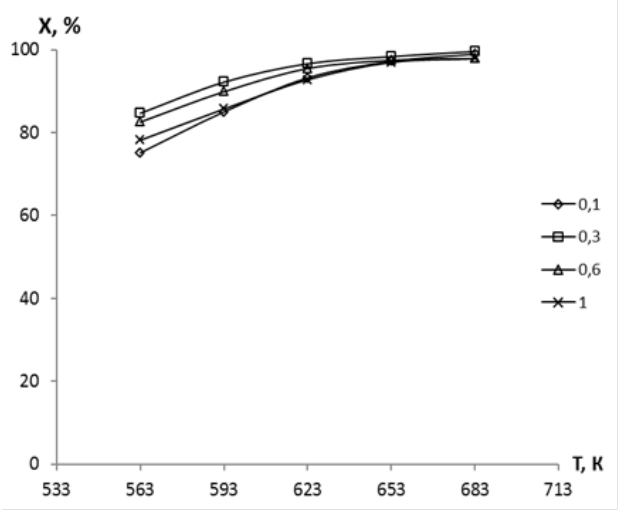

Рис. 1. Залежність конверсії метилпропіонату (X, %) від температури (T, K) в присутності каталізаторів із різним вмістом оксиду цирконію

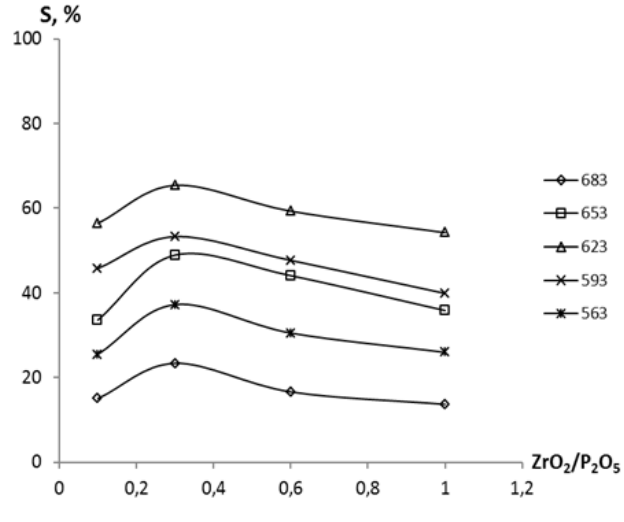

Рис. 2. Залежність сумарної селективності утворення метилметакрилату та метакрилової кислоти (S, %) від вмісту оксиду цирконію в каталізаторі (ZrO_2/P_2O_5) в інтервалі температур 563÷683 К

З технологічної точки зори критерієм вибору кращого каталізатора для процесу є вихід цільових продуктів, тому в даному процесі оптимальним за виходом метакрилатів є каталізатор, у якому мольне співвідношення ZrO_2/P_2O_5 становить 0,3. При температурі 623 К цей каталізатор забезпечує сумарний вихід ненасичених продуктів 63,2 %.

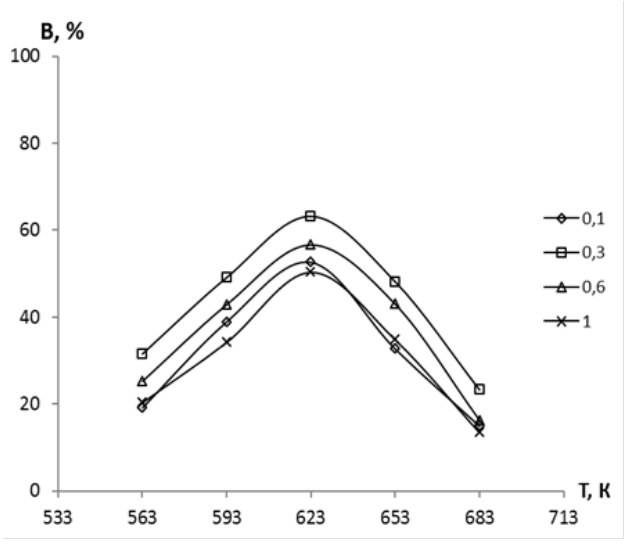

Рис. 3. Залежність сумарного виходу ММА та МАК (B, %) від температури здійснення процесу (T, K) в присутності каталізаторів із різним вмістом оксиду цирконію

5. 2. Встановлення кінетичних закономірностей процесу конденсації метилпропіонату з формальдегідом

Кінетичні дослідження на оптимальному B_2O_3–P_2O_5–ZrO_2/SiO_2 каталізаторі з мольним співвідношенням ZrO_2/P_2O_5 0,3 показали, що швидкість утворення ММА має перший порядок за МП, однак порядок за ФА є меншим нуля (від –0,3 до –0,05), тобто реакція утворення ММА гальмується формальдегідом, незважаючи на те, що він приймає участь в конденсації. Це свідчить про те, що лімітуючою стадією даної реакції є адсорбція молекул МП на поверхні каталізатора, а не взаємодія активованого МП з ФА. Така поведінка відрізняється від конденсації ПК з ФА в МАК, де лімітуючою стадією є взаємодія активованої на поверхні каталізатора молекули ПК та формальдегіду з реакційного об'єму [6].

Швидкість утворення ПК має перший порядок за МП та нульовий порядок за ФА. Відсутність гальмування реакції адсорбованими на поверхні каталізатора реагентами свідчить про те, що утворення ПК з МП імовірно відбувається в реакційному об'ємі, а не на поверхні каталізатора, тобто гідроліз МП є некаталітичним (термічним).

Швидкість утворення МАК має порядок 0,6–0,9 за ФА та 0,7–0,8 за МП. В контексті досліджуваного процесу МАК може утворюватися двома шляхами: гідролізом ММА і конденсацією ПК з ФА. Однак, враховуючи що підвищення концентрації ФА гальмує утворення ММА, але підвищує швидкість утворення МАК, можна стверджувати, що перший варіант не відбувається. Отже МАК утворюється шляхом конденсації утвореної ПК з ФА.

6. Обговорення результатів досліджень процесу сумісного одержання метакрилатів

Виконані дослідження показали, що каталітичні системи B_2O_3–P_2O_5–ZrO_2/SiO_2 є активними та високоселективними у процесі альдольної конденсації

метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі. Порівняно з дослідженими раніше каталізаторами, що промотовані оксидом вольфраму та основними оксидами, цирконійвмісні каталізатори забезпечують значно вищу селективність утворення цільових продуктів – метилметакрилату та метакрилової кислоти. Так, у присутності B_2O_3–P_2O_5–WO_3/SiO_2 каталізатора максимальна селективність становила 49,1 % і була досягнута при температурі 653 К [5], а в присутності B_2O_3–P_2O_5–ZrO_2/SiO_2 каталізатора вдалося досягти селективності 65,4 % при нижчій температурі – 623 К. Таким чином, введення оксиду цирконію в B_2O_3–P_2O_5/SiO_2 каталітичну систему дозволило не лише підвищити селективність утворення цільових продуктів на 16,3 %, але й знизити оптимальну температуру здійснення процесу на 30 К. Одержані результати відповідають літературним даним, у яких показано позитивний вплив додавання оксиду цирконію до складу каталізаторів на їх активність у реакціях альдольної конденсації.

Отримані результати будуть використані для розроблення основ технології одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти альдольною конденсацією метилпропіонату з формальдегідом, а саме для розроблення технологічної схеми та вибору оптимальних умов здійснення даного процесу. Одержані кінетичні закономірності будуть використані для створення математичної моделі процесу.

7. Висновки

В результаті проведених досліджень виявлено, що конверсія насиченого естеру практично не залежить від вмісту промотора в каталізаторі, а селективність утворення метилметакрилату та метакрилової кислоти, як і їх вихід, зростають зі збільшенням вмісту ZrO_2 в каталізаторі до досягнення мольного співвідношення ZrO_2/P_2O_5 0,3, а при подальшому підвищенні кількості промотора ці параметри дещо знижуються.

Оскільки критерієм вибору кращого каталізатора є вихід цільових продуктів, то, виходячи з вищенаведених даних, оптимальним за вмістом оксиду цирконію є каталізатор, у якому мольне співвідношення ZrO_2/P_2O_5 становить 0,3. У присутності цього каталізатора при температурі 623 К сумарний вихід ММА та МАК за один прохід є найвищим і становить 63,2 % при сумарній селективності їх утворення 65,4 % та конверсії МП 96,6 %.

Також встановлено, що оптимальною температурою здійснення процесу конденсації метилпропіонату з формальдегідом є 623 К.

На основі одержаних кінетичних закономірностей встановлено, що лімітуючою стадією реакції утворення метилметакрилату є адсорбція метилпропіонату на поверхні каталізатора, а метакрилова кислота формується шляхом конденсації утвореної за рахунок гідролізу метилпропіонату пропіонової кислоти з формальдегідом.

Література

1. Nagai, K. New developments in the production of methyl methacrylate [Text] / K. Nagai // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 221, Issue 1-2. – P. 367–377. doi: 10.1016/s0926-860x(01)00810-9
2. Wittcoff, H. A. Industrial organic chemicals [Text] / H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin; 3rd ed. – John Wiley & Sons, 2013. – P. 235–242.
3. Sugiyama, H. How do different process options and evaluation settings affect economic and environmental assessments? A case study on methyl methacrylate (MMA) production processes [Text] / H. Sugiyama, U. Fischer, E. Antonijuan, V. H. Hoffmann, M. Hirao, K. Hungerbühler // Process Safety and Environmental Protection. – 2009. – Vol. 87, Issue 6. – P. 361–370. doi: 10.1016/j.psep.2009.08.002
4. Dmytruk, Yu. Optimum conditions determination of methyl methacrylate obtaining over tungsten-containing catalyst [Text] / Yu. Dmytruk, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, S. Maykova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – Vol. 4, Issue 6(76). – P. 4–7. doi: 10.15587/1729-4061.2015.47955
5. Дмитрук, Ю. В. Альдольна конденсація метилпропіонату з формальдегідом на B_2O_3 – P_2O_5 – WO_3/SiO_2 каталізаторах [Текст] / Ю. В. Дмитрук, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, О. О. Мацьків // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – 2015. – № 39. – С. 98–102.
6. Nebesnyi, R. The kinetic of the gas phase aldol condensation reaction of propionic acid with formaldehyde on B_2O_3 – P_2O_5 – WO_3/SiO_2 catalyst [Text] / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, V. Zhyznevskyi, Yu. Dmytruk. // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, Issue 1. – P. 29–34.
7. Ai, M. Formation of methyl methacrylate by condensation of methyl propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts [Text] / M. Ai // Applied Catalysis A: General. – 2005. – Vol. 288, Issue 1-2. – P. 211–215. doi: 10.1016/j.apcata.2005.04.027
8. Ding, S. Condensation of methyl propionate with formaldehyde to methyl methacrylate over Cs – Zr – Mg/SiO_2 catalysts [Text] / S. Ding, L. Wang, R. Yan, Y. Diao, Z. Li, S. Zhang, S. Wang // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 396–398. – P. 719–723. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.396-398.719
9. Li, B. SBA-15 Supported cesium catalyst for methyl methacrylate synthesis via condensation of methyl propionate with formaldehyde [Text] / B. Li, R. Yan, L. Wang, Y. Diao, Z. Li, S. Zhang // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 53, Issue 4. – P. 1386–1394. doi: 10.1021/ie403422s
10. Catalysts for the production of unsaturated acids or esters thereof. Patent 6544924 US [Text] / Jackson S. D., Johnson D. W., Scott J. D. et. al. – assignee: Lucite International UK Limited (GB). – № 647876; filing date: 01.04.1999; publication date: 08.04.2003.