



Лапичак Н. І.,
Івасів В. В.,
Небесний Р. В.,
Майкова С. В.

РОЗРОБКА НОВИХ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ B_2O_3 ТА P_2O_5 ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ ТА МЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

Розроблено нові каталітичні системи на основі оксидів бору і фосфору, промотовані сумішами оксидів перехідних металів для процесу газофазної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом із утворенням метакрилової кислоти та метилметакрилату. Встановлено вплив температури на конверсію, селективність і вихід цільових продуктів. Визначено оптимальну за виходом каталітичну систему B_2O_3 - P_2O_5 - Bi_2O_3 - WO_3/SiO_2 .

Ключові слова: метакрилова кислота, метилметакрилат, пропіонова кислота, альдольна конденсація, каталізатор, метилпропіонат, формальдегід.

1. Вступ

Метилметакрилат (ММА) та метакрилова кислота (МАК) є одними з важливих промислових мономерів, які використовуються для виробництва широкого спектру полімерних продуктів, в тому числі акрилових листів, поверхневих покриттів, фарб, пластмас, модифікаторів ударної в'язкості, латексів, синтетичних каучуків, в легкових автомобілях і побутових електричних інструментах і будівельних матеріалах. Можна сказати, що полімерні матеріали на основі акрилатів оточують нас усюди, а попит на ММА та МАК щороку зростає, тому актуальним завданням є вдосконалення методів одержання цих мономерів.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єкт дослідження — процес одержання метакрилатних мономерів альдольною конденсацією карбонільних сполук у газовій фазі на твердих каталізаторах. Цим методом можна одержати метилметакрилат і метакрилову кислоту. Базовою сировиною процесу є етилен, з якого одержують метилпропіонат, безпосередньо з якого синтезують метакрилати. Недоліком реалізації даного виробництва є низька конверсія при використанні каталізаторів основного типу та низька селективність при використанні каталізаторів кислотного типу, а також гідроліз метилпропіонату з утворенням пропіонової кислоти і метанолу.

3. Мета і завдання дослідження

Метою даної роботи є створення нових високоселективних каталізаторів на основі оксидів бору та фосфору з додаванням різних промоторів для процесу одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату методом альдольної конденсації пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі, що дозволить

підвищити селективність утворення цільових продуктів та усунути проблему гідролізу метилпропіонату.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- створити високоселективні каталізатори процесу альдольної конденсації пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом;
- встановити оптимальну температуру здійснення вказаного процесу.

4. Аналіз літературних даних

Найбільш перспективними для впровадження у промисловість є метод одержання метакрилатних мономерів реакцією газофазної альдольної конденсації карбонільних сполук [1]. Даний метод одержання метакрилатів має суттєві позитивні сторони, зокрема відсутність утворення токсичних побічних продуктів, як у ацетонціангідриновому методі, та невелика кількість стадій процесу [1]. Інші методи промислового одержання ММА, зокрема окиснювальна естерифікація ізобутилену або ізобутанолу, окиснювальний амонізіз ізобутилену мають такі недоліки, як неселективне окиснення до цільового продукту, що призводить до утворення великої кількості побічних продуктів, та багатостадійність розділення, що викликає складність апаратного оформлення [2, 3]. Методом альдольної конденсації метакрилової кислоти можна одержувати з пропіонової кислоти (ПК) і формальдегіду (ФА) [4], або одночасно з метилметакрилатом в одному процесі шляхом здійснення реакції альдольної конденсації метилпропіонату (МП) з ФА у газовій фазі на твердих каталізаторах [5]. Останній процес характеризується високою конверсією, проте його недоліком є значний гідроліз МП до пропіонової кислоти та метанолу. З вище описаних міркувань було вирішено додати ПК у реакційну суміш для здійснення суміщеної альдольної конденсації МП та ПК з ФА з метою зменшити гідроліз і отримати два цінних продукти за одну стадію. Враховуючи той факт, що метилпропіонат

в промислових масштабах одержують карбонілюванням етилену в присутності метанолу, перевагою даного методу також буде і доступність вихідної сировини та невелика кількість стадій процесу.

Важливим питанням є розроблення високоселективних каталізаторів даного процесу. Відомо, що промотування оксидами перехідних металів каталізатора на основі нанесених на силікагель оксидів бору та фосфору дозволяє підвищити його активність у процесах одержання акрилової та метакрилової кислот конденсацією формальдегіду з оцтовою та пропіоновою кислотами відповідно [6, 7]. Зокрема встановлено, що в даному процесі активними є каталітичні системи кислотного типу, що містили оксиди бору та фосфору та промотовані оксидом вольфраму [8]. Ці каталізатори забезпечують високу конверсію насиченого естеру (до 99 %), однак селективність утворення цільових продуктів є невисокою.

Також відомо [9, 10], що у процесі альдольної конденсації МП з ФА активними є каталізатори основного типу, що містять сполуки лужних та лужноземельних металів. Зокрема, в роботі [9] описано каталізатори на основі оксиду або гідроксиду цезію, нанесених на силікагель. Ці каталізатори дозволяють досягнути високої сумарної селективності утворення ММА та МАК до 90 %, однак внаслідок низької конверсії МП вихід ненасичених продуктів є дуже низьким. Невелика конверсія вихідних реагентів зумовлює значні витрати на рециркуляцію, а тому для подальших досліджень процесу конденсації МП та ПК з ФА доцільно розробляти каталітичні системи на основі кислотних оксидів, таких як бор і фосфор, які забезпечать високу конверсію, та здійснювати пошук ефективних промоторів, зокрема металів перехідних елементів, які підвищили б їх селективність і вихід.

Зокрема, ряд робіт останніх років присвячені використанню оксиду цирконію у якості ефективного промотора, який підвищує селективність утворення ненасиченого естеру [5, 11, 12]. Також зустрічається інформація про використання каталізаторів з подвійними промоторами (суміш оксидів металів), які покращили ефективність каталізатора в порівнянні з індивідуальними сполуками [13], тому було вирішено для процесу альдольної конденсації МП і ПК з ФА розробити каталітичні системи, промотовані одночасно двома оксидами перехідних металів.

5. Матеріали та методи дослідження

Дослідження здійснювали з використанням каталізаторів на основі суміші нанесених на силікагель оксидів бору та фосфору, промотованих оксидами цирконію, вісмуту, вольфраму і стронцію. 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 оксидів промоторів обрано так, щоб мольне співвідношення компонентів $B_2O_3:P_2O_5:X:Y$ становило 3:1:0,15:0,15, де X, Y – оксиди перехідних металів з ряду ZrO_2 , Bi_2O_3 , SrO, WO_3 (співвідношення вказані відносно вмісту оксиду фосфору). Досліджували наступні пари промоторів $ZrO_2:Bi_2O_3$, $ZrO_2:SrO$, $Bi_2O_3:SrO$, $Bi_2O_3:WO_3$, $WO_3:SrO$. Активність цих каталітичних систем досліджували в установці зі стаціонарним шаром каталізатора.

Для досліджень використовували суміш МП:ПК:ФА = 1:1:2. Як джерело ФА використовували формалін 37 %, який готувався перед початком експериментів. Температуру здійснення процесу конденсації МП, ПК 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 утворювався діетилкетон в невеликих кількостях, який можна виділяти та використовувати як товарний продукт.

6. Результати дослідження

Результати досліджень процесу конденсації МП, ПК з ФА у присутності $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ каталітичних систем з різними промоторами, дозволили встановити, що конверсія насиченого естеру зростає з ростом температури в присутності усіх досліджених каталізаторів (рис. 1).

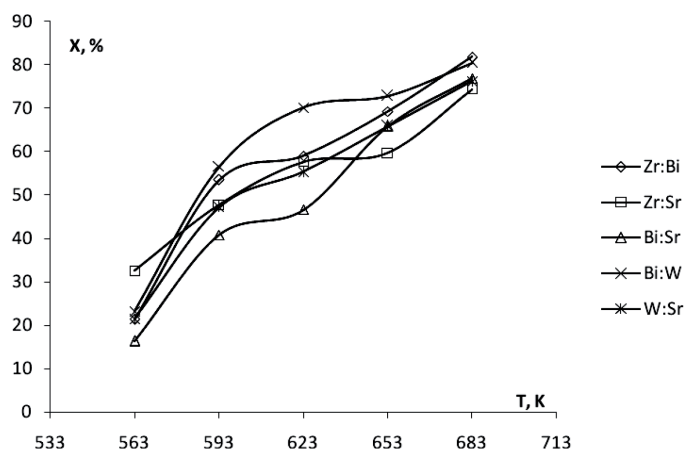


Рис. 1. Залежність конверсії вихідних реагентів метилпропіонату і пропіонової кислоти (X, %) від температури

Так, на каталізаторі, промотованому $ZrO_2:Bi_2O_3$, конверсія МП і ПК досягає найбільшого значення при температурі 683 К і становить 81,9 %, а найменше значення конверсії (16,4 %) спостерігається при температурі 563 К на каталізаторі, промотованому $Bi_2O_3:SrO$.

Сумарна селективність утворення ММА та МАК з ростом температури спадає, це пов'язано з тим, що при температурах вище 623 К активно відбувається процес утворення побічного продукту діетилкетону (рис. 2). Найвищого значення сумарної селективності утворення ММА та МАК досягнуто при температурі 563 К на каталізаторі, промотованому $Bi_2O_3:SrO$ і становить 100 %. Слід зазначити, що на усіх досліджених каталізаторах сумарна селективність в інтервалі температур 563–593 К коливається в межах 94–98 %, тобто розроблені каталізатори є високоселективними, що і планувалось досягнути.

Сумарний вихід цільових продуктів суттєво зростає з підвищенням температури до 623 К на всіх досліджуваних каталізаторах (рис. 3), що пов'язано з одночасним збільшенням конверсії вихідних реагентів МП і ПК при цих температурах.

При підвищенні температури понад 623 К сумарний вихід ММА та МАК знижується, що зумовлено зменшенням селективності утворення цільових продуктів та збільшенням виходу побічного продукту при високих

температурах. Найвищий вихід естеру і кислоти одержано в присутності каталізатора, промотованого $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$ при температурі 623 К — 63,9% при селективності 91,4%. Таким чином, оптимальним за виходом метакрилатів є каталітична система на основі оксидів бору та фосфору, промотована сумішшю $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$.

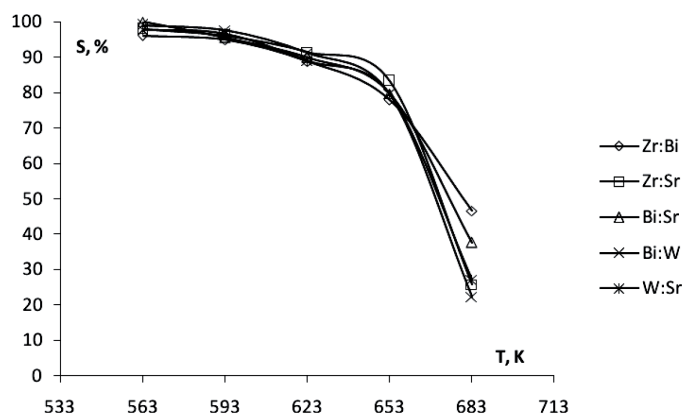


Рис. 2. Залежність сумарної селективності утворення метилметакрилату та метакрилової кислоти (S, %) від температури

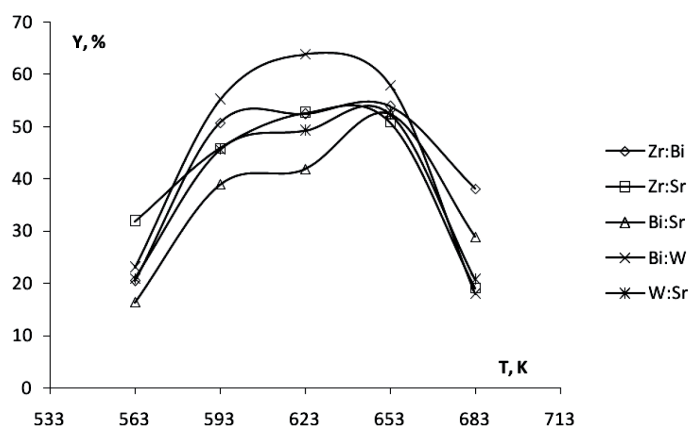


Рис. 3. Залежність сумарного виходу ММА та МАК (Y, %) від температури здійснення процесу (Т, К)

Слід зазначити, що при температурі 593 К вихід ММА і МАК становить 55,2%, проте селективність утворення є суттєво більшою — 97,5%, тому саме цю температуру можна обрати за оптимальну.

7. SWOT-аналіз результатів дослідження

Виконані дослідження показали, що розроблені каталітичні системи $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ із запропонованими промоторами є активними та високоселективними у процесі альдольної конденсації метилпропіонату та пропіонової кислоти з формальдегідом у газовій фазі. Порівняно з дослідженими раніше каталізаторами, промотованими оксидом вольфраму та основними оксидами, розроблені каталізатори забезпечують значно вищу селективність утворення ММА і МАК. Так, у присутності $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{SiO}_2$ каталізатора максимальна селективність становила 49,1% і була досягнута при температурі 653 К [9], а в присутності розробленого $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}/\text{SiO}_2$ каталізатора вдалося досягти селективності 100% при температурі — 563 К. Однак

конверсія становить 16,4%, що є недоліком, оскільки затрати на рециркуляцію непрореагованих реагентів будуть досить значними. Порівнюючи з оптимальним каталізатором процесу альдольної конденсації МП з ФА на розробленому $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3/\text{SiO}_2$ каталізаторі, який є оптимальним за виходом, вдалося досягнути вищої селективності на 48,4%. Недоліком розроблених каталізаторів можна вважати низьку конверсію при малих температурах, тому подальші дослідження будуть спрямовані на підняття конверсії за рахунок зміни часу контакту, зміни співвідношення реагентів.

Отримані результати будуть використані для подальшого розроблення технологічної схеми та вибору оптимальних умов здійснення даного процесу.

Також слід зазначити, що оскільки вихідною сировиною для виробництва метилпропіонату і пропіонової кислоти є етилен, на її ціноутворення великий вплив буде мати ціна на нафту. Оскільки Україна імпортує нафту, то відповідно собівартість одержаних продуктів буде залежати від геополітичної ситуації в світі.

8. Висновки

Створено нові високоселективні каталізатори на основі оксидів бору та фосфору промотовані сумішшю оксидів перехідних металів, процесу альдольної конденсації пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом. Так, на $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}/\text{SiO}_2$ каталізаторі вдалося досягти селективності 100% при температурі — 563 К, але вихід цільових продуктів є невисоким — 16,4%.

Встановлено оптимальну температуру здійснення процесу, яка становить 593 К, при якій оптимальний за виходом метилметакрилату та метакрилової кислоти каталізатор складу $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3/\text{SiO}_2$ має сумарний вихід за один прохід 55,2% при сумарній селективності їх утворення 97,5% та конверсії МП і ПК 56,6%. Отримані результати будуть використані для подальшого розроблення технологічного процесу.

Література

- Nagai, K. New developments in the production of methyl methacrylate [Text] / K. Nagai // Applied Catalysis A: General. — 2001. — Vol. 221, № 1–2. — P. 367–377. doi:10.1016/s0926-860x(01)00810-9
- Wittcoff, H. A. Chemicals and Polymers from Propylene [Text] / H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin // Wittcoff/Organic Chemicals. — Wiley-Blackwell, 2004. — P. 167–222. doi:10.1002/0471651540.ch4
- Gogate, M. R. Synthesis of methyl methacrylate by vapor phase condensation of formaldehyde with propionate derivatives [Text] / M. R. Gogate, J. J. Spivey, J. R. Zoeller // Catalysis Today. — 1997. — Vol. 36, № 3. — P. 243–254. doi:10.1016/s0920-5861(96)00241-6
- Nebesnyi, R. V. Methacrylic acid obtaining over $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts [Text] / R. V. Nebesnyi, V. V. Ivasiv, V. M. Zhyznevskiy, Y. V. Dmytruk, S. V. Shybanov // Visnyk NU «LP», «Khimiya, tekhnolohiya rechovyn ta yikh zastosuvannya». — 2011. — Vol. 700. — P. 205–207.
- Небесна, Ю. В. Дослідження технологічних та кінетичних закономірностей сумісного одержання метакрилатів на цирконійвмісних каталізаторах [Текст] / Ю. В. Небесна, В. В. Івасів, Р. В. Небесний // Східно-Європейський журнал передових технологій. — 2015. — № 5/6(77). — С. 49–52. doi:10.15587/1729-4061.2015.51348

6. Nebesnyi, R. Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde [Text] / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. — 2013. — № 6/6(66). — P. 40–42. doi:10.15587/1729-4061.2013.19130
7. Nebesnyi, R. V. Methacrylic acid. Obtaining by condensation of propionic acid with formaldehyde in the gas phase [Text] / R. V. Nebesnyi, V. V. Ivasiv, V. M. Zhyznevskiy, Z. G. Pikh // Khimichna promyslovist' Ukrainy. — 2012. — Vol. 1. — P. 3–6.
8. 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. Zhyznevskiy, Y. Dmytruk // Chemistry & Chemical Technology. — 2014. — Vol. 8(1). — P. 29–34.
9. 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, № 1–2. — P. 211–215. doi:10.1016/j.apcata.2005.04.027
10. Bailey, O. H. Methacrylic acid synthesis [Text] / O. H. Bailey, R. A. Montag, J. S. Yoo // Applied Catalysis A: General. — 1992. — Vol. 88, № 2. — P. 163–177. doi:10.1016/0926-860x(92)80213-v
11. Ding, S. Condensation of Methyl Propionate with Formaldehyde to Methyl Methacrylate over Cs-Zr-Mg/SiO₂ Catalysts [Text] / S. Ding, L. Wang, R. Y. Yan, Y. Y. Diao, Z. X. Li, S. J. Zhang, S. J. Wang // Advanced Materials Research. — 2011. — Vol. 396-398. — P. 719–723. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.396-398.719
12. Production of unsaturated acids or esters thereof [Electronic resources]: Patent 7053147 US / Jackson S. D., Johnson D. W., Scott J. D. et al.; assignee: Lucite International UK Limited (GB). — Appl. № 346191. Filed 17.01.2003. Published 30.05.2006. — Available at: \www/URL: http://patents.justia.com/patent/7053147
13. Nebesnyi, R. Complex oxide catalysts of acrylic acid obtaining by aldol condensation method [Text] / R. Nebesnyi // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. — 2015. — № 1/6(73). — P. 13–16. doi:10.15587/1729-4061.2015.37405

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ B_2O_3 И P_2O_5 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Разработаны новые каталитические системы на основе оксидов бора и фосфора, промотированного смесями оксидов переходных металлов для процесса газозафазной конденсации

метилпропионату и пропионовой кислоты с формальдегидом с образованием метакриловой кислоты и метилметакрилата. Установлено влияние температуры на конверсию, селективность и выход целевых продуктов. Определена оптимальная по выходу каталитическая система $B_2O_3-P_2O_5-Bi_2O_3-WO_3/SiO_2$.

Ключевые слова: метакриловая кислота, метилметакрилат, пропионовая кислота, альдольная конденсация, катализатор, метилпропионат, формальдегид.

Лачичак Назарій Ігоревич, аспірант, кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна, e-mail: glominik@gmail.com.

Івасів Володимир Васильович, кандидат технічних наук, докторант, кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Небесний Роман Володимирович, кандидат технічних наук, докторант, кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Майкова Світлана Віталіївна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра харчових технологій та ресторанної справи, Львівський інститут економіки і туризму, Україна.

Лачичак Назарій Ігоревич, аспірант, кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Івасів Володимир Васильович, кандидат технічних наук, докторант, кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Небесний Роман Володимирович, кандидат технічних наук, докторант, кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Майкова Світлана Віталіївна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра пищевых технологий и ресторанного дела, Львовский институт экономики и туризма, Украина.

Lapychak Nazariy, Lviv Polytechnic National University, Ukraine, e-mail: glominik@gmail.com.

Ivasiv Volodymyr, Lviv Polytechnic National University, Ukraine.

Nebesnyi Roman, Lviv Polytechnic National University, Ukraine.

Maikova Svitlana, Lviv Institute of Economy and Tourism, Ukraine

УДК 666.293.522

DOI: 10.15587/2312-8372.2016.76516

**Рижова О. П.,
Гуржій О. Б.**

ПІДВИЩЕННЯ ВОДОСТІЙКОСТІ БЕЗСВИНЦЕВОЇ ЮВЕЛІРНОЇ ЕМАЛІ

Приведені результати розробки водостійкої емалі для золота, срібла та міді. Дослідження проводились в напрямку підвищення стійкості безсвинцевої склооснови до дії води. Встановлено вплив Al_2O_3 , TiO_2 та ZnO на основні властивості скла. В результаті проведених досліджень водостійкість вихідного скла підвищено в 10 разів.

Ключові слова: ювелірна емаль, безсвинцева емаль, водостійкість, показник заломлення скла, золото, срібло, мідь.

1. Вступ

В наш час основний напрямок в емальовальній промисловості належить емальованню чорних і легких металів, однак художнє емальовання благородних та кольорових металів, передусім золота, срібла, міді та їх сплавів, не

перестає привертати увагу дизайнерів та виробників високохудожніх сувенірних і ювелірних виробів.

До ювелірних (художніх) емалей відносяться всі емалі, які можливо використовувати для нанесення на золото, срібло чи мідь з творчим задумом. Такий тип емалей дозволяє отримати самостійний виріб, виконаний