

Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

КОНДЕНСАЦІЯ МЕТИЛЕТИЛКЕТОНУ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ У МЕТИЛІЗОПРОПЕНІЛКЕТОН У ГАЗОВІЙ ФАЗІ

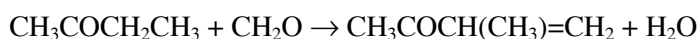
© Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Шибанов С.В., 2008

Досліджено вплив температури, співвідношення реагентів та часу контакту на газофазну конденсацію метилетилкетону з формальдегідом у метилізопропенілкетон на $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Cs}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ калізаторі. Встановлено оптимальні умови одержання метилізопропенілкетону.

The effect of temperature, reagent ratio and contact time on the process of gas phase condensation of methyl ethyl ketone with formaldehyde to methyl isopropenyl ketone on $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Cs}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ catalyst has been investigated. The optimum conditions of methyl isopropenyl ketone obtaining has been found.

Постановка проблеми. Метилізопропенілкетон (МІК) використовується як співмономер для одержання пластмас, що розкладаються під дією УФ-випромінювання, фотосенсибілізаторів, як розчинник, а також як проміжна речовина для різноманітних органічних синтезів [1]. Відомі промислові методи синтезу МІК здійснюються за допомогою рідиннофазної конденсації, при якій утворюється багато побічних продуктів, що спричиняє важкість виділення МІК у чистому вигляді. Це зумовлює високу собівартість МІК. Альтернативою наявним методам може слугувати газофазова конденсація метилетилкетону (МЕК) з формальдегідом (ФА) на твердих каталізаторах.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Процес відбувається за реакцією альдольної конденсації:



Альдольна конденсація є рівноважною екзотермічною реакцією, тому максимальний вихід МІК має обмежену величину і понижується зі збільшенням температури. Паралельно з основним продуктом також утворюється етилвінілкетон. У наших попередніх дослідженнях [2] встановлено, що каталітична система $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Cs}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ є ефективною під час газофазової альдольної конденсації ацетону з формальдегідом у метилвінілкетон. Тому цікаво було перевірити ефективність цього каталізатора для одержання МІК.

Мета роботи. Метою цієї роботи є встановлення оптимальних умов одержання метилізопропенілкетону газофазною конденсацією метилетилкетону з формальдегідом на $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Cs}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ каталізаторі.

Результати експериментів та їхнє обговорення. Приготовано каталізатор на основі суміші солей Na_2HPO_4 та Cs_2CO_3 за методикою [3]. Реакцію конденсації здійснювали в проточному реакторі зі стаціонарним шаром каталізатора. Для запобігання коксоутворенню на поверхні каталізатора реакційна суміш розбавлялась аргоном у співвідношенні реакційна суміш:аргон = 1:3. Аналіз продуктів реакції здійснювали хроматографічним методом.

Для визначення оптимальних умов конденсації метилетилкетону з формальдегідом було досліджено процес за мольних співвідношень МЕК:ФА 1,5:1, 1:1 і 1:1,5 при температурах 453–613 К та часі контакту 9 с. При оптимальному співвідношенні вихідних реагентів і температурі встановлено вплив часу контакту реакції на перебіг процесу.

З одержаних результатів (рис. 1–3) видно, що при часі контакту 9 с при всіх співвідношеннях МЕК і ФА оптимальною є температура 533 К, за якої спостерігається найвища конверсія МЕК при доволі високій селективності утворення МІК. Крім МІК, також утворюється побічний продукт –

етилвінілкетон, продуктів поліконденсації виявлено не було. Найвища конверсія реагентів – 42,7 % при 533 К одержана при співвідношенні МЕК:ФА = 1:1,5. Селективність утворення МІК – 79,3 % є найкращою і спостерігається при співвідношенні МЕК:ФА = 1:1. Враховуючи, що за цього співвідношення достатньо висока (41,3 %) конверсія МЕК, то оптимальним співвідношенням МЕК:ФА можна вважати 1:1.

Максимальна конверсія МЕК (рис. 1) досягається при 533 К і становить 41,3 %. У разі подальшого підвищення температури конверсія МЕК знижується внаслідок рівноважного характеру процесу. Селективність утворення МІК мало залежить від температури і становить близько 80 %. Вихід МІК також має максимальне значення при 533 К і становить 32,8 % при часі контакту 9 с.

У разі зменшення часу контакту селективність утворення МІК трохи зростає, однак конверсія МЕК істотно знижується (рис. 4). Зокрема, при часі контакту 3 с селективність утворення МІК становить 83,9 %, а конверсія МЕК – 25,1 %, тому вихід МІК становить усього 21,1 % (температура 533 К). При підвищенні часу контакту до 13,5 с конверсія МЕК становить 42,9 %, а селективність за МІК знижується до 71,0 %; вихід МІК з цих умов дещо нижчий і становить 30,5 %.

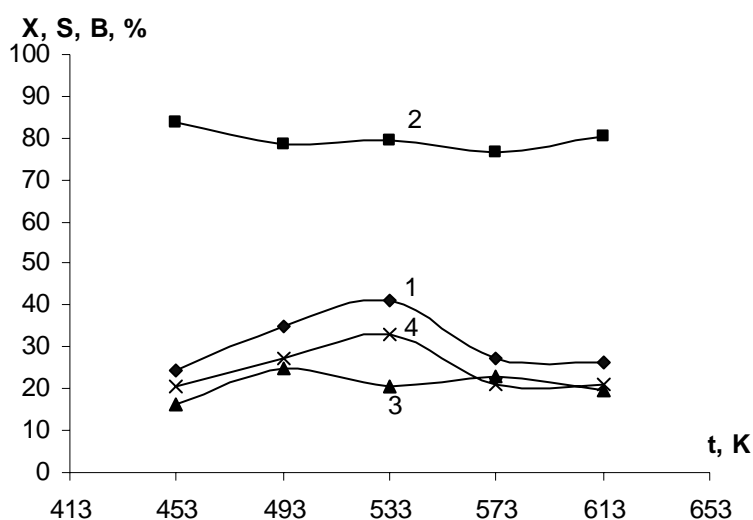


Рис. 1. Залежність конверсії МЕК (1), селективності МІК (2) та ЕВК (3) і виходу МІК (4) від температури при часі контакту 9 с. Мольне співвідношення МЕК:ФА = 1:1

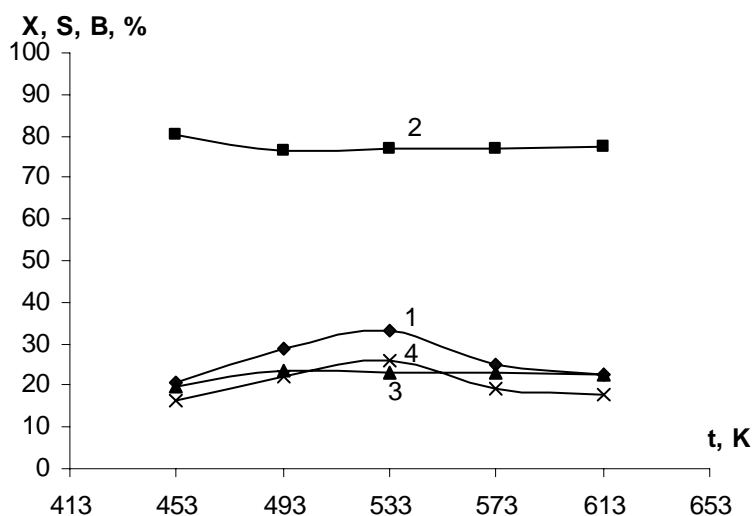


Рис. 2. Залежність конверсії МЕК (1), селективності МІК (2) та ЕВК (3) і виходу МІК (4) від температури при часі контакту 9 с. Мольне співвідношення МЕК:ФА = 1,5:1

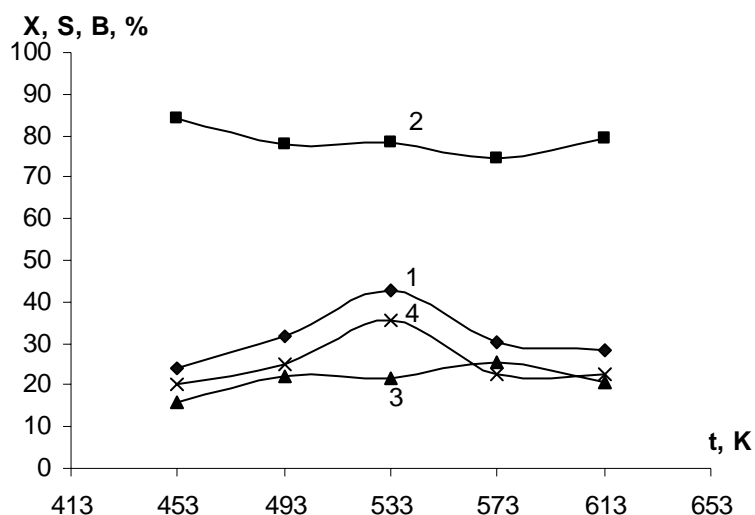


Рис. 3. Залежність конверсії МЕК (1), селективності МІК (2) та ЕВК (3) і виходу МІК (4) від температури при часі контакту 9 с. Мольне співвідношення МЕК:ФА = 1:1,5

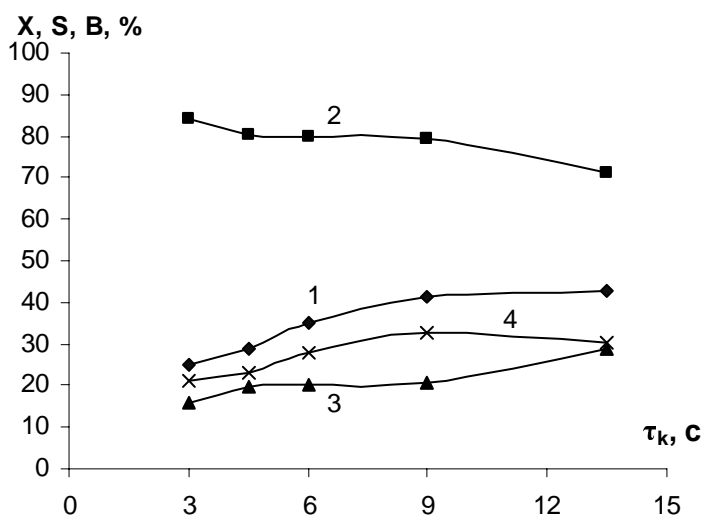


Рис. 4. Залежність конверсії МЕК (1), селективності МІК (2) та ЕВК (3) і виходу МІК (4) від часу контакту при температурі 533 К. Мольне співвідношення МЕК:ФА = 1:1

Висновки. Отже, дослідження показали, що оптимальними умовами газофазової конденсації МЕК і ФА в МІК на $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Cs}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ каталізаторі є мольне співвідношення МЕК:ФА = 1:1, температура 533 К і час контакту 9 с. У цих умовах досягається вихід метилізопропенілкетону 32,8 % при селективності 79,3 %.

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 592 с. 2. Жизневський В.М., Івасів В.В., Шибанов С.В. Безвідходний синтез метилвінілкетону в газовій фазі // Зб. тез доп. III наук.-техн. конф. “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2004. – 330 с. 3. Шибанов С.В. Парофазне одержання метилвінілкетону на гетерогенних каталізаторах: Дис... канд. техн. наук. – Львів, 1997. – 144 с.