

Державний університет "Львівська політехніка"

ШИБАНОВ
Святослав Володимирович

УДК 541.128.13

ПАРОФАЗНЕ ОДЕРЖАННЯ МЕТИЛВІНІЛКЕТОНУ НА
ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

Спеціальність: 05.17.04 - Технологія продуктів органічного синтезу

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів - 1997



00738250 (P)

AB 38.857

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі технології органічних продуктів
Державного університету "Львівська політехніка"

Науковий керівник: доктор хімічних наук, доцент
Кожарський Володимир Анатолійович
Державний університет «Львівська політехніка»,
на посаді професора кафедри ТОП

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Левуш Сергій Сидорович
Державний університет «Львівська політехніка»,
завідувач кафедри охорони праці

кандидат хімічних наук, доцент
Федевич Євген Васильович
Львівський державний аграрний університет,
доцент кафедри хімії

Провідна установа: Відділення фізико-хімії та технологій горючих копалин
Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржєвського НАН
України, м.Львів

Захист відбудеться "19" зубня 1997 року о 15⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.06.08 у Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою: 290646, Львів-13, пл.Св.Юра 3/4, ауд.339.

З дисертацією можна ознайомитись в науково-технічній бібліотеці Державного університету "Львівська політехніка" (вул. Професорська, 1)

Автореферат розіслано "15" листопада 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Д 04.06.08, доктор хімічних наук, професор

Жизневський В.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Процеси приєднання та конденсації по карбонільній групі займають чільне місце в промисловості органічного синтезу. Тому α, β -ненасичені альдегіди та кетони представляють значний інтерес, як доступні речовини з високою реакційною здатністю, на основі яких синтезують вихідні мономери для одержання полімерних матеріалів, проміжних речовин органічного синтезу, пластиків, штучних волокон, розчинників та інших цінних продуктів. Одним з представників групи α, β -ненасичених кетонів, які знайшли широке використання в промисловості органічного синтезу, є метилвінілкетон.

На сьогодні метилвінілкетон знайшов застосування, як вихідний продукт для синтезу великої гама полімерних продуктів. Полімери на основі метилвінілкетону завдяки таким своїм властивостям, як прозорість, механічна міцність, ударна стійкість, стійкість до старіння та біологічна активність користуються попитом у світі.

Існуючі промислові методи синтезу метилвінілкетону з вінілацетилєну або шляхом рідиннофазної конденсації в присутності вторинних амінів є неефективні:

- в першому випадку необхідно використовувати речовину, яка є дуже вибухонебезпечною;
- в другому випадку утворюється велика кількість побічних продуктів реакції, що в свою чергу створює значні труднощі при виділенні метилвінілкетону в чистому вигляді.

Ці причини зумовлюють велику собівартість виробництва метилвінілкетону. На жаль, на сьогодні, в Україні виробництво метилвінілкетону відсутнє. Тому актуальними є дослідження спрямовані на вдосконалення існуючих та створення нових технологій одержання цього цінного мономера.

Особливу увагу при цьому слід звернути на розробку нових ефективних каталітичних систем, придатних для промислового використання та детальне опрацювання питань пов'язаних з вибором оптимальних умов проведення процесу.

Тема роботи відповідає основному напрямку наукових досліджень кафедри технології органічних продуктів Державного університету "Львівська політехніка" "Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих та каталітичних систем для процесів селективних перетворень органічних сполук" (№ держреєстрації 0194U029581, проект № 3.3/479).

Мета роботи. Створення теоретичних і технологічних основ процесу газофазної конденсації ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон на розроблених високоселективних гетерогенних каталізаторах.

Наукова новизна. Вперше встановлені особливості реакції газофазної конденсації ацетону (АЦ) з формальдегідом (ФА) в метилвінілкетон (МВК) на каталітичних системах на основі оксидів металів змінної валентності та солей лужних та лужноземельних елементів. Показано, що найбільш ефективними в даному процесі є каталітичні системи на основі солей лужних елементів, які нанесені на відповідний носій.

Визначені активні фази оптимального каталізатора та показана динаміка його формування під дією реакційного середовища в часі. Встановлено взаємозв'язок між фізико-хімічними та каталітичними властивостями досліджених каталізаторів.

Запропоновані кінетичні рівняння для швидкостей реакцій утворення МВК та основного побічного продукту – оцтової кислоти (ОК) на кращому каталізаторі, на основі яких розроблена кінетична модель процесу та виведені рівняння регресії для конверсії АЦ та ФА, виходу МВК та селективності його утворення.

Практична цінність роботи. Створені високоефективні каталітичні системи на основі солей лужних та лужноземельних елементів на носію для процесу газофазної конденсації ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон та розроблена методика їх приготування. Досліджено вплив концентрацій вихідних речовин, температури реакції, часу контакту та співвідношення АЦ:ФА на вихід метилвінілкетону та побічних продуктів процесу. Вихід МВК на даних каталітичних системах становить більше 90%. Завдяки розробленим каталізаторам зменшено кількість побічних продуктів до одного (оцтова кислота).

Розроблені основи технології та запропонована технологічна схема одержання МВК газофазною конденсацією ацетону з формальдегідом на Na_2HPO_4 каталізаторі нанесеному на силікагель.

Каталізатор процесу сумісної конденсації ацетону з формальдегідом в МВК пройшов випробування на Бориславському об'єднанні ВАТ "Галлак" та Калуському концерні «Оріана».

Особистий внесок автора полягає в тому, що він приймав активну участь у постановці проблеми, в розробці та опрацюванні методик експериментальних досліджень, у виконанні всіх експериментальних досліджень, в обробці одержаних даних та в теоретичному обґрунтуванні результатів досліджень.

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на XVII Українській конференції з органічної хімії (м. Харків, 1995 р.), VI науково-практичній конференції "Львівські хімічні читання" (м. Львів, 1997 р.) та щорічних науково-технічних конференцій Державного університету "Львівська політехніка" (м. Львів, 1995-97 рр.).

Публікації. Основний зміст роботи викладений у 5 статтях та 3 тезах доповідей наукових конференцій. Подано заяву на патент України.

Автор захищає:

- метод одержання метилвінілкетону шляхом газофазної конденсації ацетону з формальдегідом на гетерогенних каталізаторах на основі солей лужних та лужноземельних елементів на носію;
- методику аналізу реакційних сумішей та продуктів реакції;
- результати експериментальних досліджень активних фаз оптимального каталізатора та динаміку їх формування в часі під дією реакційного середовища;
- взаємозв'язок між фізико-хімічними та каталітичними властивостями досліджених каталітичних систем;

- кінетичні закономірності процесу газозфазної конденсації ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон та його кінетичну модель;
- принципову технологічну схему процесу газозфазної конденсації ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон та основи технології його одержання.

Об'єм та структура дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків, списку цитованої літератури з 140 найменувань та додатків на 13 сторінках. Дисертація викладена на 131 сторінці друкованого тексту, містить 11 таблиць і 37 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Огляд промислових методів одержання ненасичених альдегідів та кетонів

Зроблено критичний огляд літературних даних про існуючі методи одержання ненасичених альдегідів та кетонів, про умови їх проведення та каталітичні системи, які використовуються в даних процесах. Наведена порівняльна характеристика та критична оцінка існуючих виробництв з технологічної та економічної точок зору. Це в свою чергу дозволило зробити обґрунтований вибір газозфазного методу одержання МВК з АЦ та ФА на гетерогенних каталізаторах. На основі цього сформульовано мету та основні задачі досліджень.

Методика проведення досліджень

Наведено методики приготування каталітичних систем на основі оксидів металів змінної валентності та на основі солей лужних та лужноземельних елементів нанесених на силікагель. Описані методики проведення експериментів та аналізів продуктів реакції, визначення фізико-хімічних характеристик досліджуваних каталізаторів та приготування реакційної суміші.

У розділі зображені схема експериментальної установки одержання МВК, схеми установок для визначення питомої поверхні та кислотності досліджуваних каталізаторів. Приведено основні розрахунки експериментальних даних.

Газозфазна конденсація ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон

Викладені та підсумовані результати досліджень одержання МВК газозфазною конденсацією ацетону з формальдегідом на каталітичних системах на основі оксидів металів змінної валентності та солей лужних та лужноземельних елементів нанесених на силікагель.

Каталітична ефективність $FeTe_{0,83}MoMg_{4,0}O_x$ каталітичної системи з максимальним вмістом лужноземельного елемента Mg приведена в табл.1. Крім цільового продукту реакції МВК, на даній каталітичній системі утворюється ОК, оксид, діоксид вуглецю та метан. Видно, що з ростом температури, в інтервалі проведення процесу 493+613 К, вихід МВК зменшується, тоді як вихід оксидів вуглецю та метану зростає. Це пов'язано з високою каталітичною активністю даної системи. Введення гідроксину в скрубєрну воду не сприяє під-

Сумісна конденсація формальдегіду з ацетоном в метилвінілкетон на $\text{FeTe}_{0.85}\text{MoMg}_{4.0}\text{O}_x$ катализаторі (час контакту - 1,5 с, концентрація на вході в реактор (об. %) : АЦ - 4,0; ФА - 4,4).

| Т-ра, К | $X_{\text{АЦ}},$ % | $X_{\text{ФА}},$ % | S, % | | | | | $B_{\text{МВК}}^{\text{АЦ}},$ % | $B_{\text{МВК}}^{\text{ФА}},$ % |
|---|-----------------------|-----------------------|------|------|------|-----------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | | | МВК | ОК | СО | СО ₂ | СН ₄ | | |
| 613 | 42.9 | 25.5 | 13.8 | 59.3 | 10.4 | 5.6 | 16.3 | 5.9 | 3.5 |
| 573 | 27.7 | 15.6 | 8.8 | 76.6 | 7.0 | 0.7 | 9.7 | 2.4 | 1.4 |
| 553 | 43.0 | 31.0 | 19.2 | 73.7 | 2.6 | 0.2 | 4.3 | 8.3 | 6.0 |
| 533 | 60.0 | 4.5 | 20.1 | 67.6 | 4.5 | - | 7.8 | 12.6 | 0.9 |
| 513 | 70.2 | 34.7 | 15.6 | 79.7 | 2.6 | - | 2.1 | 11.0 | 5.4 |
| Скруберна вода з вмістом гідрохінону - 2 % мас. | | | | | | | | | |
| 613 | 39.1 | 3.1 | 13.3 | 53.0 | 11.0 | 6.3 | 16.5 | 5.2 | 0.4 |
| 593 | 54.0 | 7.6 | 18.8 | 24.0 | 18.8 | 12.8 | 25.6 | 5.4 | 7.6 |
| 573 | 41.4 | 60.7 | 14.0 | 50.0 | 14.4 | 2.8 | 18.9 | 5.8 | 8.5 |
| 553 | 83.3 | 59.6 | 28.0 | 49.0 | 11.0 | 1.0 | 11.0 | 23.0 | 17.0 |
| 533 | 35.0 | 7.4 | 6.2 | 31.0 | 33.0 | 2.6 | 27.2 | 2.2 | 0.5 |
| 513 | 46.6 | 11.6 | 18.0 | 35.0 | 17.0 | 2.0 | 27.0 | 8.4 | 2.1 |
| 493 | 65.1 | 54.8 | 14.1 | 69.6 | 0.5 | 7.6 | 8.1 | 9.2 | 7.7 |

X, S – конверсія та селективність, B – вихід.

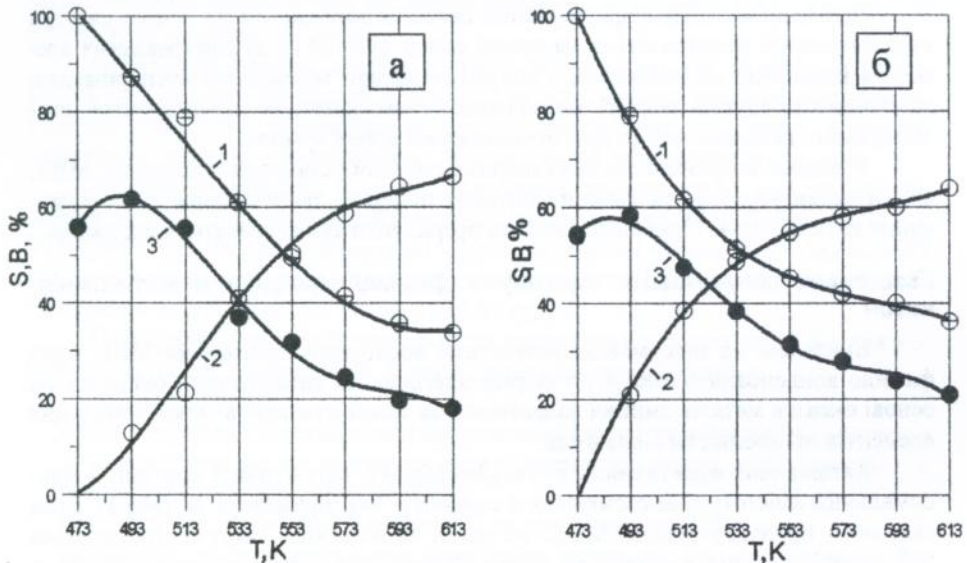


Рис. 1. Вплив температури на вихід продуктів реакції на катализаторі на основі
а) NaNO_3 ; б) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. (умови: АЦ : ФА = 1,0 : 1,1; $\tau_k = 1,5\text{с}$).
1 – $S_{\text{МВК}}$; 2 – $S_{\text{ОК}}$; 3 – $B_{\text{МВК}}$

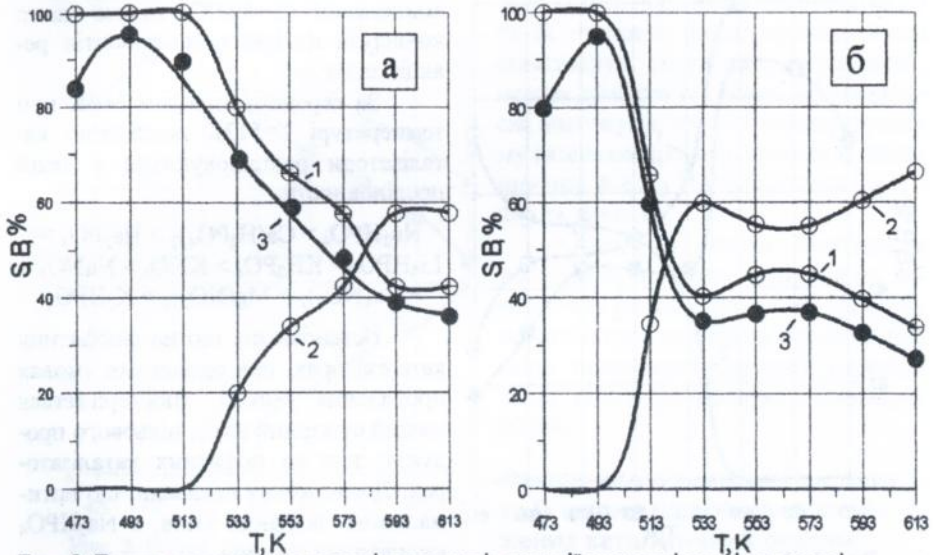


Рис. 2. Вплив температури на вихід продуктів реакції на катализаторі на основі а) Na_2HPO_4 ; б) KH_2PO_4 . (умови: АЦ : ФА = 1,0 : 1,1; $\tau_k = 1,5\text{с}$).

1 - $S_{\text{МВК}}$; 2 - $S_{\text{ОК}}$; 3 - $B_{\text{МВК}}$

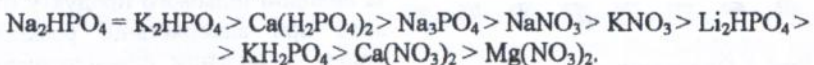
вищенню виходу МВК, і в цілому вихід ненасиченого кетону залишається низьким. До того ж, в продуктах реакції утворюється ОК, яка сама є інгібітором процесу полімеризації МВК.

Пониження конверсії вихідних продуктів з ростом температури, на нашу думку, можна пояснити утворенням високомолекулярних продуктів конденсації на досліджуваному катализаторі, що понижує кількість активних центрів, які приймають участь в реакції.

Отже, каталітичні системи на основі оксидів металів змінної валентності, які містять велику кількість лужноземельного елементу Mg недоцільно застосовувати в даному процесі.

Дослідження процесу газофазної конденсації АЦ з ФА на каталітичних системах на основі солей лужних та лужноземельних металів здійснювали в кварцовому реакторі проточного типу з періодичним хроматографічним та хімічним аналізом вихідних реагентів та продуктів реакції.

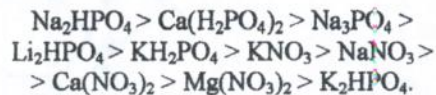
Встановлено, що селективність утворення МВК та ОК залежить від температури проведення реакції та хімічного складу каталітичної системи (рис.1, 2). За селективністю утворення МВК при $T=513\text{К}$ досліджені катализатори розташовують в такій послідовності:



Ступінь перетворення АЦ та ФА із зменшенням температури в інтервалі 513+613К зростає. Встановлено температурний оптимум проведення процесу

конденсації ($T=493\text{K}$), нижче якого конверсія вихідних компонентів реакції падає.

За середнім виходом МВК при температурі $T=513\text{K}$ досліджені каталізатори розташовуються у такій послідовності:



Встановлено, що на фосфатних каталізаторах, при однакових умовах проведення реакції, спостерігається вищий сумарний вихід цільового продукту, ніж на нітратних каталізаторах. Дослідження показали, що оптимальною, за даних умов, є Na_2HPO_4 каталітична система.

Встановлено, що зменшення часу контакту процесу викликає зменшення виходу цільового продукту реакції, при цьому селективність утворення ОК збільшується (рис.2а,3,4). При максимальній температурі процесу 613K , мінімальна селективність за ОК при $\tau_x \geq 1,0$ с спостерігається на Na_2HPO_4 каталізаторі:

- $\tau_x=0,5$ с : Na_2HPO_4 – 72,5%; Na_3PO_4 – 64,8%; K_2HPO_4 – 79,8%;
- $\tau_x=1,0$ с : Na_2HPO_4 – 61,0%; Na_3PO_4 – 75,7%; K_2HPO_4 – 77,2%;
- $\tau_x=1,5$ с : Na_2HPO_4 – 57,7%; Na_3PO_4 – 59,8%; K_2HPO_4 – 66,4%.

Досліджено вплив співвідношення вихідних реагентів АЦ і ФА в реакційній суміші на селективність утворення МВК, його вихід та конверсію АЦ та ФА. Найкращі результати за виходом цільового продукту одержані при використанні реакційної суміші з мольним співвідношенням АЦ:ФА = 1,0:1,1 (рис.5). Спостерігається, також, певна закономірність

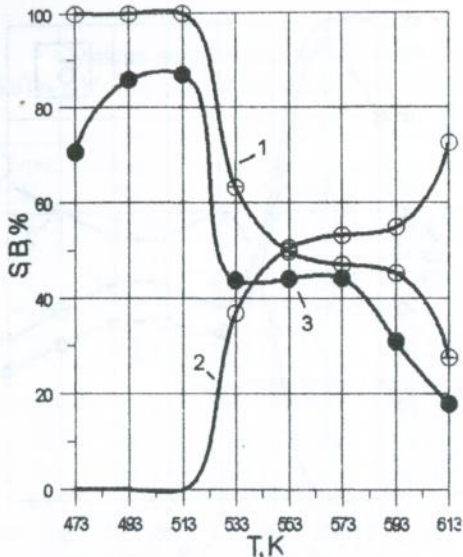


Рис. 3. Вплив температури на вихід продуктів реакції на каталізаторі на основі Na_2HPO_4 (умови: АЦ:ФА=1:1,1; $\tau_x = 0,5$ с). 1 – $S_{\text{МВК}}$; 2 – $S_{\text{ОК}}$; 3 – $B_{\text{МВК}}$

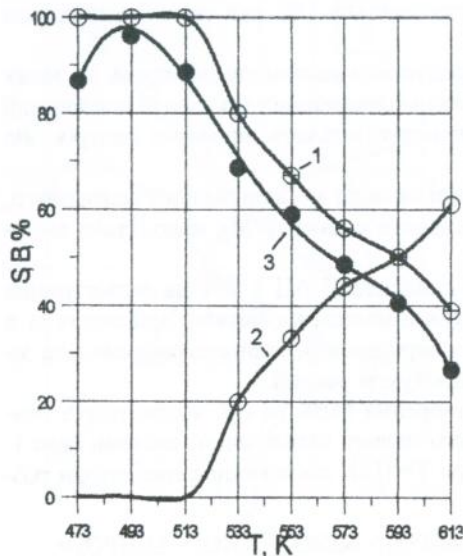


Рис. 4. Вплив температури на вихід продуктів реакції на каталізаторі на основі Na_2HPO_4 (АЦ:ФА=1:1,1; $\tau_x = 1,0$ с). 1 – $S_{\text{МВК}}$; 2 – $S_{\text{ОК}}$; 3 – $B_{\text{МВК}}$

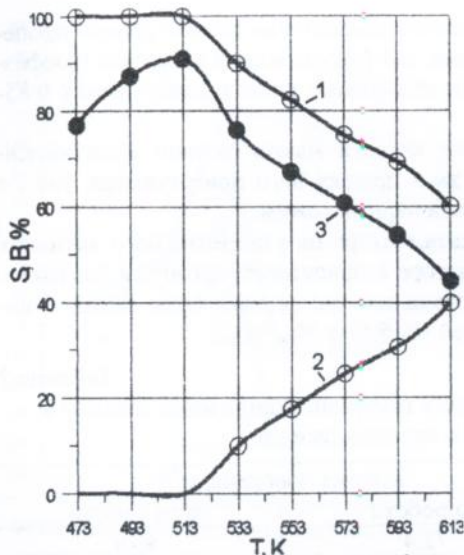


Рис. 5. Вплив температури на вихід продуктів реакції на катализаторі на основі Na_2HPO_4 (АЦ:ФА=1:1,1; $\tau_k=0,6\text{с}$; Аг : реакційна суміш = 3 : 1).

1 - $S_{\text{МВК}}$; 2 - $S_{\text{ОК}}$; 3 - $B_{\text{МВК}}$

між співвідношенням цих реагентів та їх ступінно перетворення. Якщо співставити результати досліджень, можна зробити висновок, що конверсія ацетону, в усьому температурному інтервалі процесу, зростає із збільшенням його у співвідношенні АЦ : ФА та навпаки.

Отже, на основі проведених досліджень вибрано оптимальну каталітичну систему на основі Na_2HPO_4 на силікагелі, на якій за оптимальних умов проведення процесу середній вихід цільового продукту становить 90,9%.

Фізико-хімічні характеристики та їх вплив на роботу досліджених каталітичних систем

У зв'язку з відсутністю в літературі даних по впливу фізико-хімічних характеристик на роботу вибраних каталітичних систем, були проведені відповідні дослідження.

Встановлено, що оптимальна поверхня каталітичних систем на основі солей лужних та лужноземельних елементів нанесених на силікагель після роботи зростає (табл.2). Приріст питомої поверхні каталітичних систем можна пояснити частковим розкладом катализаторів на основі солей азотної кислоти в порівнянні з катализаторами на основі солей фосфорної кислоти, які не розкладаються, та звільненням пор каталітичних систем від нанесених солей на силікагель.

В твердих каталітичних системах, що використовуються в газофазних процесах, як правило, існують два типи активних центрів поверхні: основного та кислотного типу.

Були досліджені лише кислотні центри. Так як, на поверхні досліджених катализаторів нанесено 10% мас. речовини лужної природи, при цьому точно визначити індивідуальні основні центри, на жаль неможливо, так як інтенсивність адсорбції-десорбції основного центру повністю нівелюється великою кількістю адсорбованого на поверхні катализатора лужного та лужноземельного елементів.

Встановлено, що мінімальну поверхневу кислотність та енергію активації десорбції має силікагель, а максимальну – комплексний Fe-Te-Mo-Mg катализатор (табл. 3). Порівнюючи значення кислотності та енергій активації десорбції з показниками виходу МВК, видно, що висока та мала поверхнева кислот-

ність енергія активації десорбції негативно впливають на перебіг даного процесу. Тому, досліджені каталітичні системи, які будуть задіяні в процесі газозфазної конденсації АЦ з ФА повинні мати поверхневу кислотність в межах 0,85-0,95 см³/г.

Велике значення в гетерогенному каталізі мають активні фази каталізатора, що, як правило, утворюються як в процесі його приготування, так і в процесі його приробки та виходу на стаціонарний режим.

Досліджено вплив часу роботи каталізатора на утворення його активних фаз та закоксування поверхні каталізатора в присутності аргону та без нього. Як видно з рис.6 дана каталітична система має дві активні фази: перша – вихідна сіль Na₂HPO₄; друга – суміш солей Na₄P₂O₇ + Na₄P₂O₆.

Таблиця 2

Питомі поверхні каталізаторів процесу газозфазної конденсації ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон

| № п/п | Каталізатор | Питома поверхня, м ² /г | |
|-------|---|------------------------------------|---------------|
| | | до роботи | після роботи* |
| 1 | Na ₂ HPO ₄ | 72.4 | 80.9 |
| 2 | Na ₃ PO ₄ | 68.0 | 76.1 |
| 3 | K ₂ HPO ₄ | 69.6 | 76.6 |
| 4 | KH ₂ PO ₄ | 75.6 | 84.3 |
| 5 | Li ₂ HPO ₄ | 74.6 | 85.6 |
| 6 | Ca(H ₂ PO ₄) ₂ | 82.6 | 91.4 |
| 7 | NaNO ₃ | 80.9 | 98.2 |
| 8 | KNO ₃ | 73.8 | 91.8 |
| 9 | Ca(NO ₃) ₂ | 73.9 | 92.3 |
| 10 | Mg(NO ₃) ₂ | 68.8 | 90.9 |
| 11 | FeTe _{0.85} MoMg _{4.0} O _x | 74.3 | 59.0 |

* - поверхня припрацьованого каталізатора, що вийшов на стаціонарний режим роботи. Витрата газу носія (20% N₂ і 80% He) – 1 см³/год.

Таблиця 3

Поверхнева кислотність та енергії активації десорбції NH₃ на каталізаторах

| Каталізатор | E _{акт} десорбції NH ₃ , кДж/моль | Кислотність каталізатора, см ³ /г | Вихід МВК, % |
|---|---|--|--------------|
| FeTe _{0.85} MoMg _{4.0} O _x | 128 | 1.471 | 8.2 |
| SiO ₂ | 59 | 0.284 | 38.1 |
| Na ₂ HPO ₄ | 82 | 0.927 | 90.9 |
| Na ₃ PO ₄ | 76 | 0.848 | 72.8 |
| KH ₂ PO ₄ | 64 | 0.583 | 59.6 |

Примітка: вихід МВК приведено при T = 513 К; хемсорбція NH₃ при 343К, доза імпульсу NH₃ = 0.1 см³, швидкість руху потоку газу-носія 0,56см³/с, десорбція 0,23К/с.

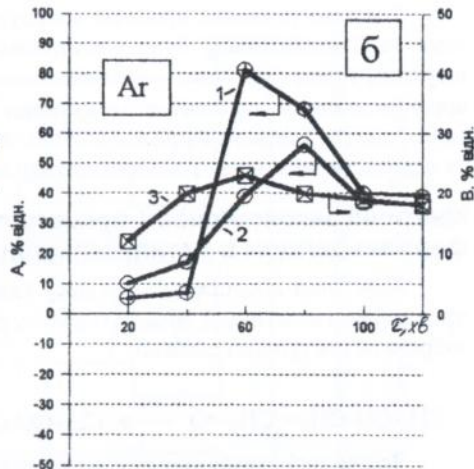
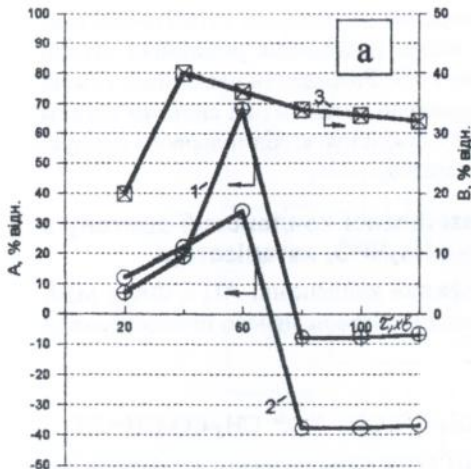


Рис. 6. Вплив часу роботи оптимального каталізатора на основі Na_2HPO_4 на утворення активних фаз каталізатора та його закосовування без аргону (а) та в його присутності (б) (Ar : реакційна суміш = 3 : 1). Умови: $T=613\text{K}$, АЦ:ФА=1:1,1, $\tau_k=1,5$ с. Позначення: А – збільшення/зменшення інтенсивності відбиття основних міжплощинних віддалей активних фаз каталізатора; В – блокування поверхні каталізатора коксом. 1- $\Sigma(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6)$; 2- Na_2HPO_4 .

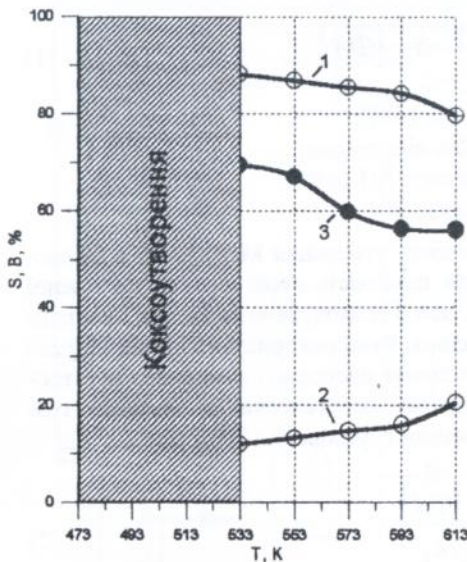


Рис. 7. Вплив температури на вихід продуктів реакції на каталізаторі на основі Na_2HPO_4 (АЦ:ФА=1:1,1; $\tau_k=1,1$ с).

1 – $S_{\text{МВК}}$; 2 – $S_{\text{ОК}}$; 3 – $B_{\text{МВК}}$

Формування останньої починається ще в процесі приготування каталізатора. Підтвердженням цього є той факт, що фаза $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$ присутня в зразку каталізатора, що не працював. Співвідношення між активними фазами даного каталізатора, як видно з рис. 6, змінюється на протязі перших 60-80 хв його роботи, а надалі набуває сталого значення ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 = 1 : 1,75$).

При найнижчих на найвищих температурах реакції має місце коксоутворення (рис. 7). В першому випадку це пов'язано з неможливістю перебігу реакції за даних температур через певні енергетичні труднощі, а в другому – за рахунок здатності вихідних речовин та продуктів реакції до полімеризації.

З метою усунення процесів коксоутворення на поверхні каталітичної системи та її дезактивації було досліджено вплив розведення реакційної суміші інертним газом (аргоном) у співвідношенні 1 : 3. Розведення реакційної суміші аргоном зменшує процентне блокування поверхні каталітичної системи коксом та не веде до її дезактивації, що в свою чергу покращує вихід цільового продукту в досліджувальному температурному інтервалі.

Кінетичні закономірності процесу газофазної конденсації ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон на Na_2HPO_4 каталізаторі

Кінетичні дослідження процесу газофазної конденсації АЦ з ФА в MBK проводили в кінетичній області перебігу реакції. Перебіг даного процесу можна зобразити наступною схемою:



Згідно цієї схеми швидкість утворення MBK буде залежати як від концентрації АЦ та ФА, так і від швидкості перетворення в MBK проміжної сполуки (3-кетобутанолу-1).

Оскільки даний процес йде в газовій фазі, а активні компоненти каталітичної системи нанесено на носій, то в k_1 входять уявні адсорбційні коефіцієнти АЦ та ФА ($k_1 = b_{\text{АЦ}} + b_{\text{ФА}}$). Тоді бруто рівняння витрати АЦ та ФА, що вступають в подальші перетворення з утворенням MBK, має наступний вигляд:

$$W_{\text{MBK}} = b_{\text{АЦ}} [\text{АЦ}]^a \cdot b_{\text{ФА}} [\text{ФА}]^c, \quad (1)$$

де W_{MBK} – загальна швидкість утворення MBK;
 $[\text{АЦ}]$, $[\text{ФА}]$ – концентрації АЦ та ФА відповідно;
 $b_{\text{АЦ}}$, $b_{\text{ФА}}$ – уявні адсорбційні коефіцієнти АЦ та ФА;
 а та с – залежать від температури реакції.

Рівняння (1) дозволяє описати швидкість утворення MBK лише в першому наближенні, тому що воно не враховує швидкість перетворення проміжної сполуки в MBK. Для виведення рівняння, яке б враховувало як k_2 , так і концентрації АЦ та ФА на вході та виході з реактора, було використано підхід Марсван-Кревелена (який використовують для опису швидкості сумарного перетворення сполук при гетерогенно-каталітичному перетворенні в системах газ-тверде тіло). Враховуючи це, рівняння швидкості утворення MBK має вигляд:

$$W_{\text{MBK}} = K_{\text{еф}} \frac{[\text{АЦ}] [\text{ФА}]}{1 + k_1/k_2}, \quad (2)$$

де $K_{\text{еф}}$ – загальна ефективна константа процесу;
 k_1 – константа швидкості утворення проміжної сполуки;
 k_2 – константа швидкості утворення MBK.

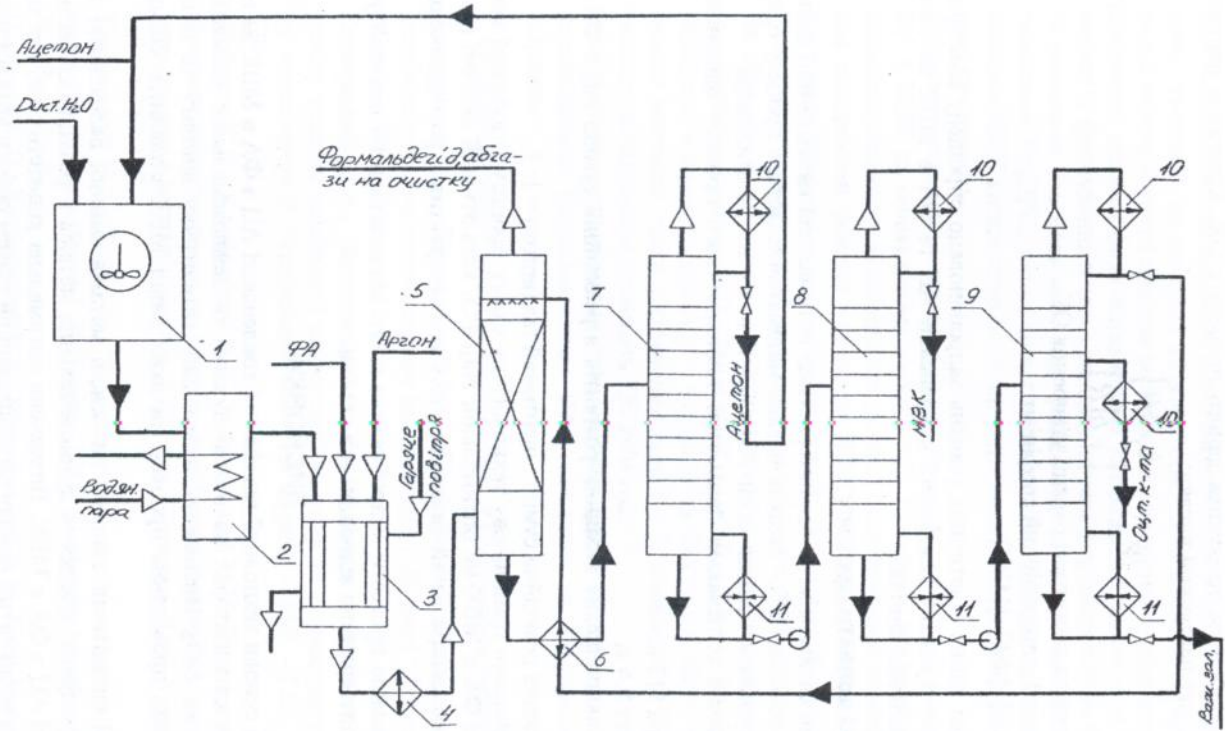


Рис. 8. Принципова технологічна схема одержання метилвінілкетону газофазною конденсацією ацетону з формальдегідом на гетерогенних каталізаторах.

1-ємність з мішалкою, 2-випарник, 3-реактор, 4-холодильник, 5-абсорбер, 6-теплообмінник, 7,8,9-ректифікаційні колони, 10-конденсатори, 11-кип'ятильники.

Єдиним побічним продуктом даного процесу є ОК. Кінетичне рівняння утворення ОК має наступний вигляд:

$$W_{OK} = \frac{k_3 b [R]}{1 + b [R]}, \quad (3)$$

де k_3 -константа швидкості реакції утворення ОК;
 b -сумарний адсорбційний коефіцієнт;
 $[R]=[АЦ]+[ФА]+[МВК]$

На основі даних кінетичних рівнянь запропоновано спрощену кінетичну модель процесу сумісної газофазної конденсації АЦ та ФА в МВК на оптимальній каталітичній системі.

Технологічні аспекти процесу

Наведено фізико-хімічні характеристики оптимальної каталітичної системи на основі солі Na_2HPO_4 . Запропонована математична модель процесу одержання МВК сумісною конденсацією АЦ з ФА та виконана її оптимізація.

Встановлено оптимальні параметри технологічного процесу одержання МВК:

- температура 513 К;
- час контакту 0,6 с;
- мольне співвідношення вихідних реагентів в реакційній суміші АЦ : ФА = 1,0 : 1,1;
- співвідношення реакційна суміш : інертний газ (аргон) = 1 : 3.

Запропоновано принципову технологічну схему процесу газофазної конденсації АЦ з ФА в МВК на оптимальній Na_2HPO_4 каталітичній системі (рис. 8). Розраховано матеріальний баланс процесу та конструктивні розміри основного апарату.

Це дозволило провести випробування цього каталізатора на пілотній установці, що підтверджено відповідними актами.

ВИСНОВКИ

1. Розроблені основи технології газофазної конденсації АЦ з ФА в МВК на гетерогенних каталізаторах на основі лужних та лужноземельних елементів нанесених на SiO_2 . Визначено оптимальну каталітичну систему та оптимальні умови проведення процесу, за яких вихід МВК становить більше 90%.
2. Досліджені каталітичні системи на основі металів змінної валентності та нітратів і фосфатів лужних та лужноземельних металів в реакції газофазної конденсації АЦ з ФА в МВК. Визначена оптимальна кількість солі, яка наноситься на носій та час виходу на стаціонарний режим роботи каталізатора. Досліджено вплив температури, часу та співвідношення АЦ : ФА на вихід МВК.

3. Встановлено, що кращою за виходом МВК є каталітична система на основі солі Na_2HPO_4 , активність якої різко зменшується з часом за рахунок процесу коксоутворення на поверхні каталізатора. Показано, що процес коксоутворення можна усунути шляхом розведення реакційної суміші інертним газом.
4. Визначені активні фази оптимальної каталітичної системи та показана динаміка їх формування в часі з використанням інертного газу та без нього.
5. Встановлено взаємозв'язок між фізико-хімічними та каталітичними властивостями Na_2HPO_4 каталітичної системи та показано, що оптимальний за виходом МВК каталізатор повинен мати певну питому поверхню та поверхневу кислотність.
6. Досліджені кінетичні закономірності процесу газофазної конденсації АЦ з ФА в МВК на опимальному каталізаторі. Показано, що реакція йде за послідовною схемою у відповідності до якої запропоновані кінетичні рівняння для швидкостей реакцій утворення МВК та оцтової кислоти. Розраховані константи швидкості елементарних стадій процесу та їх енергії активації. Розроблена кінетична модель процесу та виконана його оптимізація.
7. На збільшеній проточній установці визначені оптимальні параметри процесу газофазної конденсації АЦ з ФА в МВК ($\tau_x = 0,6$ с, $T = 513$ К), при яких вихід МВК при концентраціях АЦ = 4,0 об.% та ФА = 4,4 об.%, та розведенні суміші інертним газом у співвідношенні 1 : 3, становить – 90,9%, продуктивність каталізатора становить 730 $\text{кг/м}^3\text{год}$.
8. Запропонована принципова технологічна схема. Результати передані для впровадження Бориславському ВАТ «Галлак» та Калуському концерну «Оріана».

Основний зміст роботи викладено в наступних публікаціях:

1. Кожарський В.А., Жизневський В.М., Шибанов С.В. Парофазний синтез метилвінілкетону на гетерогенному каталізаторі // Журнал “Доповіді НАН України” –1995. –№10. –с.113-115.
2. Кожарський В.А., Жизневський В.М., Шибанов С.В. Синтез метилвінілкетону шляхом газофазної конденсації ацетону та формальдегіду на твердому каталізаторі // Український хімічний журнал –1996. –Т.62, №10. –с.122-124.
3. Шибанов С.В., Кожарський В.А., Жизневський В.М. Вплив умов та фізико-хімічних характеристик на реакцію газофазної конденсації ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон // Журнал “Доповіді НАН України” –1997. – №7. –с.159-162.
4. Кожарський В.А., Шибанов С.В. Газофазний синтез метилвінілкетону на гетерогенному каталізаторі // Вісник ДУ “Львівська політехніка” –1996. - №298. –с.85-86.
5. Шибанов С.В., Кожарський В.А., Жизневський В.М. Кхан Максудур Рахман. Вплив умов проведення процесу та фізико-хімічних характеристик на газофазний синтез метилвінілкетону на гетерогенних каталізаторах // Вісник ДУ “Львівська політехніка” –1997. -№316. –с.114-115.

6. Шибанов С.В., Кожарський В.А. Синтез метилвінілкетону в газовій фазі // Тези доповіді наукової конференції "XVII Українська конференція з органічної хімії", м.Харків –1995. –с.673.
7. Шибанов С.В., Кожарський В.А., Цибух Р.Д. Кінетика процесу газофазної конденсації ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон // Тези доповіді науково-практичної конференції "Львівські хімічні читання", м.Львів – 1997. –с.114.
8. Шибанов С.В., Кожарський В.А. Газофазна конденсація ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон // Тези доповіді науково-практичної конференції "Львівські хімічні читання", м.Львів –1997. –с.208.

АНОТАЦІЯ

Шибанов С.В. Парофазне одержання метилвінілкетону на гетерогенних катализаторах. –Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. –Державний університет «Львівська політехніка», Львів, 1997.

Захищається 8 наукових праць, присвячених вирішенню актуального питання – створення промислової технології каталітичного процесу газофазної конденсації ацетону (АЦ) з формальдегідом (ФА) в метилвінілкетон (МВК). Створені нові каталітичні системи та досліджені оптимальні параметри проведення даного процесу. Встановлена залежність між фізико-хімічними і каталітичними властивостями вивчених катализаторів. Досліджені кінетичні закономірності процесу газофазної конденсації АЦ з ФА в МВК та наведені кінетичні рівняння. Розроблені основи технології даного процесу на кращому за виходом цільового продукту катализаторі.

Ключові слова: газофазна конденсація, метилвінілкетон, ацетон, формальдегід, катализатор, катализ.

АННОТАЦИЯ

Шибанов С.В. Парофазное получение метилвинилкетона на гетерогенных катализаторах. –Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – технология продуктов органического синтеза. – Государственный университет «Львовская политехника», Львов, 1997.

Защищается 8 научных работ, посвященных решению актуального вопроса – создания промышленной технологии каталитического процесса газофазной конденсации ацетона (АЦ) с формальдегидом (ФА) в метилвинилкетон (МВК). Созданы новые каталитические системы и исследованы оптимальные параметры проведения данного процесса. Установлена зависимость между физико-химическими и каталитическими свойствами изученных катализаторов. Исследованы каталитические закономерности процесса газофазной конденсации АЦ

с ФА в МВК и приведены кинетические уравнения. Разработаны основы технологии данного процесса на лучшем по выходу целевого продукта катализаторе.

Ключевые слова: газофазная конденсация, метилвинилкетон, ацетон, формальдегид, катализатор, катализ.

SUMMARY

Shibanov S.V. The receiving of methylvinyl ketone on heterogenous catalysts in vapour phase. –Manuscript.

Dissertation for the award of “candidate of technical sciences” degree on the speciality 05.17.04 –Technology of Organic Synthesis Products. –State University “Lviv Polytechnic”. –Lviv, 1997.

Defends 8 scientific works, dedicated to the resolving of pressing problem – developing of industrial technological process for catalytic condensation of acetone with formaldehyde to methylvinyl ketone in gaseous phase. New catalytic systems were created and optimal parameters of the process were investigated. The relationship between physico-chemical and catalytic properties of the investigated catalysts was established. The mechanism of acetone condensation with formaldehyde to methylvinyl ketone in gaseous phase was proposed and the process kinetics was studied and kinetics equations were derived.

Key words: gaseous phase condensation, methylvinyl ketone, acetone, formaldehyde, catalyst, catalysis.



131.440

А 38851
АВ 38.851

Підлистано до друку 04.11.97 р. Формат 60 x 84 1/16 Об'єм 1 ум. друк. арк.
Папір офсетний. Тираж 100 прим. Замовлення № 0123
Друк **ТзОВ Видавничий дім «СОБА»**, м. Львів, вул. Дорошенка 32/2
☎ (0322) 74 06 77