

TOMASZ KOMOŃ^{†*)}, MAŁGORZATA E. JAMRÓZ, PIOTR NIEWIADOMSKI,
MICHAŁ MALANOWSKI, JACEK KIJENSKI

Instytut Chemii Przemysłowej
Zakład Proekologicznej Modernizacji Technologii
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Otrzymywanie monomerów akrylowych z wykorzystaniem surowców odnawialnych

Cz. II. OTRZYMYWANIE ESTRÓW AKRYLOWYCH

Streszczenie — Badano reakcję estryfikacji kwasu akrylowego alkoholami etylowym lub 1-butylo-
wym w obecności stałych katalizatorów heterogenicznych, takich jak: sulfonowane żywice jono-
wymienne na matrycy styrenowo-diwinylbenzenowej (Amberlyst) bądź perfluoroetylenowej
(Nafion), kwas krzemowolframowy naniesiony na krzemionkę, tlenek wolframu bądź siarczan
cyrkonu naniesione na tlenek cyrkonu oraz mezoporowata pianka komórkowa z grupami arylo-
sulfonowymi. Reakcje prowadzono w rozpuszczalniku. Katalizatory typu Amberlyst, Nafion
NR50 i kwas krzemowolframowy naniesiony na krzemionkę charakteryzowały się największą ak-
tywnością w przeliczeniu na jednostkę masy katalizatora, aktywność zaś Nafionu SAC-13 i katali-
zatorów cyrkonowych była najmniejsza. Aktywność właściwa (produkcyjność) w przeliczeniu na
mmol H⁺ badanych katalizatorów różniła się znacznie od wyznaczonej wcześniej (przeliczonej na
masę katalizatora), największą jej wartość odnotowano w przypadku kompozytu Nafion SAC-13.

Słowa kluczowe: estryfikacja, kwas akrylowy, etanol, 1-butanol, stałe kwasy.

SYNTHESIS OF ACRYLIC MONOMERS BASED ON RENEWABLE RAW MATERIALS. Part II.
SYNTHESIS OF ACRYLIC ESTERS

Summary — The esterification reaction of acrylic acid with ethanol and 1-butanol in the presence
of heterogeneous solid catalysts such as: sulphonated ion-exchange resins based on styrene-divi-
nylbenzene (Amberlyst) or perfluoroethylene (Nafion) matrix, silicotungstic acid supported on si-
lica, tungstic oxide or zirconium sulphate supported on zirconium oxide and mesoporous cellular
foam with arylsulphonic groups, has been investigated. The reactions were carried out in a solvent.
The highest catalytic activities per unit weight of catalyst were observed for Amberlyst, Nafion
NR50 and silicotungstic acid supported on silica, while the lowest activities were seen for Nafion
SAC-13 and zirconium catalysts. The activity values (per proton) of solid acids were significantly
different from those calculated by weight of catalyst and reached the highest value for Nafion
SAC-13 composite.

Keywords: esterification, acrylic acid, ethanol, 1-butanol, solid acids.

WSTĘP

Estry kwasu akrylowego (akrylany) to monomery szeroko wykorzystywane w procesie otrzymywania za-
równo polimerów akrylowych [1, 2], jak i wielu kopolimerów — z etylenem i propylenem, octanem winylu, sty-
renem i akrylonitrylem. Akrylowe polimery i kopolimery są używane natomiast do wytwarzania roztworów i
wodorozcieńczalnych emulsji znajdujących zastosowa-

nie w przemyśle: farb, lakierów, klejów, skórzanym, teks-
tylnym, papierniczym, a także jako powłoki, środki
adhezyjne i spoiwa [3].

Akrylany są otrzymywane głównie w reakcji estryfi-
kacji kwasu akrylowego (kwasu 2-propenowego) odpo-
wiednim alkoholem, np. etylowym lub 1-butylo-
wym, w obecności kwasowego katalizatora. Katalityczna estryfi-
kacja kwasu akrylowego jest procesem powszechnie wy-
korzystywanym na całym świecie. Użyte w niej kataliza-
tory homogeniczne (H₂SO₄, CH₃SO₃H, itp.) przyczyniają
się niestety do generowania dużej ilości ścieków, a po
procesie najczęściej ulegają zniszczeniu. Zastosowanie

^{†*)} Autor do korespondencji; tomasz.komon@ichp.pl

selektywnej katalizy heterogenicznej pozwala wyeliminować wspomniany problem bez straty katalizatora.

W literaturze można znaleźć doniesienia dotyczące reakcji estryfikacji kwasu akrylowego z różnymi alkoholami w obecności szerokiego spektrum katalizatorów kwasowych, takich jak: zeolity, dotowane stałe tlenki, żywice jonowymienne i heteropolikwasy [4–7]. Powszechnie też są badania procesu estryfikacji kwasu akrylowego niższymi alkoholami z wykorzystaniem destylacji katalizacyjnej [8].

Głównym problemem pojawiającym się w przypadku zastosowania katalizy heterogenicznej jest spadek aktywności katalizatorów na skutek osadzania się na ich powierzchni ciężkich oligomerów. Innym zagadnieniem, odnoszącym się do katalizatorów zarówno hetero-, jak i homogenicznych, jest powstawanie w wyniku reakcji uwodnienia, odwodnienia i estryfikacji szeregu produktów ubocznych, takich jak: 3-hydroksypropionian alkilu, 3-alkoksypropionian alkilu, 3-akryloiloksypropionian alkilu oraz kwas 3-akryloiloksypropionowy (dimer kwasu akrylowego). W procesie tym tworzą się także lżejsze produkty uboczne, do których zaliczają się przede wszystkim etery dialkilowe oraz olefiny powstałe z odwodnienia, obecnego w środowisku reakcji, alkoholu.

W Instytucie Chemii Przemysłowej, w Zakładzie Proekologicznej Modernizacji Technologii prowadzi się badania mające na celu opracowanie i wdrożenie do praktyki przemysłowej procesów, w których surowce kopalne zostaną zastąpione substancjami pochodzącymi ze źródeł odnawialnych. W ramach grantu POIG

ryna, będąca produktem ubocznym w procesie otrzymywania biopaliw, surowce odnawialne natomiast, takie jak: alkohol etylowy (buraki cukrowe, ziemniaki) oraz 1-butanol (trzcina cukrowa, kukurydza) są uzyskiwane w biowytwórniach [9–12].

Celem niniejszej pracy było porównanie aktywności kwasowych katalizatorów heterogenicznych w reakcji estryfikacji kwasu akrylowego za pomocą alkoholu etylowego lub 1-butyłowego oraz ocena możliwości przemysłowego ich zastosowania. Spośród badanych katalizatorów należy wymienić: sulfonowane żywice jonowymienne typu Amberlyst i Nafion, kwas krzemowolframowy naniesiony na krzemionkę, modyfikowane katalizatory cyrkonowe oraz mezoporowata pianka komórkowa typu MCF, modyfikowana grupami arylosulfonowymi.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Kwas akrylowy, alkohol 1-butyłowy i kwas krzemowolframowy (Sigma-Aldrich) oraz alkohol etylowy i toluen (Chempur) stosowano bez oczyszczania.

– Inhibitory polimeryzacji: fenotiazyna i 4-metoksyfenol (Fluka).

– Wszystkie rodzaje katalizatorów typu Amberlyst oraz katalizatory cyrkonowe dotowane jonami wolframowymi i siarczanowymi były dostarczone jako bezpłatne próbki dzięki uprzejmości firmy Rohm & Hass Polska

T a b e l a 1. Charakterystyka stosowanych katalizatorów^{*)}

T a b l e 1. Characteristics of the catalysts used in the study

Katalizator	Producent	Matryca	KH, -H ⁰	PW, m ² /g	ST, mmol/g	ŚR, nm
Amberlyst 35	Rohm & Haas Co.	styren-diwinylbenzen, makroporowata	5,6	45,00	5,20	30
Amberlyst 39	Rohm & Haas Co.	styren-diwinylbenzen, makroporowata	2,2	32,00	5,00	23
Amberlyst 131	Rohm & Haas Co.	styren-diwinylbenzen, żel	2,2	—	4,80	—
Nafion NR50	Sigma-Aldrich	politetrafluoroetylen	12,0	0,02	0,89	—
Nafion SAC-13	Sigma-Aldrich	krzemionka	12,0	200,00	0,11	10
Si-W/SiO ₂	własna preparatyka	krzemionka	13,0	92,00 ^{**)}	1,48 ^{**)}	NZ
WO _x /ZrO ₂	MelChemicals	tlenek cyrkonu	14,0	74,00 ^{**)}	0,30 ^{**)}	NZ
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	MelChemicals	tlenek cyrkonu	16,0	113,00 ^{**)}	0,27 ^{**)}	NZ
MCF/SO ₃ H	IIC PAN Gliwice	krzemionka	—	125,00 ^{**)}	1,50 ^{**)}	10 ^{**)}

^{*)} KH — kwasowość według funkcji Hammetta, PW — powierzchnia właściwa, ST — stężenie jonów H⁺, ŚR — średnica porów.

^{**)} Własne pomiary.

NZ — nie oznaczono.

01.03.01-00-010/08 realizuje się badania nad technologią otrzymywania kwasu akrylowego i jego estrów. Technologia wytwarzania stosowanego w tym procesie kwasu akrylowego bazuje na wykorzystaniu surowców odnawialnych [Cz. I¹⁾]. W technologii tej substratem jest glice-

Sp. z o.o. oraz firmy MELChemicals (UK). Charakterystykę stosowanych katalizatorów przedstawia tabela 1. Powierzchnię właściwą katalizatorów wyznaczano metodą BET²⁾ tylko w przypadku katalizatorów będących przedmiotem preparatyki własnej. Powierzchnię katali-

¹⁾ Cz. I: *Polimery* 2012, 57, 369.

²⁾ Wykaz skrótów na końcu tekstu.

zatorów handlowych podano natomiast zgodnie z danymi charakterystyki katalizatora, uzyskanymi od producenta. Katalizator MCF/SO₃H (ICh PAN Gliwice) stanowił kompozytowy materiał składający się z krzemionki i grup sulfonowych, połączonych z nią za pomocą grup etylofenylowych w ilości 1,5 mmol/g.

Stężenie grup kwasowych oznaczano w wyniku miareczkowania 0,1 M roztworem NaOH według standardowej procedury: do 0,5 g katalizatora dodawano 30 cm³ 0,1 M NaCl i pozostawiano próbkę do dnia następnego w celu ustalenia się równowagi. Powstały kwas miareczkowano następnie 0,1 M NaOH w obecności błękitu bromotymolowego.

Preparatyka katalizatora na bazie kwasu krzemowolframowego (Si-W/SiO₂)

Odczynnikowy kwas krzemowolframowy w ilości 3,76 g rozpuszczono w 40 cm³ dejonizowanej wody. Otrzymanym roztworem zalano 10 g SiO₂ i pozostawiono do następnego dnia, okresowo mieszając. Wodę odparowano w wyparce w temp. 80 °C. Katalizator suszono najpierw w temp. 100 °C w ciągu 8 h, następnie w 150 °C przez kolejne 8 h. Uzyskano katalizator zawierający 30 % kwasu krzemowolframowego naniesionego na krzemionkę.

Przygotowanie katalizatorów cyrkonowych

Stosowano dwa rodzaje katalizatorów cyrkonowych:

- tlenek cyrkonu dotowany jonami siarczanowymi,
- tlenek cyrkonu dotowany jonami wolframowymi.

Próbki katalizatorów w postaci amorficznej zawierające: 75–85 % wodorotlenku cyrkonu i 15–25 % tlenosiarczanu cyrkonu (ZrOSO₄) oraz 80–85 % wodorotlenku cyrkonu i 15–20 % kwasu wolframowego poddano kalcynacji w celu uzyskania pożądanych właściwości katalitycznych. Od temperatury kalcynacji w dużym stopniu zależą właściwości kwasowe, w szczególności stężenie centrów aktywnych oraz struktura krystaliczna katalizatorów. Tlenek cyrkonu dotowany wolframem kalcynowano w piecu, w powietrzu statycznym, w temp. 200 °C w ciągu 2 h, w temp. 350 °C przez kolejne 2 h i następnie w temp. 700 °C w ciągu 24 h. Tlenek cyrkonu dotowany jonami siarczanowymi kalcynowano natomiast w podobny sposób, z tą różnicą, że temperatura końcowa była równa 600 °C.

Synteza akrylanów

Reakcje estryfikacji kwasu akrylowego alkoholami etylowym lub 1-butylovym prowadzono w obecności toluenu pełniącego rolę inertnego rozpuszczalnika w zestawie obejmującym szklany reaktor poj. 100 cm³, ogrzewany płaszczem grzejnym połączonym z termostatem, chłodnicę zwrotną i termometr. Zawartość reaktora mieszano mieszadłem magnetycznym z szybkością

700 obr/min. Do reaktora, nagrzanego do temp. 80 °C wprowadzano toluen (28 g), a następnie, mieszając, równomolową ilość kwasu akrylowego (0,2 mola; 14,4 g) i alkoholu etylowego (0,2 mola; 9,2 g) lub 1-butylovego (0,2 mola; 14,8 g) oraz inhibitory: 0,1 % mas. fenotiazyny i 0,1 % mas. 4-metoksyfenolu w stosunku do masy kwasu. Po osiągnięciu temperatury reakcji, do układu dodawano katalizator i od tej chwili mierzono czas reakcji. Stosowano katalizator w ilości 10 % masy reagentów (odpowiednio, 2,4 g lub 2,9 g). Reakcje prowadzono przez 4 h w temp. 80 °C. Po zadanym czasie produkt reakcji odsączano i poddawano analizie chromatograficznej.

Metody badań

Analizy próbek wykonywano metodą chromatografii gazowej na aparacie firmy Agilent 6980 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Do rozdzielania chromatograficznego stosowano kolumnę polarną Innovax, o długości 60 m i średnicy wewnętrznej 0,25 mm. Temperaturę początkową kolumny: 40 °C w przypadku próbek z akrylanem etylu oraz 80 °C – próbek z akrylanem butylu utrzymywano przez 5 min, po czym zwiększano do 220 °C z szybkością 8 °C/min. Procentowe zawartości składników w próbce oznaczano metodą wzorca wewnętrznego. W próbkach zawierających akrylan etylu wzorcem wewnętrznym był akrylan butylowy, natomiast w próbkach z udziałem akrylanu butylu w charakterze wzorca użyto akrylanu 2-etyloheksylovego.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Aktywność katalizatorów w reakcji estryfikacji kwasu akrylowego alkoholem etylowym lub alkoholem 1-butylovym oceniano na podstawie zawartości estru w produkcie i jego wydajności, obliczonej w stosunku do wydajności teoretycznej, selektywność zaś oceniono na podstawie zawartości produktów ubocznych (tabele 2 i 3).

Największe wydajności estrów uzyskano w reakcji prowadzonej z udziałem katalizatorów z grupy Amberlyst (sulfonowane żywice polistyrenowe sieciowane diwinylobenzenem), kwasu krzemowolframowego naniesionego na mezoporowatą krzemionkę oraz Nafionu NR50. Wydajności otrzymane w ich obecności wynosiły 49,3–58,6 % akrylanu etylu i 47,4–56,9 % akrylanu butylu. Sulfonowane żywice polistyrenowe charakteryzują się względnie dużym stężeniem kwasowych centrów aktywnych, o stosunkowo niewielkiej mocy kwasowej, określonej funkcją kwasowości Hammetta (tabela 1). Amberlyst 35 i 39 to żywice o makroporowatej strukturze, charakteryzujące się rozwiniętą powierzchnią właściwą, Amberlyst 131 ma natomiast postać żelową, pory pojawiają się w nim dopiero po spęcznieniu. Pomimo tak znacznej różnicy w budowie tych żywic, w reakcji estryfikacji wykazują one zbliżoną aktywność, zależną od stężenia i dostępności centrów aktywnych, te zaś zależą od

T a b e l a 2. Aktywność i selektywność katalizatorów w reakcji estryfikacji kwasu akrylowego alkoholem etylowym (temp. 80 °C)
T a b l e 2. The activity and selectivity of the catalysts in the esterification of acrylic acid with ethanol (temp. 80 °C)

Katalizator	Zawartość estru w produkcie % mas.	Wydajność estru, % mas.	Produkcyjność estru, g/mmol H ⁺	Zawartość produktów ubocznych, % pow.		
				3EtOPEt	3AoxPEt	K3AoxP
Amberlyst 35	22,4	54,2	0,41	0,16	0,69	0,10
Amberlyst 131	24,1	56,4	0,48	0,15	0,52	0,11
Amberlyst 39	25,0	58,6	0,52	0,17	0,66	0,14
Nafion NR50	19,1	49,3	2,15	0,12	0,57	0,13
Nafion SAC-13	7,6	19,6	6,91	—	0,40	—
Si-W/SiO ₂	24,6	57,0	1,66	0,15	0,93	—
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	9,9	25,0	3,67	—	0,20	0,30
WO _x /ZrO ₂	5,6	14,4	1,87	—	0,48	0,17

T a b e l a 3. Aktywność i selektywność katalizatorów w reakcji estryfikacji kwasu akrylowego alkoholem 1-butylovym (temp. 80 °C)
T a b l e 3. The activity and selectivity of the catalysts in the esterification of acrylic acid with 1-butanol (temp. 80 °C)

Katalizator	Zawartość estru w produkcie % mas.	Wydajność estru, % mas.	Produkcyjność estru, g/mmol H ⁺	Zawartość produktów ubocznych, % pow.		
				3BuOPBu	3AoxPBu	K3AoxP
Amberlyst 35	21,5	48,0	0,41	0,12	0,60	0,09
Amberlyst 131	25,7	52,1	0,54	0,22	0,89	0,10
Amberlyst 39	28,4	56,9	0,57	0,28	0,93	0,11
Nafion NR50	21,2	47,4	2,38	0,14	0,75	0,05
Nafion SAC-13	6,7	15,0	6,09	0,10	0,40	—
Si-W/SiO ₂	27,8	52,6	1,88	0,20	0,68	—
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	1,1	2,5	0,41	—	0,13	—
WO _x /ZrO ₂	6,7	15,0	2,23	0,10	0,52	—

struktury porów w materiale i stopnia spęcznienia żywicy. W obecności reagentów polarnych (woda, alkohol) żywica ulega pęcznieniu, pojawiają się mezo- i mikropory, umożliwiające reagentom dostęp do aktywnych centrów kwasowych. Porowatość tych katalizatorów jest zatem w badanej reakcji mniej istotna i w mniejszym stopniu wpływa na ich aktywność. Amberlyst 131 nie posiada trwałej struktury porowatej, niemniej jednak w badanych reakcjach charakteryzuje się wysoką aktywnością.

Nafion NR50 jest sulfonowanym polimerem zbudowanym z klastrów o wymiarach 3–5 nm, składających się z fluorowanych łańcuchów alkilowych połączonych poprzez atom tlenu z hydrofobową matrycą i zakończonych grupami -SO₃H. Cechuje go mała powierzchnia właściwa, a pory pojawiają się w nim, podobnie jak w Amberlyst 131, dopiero po spęcznieniu w środowisku polarnym. Mniejsza wydajność estryfikacji w obecności Nafionu NR50 niż sulfonowanych żywic polistyrenowych wynika głównie z ponad 5-krotnie mniejszego stężenia centrów kwasowych, pomimo znacznie większej ich mocy kwasowej. Rozwinięcie powierzchni Nafionu w wyniku naniesienia go na krzemionkę (SAC-13) wpłynęło na dodatkowe zmniejszenie stężenia jonów H⁺ w katalizatorze, a to z kolei na spadek wydajności estrów w badanych procesach, pomimo znacznego rozwinięcia powierzchni katalizatora. Analiza ilości utworzonego

estru, przypadającej na 1 mmol H⁺ katalizatora wskazuje, że najbardziej aktywne centra kwasowe znajdują się w katalizatorach, zaliczanych do tzw. superkwasów (H⁰ < -12).

Spośród nieorganicznych katalizatorów kwasowych największą aktywnością charakteryzował się kwas krzemowolframowy immobilizowany na krzemionce. Taki wynik dobrze koreluje z jego właściwościami, tj. względnie dużym stężeniem jonów H⁺ i rozwiniętą powierzchnią właściwą.

Nie zaobserwowano dużych różnic zawartości produktów ubocznych w mieszaninach poreaekcyjnych. Najmniejszą ilość zanieczyszczeń zawierał produkt estryfikacji prowadzonej w obecności Nafionu SAC-13, co w pewnym stopniu wynikało z małego stężenia powstałego akrylanu. Główne produkty uboczne tworzą się bowiem w reakcjach następczych utworzonego akrylanu, ich ilość zatem będzie zależeć od stężenia estru w produkcie (tabele 2 i 3).

Reakcje estryfikacji kwasu akrylowego w obecności katalizatora MCF/SO₃H, ze względu na niewielką posiadaną ilość, prowadzono stosując niewielkie jego stężenie (3 % mas. w stosunku do masy reagentów). Pozostałe parametry procesu pozostawały niezmiennie. Aktywność MCF/SO₃H porównano z aktywnością Amberlystu 35, użytego w takiej samej ilości (tabele 4 i 5).

T a b e l a 4. Aktywność i selektywność MCF/SO₃H w reakcji estryfikacji kwasu akrylowego alkoholem etylowym (katalizator 3 % mas.)

T a b l e 4. The activity and selectivity of MCF/SO₃H in the esterification of acrylic acid with ethanol (3 wt.% catalyst)

Katalizator	Stężenie jonów H ⁺ katalizatora w mieszaninie reakcyjnej, % mol.	Wydajność estru % mas.	Zawartość produktów ubocznych, % pow.		
			3EtOPEt	3AoxPEt	K3AoxP
Amberlyst 35	1,04	29,9	0,08	0,43	0,11
MCF/SO ₃ H	0,30	40,4	0,18	0,74	0,12

T a b e l a 5. Aktywność i selektywność MCF/SO₃H w reakcji estryfikacji kwasu akrylowego alkoholem 1-butylovym (katalizator 3 % mas.)

T a b l e 5. The activity and selectivity of MCF/SO₃H in the esterification of acrylic acid with 1-butanol (3 wt.% catalyst)

Katalizator	Stężenie jonów H ⁺ katalizatora w mieszaninie reakcyjnej, % mol	Wydajność estru % mas.	Zawartość produktów ubocznych, % pow.		
			3BuOPBu	3AoxPBu	K3AoxP
Amberlyst 35	1,29	21,3	0,10	0,51	0,12
MCF/SO ₃ H	0,37	27,2	0,22	0,63	0,10

Katalizator MCF/SO₃H jest znacznie aktywniejszy niż Amberlyst 35, zwłaszcza w reakcji tworzenia akrylanu etylu. Wydajność tego estru w obecności MCF/SO₃H jest wyraźnie większa mimo, że stężenie jonów H⁺ w mieszaninie reakcyjnej jest ponad 3-krotnie mniejsze niż stężenie jonów H⁺ pochodzących z Amberlystu 35. Różnica wydajności akrylanu butylu w obecności MCF/SO₃H, w porównaniu z wydajnością osiąganą wobec Amberlystu 35, jest znacznie mniejsza co może wynikać z ograniczeń dyfuzyjnych większych molekuł w porach MCF/SO₃H. Mniejsza wydajność akrylanu butylu niż akrylanu etylu jest prawdopodobnie efektem występowania zawady przestrzennej, jak również ograniczeń dyfuzyjnych utrudniających dotarcie do centrów aktywnych, cząstek o dłuższych łańcuchach alkilowych. Jest to tym bardziej prawdopodobne, że stężenie jonów H⁺ w reakcji tworzenia akrylanu butylu było większe niż w reakcji tworzenia akrylanu etylu. W obecności MCF/SO₃H powstają ponadto nieco większe ilości produktów kondensacji alkoholu z estrem i kwasu z estrem. Jest to widoczne zwłaszcza w reakcji estryfikacji alkoholem 1-butylovym (tabela 5), gdzie uzyskano bardziej zbliżone wydajności akrylanu.

WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynika, że istotną, wpływającą na aktywność cechą heterogenicznego katalizatora stosowanego w procesie estryfikacji kwasu akrylowego jest stężenie centrów aktywnych. Występowanie trwałej struktury porowatej odgrywa drugorzędą rolę w przypadku sulfonowych katalizatorów polimerowych. Spośród przebadanych katalizatorów stałych, katalizatory polimerowe typu zarówno Amberlyst, jak i Nafion mogą znaleźć zastosowanie w instalacjach przemysłowych. Z katalizatorów nieorganicznych, jedynie kwas krzemowolframowy immobilizowany na mezoporowatej krzemionce (Si-W/SiO₂) oraz MCF/SO₃H charak-

teryzowały się dużą aktywnością. W katalizatorze porowatym typu MCF/SO₃H, wielkość porów odgrywa jednak istotną rolę w estryfikacji za pomocą alkoholi o dłuższych łańcuchach.

Zastosowanie katalizatorów o małym stężeniu centrów aktywnych wiąże się z wydłużeniem czasu kontaktu lub z koniecznością budowy znacznie większego reaktora. W przypadku estryfikacji kwasu akrylowego wydłużenie czasu kontaktu jest bardzo niekorzystne ze względu na zachodzące uboczne reakcje następcze, zaś zwiększenie strefy reakcyjnej wiąże się z wysokimi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi. Bardzo efektywnym katalizatorem do wytwarzania akrylanu etylu może być jednak mezoporowata pianka komórkowa MCF/SO₃H, którą można wykorzystać w procesie obejmującym destylację katalityczną.

Praca finansowana w ramach grantu POIG 01.03.01-00-010/08 pt. „Synteza kwasu akrylowego i estrów akrylowych w oparciu o surowce odnawialne, w tym o frakcję glicerynową z produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych”, współfinansowanego z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

²⁾ Wykaz używanych skrótów:

BET — izoterma Brunauera, Emmetta i Tellera

Si-W/SiO₂ — heteropolikwas krzemowolframowy H₄SiW₁₂O₄₀

WO_x/ZrO₂ — tlenek cyrkonu dotowany jonami wolframowymi

SO₄²⁻/ZrO₂ — tlenek cyrkonu dotowany jonami siarczanowymi

MCF/SO₃H — mezoporowata pianka komórkowa dotowana grupami arylosulfonowymi

3EtOPEt — 3-etoksypropionian etylu

3AoxPEt — 3-akryloiloksypropionian etylu

K3AoxP — kwas 3-akryloiloksypropionowy

3BuOPBu — 3-butoksypropionian butylu

3AoxPBu — 3-akryloiloksypropionian butylu

LITERATURA

1. European Chemical News: Acrylic acid 2004, 3–9 May, 16.
2. Ullmann's Encyclopedia, „Acrylic acid and derivatives”, 4th Ed. 1987, Vol. A1, str. 161.
3. Kudła S., Kaładkowska M.: *Przem. Chem.* 1998, **77**, 86.
4. Chen X., Xu Z., Okuhara T.: *Appl. Catal. A: General* 1999, **180**, 261.
5. Zeng K. L., Kuo C. L., Chien I.-L.: *Chem. Eng. Sci.* 2006, **61**, 4417.
6. Chien I.-L., Chen K., Kuo C. L.: *J. Proc. Cont.* 2008, **18**, 215.
7. Ödeş E., Altiokka M. R.: *Appl. Catal. A: General* 2009, **362**, 115.
8. Schwarzer S., Hoffmann U.: *Chem. Eng. Technol.* 2002, **25**, 10.
9. Lee W.-S., Chen I.-C., Chang C.-H., Yang S.-S.: *Renew. Energy* 2012, **39**, 216.
10. Razmovski R., Vučurović V.: *Fuel* 2012, **92**, 1.
11. Wang Y., Blaschek H. P.: *Bioresour. Technol.* 2011, **102**, 9985.
12. Jin C., Yao M., Liu H., Lee C.-F. F., Ji J.: *Renew. Sust. Energy Rev.* 2011, **15**, 4080.

Otrzymano 6 X 2011 r.



INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I BARWNIKÓW w TORUNIU
ODDZIAŁ ZAMIEJSCOWY FARB I TWORZYW w GLIWICACH
 zaprasza do zaprezentowania swoich osiągnięć na X Międzynarodowej Konferencji
ADVANCES IN COATINGS TECHNOLOGY
 (POSTĘPY W TECHNOLOGII FARB I LAKIERÓW)

ACT'12

która odbędzie się w dniach **9–11 października 2012 r.**
 na terenie Centrum EXPO SILESIA w Sosnowcu

Tematyka Konferencji obejmuje:

Nowości w zakresie bazy surowcowej dla wyrobów lakierowych:

- polimery, żywice i spoiwa
- nowe pigmenty i wypełniacze
- nowe generacje środków pomocniczych i modyfikatorów

Nowoczesne i przyjazne środowisku technologie wytwarzania wyrobów lakierowych:

- wodorozcieńczalne
- proszkowe
- nanotechnologie
- utwardzane promieniowaniem UV

Stosowanie wyrobów lakierowych oraz przygotowanie powierzchni:

- powłoki funkcjonalne: przeciwporostowe, samooczyszczające się, antigraffiti, pęczniące
- powłoki na drewno
- powłoki dla budownictwa
- powłoki antykorozyjne

Zagadnienia ekologiczne i legislacyjne

Zagadnienia badawcze i pomiarowe

Czas prezentacji referatu wynosi ok. 25 minut wraz z dyskusją.

Opłata za uczestnictwo: 1.000 zł + 23 % VAT, obniżona opłata dla przedstawicieli polskich instytucji prezentujących referaty i postery naukowe (nie współautorów) — **800 zł + 23 % VAT**

Opłata obejmuje: Materiały Konferencyjne, Biuletyn ACT'12, obiady, przerwy kawowe oraz uroczystą kolację 10 października 2012 r.

Informacje:

mgr inż. Anna Pająk – Komitet Organizacyjny Konferencji ACT'12

tel. +48 (32) 231 9043; fax: +48 (32) 231 2674; e-mail: a.pajak@impib.pl

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników

Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw, ul. Chorzowska 50A, 44-100 Gliwice

www.impib.pl