

I. I. Кубіцька, Р. В. Небесний, В. В. Івасів
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів
roman.v.nebesnyi@lpnu.ua

ВПЛИВ ПРИРОДИ НОСІЯ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ В–Р–W–V–O_x КАТАЛІЗАТОРА СИНТЕЗУ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ АЛЬДОЛЬНОЮ КОНДЕНСАЦІЄЮ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.110>

Досліджено каталітичні системи складу В–Р–W–V–O_x, нанесені на носії різної природи. Показано, що природа носія значно впливає на ефективність В–Р–W–V–O_x каталізаторів. Найвищою ефективністю одержання акрилової кислоти була на каталізаторі TiO₂ анатаз TiO(OH)₂ МХО Н₂O 300 грм. За оптимальної температури 375 °С конверсія оцтової кислоти становить 63,8 %, селективність утворення акрилової кислоти – 92 %, вихід акрилової кислоти – 58,8 %.

Ключові слова: акрилова кислота, альдольна конденсація, тверді каталізатори, природа носія.

Вступ

Цінними представниками ряду акрилатних мономерів є акрилова кислота та її похідні, які є складовими виробництва низки акрилатних полімерних та композиційних матеріалів [1–3]. Одним з найперспективніших методів одержання акрилової кислоти є альдольна конденсація оцтової кислоти (ОК) із формальдегідом (ФА). Привабливість цього методу полягає в можливості використання таких доступних речовин, як ОК та ФА для одержання акрилової кислоти (АК) [4]. Мала кількість стадій процесу зумовлюють економічну та технологічну доцільність використання цього методу для одержання акрилової кислоти [5, 6]. Промислове виробництво АК методом альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом наразі не впроваджено, що зумовлено низькою ефективністю відомих каталізаторів цього процесу. Тому створення активних та селективних каталізаторів конденсації є актуальним науково-технічним завданням. Відомо, що реакції альдольної конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою можуть відбуватися на активних центрах каталізатора як основного, так і кислотного типів. Це відображено у численних публікаціях, де пропонується застосовувати каталізатори різноманітного складу як основного, так і кислотного характеру.

У переважній більшості випадків застосування каталізаторів основного типу характеризується прийнятною селективністю утворення цільового продукту, проте активність таких каталізаторів є порівняно невисокою [7, 8]. Каталізатори кислотного типу, навпаки, забезпечують вищу конверсію вихідних реагентів, проте їх використання супроводжується утворенням значної кількості побічних продуктів [9, 10]. В останні роки все більше досліджень науковців були спрямовані на використання структурованих носіїв та носіїв різної природи для розроблення каталізаторів.

У попередніх дослідженнях [11] встановлено, що каталізатор складу В–Р–V–W–O_x/SiO₂ є високоефективним у процесі конденсації оцтової кислоти із формальдегідом в акрилову кислоту. Підтверджено значний вплив поруватої структури каталізаторів на його перебіг [12]. Відомо, що природа носія також може впливати на процес [13]. Із цих міркувань розроблену активну фазу каталізатора (В–Р–V–W–O_x) вирішено нанести на носії різної природи із схожими параметрами поруватої структури (діаметр пор близько 10 нм, питома площа поверхні 200–250 м²/г): SiO₂, TiO₂ анатаз, ZrO₂, SnO₂–TiO₂, Al₂O₃. Для забезпечення еквівалентних параметрів поруватої структури всіх носіїв їх за потреби попередньо обробляли гідротермальними методами (гідро-

термальна обробка (ГТО) або механохімічна обробка (МХО)).

Мета роботи. Дослідити вплив природи носія В-Р-В-О_x каталізатора в процесі синтезу акрилової кислоти методом альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом.

Матеріали та методи досліджень

Для проведення досліджень використовували:

- оцтову кислоту (льодяна) 100 %, безводна, для аналізів;
- параформ 95,0 %, високого ступеня очистки, для приготування формальдегіду;
- мезопористі носії: SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ анатаз з TiO(OH)₂ та Sn(OH)₄ – TiO₂. Атомне співвідношення компонентів у каталізаторі В:Р:V:W становить 3:1:0,18:0,12.

Каталітичну активність розробленого каталізатора досліджували у проточному реакторі зі стаціонарним шаром каталізатора сталі маси (0,88 г), розташованим на фіксованій сітці. Використовували кварцовий реактор трубчастого типу із зовнішнім електричним обігрівом довжиною 230 мм та внутрішнім діаметром 6 мм.

Склад продуктів реакції визначали хроматографічним методом.

На приготовані носії наносили активну фазу каталізатора методом просочування з подальшим випаровуванням. Вміст активної фази (В-Р-В-О_x) становить 20 % від загальної маси каталізатора. Для введення кожного з компонентів використовували їх водорозчинні солі. Розраховані кількості неорганічних сполук розчиняли у воді, розчином солей просочували підготовлений силікагель. Поверхневу вологу усували шляхом витримки зразків у сушильній шафі впродовж 8 годин при 150 °С. Залишкову та хімічно зв'язану вологу видаляли шляхом прожарювання в муфельній печі при 400 °С впродовж 6 годин. Перелік синтезованих каталізаторів наведено у табл. 1.

Дослідження здійснювали в температурному діапазоні від 300 до 400 °С, часі контакту 8 с при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів.

Конверсію реагентів (X), селективність утворення АК (S) та вихід АК (Y) розраховували за такими рівняннями:

$$X = ((n_0 - n_k) / n_0) \cdot 100 \%, \quad (1)$$

$$S = ((n_{OK}^k / (n_0 - n_k)) \cdot 100 \%, \quad (2)$$

$$Y = (n_{OK}^k / n_0) \cdot 100 \%, \quad (3)$$

де n_0 – кількість ОК на вході в реактор, моль; n_k – кількість ОК на виході з реактора, моль; n_{OK}^k – кількість ОК, що витратилась на утворення АК, моль.

Таблиця 1

Каталізатори альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом

№	Компоненти активної фази	Носій
K ₁	B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ -WO ₃ -V ₂ O ₅	SiO ₂
K ₂		SiO ₂ ГТО 150 °С 3 h
K ₃		Sn(OH) ₄ – TiO ₂ МХО 600 rpm
K ₄		Al ₂ O ₃ МХО H ₂ O 300 rpm
K ₅		TiO ₂ – анатаз TiO(OH) ₂ МХО H ₂ O 300 rpm

Результати досліджень та їх обговорення

У процесі виконання експериментів встановлено, що при підвищенні температури конверсія ОК для всіх каталізаторів зростає, як видно з рис. 1. Із збільшенням температури від 300 °С до 400 °С конверсія оцтової кислоти залежно від досліджуваного каталізатора зростає від 2 до 81,2 %.

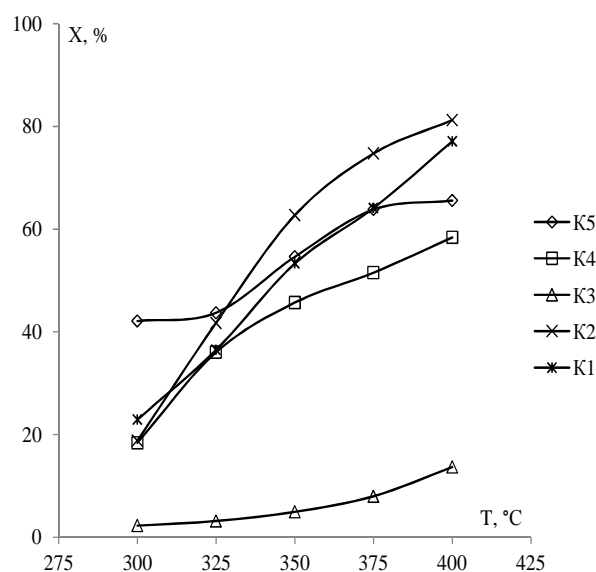


Рис. 1. Вплив температури на конверсію ОК (X, %) у присутності різних носіїв

Як видно з рис. 1, максимальне значення конверсії показав катализатор K_2 при температурі процесу $400\text{ }^\circ\text{C}$ – $81,2\%$. За максимальною конверсією реагентів розроблені катализатори можна розмістити в ряд: $K_2 (81,2\%) > K_1 (77,1\%) > K_5 (65,6\%) > K_4 (58,4\%) > K_3 (13,7\%)$.

В інтервалі температур від $300\text{ }^\circ\text{C}$ до $350\text{ }^\circ\text{C}$ селективність утворення акрилової кислоти плавно зростає, а для катализаторів K_3, K_5 – майже не змінюється. Після підвищення температури понад $350\text{ }^\circ\text{C}$ селективність зменшується для всіх досліджених катализаторів, окрім K_3 .

Максимальне значення селективності зафіксували на катализаторі K_6 при температурі $325\text{ }^\circ\text{C}$ – $94,5\%$. За максимальною селективністю утворення АК при температурі процесу $375\text{ }^\circ\text{C}$ розроблені катализатори можна розмістити в ряд: $K_5 (92,0\%) > K_2 (90,5\%) > K_1 (89,0\%) > K_4 (84,9\%) > K_3 (74,1\%)$.

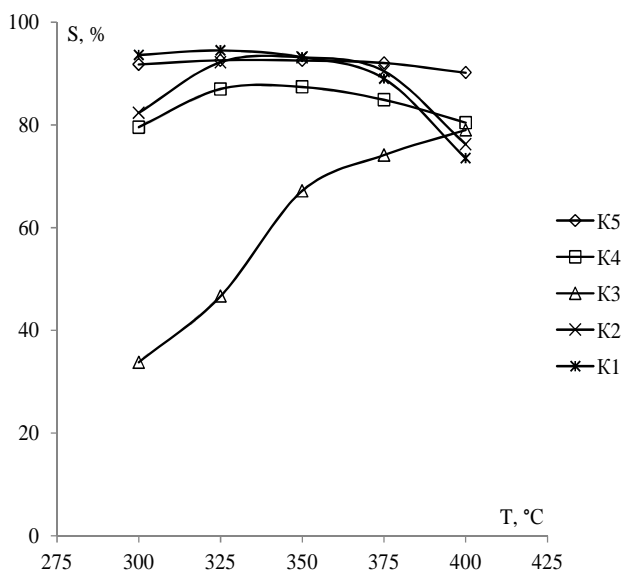


Рис. 2. Вплив температури на селективність утворення АК ($S, \%$) у присутності різних носіїв

Вихід АК для всіх катализаторів, окрім K_2 та K_1 , зростає у всьому діапазоні температур (рис. 3).

Як видно з рис. 3, максимальне значення виходу АК спостерігаємо для катализатора K_2 за температури $375\text{ }^\circ\text{C}$ – $67,6\%$. Із подальшим збільшенням температури зменшується вихід та селективність утворення АК (рис. 2). За максимальним виходом акрилової кислоти катализатори можна розмістити в ряд: $K_2 (67,6\%) > K_5 (58,8\%) > K_1 (57\%) > K_4 (43,7\%) > K_3 (5,9\%)$.

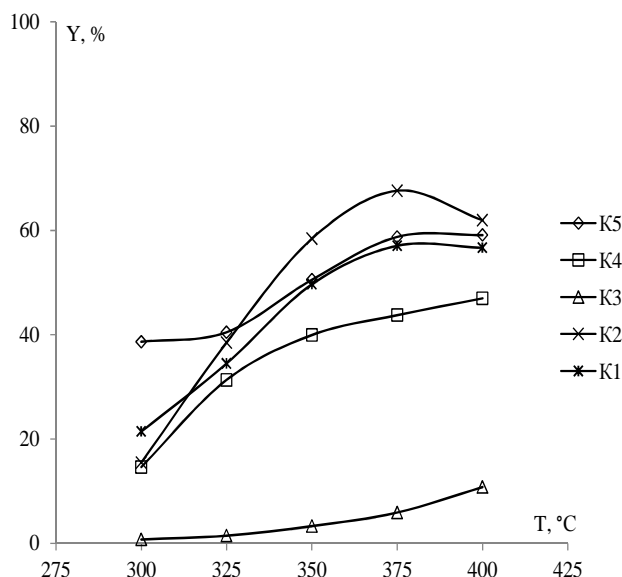


Рис. 3. Вплив температури на вихід АК ($Y, \%$) у присутності різних носіїв

Порівняння конверсії оцтової кислоти, селективності та виходу акрилової кислоти катализаторів K_2 з використанням як носія SiO_2 ГТО $150\text{ }^\circ\text{C}$ та K_5 з використанням носія TiO_2 анатаз $\text{MXO H}_2\text{O}$ 300 грм наведено на рис. 4 (найефективніші з розроблених катализаторів) Катализатор K_5 показав такі результати при температурі $375\text{ }^\circ\text{C}$ та часі контакту 8 с: конверсія ОК становить $63,8\%$, селективність за АК – 92% , а вихід АК – $58,8\%$, при тому, що при використанні катализатора K_2 конверсія ОК – $74,7\%$, селективність за АК – $90,5\%$, а вихід АК – $67,6\%$.

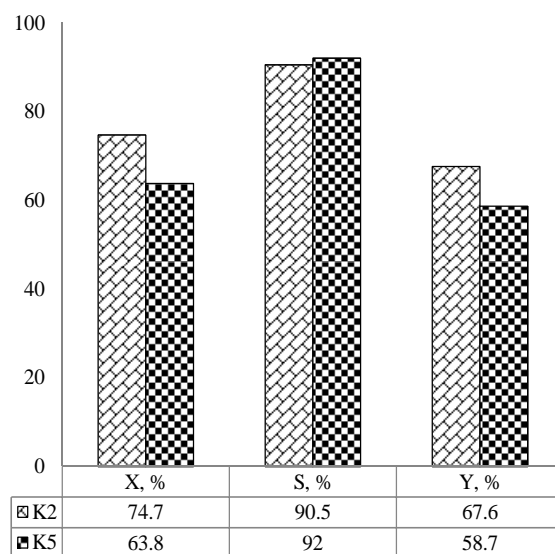


Рис. 4. Порівняння каталітичної активності катализаторів K_2 з використанням як носія SiO_2 ГТО $150\text{ }^\circ\text{C}$ та K_5 з використанням носія TiO_2 анатаз $\text{MXO H}_2\text{O}$ 300 грм

Основним критерієм оцінювання ефективності каталітичних систем для процесу одержання акрилової кислоти є селективність її утворення. Варто зазначити, що селективність утворення акрилової кислоти для каталізатора K₅ в усьому інтервалі температур (рис. 2) знаходиться на високому рівні. Отже, цей каталізатор можна вважати кращим для досліджуваного процесу.

Значна різниця в каталітичних властивостях В–Р–V–W–O_x каталізаторів, нанесених на різні носії, дозволяє зробити висновок, що природа носія значно впливає на каталітичні властивості каталізаторів одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом. Найефективнішою у процесі одержання акрилової кислоти є каталітична система В–Р–V–W–O_x/TiO₂ анатаз з TiO(OH)₂ MXO H₂O 300 rpm.

Висновки

Розроблено нові високоефективні каталітичні системи для процесу одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом на основі суміші оксидів бору, фосфору, ванадію та вольфраму, нанесені на носії SiO₂, SiO₂ ГТО 150 °C 3h, Al₂O₃ MXO H₂O 300 rpm, TiO₂ анатаз з TiO(OH)₂ MXO H₂O 300 rpm та Sn(OH)₄ – TiO₂ MXO 600 rpm. Показано, що природа носія впливає на ефективність каталізаторів. Оптимальними умовами здійснення цього процесу є температура 375 °C. У цих умовах на оптимальному каталізаторі В–Р–V–W–O_x/TiO₂ анатаз конверсія оцтової кислоти становить 63,8 %, селективність утворення акрилової кислоти – 92 %, а вихід акрилової кислоти – 58,8 %.

Література

1. Felice, K. M., Emerson, A. W. (2015). *Clear coatings acrylic coatings*. U. S. Patent No 8940401.
2. Shpyrka, I. I., Nebesnyi, R. V., Pikh, Z. G., Sydoruk, V. V., Khalameida, S. V., Tsymbalista, O. V., Khoma, K. R. (2018). Acrylic acid obtaining by aldol condensation of acetic acid with formaldehyde in the presence of В–Р–W–V–O_x catalysts on mesoporous carrier. *Scientific Bulletin of UNFU*, 28(6), 89-92.

3. Nagaki D., Pan T., Peterson G. J., Bowden E., Chapman J. T., Mueller S. (2013). *Catalyst for producing acrylic acid and acrylates*. Patent No 20130245312.

4. Jin G., Weng W., Lin Z., Dummer N. F., Taylor S. H., Kiely C. J., Bartley J. K., Hutchings G. J. (2012). Fe₂(MoO₄)₃/MoO₃ nano-structured catalysts for the oxidation of methanol to formaldehyde. *Journal of Catalysis*, 296, 55-64.

5. Brueggemann, T. C., Woerz, N. T., Ruppel A. (2016). *Process for preparing acrylic acid from formaldehyde and acetic acid*. U. S. Patent No 9771314.

6. Schneider, R. A. (1979). *Synthesis of acrylic acids and its esters*. U. S. Patent No 4165438.

7. Bailey O. H., Montag R. A., Yoo J. S. Methacrylic acid synthesis: I. Condensation of propionic acid with formaldehyde over alkali metal cation on silica catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 1992. Vol. 88, Issue 2. P. 163-177.

8. Yoo J. S. Silica supported metal-doped cesium ion catalyst for methacrylic acid synthesis via condensation of propionic acid with formaldehyde. *Applied Catalysis A: General*. 1993. Vol. 102, Issue 2. P. 215-232.

9. Patent 4677225 US. *Process for the production of acrylic acid or methacrylic acid* / Hiroshi Niizuma, Toshiro Miki, Shiro Kojima and others; assignee: Toagosei Chemical Industry Co., Ltd. (Tokyo, JP). – No. 736621; filing date: 21.05.1985; publication date: 30.06.1987.

10. Ai M., Fujihashi H., Hosoi S., Yoshida A (2003). Production of methacrylic acid by vapor-phase aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over silica-supported metal phosphate catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 252(1), 185-191.

11. Nebesnyi, R., Ivasiv, V., Dmytruk, Y., Lapychak, N. (2013). Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6/6(66), 40-42.

12. Небесний, Р. В., Піх, З. Г., Івасів, В. В., Сидорчук, В. В., Шпирка, І. І., Лاپичак, Н. І. (2016). Підвищення ефективності В₂O₃–P₂O₅–WO₃–V₂O₅/SiO₂ каталізатора процесу альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом шляхом гідротермальної обробки носія. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 84, 113-118.

13. Skubiszewska-Zieba, J., Khalameida, S., Sydoruk, V. (2016). Comparison of surface properties of silica xero- and hydrogels hydrothermally modified using mechanochemical, microwave and classical methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 504, 139-153.

I. I. Кубицька, Р. В. Небесний, В. В. Івасів

I. I. Kubitska, R. V. Nebesnyi, V. V. Ivasiv
Lviv Polytechnic National University,
Department of technology of organic products

**THE INFLUENCE OF THE SUPPORT NATURE ON THE EFFICIENCY
OF B-P-W-V-O_x CATALYST OF ACRYLIC ACID SYNTHESIS BY ALDOL
CONDENSATION OF ACETIC ACID WITH FORMALDEHYDE**

The catalytic systems of the B-P-W-V-O_x composition were investigated on different support types. It is shown that the nature of the support has a significant effect on the efficiency of B-P-W-V-O_x catalysts. The highest efficiency of acrylic acid production was obtained on TiO₂ anatase TiO(OH)₂ MchT H₂O 300 rpm catalyst. At the optimal temperature 375 °C conversion of acetic acid is 63.8 %, the selectivity of acrylic acid – 92 %, the yield of acrylic acid – 58.8 %.

Key words: acrylic acid, aldol condensation, solid catalysts, nature of support.