

# СУМІСНЕ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА МЕТИЛАКРИЛАТУ ОКИСНЮВАЛЬНОЮ КОНДЕНСАЦІЄЮ МЕТАНОЛУ З ОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ

*Ірина Шпирка, Роман Небесний, Володимир Івасів, Катерина Завалій*  
*Кафедра технології органічних продуктів Національний університет "Львівська*  
*політехніка, вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна; e-mail: [iryna.i.shpyrka@lpnu.ua](mailto:iryna.i.shpyrka@lpnu.ua).*

Досліджено процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в газовій фазі на каталізаторі  $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ , модифікованому гідротермальним методом. Встановлено головні відмінності, між модифікованим та немодифікованим каталізаторами (з аналогічним кількісним та якісним складом), які базуються на основних технологічних параметрах – селективності та виходу за акрилатами, а також конверсії вихідних речовин. Встановлено оптимальні умови синтезу акрилової кислоти: температура 400 °С, співвідношення реагентів  $CH_3OH : CH_3COOH = 1,2 : 1$ , концентрація кисню в потоці окисника  $c(O_2) = 100 \%$ , час контакту – 8 секунд.

Ключові слова - акрилова кислота, гетерогенний каталіз, окиснювальна конденсація, гідротермальна обробка.

Акрилова кислота (АК) є цінним продуктом в галузі органічного синтезу. Значна частина АК використовується як вихідна сировина для отримання її естерів, які мають широкий спектр застосування для обробки паперу, пластичних добавок, текстилю, герметиків, клеїв та покриттів різноманітних поверхонь. Основними похідними акрилової кислоти є поліакрилова кислота, співполімери та інші похідні, які характеризуються стабільністю, чистотою та чудовими технічними властивостями. Вони застосовуються у тих випадках, коли існує потреба у стійкості до старіння та вивітрювання, прозорості та стабільності до вицвітання [1]. Глобальна перспектива галузі акрилової кислоти на світовому ринку підтверджується багатьма аналізами та дослідженнями. Попит у 2014 році оцінювався в 15,5 мільярдів доларів, а обсяг виробництва становив понад 5,85 млн. тонн. Згідно аналітичних досліджень в період між 2015 і 2020 роками очікується щорічне зростання ринку акрилової кислоти на 6,5 % [2]. Одним з найперспективніших способів виробництва АК є альдольна конденсація оцтової кислоти (ОК) з формальдегідом (ФА) [3]. Перевагами одержання АК методом альдольної конденсації є:

- розширення сировинної бази синтезу АК та можливість знизити залежність від нафтових джерел сировини;
- більш ефективне використання сировинних ресурсів, що досягається за рахунок вищої селективності утворення цільового продукту.

З метою підвищення техніко-економічних показників виробництва АК методом конденсації доцільним було сумістити стадії окиснення метанолу до формальдегіду з процесом альдольної конденсації формальдегіду з ОК на одному каталізаторі в одному реакторі, де утворений внаслідок окиснення метанолу ФА далі реагуватиме з ОК з утворенням АК. В разі успішної реалізації такий крок створює перспективи зменшення кількості стадій виробництва АК.

Додатковою перевагою одержання АК сумісним окисненням та конденсацією порівняно з двома незалежними процесами є краща енергоефективність.

Метою роботи було встановити вплив технологічних параметрів на процес синтезу АК окиснювальною конденсацією ОК з метанолом в присутності  $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізатора з гідротермальнообробленим носієм.

Для дослідження процесу окиснювальної конденсації ОК з М для одержання АК приготовано каталітичні системи на основі сумішей оксидів бору, фосфору, ванадію та вольфраму. Спочатку носій, а саме силікагель марки КСКГ (з питомою поверхнею 600 м<sup>2</sup>/г), піддали гідротермальній обробці в газовій фазі при температурі 150 °С впродовж 3 годин. На приготований носій наносили активну фазу каталізатора методом просочування. Атомне співвідношення компонентів в каталізаторі В:Р:(W+V) становить 3:1:0,3; атомне співвідношення W:V = 2:3. Каталітичні властивості досліджували в реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром каталізатора, температуру змінювали в межах 300 – 400 °С з інтервалом 25 °С, а час контакту становив 8 с.

Гідротермальна обробка вплинула на фізико-хімічні властивості досліджуваного каталізатора, а саме, збільшився середній розмір пор від 9,7 до 12,6 нм.

На першому етапі роботи досліджено вплив температури процесу на селективність утворення та вихід цільових продуктів. Встановлено, що селективність плавно зростає при збільшенні температури в межах 300 – 400 °С для АК, АЦ та МАкр, а селективність утворення МАЦ при рості температури зменшується (рис.1). При температурі 400 °С селективності утворення АК, АЦ та МАкр досягають максимального значення і відповідно становлять 56,8 %, 27,6% та 6,1%. При температурі 300 °С найвище значення селективності спостерігається для МАЦ – 95,5 %.

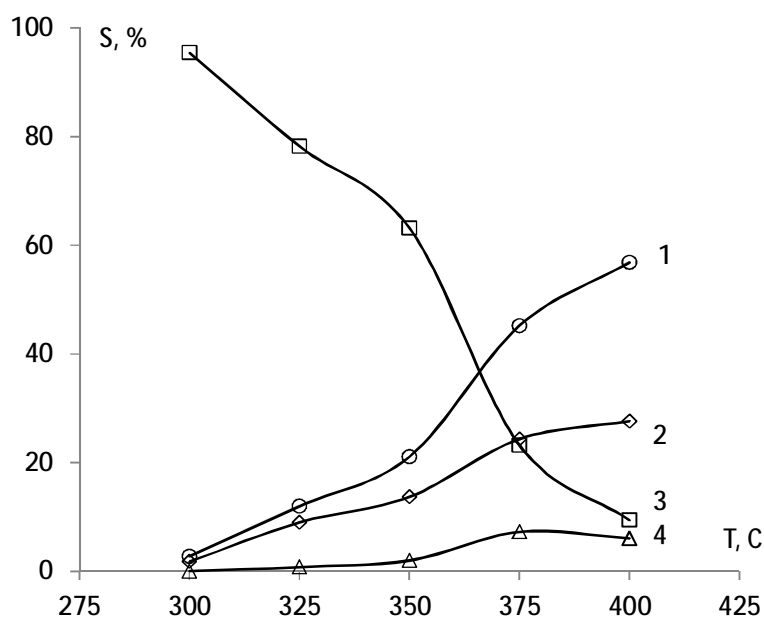


Рис. 1. Вплив температури на селективності утворення АК (1), АЦ (2), МАц (3), МАкр (4) у присутності каталізатора К<sub>2</sub>. Час контакту 8 с; мольне співвідношення ОК:М = 1:1.

Як видно з рис. 2 при збільшенні температури вихід АК, АЦ та МАкр зростає. Найбільше значення виходу АК, АЦ та МАкр спостерігається при температурі процесу 400 °С і відповідно становить 28,6 %, 13,9 % та 4,8 %. Вихід МАЦ зростає до температури 350 °С, проте за подальшого збільшення температури процесу до 400 °С – зменшується. Найвище значення виходу МАЦ становить 18,8 % при температурі 350 °С, а найнижче при цій же температурі – 0,6 % для МАкр.

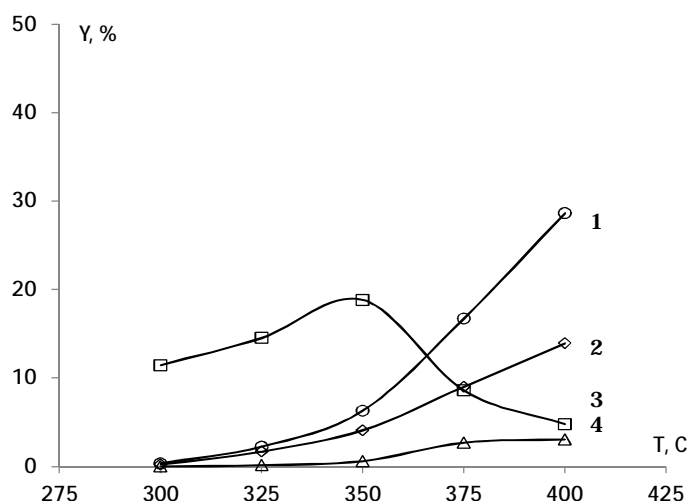


Рис. 2. Вплив температури на виходи АК (1), АЦ (2), Мац (3), МАкр (4) у присутності каталізатора  $K_2$ . Час контакту 8 с; мольне співвідношення ОК:М = 1:1.

Досліджено вплив концентрації кисню на процес одержання акрилової кислоти шляхом окиснювальної конденсації ОК з М. Дослідження здійснювали при температурі процесу  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , час контакту становив 8 с. Концентрація кисню  $C(\text{O}_2)$  в потоці окисника становила 10 %, 21 % (повітря), 50 %, 75 %, 100 %.

Як видно з рис.3, значення селективності плавно зростає при збільшенні концентрації кисню для АК і МАкр і становлять відповідно 42,6 і 4 % при концентрації кисню 100 %. Для АЦ та Мац селективність їх утворення зі збільшенням концентрації кисню зменшується, найбільше значення селективності спостерігається при концентрації 10 % - 14,5 і 65,2 % відповідно.

Зі збільшенням концентрації кисню вихід АК плавно зростає, найбільше значення виходу АК становить 11,4% при концентрації кисню 100 %. При тій же концентрації кисню спостерігається зменшення виходу Мац і АЦ, а саме 12,6 і 1,7%. Найвище значення виходів Мац і АЦ становить 21,5 і 4,8% при концентрації кисню 10%. А вихід МАкр не суттєво змінюється в процесі збільшення концентрації кисню.

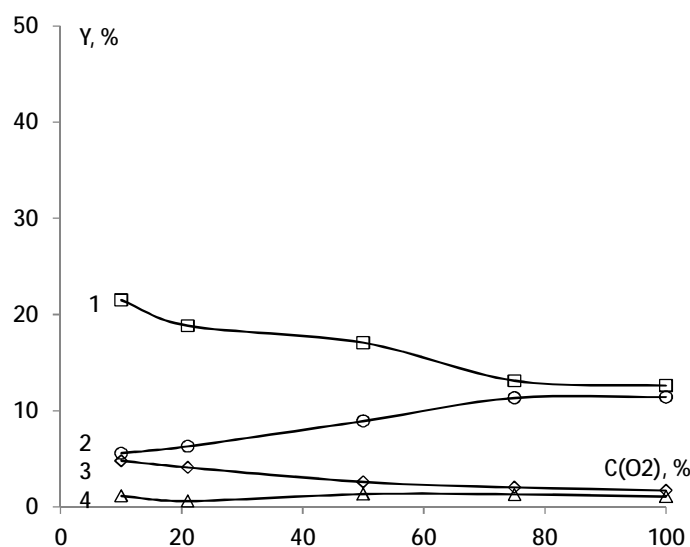


Рис. 3. Вплив концентрації кисню на виходи Мац (1), АК (2), АЦ (3), МАкр(4) у присутності каталізатора  $K_2$ . Час контакту 8 с; температура процесу  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Також визначено вплив концентрації кисню на сумарну селективність утворення АК і МАкр, конверсію ОК та сумарний вихід АК і МАкр. Як показали дослідження, сумарна селективність та сумарний вихід АК і МАкр зростають, і становлять відповідно: сумарна селективність АК і МАкр – 88 % при  $c(\text{O}_2)=100\%$ , вихід АК і МАкр – 12,5 % при тій же концентрації кисню.

Встановлено, що при збільшенні концентрації кисню в потоці окисника до 100 % зменшується вихід АЦ, що у свою чергу веде до зростання виходів АК і МАкр.

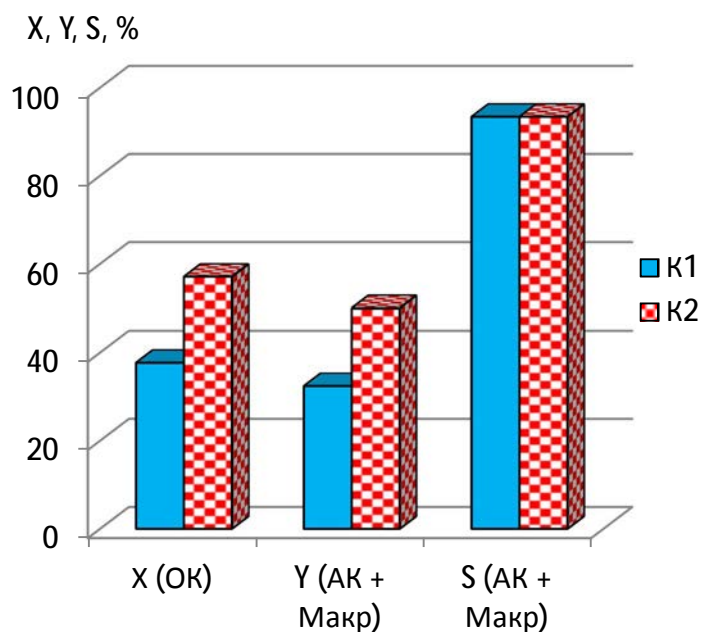


Рис. 4. Порівняння каталітичної активності в оптимальних умовах на обробленому та необробленому носії в процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою (K1 – не модифікований каталізатор, K2 – модифікований каталізатор)

Порівнюючи результати, одержані на модифікованому і не модифікованому каталізаторах видно, що модифікація поруватої структури носія каталізатора дозволяє суттєво покращити його каталітичні властивості в процесі окиснювальної конденсації ОК з метанолом в АК та МАкр (рис. 4). Так, на немодифікованому каталізаторі сумарний вихід акрилатів становить 30,4 % при сумарній селективності їх утворення 93,4 % та конверсії ОК 37,7 %. А на каталізаторі, який пройшов попередню гідротермальну обробку сумарний вихід акрилатів становить 57,1 % при сумарній селективності їх утворення 93,4 % та конверсії ОК 50 %.

Отже, модифікація пористої структури каталізатора шляхом гідротермальної обробки носія дозволяє суттєво підвищити ефективність одержання АК та МАкр методом окиснювальної конденсації метанолу з ОК, а отже є значним кроком на шляху до промислового впровадження цього перспективного методу одержання акрилатних мономерів.

[1]. Global H.: Market Research Store, 2016.

[2]. Sarah Clark.: Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2014,

[3]. Zhyznevs'kyu V., Nebesnyu R., Ivasiv V., Shybanov S.: Reports of NAS Ukraine, 2010, 10, 114–118.