

Р. В. Небесний, З. Г. Піх, В. В. Івасів, В. В. Сидорчук, І. І. Шпирка, Н. І. Лапичак
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів,

**ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$
КАТАЛІЗАТОРА ПРОЦЕСУ АЛЬДОЛЬНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ
ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ
ГІДРОТЕРМАЛЬНОЮ ОБРОБКОЮ НОСІЯ**

© Небесний Р. В., Піх З. Г., Івасів В. В., Сидорчук В. В., Шпирка І. І., Лапичак Н. І., 2016

Досліджено вплив гідротермальної обробки носія $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ каталізатора на його ефективність у процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом з утворенням акрилової кислоти. Встановлено вплив умов перебігу процесу (температури та часу контакту) на параметри процесу конденсації оцтової кислоти з формальдегідом; встановлено оптимальні умови для перебігу процесу. Показано, що гідротермальна обробка носія підвищує активність та селективність каталізатора в досліджуваному процесі.

Ключові слова: акрилова кислота, гідротермальна обробка, гетерогенний каталіз, альдольна конденсація.

R. V. Nebesnyi, Z. G. Pikh, V. V. Ivasiv, V. V. Sydorчук, I. I. Shpyrka, N. I. Lapychak

**IMPROVING THE EFFICIENCY OF $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$
CATALYST OF ALDOL CONDENSATION OF ACETIC
ACID WITH FORMALDEHYDE BY HYDROTHERMAL
TREATMENT OF THE CARRIER**

© Nebesnyi R. V., Pikh Z. G., Ivasiv V. V., Sydorчук V. V., Shpyrka I. I., Lapychak N. I., 2016

Effect of hydrothermal treatment of support of the $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ catalyst on its performance in the process of aldol condensation of acetic acid with formaldehyde to acrylic acid was investigated. Effect of the process conditions (temperature and contact time) on the parameters of condensation of acetic acid with formaldehyde was determined; the optimum conditions of the process were found. It is demonstrated that hydrothermal treatment of support allows increasing of activity and selectivity of the catalyst in the studied process.

Key words: acrylic acid, hydrothermal treatment, heterogeneous catalysis, aldol condensation.

Вступ. Акрилова кислота (АК) є багатотоннажним продуктом органічного синтезу, сучасне світове виробництво якого сьогодні становить понад 4 млн т / рік. Так, акрилову кислоту та її похідні використовують для виробництва високоякісної лакофарбової продукції, органічного скла, модифікуючих добавок до бетонів, як проміжні речовини для тонких органічних синтезів. Сьогодні основним промисловим методом одержання акрилової кислоти є двостадійне окиснення пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну [1]. Цей метод добре зарекомендував себе з погляду як економічної ефективності, так і простого апаратурного оформлення. Проте нафтове походження пропілену та нестабільність нафтового ринку спричиняють потребу розроблення альтернативних способів одержання АК та її похідних.

До альтернативних методів одержання АК належать: 1) одержання АК з відновлюваної сировини в присутності ферментів [2]; 2) одержання АК методом альдольної конденсації оцтової кислоти (ОК) з формальдегідом (ФА) [3]. Щодо одержання АК з відновлювальної сировини, то процес здійснюють через ферментацію 3-гідроксипропіонової кислоти, але основним його недоліком є значна тривалість процесу [2], що негативно впливає на продуктивність реакційного обладнання. Добрі перспективи впровадження має одержання АК альдольною конденсацією ОК з ФА. Перевагами одержання АК методом конденсації є:

– розширення сировинної бази синтезу АК та можливість знизити залежність від нафтових джерел сировини;

– повніше використання сировинних ресурсів завдяки вищій селективності утворення цільового продукту.

Проте промислового виробництва АК методом альдольної конденсації сьогодні не налагоджено внаслідок низької ефективності відомих каталізаторів для отримання АК альдольною конденсацією.

Постановка проблеми. Ключовою проблемою на шляху промислового впровадження виробництва АК методом альдольної конденсації є розроблення ефективних каталізаторів. Недоліком відомих каталізаторів є їхня низька ефективність у процесі альдольної конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом та короткий термін їх роботи внаслідок закоксування поверхні каталізаторів [4]. Тому актуальним залишається розроблення нових вискоелективних каталітичних систем для процесу одержання АК альдольною конденсацією ФА з ОК, які усували б наявні проблеми.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. З попередніх досліджень відомо, що каталізатори складу $V_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$ є доволі активними в процесі газофазної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту [5–8]. Таку каталітичну систему вирішено взяти за основу і додатково застосувати метод гідротермальної обробки носія каталізатора з метою зміни його поруватої структури. Такий крок, на нашу думку, може покращити ефективність вихідної каталітичної системи.

Гідротермальна обробка (ГТО) є ефективним методом регулювання питомої поверхні та параметрів поруватої структури адсорбентів, каталізаторів та їхніх носіїв [9]. Зокрема, з підвищенням температури ГТО монотонно та значно скорочується питома поверхня кремнеземів та збільшується розмір пор за незмінного об'єму пор [9, 10]. З іншого боку, до температури ГТО 250 °C спостерігається підвищення механічної міцності їх гранул [11–13].

Мета роботи. Встановити вплив гідротермальної обробки носія $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ каталізатора на його ефективність у процесі альдольної конденсації ОК з ФА з утворенням АК.

Результати експериментів та їх обговорення. Для дослідження процесу альдольної конденсації ОК з ФА для одержання АК приготовлено каталітичні системи на основі сумішей оксидів бору, фосфору, ванадію та вольфраму. Спочатку носій, а саме силікагель марки КСКГ (з питомою поверхнею 600 м²/г), піддали гідротермальній обробці в газовій фазі при температурі 150 °C протягом 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.

У результаті виконання експериментів встановлено, що із збільшенням часу контакту конверсія ОК помітно зростає при всіх температурах здійснення процесу (рис. 1). Подальше збільшення температури процесу майже не впливає на ріст конверсії ОК. Як видно з рис. 1, найменше значення конверсії ОК при часі контакту 2 с становить 2,7 % при температурі 563 К, а найбільше значення при цьому ж часі контакту – 33,9 % при температурі 683 К. Найвище значення конверсії ОК спостерігається при температурі 683 К і часі контакту 12 с – 86 %.

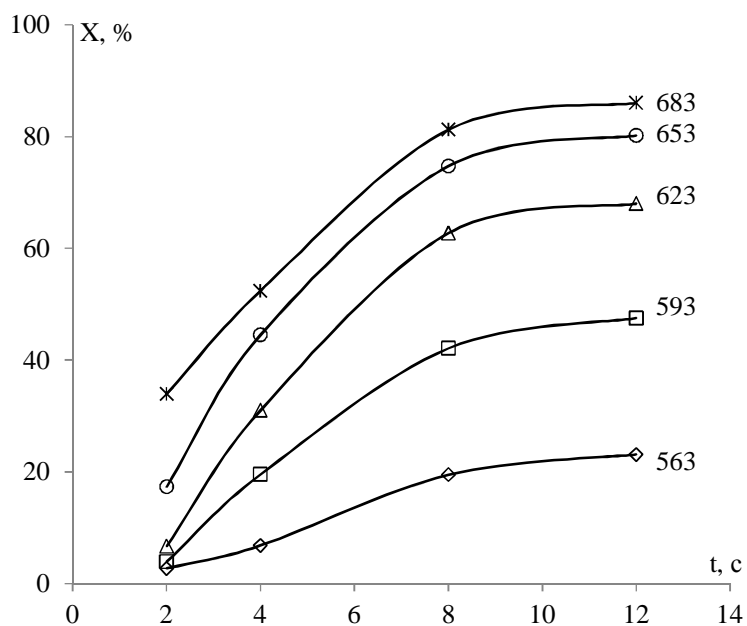


Рис. 1. Вплив часу контакту та температури на конверсію ОК.
Мольне співвідношення ОК:ФА=1:1

Залежність селективності утворення акрилової кислоти від часу контакту зображено на рис. 2. В усьому дослідженому інтервалі температур із збільшенням часу контакту селективність утворення акрилової кислоти поступово збільшується. Так, кращі значення селективностей спостерігаються при температурі 623 К і часі контакту 8 с, а саме 93,1 %.

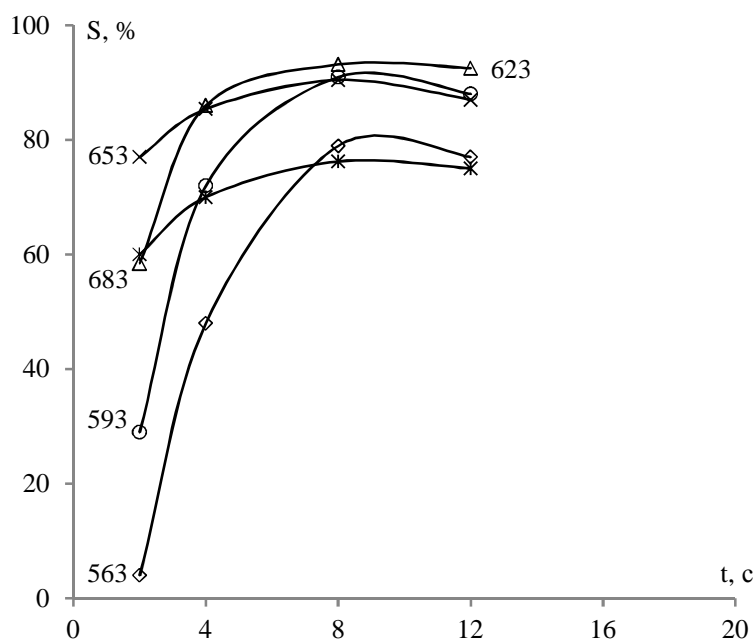


Рис. 2. Вплив часу контакту та температури на селективність утворення АК.
Мольне співвідношення ОК:ФА=1:1

На рис. 3 наведено вплив часу контакту на вихід АК в інтервалі температур 563–683 К. Як видно з рис. 3, вихід АК зростає з часом контакту і температурою поступово. Найбільше значення виходу АК спостерігається при досягненні часу контакту 8 с для всіх температур процесу. Оптимальним часом контакту є 8 с при температурі 653 К; вихід АК при цьому становить 67,6 %.

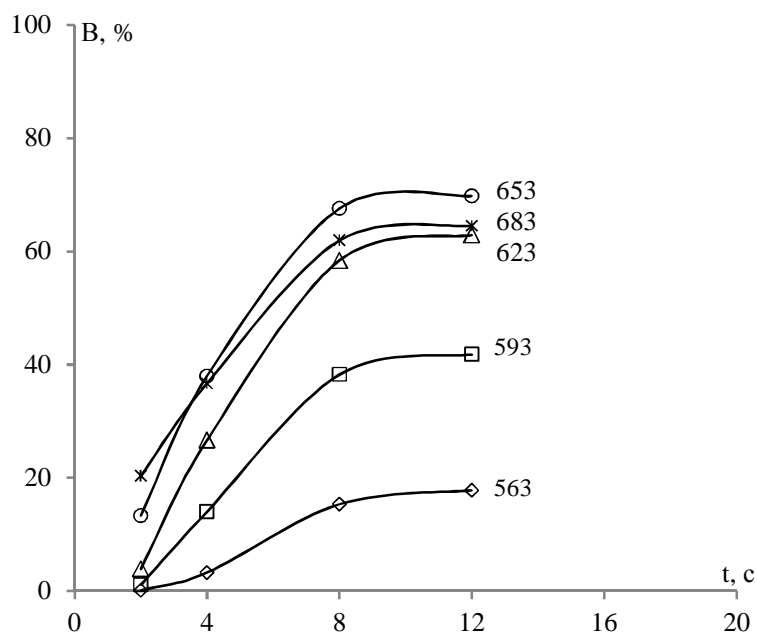


Рис. 3. Вплив часу контакту та температури на вихід АК
Мольне співвідношення ОК:ФА=1:1

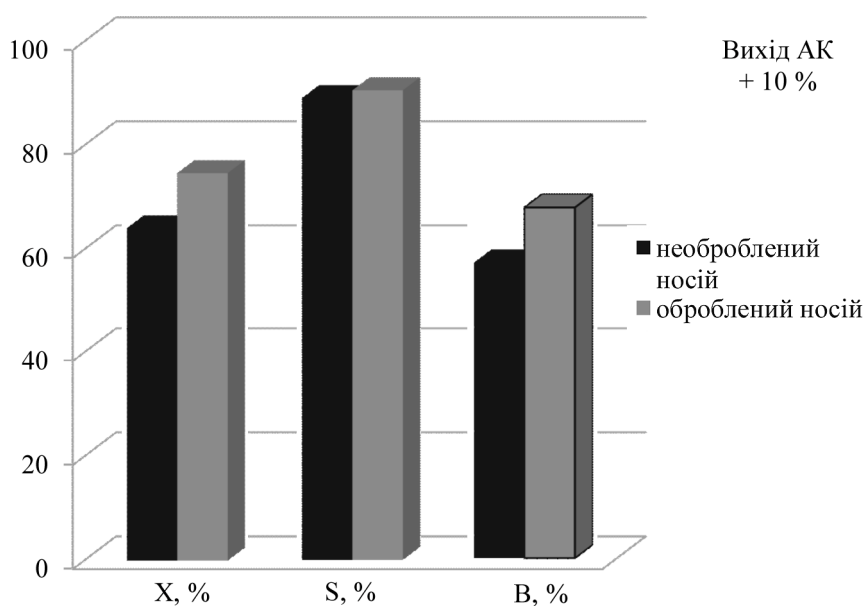


Рис. 4. Порівняння каталітичної активності оптимального каталізатора на обробленому та необробленому носіях

Отже, оптимальними умовами здійснення процесу конденсації ОК з ФА в АК є температура 653 К та час контакту 8 с на каталізаторі з температурою гідротермальної обробки носія 150 °С. За таких умов вдалося досягти виходу акрилової кислоти 67,6 % при селективності її утворення 93,2 % та конверсії ОК 74,7 %. При використанні для приготування каталізатора носія, який не піддавали гідротермальній обробці, в аналогічних умовах здійснення реакції вихід акрилової кислоти становить 57,0 % при селективності її утворення 89,0 % та конверсії ОК 64,1 %. Отже, попередньою гідротермальною обробкою носія каталізатора підвищено вихід акрилової кислоти на 10 %.

Висновки. Застосування методу попередньої гідротермальної обробки носія $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ каталізатора дає змогу підвищити його ефективність в процесі одержання

акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом у газовій фазі. З використанням носія, що пройшов гідротермальну обробку, для синтезу каталізатора збільшується вихід акрилової кислоти на 10 % порівняно з каталізатором, для синтезу якого використовували необроблений носій. Оптимальними умовами здійснення процесу є температура 653 К та час контакту 8 с. Вихід акрилової кислоти за таких умов становить 67,6 % при селективності її утворення 93,2 %.

1. *Method for production of acrolein and acrylic acid from propylene: patent 6545178 US // Michio Tanimoto, Daisuke Nakamura, Tatsuya Kawajiri; assignee: Nippon Shokubai Co., Ltd. (Osaka, JP). – № 314719/09 filing date: 18.05.1999; publication date: 08.04.2003.* 2. *Chao, Gao. Biotechnological routes based on lactic acid production from biomass / Chao Gao, Cuiqing Ma, Ping Xu // Biotechnology Advances. Volume 29, Issue 6, November–December 2011, p. 930–939.* 3. *Жизневський В. М. Одержання акрилатних мономерів газозфазно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі / В. М. Жизневський, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, С. В. Шибанов // Доповіді НАН України. – 2010. – № 10. – С. 114–118.* 4. *Patent 0343319 US, Process for preparing acrylic acid with high space-time yield / M. Goebel et al. // BASF SE., 2014.* 5. *Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde. / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2013. – Vol. 6/6(66). – P. 40–42.* 6. *Nebesnyi, R. Complex oxide catalysts of acrylic acid obtaining by aldol condensation method. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. Vol. 1, N 6(73). – P. 13–16.* 7. *Determination of Optimal Parameters of Acrylic Acid Synthesis by Aldol Condensation Method on B_2O_3 – P_2O_5 – WO_3 – V_2O_5 /SiO₂ Catalysts / Roman Nebesnyi, Iryna Shpyrka, Volodymyr Ivasiv, Yulia Dmytruk // 10th International PhD Students and Young Scientists Conference “Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology 2015”. – Warsaw, Poland. – P. 56.* 8. *Single Stage Acrylic Acid Obtaining based on Methanol and Acetic Acid / R. Nebesnyi, I. Shpyrka, A.-B. Shatan, A. Lukiyanchuk, V. Ivasiv, Yu. Nebesna, N. Lapychak // 4th International Academic Conference “Chemistry and Chemical Technology 2015” (CCT – 2015): Proceedings of the 5th International Youth Science Forum “Litteris et Artibus”. – Lviv, November 26 – 28, 2015. – P. 384–385.* 9. *Leboda R., Charmas B., Sydorчук V. Physicochemical and technological aspects of the hydrothermal modification of complex sorbents and catalysts. Part I. Modification of porous and crystalline structures. Adsorp. Sci. Technol. 1997, vol. 15, p. 189–214.* 10. *Skubiszewska-Zięba J. The impact of microwave energy on the results of silica gel hydrothermal modification Adsorption, 16 (2010) 485-493.* 11. *Leboda R., Charmas B., Sydorчук V. Physicochemical and technological aspects of the hydrothermal modification of complex sorbents and catalysts. Part II. Modification of phase composition and mechanical properties. Adsorp. Sci. Technol. 1997, vol. 15, p. 215–230.* 12. *Майданник Д. Г., Сидорчук В. В., Тертых В. А. Влияние условий синтеза на пористую структуру и прочность аэросилогелей // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, No. 9. – С. 1867–1870.* 13. *Sydorчук V. V., Leboda R., Maydannik D. G., Tertykh V. A. Peculiarities of hydrothermal treatment of silica in the form of hydrogel-xerogel // J. Colloid. Interface Science. – 1995. – Vol. 171, No.1. – P. 168–172.*