

ТЕХНОЛОГІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН, ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ ТА ГАЗУ

Н. С. Павлюк, В. В. Івасів, О. М. Оробчук, Д. С. Шевченко, Р. В. Небесний
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів
oksana.m.orobchuk@lpnu.ua

КІНЕТИКА РЕАКЦІЇ АЛЬДОЛЬНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ НА В–P–V–W–O_x/SiO₂ КАТАЛІЗАТОРІ

<https://doi.org/10.23939/ctas2020.02.039>

Синтезовано нові каталізатори В–P–V–W–O_x/SiO₂ газофазної конденсації оцтової кислоти з формальдегіду в акрилову кислоту на промисловому носії сталого хімічного складу (колоїдний оксид силіцію, аеросил А-200). Показано, що гідротермальна обробка носія дозволяє підвищити активність та селективність каталізатора в реакціях альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом. Встановлено, що розроблений каталізатор є ефективним у реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, що дозволяє одержувати акрилову кислоту з виходом 68,7 % та селективністю 94,1 %. Встановлено кінетичні закономірності реакції на цьому каталізаторі. Відповідно до запропонованих кінетичних рівнянь розраховано кінетичні параметри, які описують реакцію конденсації оцтової кислоти з формальдегідом.

Ключові слова: акрилова кислота, оцтова кислота, формальдегід, гетерогенний каталіз, кінетика альдольної конденсації.

Вступ

У зв'язку із прогнозованим зростанням виробництва акрилової кислоти (АК) значний науковий інтерес становлять дослідження, спрямовані на розвиток і вдосконалення перспективних методів одержання АК альдольною конденсацією [1–3]. Основною проблемою на шляху впровадження методу одержання акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти (ОК) з формальдегідом (ФА) є низька ефективність існуючих каталізаторів.

Для досягнення високого виходу АК каталізатор повинен мати й основні, і кислотні властивості. Внаслідок цього ряд наукових робіт присвячено розробці модифікованих кислотно-основних каталізаторів біфункціонального типу [4–7]. Слід зазначити, що окрім якісного, кількісного складу та кислотно-основних властивостей гетерогенних каталізаторів дуже важливими їхніми характеристиками є площа поверхні та порувата структура. Тип і характер поруватої структури носіїв визначають розподіл компонентів активної фази по гранулі. Розподіл ком-

понентів активної фази залежить від природи носія (фізико-хімічні властивості та структурні характеристики); кількості компонента активної фази та механізму його взаємодії з поверхнею носія; умов проведення процесу [8].

Наші попередні дослідження спрямовані саме на вивчення впливу природи носія на каталітичну активність. Найкращий результат одержано на каталізаторі В–P–V–W–O_x/SiO₂ з носієм – оксидом силіцію марки КСКГ (конверсія 74,3 %, селективність 90,5 %, вихід = 67,6 %) [9].

Однак, силікагель, що зазвичай виробляється з силікату натрію, характеризується нестабільним якісним складом, нестабільною поруватою структурою та наявністю домішок, що може впливати на зниження активності каталізатора.

Тому як альтернативу силікагелю вибрано носій – колоїдний оксид силіцію (аеросил), який, своєю чергою, відрізняється стабільним якісним складом, є доступним і має вітчизняне походження. Використовуючи аеросил, можна одержати носій із регульованою питомою поверхнею, а отже, великим об'ємом пор з розміром мезопор

10–40 нм, що збільшує активність каталізатора і дасть можливість синтезувати акрилову кислоту з високим виходом при високій селективності її утворення. При цьому структуру каталізатора можна легко регулювати на стадії приготування носія порівняно з використанням SiO₂ марки КСКГ [9].

Попередньо встановлено, що гідротермальна обробка носія (ГТО) впливає на активність каталізатора [11]. Модифікація носія В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора методом ГТО дає змогу суттєво підвищити його ефективність у процесі альдольної конденсації ОК з ФА. Гідротермальна обробка каталізатора чи носія може суттєво змінювати його порувату структуру, зокрема питому поверхню, розмір пор та розподіл пор за розміром, а отже, впливати на його каталітичні властивості в хімічних перетвореннях [11].

Розробка ефективних каталізаторів процесів одержання акрилової кислоти за реакцією альдольної конденсації дає можливість встановити кінетичні закономірності перебігу процесу. Шляхом побудови математичної моделі процесу можна виробити рекомендації щодо оптимальних технологічних параметрів одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації.

Метою роботи є розробити ефективні гетерогенні каталізатори реакції альдольної конденсації на основі аеросилів, побудувати математичну модель реакції альдольної конденсації ОК з ФА.

Матеріали та методи досліджень

Для проведення досліджень використано: оцтову кислоту (льодяна) 100 %, безводна, для аналізів; формальдегід концентрацією 38 %, чда;

колоїдний оксид силіцію (аеросил А-200), безводний;

H₂O, дистильована;

H₃BO₃, х.ч.;

(NH₄)₂HPO₄, х.ч.;

NH₄VO₃, х.ч.;

H₇(P(W₂O₇)₆*H₂O), х.ч.

Носій готували шляхом змішування аеросилу і води дистильованої в розрахованих пропорціях, формували гранули, висушували.

На одержані гранули носія наносили активну фазу, що складається з вищеперелічених солей у розрахованих співвідношеннях, методом просочення з подальшим випаровуванням вологи, висушуванням і прожаруванням.

Готові каталізатори піддавали гідротермальній обробці в діапазоні температур 100–200 °С.

Каталітичну активність каталізаторів досліджували при температурі процесу 300–400 °С з інтервалом 25 °С, при атмосферному тиску та часі контакту 4 с у проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора, тестові зразки якого розміщувалися на фіксованій сітці. Продукти реакції визначали на газовому хроматографі.

Для побудови кінетичної моделі реакції застосовано інтегральний метод обробки експериментальних даних [12].

Результати досліджень та їх обговорення

Обґрунтування вибору каталізатора для проведення кінетичних досліджень

Для встановлення залежності каталітичної активності від температури ГТО проведено серію експериментів, де порівнювались каталізатори з різною температурою модифікації носія гідротермальним методом. Каталізатори, які використовувалися в ході експерименту, наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Синтезовані каталізатори

	Носій	Температура модифікації (ГТО), °С	Склад
К1	Аеросил (А-200)	100	В–Р–V–W–O _x /SiO ₂
К2		125	
К3		150	
К4		175	
К5		200	

Зі збільшенням температури спостерігається зростання конверсії оцтової кислоти на кожному з досліджуваних каталізаторів (рис. 1). З усіх каталізаторів найвищі показники конверсії одержано на каталітичній системі К4 з ГТО 175 °С (73,1 %).

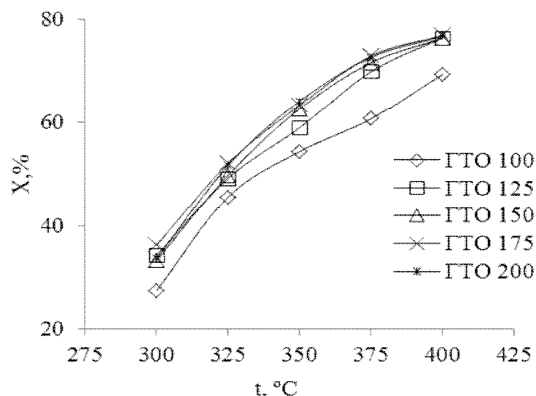


Рис. 1. Залежність конверсії оцтової кислоти від температури

Максимум селективності утворення акрилової кислоти спостерігається при температурі 350 °С. З подальшим підвищенням температури відбувається зниження селективності на кожному з досліджуваних каталізаторів (рис. 2), що пояснюється утворенням ацетону – продукту конденсації двох молекул оцтової кислоти. З усіх досліджуваних каталізаторів найкращі показники селективності одержано на каталізаторі з ГТО 175 °С (К4) – 94,1 %.

Як видно з рис. 3, з підвищенням температури до 375 °С спостерігається стрімке зростання виходу акрилової кислоти, з подальшим збільшенням температури крива виходить на плато. Отже, оптимальною температурою для проведення процесу є 375 °С. З усіх досліджуваних каталізаторів найкращі показники виходу акрилової кислоти забезпечує каталізатор ГТО 175 (68,6 %).

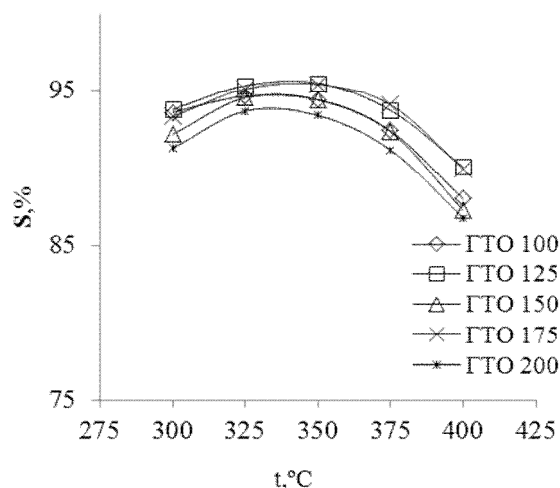


Рис. 2. Залежність селективності утворення акрилової кислоти від температури

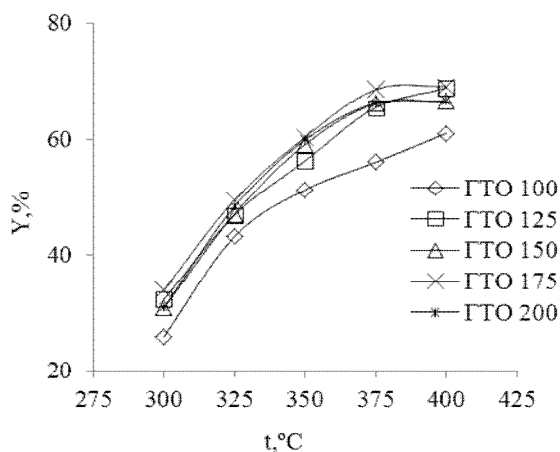


Рис. 3. Залежність виходу акрилової кислоти від температури

В табл. 2 подано значення конверсії і селективності ОК та виходу АК на каталізаторах без обробки носія та з різною температурою його модифікації.

Таблиця 2

Порівняння активності синтезованих каталізаторів

	Конверсія, %	Селективність, %	Вихід, %
Без обробки	66,5	91,2	60,6
ГТО 100	60,7	92,4	56,1
ГТО 125	69,9	93,7	65,5
ГТО 150	71,7	92,3	66,2
ГТО 175	73,1	94,1	68,6
ГТО 200	72,7	91,1	66,3

Спостерігається, що гідротермальна обробка при 100 °С знижує активність каталізатора. Це може бути пов'язано зі змінами фізико-хімічних властивостей носія, особливості яких потребують додаткових досліджень. Із збільшенням температури обробки носія від 125 °С і вище, спостерігається зростання всіх показників ефективності процесу, що підтверджує позитивний вплив ГТО на активність каталізатора. Цей метод модифікації поруватої структури є хорошим способом впливу на активність і селективність каталізатора в процесі альдольної конденсації. Також слід зазначити, що каталізатори на носії аеросил дають вищі значення селективності ОК порівняно з попередньо розробленим каталізатором на силікагелі (90,5 %) [11]. Опираючись на одержані результати, каталітична система на носії аеросил з температурою обробки носія 175 °С є оптимальною для проведення процесу альдольної конденсації ОК з ФА.

Дослідження кінетичних закономірностей перебігу реакції альдольної конденсації

Досліджували вплив концентрацій реагентів (ОК і ФА) на швидкість їх перетворення та швидкість утворення продуктів реакції. Концентрацію ОК і ФА змінювали в інтервалі $1,12 \cdot 10^{-3}$ – $3,73 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ та $1,27 \cdot 10^{-3}$ – $4,22 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ відповідно. При зміні концентрації одного з реагентів, концентрації інших підтримували постійними, вводячи в реакційну суміш гелій. Кінетичний експеримент проводили при чотирьох температурах: 673, 648, 623 та 698 К.

З експериментальних даних розраховано, що швидкість утворення АК у присутності цієї каталітичної системи має порядок близько 0,7–0,9 за ОК (рис. 4) та 0,–0,7 за ФА (рис. 5), що свідчить про перший порядок реакції за ОК і ФА, та гальмування реакції обома реагентами.

Швидкість утворення АЦ за ОК має порядок між 1 і 2 (рис. 6). Це свідчить про те, що АЦ утворюється конденсацією двох молекул ОК, а також, що швидкість взаємодії вільної молекули ОК з адсорбованою молекулою ОК на поверхні каталізатора є нижчою за швидкість адсорбції ОК на поверхні каталізатора. Порівняно низька швидкість взаємодії адсорбованої молекули ОК з вільною молекулою ОК пов'язана зменшенням здатності карбонільної сполуки взаємодіяти з метиленовою компонентою в процесах альдольної конденсації. Здатність зменшується в ряді:

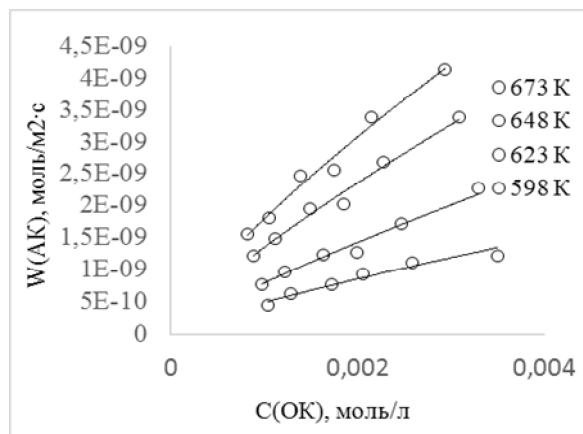
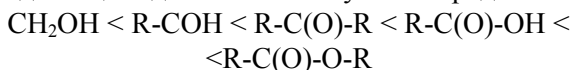


Рис. 4. Вплив концентрації ОК на швидкість утворення АК при 673, 648, 623 та 598 К відповідно, $\tau_k = 4\text{с}$, $C_{\text{ФА}} = 0,01121$ моль/дм³.

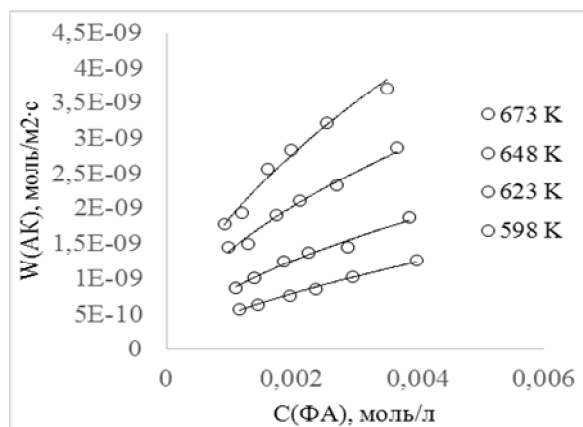


Рис. 5. Вплив концентрації ФА на швидкість утворення АК при 673, 648, 623 та 598 К відповідно, $\tau_k = 4\text{с}$, $C_{\text{ОК}} = 0,01266$ моль/дм³.

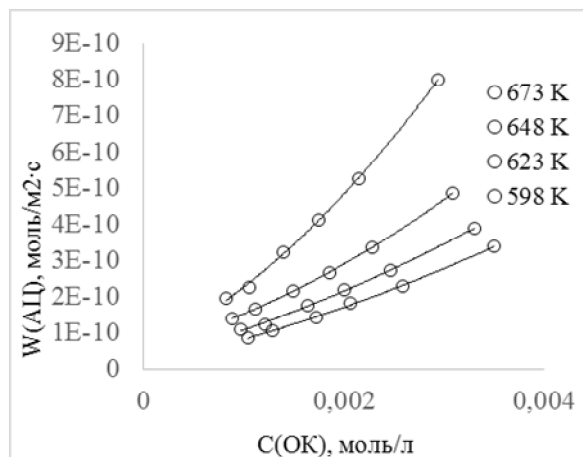


Рис. 6. Вплив концентрації ОК на швидкість утворення АЦ при 598, 623, 648 та 673 К відповідно, $\tau_k = 4\text{с}$, $C_{\text{ФА}} = 0,01121$ моль/дм³.

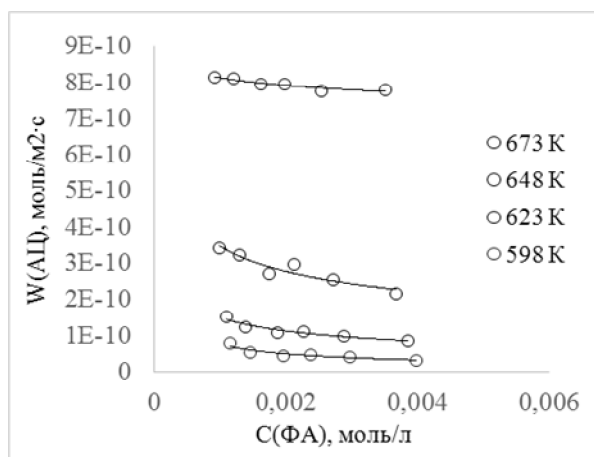


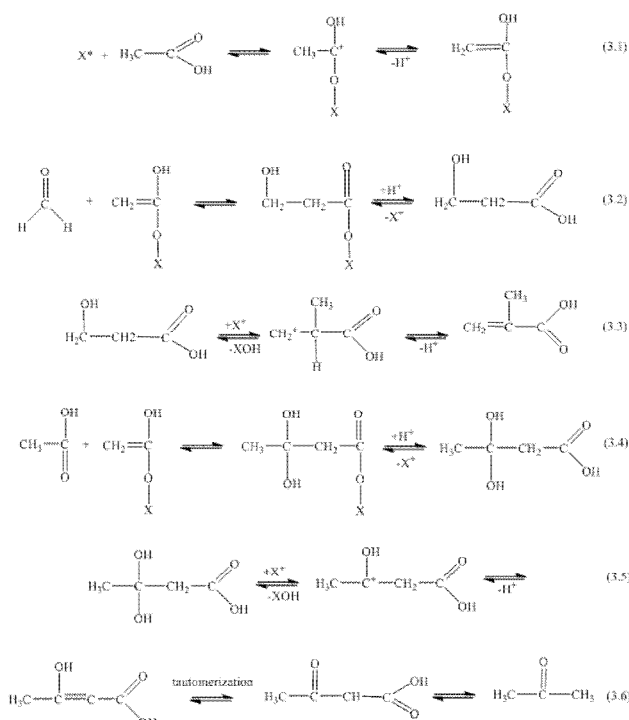
Рис. 7. Вплив концентрації ФА на швидкість утворення АЦ при 563, 593, 623 та 653 К відповідно, $\tau_k = 4c$, $C_{OK} = 0,01266$ моль/дм³.

Швидкість утворення АЦ за ФА має порядок менший за нуль (рис. 7), що свідчить про те, що ФА не тільки не бере участь в утворенні АЦ, але і гальмує цей процес так само як і утворення АК (рис. 4).

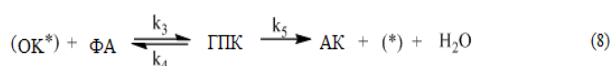
Побудова математичної моделі

Враховуючи одержані дані, можна вважати, що першою стадією реакції конденсації ОК з ФА є адсорбція вільними активними центрами поверхні каталізатора (X⁺) молекул ОК. В результаті утворюються активовані метиленові компоненти (1), які на другій стадії атакуються з об'єму молекулами ФА (карбонільними компонентами). Наслідком такої взаємодії є утворення адсорбованої 3-гідроксипропанової кислоти (2), від якої ж відразу відщеплюється вода з утворенням АК (3). У випадку атаки активованої компоненти іншою молекулою ОК утворюється АЦ через проміжне утворення 3,3-дигідроксибутанової кислоти (4), від якої відщеплюється (XOH + H⁺ = X⁺ + H₂O) і CO₂ (5).

У попередніх дослідженнях встановлено, що концентрація води на швидкість утворення АК і АЦ впливає мало. Це пояснюється тим, що в умовах реакції стадія дегідратації є практично незворотною та швидкою за рахунок використання каталізатора кислотного типу, оскільки в його присутності дуже легко відбувається відщеплення води від утворюваної в процесі гідрокислоти з утворенням кінцевого продукту реакції.



На основі термодинамічних даних було розраховано, що рівноважна конверсія вихідних реагентів становить понад 99 %. Враховуючи це, а також те, що кінетичні дослідження здійснювались за невеликої конверсії вихідних реагентів, то з метою спрощення кінетичної моделі досліджуваної реакції впливом води і зворотністю стадій дегідратації можна знехтувати. Таким чином для побудови кінетичної моделі була використана така схема:



де (*) вільний активний центр поверхні каталізатора, (OK*) – адсорбована активована молекула ОК (метиленова компонента), (ГПК) – адсорбована 3-гідроксипропанова кислота, (ДГБК) – адсорбована 3,3-дигідроксибутанова кислота.

На основі наведеного механізму гетерогенно-каталітичної конденсації ОК з ФА одержано такі кінетичні рівняння реакції:

$$W_{AK} = \frac{k_1 \cdot K_1^{eq} \cdot C_{OK} \cdot C_{FA}}{1 + K_1^{eq} \cdot C_{FA} + K_2^{eq} \cdot C_{OK}} \quad (10)$$

$$W_{OK} = k_1 \cdot \frac{K_1^{eq} \cdot C_{OK} \cdot C_{FA} + 2 \cdot K_2^{eq} \cdot C_{OK}^2}{1 + K_1^{eq} \cdot C_{FA} + K_2^{eq} \cdot C_{OK}} \quad (11)$$

$$W_{\text{АЦ}} = \frac{k_1 \cdot K_2^{\text{эф}} \cdot C_{\text{ОК}}^2}{1 + K_1^{\text{эф}} \cdot C_{\text{ФА}} + K_2^{\text{эф}} \cdot C_{\text{ОК}}} \quad (12)$$

$$W_{\text{ФА}} = \frac{k_1 \cdot K_1^{\text{эф}} \cdot C_{\text{ОК}} \cdot C_{\text{ФА}}}{1 + K_1^{\text{эф}} \cdot C_{\text{ФА}} + K_2^{\text{эф}} \cdot C_{\text{ОК}}} \quad (13)$$

де

$$K_1^{\text{эф}} = \frac{k_3 \cdot k_2 \cdot (k_7 + k_8)}{k_7 \cdot k_4 \cdot k_2 + k_7 \cdot k_2 \cdot k_3 + k_3 \cdot k_2 \cdot k_4 + k_3 \cdot k_2 \cdot k_3} \quad (14)$$

$$K_2^{\text{эф}} = \frac{k_3 \cdot k_2 \cdot (k_4 + k_3)}{k_7 \cdot k_4 \cdot k_2 + k_7 \cdot k_2 \cdot k_3 + k_3 \cdot k_2 \cdot k_4 + k_3 \cdot k_2 \cdot k_3} \quad (15)$$

Значення енергії активації реакції (табл. 3) визначено з графічної залежності $\ln(k)$ від $1/T$ (рис. 8).

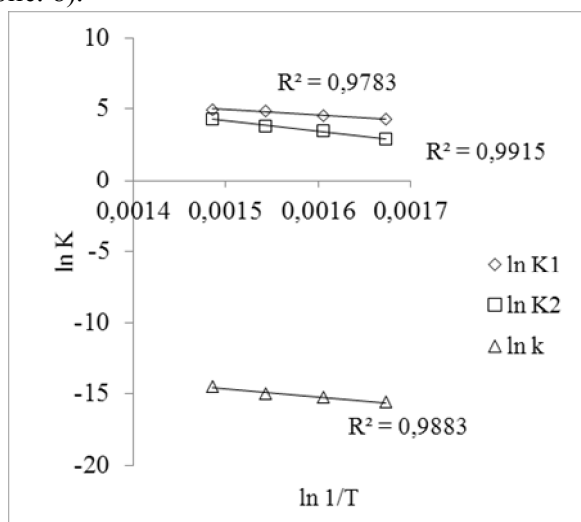


Рис. 8. Визначення значень енергії активації реакцій.

Таблиця 3

Константи швидкості кінетичних рівнянь та їхні енергії активації

T, K	$K_{\text{эф1}} \cdot 10^{-2}, \text{ дМ}^3/\text{М}^2 \cdot \text{с}$	$K_{\text{эф2}} \cdot 10^{-3}, \text{ дМ}^3/\text{М}^2 \cdot \text{с}$	$k_1 \cdot 10^7, \text{ дМ}^3/\text{М}^2 \cdot \text{с}$
598	49,36	2,43	0,000006498
623	60,48	4,03	0,00000714
648	75,34	4,93	0,000008346
673	80,96	7,25	0,000009329
$E_a,$ кДж/моль	22,91	46,74	16,67

Результати виконаних кінетичних експериментів показали, що кінетика реакції ОК з ФА а АК в газовій фазі описується рівнянням (7–9). Коефіцієнт кореляції теоретично виведених кінетичних рівнянь з експериментальними даними знаходиться в межах 0,95–0,99. Отже, розроблена кінетична модель добре описує процес і її можна використовувати для технологічного розрахунку.

Висновки

Розроблено новий високоселективний катализатор для здійснення процесу газофазної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту на основі суміші оксидів бору, фосфору, вольфраму та ванадію (B–P–W–V–Ox/SiO₂ з атомним співвідношенням компонентів B:P:W:V=3:1:0,18:0,12) на альтернативному носії аеросилі.

Досліджено кінетичні закономірності перебігу реакції альдольної конденсації ОК з ФА в акрилову кислоту. Встановлено кінетичні закономірності реакції на катализаторі B–P–W–V–Ox/SiO₂ на аеросилі. Відповідно до запропонованих кінетичних рівнянь розраховано кінетичні параметри реакції та створено математичну модель, яка дозволяє здійснити оптимізацію процесу.

References

1. Taniguchi A., Kokubo T., Takesada K., Kondo K., Chiba T., Kumasaki A., Kaneda, Yu. (2007). *Acrylic block copolymer and thermoplastic resin composition*. U.S. Patent No 7309736 B2.
2. Wang, Y. N., Lang, X. W., Zhao, G. Q., Chen, H. H., Fan, Y. W., Yu, L. Q., Ma, X. X., Zhu, Z. R. (2015). Preparation of Cs-La-Sb/SiO₂ catalyst and its performance for the synthesis of methyl acrylate by aldol condensation. *RSC Advances*, 5, 32826–32834.
3. Zuo, C. C., Pan, L. S., Cao, S. S., Li, C. S., Zhang, S. J. (2014). Catalysts, kinetics and reactive distillation for methyl acetate synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 10540–10548.
4. Dziczkowski, J., Dudipala, V., Soucek, M. D. (2012). Grafting sites of acrylic mixed monomers onto unsaturated fatty acids: Part 2. *Prog. Org. Coat*, 73, 308–320.
5. Niesbach, A., Daniels, J., Schröter, B., Lutze, P., Gorak, A. (2013). The inhibition of acrylic acid and acrylate ester polymerisation in a heterogeneous catalysed pilot-scale reactive distillation column. *Chem. Eng. Sci.*, 88, 95–107.
6. Wang, F., Dubois, J. L., Ueda, W. (2010). Catalytic performance of vanadium pyrophosphate oxides (VPO) in the oxidative dehydration of glycerol. *Appl. Catal. Vol.* 376, 25–32.
7. Ai, M. (2002). Catalytic activity of iron phosphate doped with a small amount of molybdenum in the oxidative dehydrogenation of lactic acid to pyruvic acid. *Appl. Catal.*, 234, 235–243.
8. Skubiszewska-Zieba, J., Khalameida, S., Sydorchuk, 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.

Nebesnyy, R.V., Pikh, Z.H., Shpyrka, I.I., Ivasiv, V.V., Sydorhuk, V.V., Khalameyda, S.V. (2018). Sposib oderzhannya katalizatora sumisnoho syntezu akrylovoyi kysloty ta metylakrylatu u hazoviyi fazi. Ukrayina Patent № 117896. [in Ukrainian]

10. Leboda, B. Charmas, V. Sydorhuk. (1997). 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.*, 15, 189–230.

11. Nebesnyi, R., Pikh, Z., Kubitska, I., Orobchuk, O., Lukyanchuk, A. (2019). Acrylic acid synthesis by oxidative condensation of methanol and acetic acid on B–P–V–W–Ox/SiO₂ catalyst. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1/6 (97), 21–22.

12. Pikh, Z.H. (2002). *Teoriya khimichnykh protsesiv orhanichnoho syntezu*. Vydavnytstvo Natsional'noho universytetu "L'vivs'ka politekhnika", 396 s. [in Ukrainian]

N. S. Pavliuk, V. V. Ivasiv, O. M. Orobchuk, D. S. Shevchenko, R. V. Nebesnyi

Lviv Polytechnic National University,
Department of Technology of Organic Products

KINETICS OF ALDOL CONDENSATION OF ACETIC ACID WITH FORMALDEHYDE ON B–P–V–W–Ox/SiO₂ CATALYST

New catalysts B–P–V–W–Ox/SiO₂ of gas-phase condensation of acetic acid from formaldehyde to acrylic acid on an industrial carrier of stable chemical composition (colloidal silicon oxide, Aerosil A-200) were synthesized. It is shown that the hydrothermal treatment of the carrier allows to increase the activity and selectivity of the catalyst in the reactions of aldol condensation of acetic acid with formaldehyde. It was found that the developed catalyst is effective in the condensation reaction of acetic acid with formaldehyde, which allows to obtain acrylic acid with a yield of 68.7% and a selectivity of 94.1%. The kinetic regularities of the reaction on this catalyst are established. According to the proposed kinetic equations, kinetic parameters are calculated that describe the condensation reaction of acetic acid with formaldehyde.

Key words: acrylic acid, acetic acid, formaldehyde, heterogeneous catalysis, aldol condensation, kinetics.