

Ю. В. Дмитрук, Н. І. Лапичак, Р. В. Небесний, В. В. Івасів,
В. В. Сидорчук¹, С. В. Халамейда¹, О. О. Мацьків², В. О. Зажигалов¹

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів;

¹Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України;

²Львівський інститут економіки і туризму

ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ НА АЕРОСИЛЬНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

© Дмитрук Ю. В., Лапичак Н. І., Небесний Р. В., Івасів В. В., Сидорчук В. В.,
Халамейда С. В., Мацьків О. О., Зажигалов В. О., 2014

Досліджено процес одержання акрилової кислоти газофазною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на аеросильних катализаторах. Визначено вплив способу обробки катализаторів на їх каталітичні властивості. Встановлено оптимальний катализатор процесу одержання акрилової кислоти.

Ключові слова: акрилова кислота, альдольна конденсація, аеросил, гетерогенний катализ.

The process of acrylic acid obtaining by gas-phase condensation of acetic acid with formaldehyde over fumed silica based catalysts has been investigated. The effect of catalyst treatment method on its catalytic properties has been determined. The optimal catalyst for acrylic acid obtaining has been defined.

Key words: acrylic acid, aldol condensation, fumed silica, heterogeneous catalysis.

Постановка проблеми. Акрилатні мономери є цінними продуктами в промисловості органічного синтезу, а полімери на їх основі знайшли широке застосування в різних сферах промисловості та побуті завдяки своїм хорошим технічним властивостям. Зокрема співполімери на основі акрилової та метакрилової кислот і їх похідних використовують під час виробництва шумоізоляційних та вогнестійких полімерних матеріалів, органічного скла, оптоволоконних кабелів, високоякісної лакофарбової продукції, модифікуючих добавок до бетонів, суперабсорбентів тощо [1, 2].

У промисловості акрилову кислоту одержують переважно двостадійним окисненням пропілену. Цей метод має деякі недоліки, зокрема, характеризується недостатньо високою селективністю утворення цільового продукту. Тому актуальним є пошук та розроблення альтернативних методів одержання акрилатних мономерів, зокрема, акрилової кислоти. Одним із таких методів є отримання акрилової кислоти газофазною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на твердих катализаторах.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. У попередніх дослідженнях було встановлено, що промотування катализаторів на основі оксиду фосфору оксидом молібдену мало позитивний вплив на активність цих катализаторів під час одержання акрилової кислоти газофазною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом [3]. Відомо, що значний вплив на каталітичні властивості твердих катализаторів мають фізико-хімічні властивості носія. Тому було поставлено завдання дослідити вплив носія на каталітичні властивості розроблених катализаторів у цьому процесі. Як носій використовували зразки аеросилу з різною попередньою обробкою.

Мета роботи. Встановити вплив попередньої обробки каталізаторів з використанням аеросилу як носія на їх активність на основі оксидів фосфору та молібдену під час одержання акрилової кислоти.

Результати експериментів та їх обговорення. Процес конденсації оцтової кислоти (ОК) з формальдегідом (ФА) здійснювали в інтервалі температур 563 – 683 К, час контакту становив 12 с, мольне співвідношення вихідних реагентів (ОК та ФА) становило 1:1.

Використовували $P_2O_5 - MoO_3/SiO_2$ каталітичні системи. Вміст активних компонентів у всіх розроблених каталізаторах становив 20 %, атомне співвідношення Р: Мо = 3:1. Для приготування каталізаторів використовували аеросил марок А-50 та А-380. Типова методика синтезу каталізаторів була такою: у водному розчині димолібдату амонію (ДМА) диспергували аеросил. Потім до отриманої дисперсії додавали водний розчин гідрофосфату амонію. Приготування дисперсії здійснювалось під дією магнітної мішалки або механохімічної обробки (МХО) в кульовому планетарному млині. Після цього дисперсія сушилась на повітрі, а одержані зразки піддавались термообробці при 400°C протягом 8 год. Деякі зразки отримано шляхом сухої МХО суміші вказаних компонентів. Склад та характеристика каталізаторів наведені в таблиці. Параметри поруватої структури було розраховано з ізотерм адсорбції-десорбції азоту. Під час дослідження фізико-хімічних властивостей каталізаторів встановлено, що МХО на повітрі призводить до значно істотнішого зменшення площі питомої поверхні, ніж МХО у воді, порівняно з необробленим каталізатором. Крім того, каталізатори, приготовані за допомогою МХО на повітрі, характеризуються меншим об'ємом мезопор, ніж каталізатори, приготовані за допомогою МХО у воді. Слід додати, що каталізатори, отримані у воді, містять також макропори (0,1–0,6 см³/г), які можуть слугувати транспортними порами та можуть впливати на каталітичні показники композицій.

Склад та властивості каталізаторів

| № | Вихідні компоненти для приготування каталізаторів | Спосіб обробки | Площа питомої поверхні, S, м ² /г | Об'єм мезопор, V, см ³ /г |
|---|---|-------------------------------|--|--------------------------------------|
| 1 | А-50 – ДМА – (NH ₄) ₂ HPO ₄ | Звичайне диспергування в воді | 36 | 0,08 |
| 2 | А-380 – ДМА – (NH ₄) ₂ HPO ₄ | Звичайне диспергування в воді | 221 | 0,97 |
| 3 | А-50 – ДМА – (NH ₄) ₂ HPO ₄ | МХО на повітрі | 23 | 0,11 |
| 4 | А-380 – ДМА – (NH ₄) ₂ HPO ₄ | МХО у воді | 133 | 0,72 |
| 5 | А-380 – ДМА – (NH ₄) ₂ HPO ₄ | МХО на повітрі | 99 | 0,34 |
| 6 | А-380 – МоО ₃ – (NH ₄) ₂ HPO ₄ | МХО у воді | 160 | 0,85 |
| 7 | А-380 – МоО ₃ – (NH ₄) ₂ HPO ₄ | МХО на повітрі | 66 | 0,19 |
| 8 | А-380 – МоО ₃ – Н ₃ РО ₄ | МХО у воді | 177 | 0,81 |

Позначення: ДМА – димолібдат амонію (NH₄)₂Mo₂O₇; МХО – механохімічна обробка.

У результаті досліджень конденсації ОК з ФА було встановлено, що на всіх досліджуваних каталізаторах конверсія ОК зростає зі збільшенням температури. Мінімальне значення конверсії зафіксовано на каталізаторі № 3 при температурі 563 К – 6,05 %, максимальне – на каталізаторі № 2 при температурі 683 К – 48,92 %.

Залежність селективності утворення акрилової кислоти від температури на різних каталізаторах наведена на рис. 1.

Встановлено, що каталізатори, приготовані з використанням МХО на повітрі, проявили вищу селективність у досліджуваному процесі, ніж каталізатори, приготовані шляхом звичайного диспергування у воді чи МХО у воді. Зокрема під час порівняння каталізаторів № 2, 4, 5, приготованих на основі аеросилу марки А-380, видно, що МХО на повітрі зумовлює більше зростання селективності утворення АК, ніж МХО у воді, порівняно з базовим каталізатором № 2 (рис. 1). Аналогічно, для каталізаторів на основі аеросилу А-50 МХО на повітрі (каталізатор № 3)

також призводить до покращення селективності утворення АК порівняно з необробленим каталізатором (№ 1). Щодо каталізаторів, у яких використано оксид молібдену замість димолібдату амонію, то використання МХО на повітрі (каталізатор № 7) також зумовило вищу селективність за АК, ніж на каталізаторі № 6, приготованого з використанням МХО у воді. Під час порівняння фізико-хімічних властивостей каталізаторів (табл. 1), спостерігається тенденція до збільшення селективності у разі зменшення площі питомої поверхні та поруватості (точніше її мезопоруваної складової). Тому найвищу селективність утворення АК мають каталізатори, одержані з використанням МХО на повітрі.

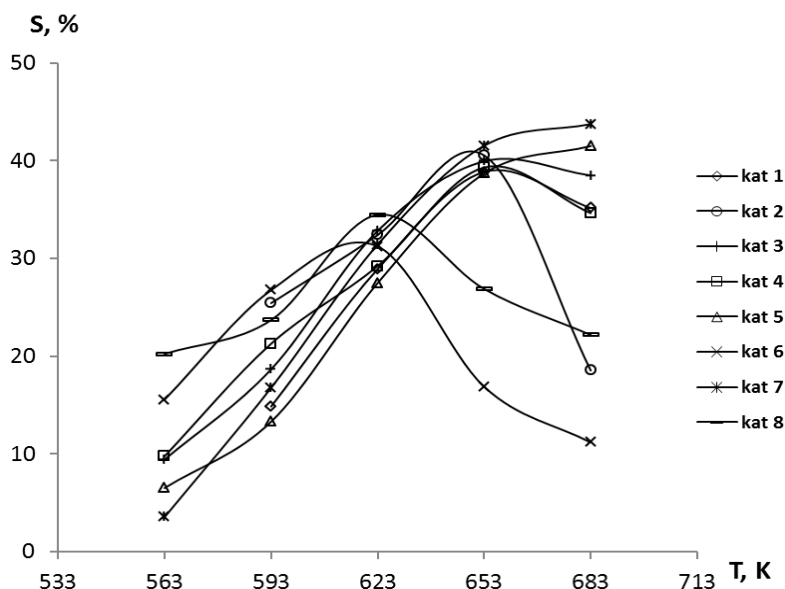


Рис. 1. Залежність селективності утворення акрилової кислоти (S, %) від температури (T, K) на каталізаторах 1 – 8

Крім того, використання як джерела фосфору під час приготування каталізатора фосфорної кислоти H_3PO_4 (каталізатор № 8) замість гідрофосфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (каталізатор № 6) також забезпечує вищу селективність утворення АК. Позитивно впливає на селективність і використання оксиду молібдену як джерела молібдену (каталізатор № 7) замість димолібдату амонію (каталізатор № 5). Максимальна селективність утворення АК одержана при 683 K на каталізаторі № 7 і становить 43,75 %.

Залежність виходу акрилової кислоти від температури в присутності досліджуваних каталізаторів наведена на рис. 2. Видно, що для більшості каталізаторів вихід АК у разі підвищення температури зростає, як і конверсія оцтової кислоти. Однак за температур вище ніж 683 K спостерігалось значне закоксування каталізаторів, тому подальше збільшення температури було недоцільним. Максимальне значення виходу АК отримано на каталізаторі № 7 за температури 683 K – 15,2 %.

Порівняння конверсії оцтової кислоти, селективності та виходу акрилової кислоти на всіх досліджуваних каталізаторах при оптимальній температурі 683 K наведено на рис. 3. Видно, що за значеннями селективності та виходу АК оптимальним із дослідженої серії каталізатором є каталізатор № 7, у присутності якого конверсія ОК становить 34,78 %, селективність за АК – 43,75 %, а вихід АК – 15,2 %.

Висновки. Встановлено, що каталізатор складу $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, приготовлений на основі аеросилу, є активним під час одержання акрилової кислоти методом газофазної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом. Досліджено вплив носія та способу приготування каталізатора на параметри вказаного процесу. Знайдено, що механохімічна обробка каталізатора на повітрі сприяє підвищенню селективності утворення акрилової кислоти. Виявлено, що оптимальним каталізатором

для досліджуваного процесу є каталізатор, приготований з суміші А-380 – MoO_3 – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ з використанням механохімічної обробки на повітрі. Цей каталізатор за температури 683 К дозволяє одержати вихід акрилової кислоти 15,2 % при селективності її утворення 43,75 %.

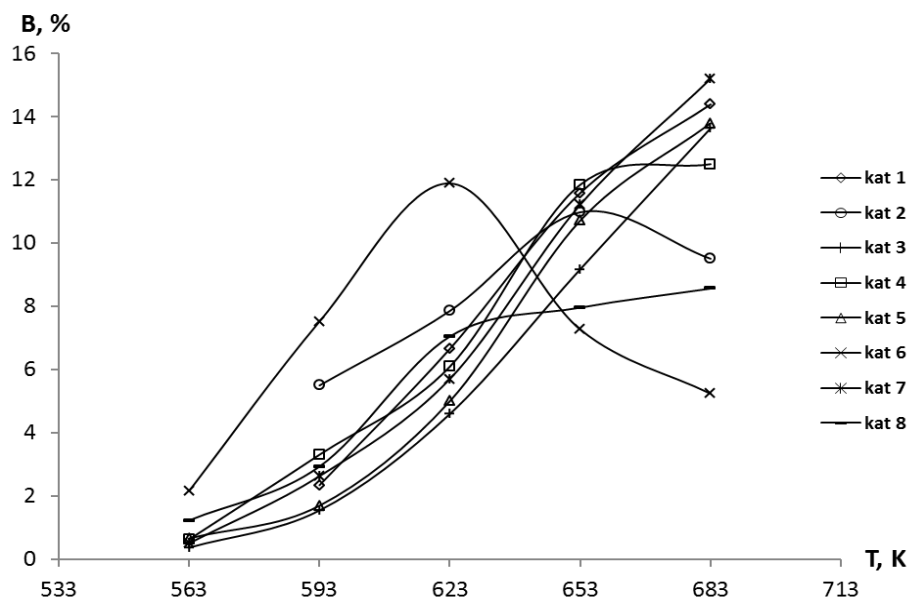


Рис. 2. Залежність виходу (В) акрилової кислоти від температури на каталізаторах 1 – 8

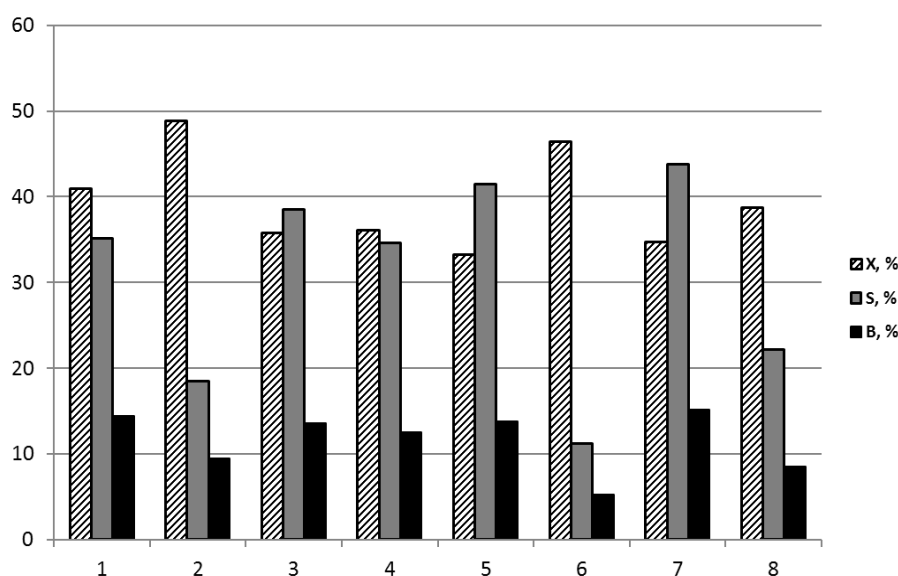


Рис. 3. Каталітичні властивості каталізаторів 1 – 8 у процесі одержання АК методом конденсації

1. Pat. 7309736 US. Acrylic block copolymer and thermoplastic resin composition / Taniguchi, Akio (Osaka, JP), Kokubo, Tadashi (Osaka, JP), Takesada, Kentaro (Osaka, JP) and others. – № 522869; filing date: 31.07.2003; publication date: 18.12.2007. 2. Pat. 6462157 US. Methylmethacrylate/acrylic acid copolymer antinoise sheets / Stasi, Alberto Luca (Milan, IT), Giberti, Fabio (Milan, IT), De Marco, Cristiano (Varese, IT). – № 037678; filing date: 10.03.1998; publication date: 08.10.2002. 3. Небесний Р. В. Конденсація оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом в акрилову та метакрилову кислоти у газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов // *Вопросы химии и химической технологии*. – Дніпропетровськ, 2009. – № 3. – С.35–36.