

*Автошляховик України. – 2003. – №3. – С.29–31. 9. Модификация нефтяных битумов полимерами / З. О. Сунгатова, Е. В. Мурузина, А. В. Мурафа [и др.] // Нефтехимия-99: V-я конф. по интенсификации нефтехимических процессов: тез. докл. – Нижнекамск: Изд-во “Нижнекамскнефтехим”, 1999. – Т.1. – С.114–115. 10. Moh. Al-Ameri. Modification of residual bitumen from Orhovytka oil by Butonal polymeric latexes / Moh. Al-Ameri, Hrynyshyn O., Khlibyshyn Y. // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol.7. – №3. – P.323–326.*

УДК 541.128.13

**Р. В. Небесний, І. І. Шпирка, О. А. Петелька,  
В. В. Івасів, Ю. В. Дмитрук, Н. І. Лапичак**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## **ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ МЕТОДОМ АЛЬДОЛЬНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ НА $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$ КАТАЛІЗАТОРІ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ**

© Небесний Р. В., Шпирка І. І., Петелька О. А., Івасів В. В., Дмитрук Ю. В., Лапичак Н. І., 2015

Досліджено процес одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом у газовій фазі. Розроблено нові складні оксидні каталізатори для цього процесу. Досліджено вплив вмісту оксидів молібдену та ванадію на активність  $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізатора в процесі одержання акрилової кислоти. Визначено кращий за співвідношенням цих оксидів каталізатор, з використанням якого можна досягти виходу акрилової кислоти 54,2 %. Встановлено вплив температури реакції на параметри процесу альдольної конденсації; визначено оптимальні умови одержання акрилової кислоти.

**Ключові слова:** акрилова кислота, гетерогенний каталіз, альдольна конденсація.

The process of acrylic acid obtaining by aldol condensation of acetic acid with formaldehyde in the gas phase has been investigated. New composite oxide catalysts for this process have been developed. The effect of molybdenum and vanadium oxides content on  $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$  catalyst activity in the aldol condensation process has been determined. The best catalyst for the process providing the yield of acrylic acid equals 54.2 % has been found. The effect of the reaction temperature on parameters of the aldol condensation process has been determined; the optimal conditions of acrylic acid obtaining have been found.

**Keywords:** acrylic acid, heterogeneous catalysis, aldol condensation.

**Вступ.** Акрилова кислота (АК) є цінним продуктом у хімічній промисловості, світове виробництво якого становить понад 4 млн. тонн/рік. Основними сферами використання АК та її похідних є виробництво різноманітних полімерних матеріалів, суперабсорбентів, лакофарбової продукції тощо. Найпоширенішим методом виробництва АК є двостадійне окиснення пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну. Цей метод добре зарекомендував себе з погляду як економічності, так і простого апаратурного оформлення. Проте при одержанні АК окисненням пропілену утворюється значна кількість різних побічних продуктів, зокрема СО та СО<sub>2</sub> [1]. Саме тому високою є актуальність розроблення та вдосконалення альтернативних методів одержання АК.

**Постановка проблеми.** Серед найперспективніших способів виробництва АК є: 1) синтез АК з відновлюваної сировини в присутності ферментів [2]; 2) синтез АК прямим окисненням пропану [3]; 3) одержання АК альдольною конденсацією оцтової кислоти (ОК) з формальдегідом (ФА) [4]. Щодо виробництва АК ферментативним способом (через проміжну стадію одержання молочної кислоти), то основним його недоліком є значна тривалість процесу [5], що негативно впливає на продуктивність реакційного обладнання. Пряме окиснення пропану в АК на відомих сьогодні катализаторах характеризується дуже низькою селективністю утворення цільового продукту [3]. Серед наведених методів добрі перспективи впровадження має одержання АК методом альдольної конденсації ОК з ФА.

Впровадження виробництва АК методом альдольної конденсації має велике значення з погляду можливості розширення сировинної бази виробництва акрилатних мономерів. Так, вихідною речовиною для одержання оцтової кислоти і формальдегіду в промисловості є метанол, який, своєю чергою, синтезують з метану чи вугілля через проміжну стадію одержання синтез-газу. Проте, промислове виробництво ненасичених карбонових кислот, зокрема АК, методом альдольної конденсації карбонільних сполук наразі не налагоджено, що зумовлено низькою ефективністю відомих катализаторів цього процесу.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** У попередніх дослідженнях встановлено, що промотування  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  катализатора оксидами перехідних металів забезпечує доволі високу конверсію ОК та ФА у процесі одержання АК в умовах еквімолярного співвідношення вихідних реагентів [6, 7]. Ці самі катализатори є ефективними і в процесі альдольної конденсації пропіонової кислоти (ПК) з ФА у метакрилову кислоту (МАК) [8, 9]. Основні закономірності перебігу реакцій альдольної конденсації ОК та ПК з ФА збігаються. Серед розроблених катализаторів [8]  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{SiO}_2$  та  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{SiO}_2$  каталітичні системи є найефективнішими (найвищий вихід за цільовим продуктом) при одержанні МАК методом альдольної конденсації. Водночас найвищою є активність (конверсія вихідних реагентів) у разі застосування  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  каталітичної системи [8, 9]. Найвища активність  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  катализатора корелює з високою силою кислотних активних центрів його поверхні, тоді як катализатор, що містить оксид вольфраму, характеризується вищою селективністю утворення цільового продукту та кислотними активними центрами помірної сили [6, 8].

Отже, для підвищення ефективності  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{SiO}_2$  катализатора вирішено частково замінити в каталітичній системі оксид молібдену на оксид ванадію, що, як передбачалося, сприятиме підвищенню його активності при прийнятному рівні селективності утворення цільового продукту.

Результати дослідження  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  каталітичної системи наведено в роботі [10].

**Мета роботи** – визначити активність та селективність катализаторів на основі оксидів фосфору, бору, молібдену та ванадію в процесі одержання акрилової кислоти, оптимальний склад катализатора та оптимальні умови здійснення процесу.

**Результати експериментів та їх обговорення.** Для здійснення досліджень було приготовано каталітичні системи на основі сумішей оксидів бору, фосфору та молібдену з оксидом ванадію у різних співвідношеннях. Усі катализатори готували методом просочування. Як носій використано силікагель. Атомне співвідношення компонентів В:Р:(Мо+V) становило відповідно 3:1:0,3. Вміст оксидів  $\text{MoO}_3$  і  $\text{V}_2\text{O}_5$  змінювали так, щоб співвідношення V/Мо в катализаторі становило 0,05 ( $K_1$ ), 0,3 ( $K_2$ ) та 0,6 ( $K_3$ ).

Каталітичні властивості розроблених катализаторів досліджували в проточній установці зі стаціонарним шаром катализатора.

Процес здійснювали в інтервалі температур 563 – 683 К та часу контакту 12 с при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів. Продукти реакції аналізували хроматографічним методом.

Експериментально встановлено, що із підвищенням температури реакції активність каталізаторів зростає у всьому інтервалі температур (563 К – 683 К). При цьому значне зростання активності спостерігається до 653 К (73,9 % на каталізаторі  $K_3$ ). Подальше підвищення температури реакції (до 683 К) не супроводжується значним збільшенням конверсії ОК (75,6 % на каталізаторі  $K_3$ ). Сповільнення росту конверсії ОК з підвищенням температури імовірно пов'язане з рівноважним характером реакції альдольної конденсації ОК з ФА. З рис. 1 також видно, що найактивнішим каталізатором є  $K_3$ . Водночас підвищення активності каталізаторів із збільшенням вмісту оксиду ванадію є незначним.

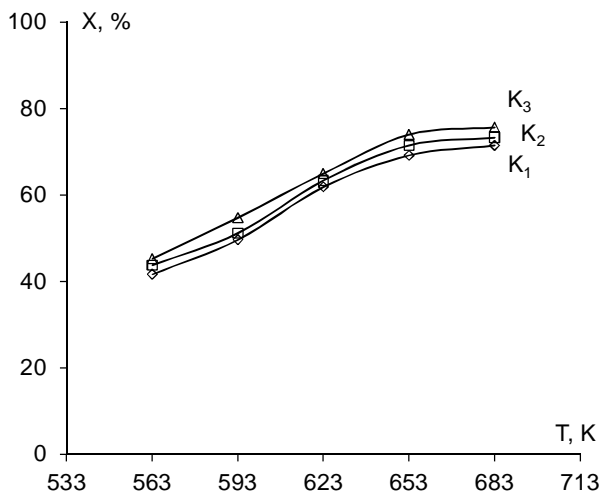


Рис. 1. Вплив температури ( $T, K$ ) на конверсію оцтової кислоти ( $X, \%$ ) у присутності каталізаторів  $K_1 - K_3$ ; час контакту 12 с

Висока селективність утворення АК (вище 80 %) спостерігається в інтервалі температур 563 – 623 К на всіх досліджених каталізаторах і при підвищенні температури поступово зменшується. Незважаючи на значну конверсію ОК при температурах 653 – 683 К (рис. 1), здійснювати процес в таких умовах недоцільно, оскільки підвищення температури понад 623 К супроводжується різким зниженням селективності утворення цільового продукту.

З рис. 2 видно, що збільшення вмісту оксиду ванадію в каталізаторі супроводжується не тільки збільшенням активності каталізатора (рис. 1), але і зменшенням селективності утворення АК. Максимальна селективність утворення АК (94,2 %) спостерігається при 563 К на каталізаторі  $K_1$ .

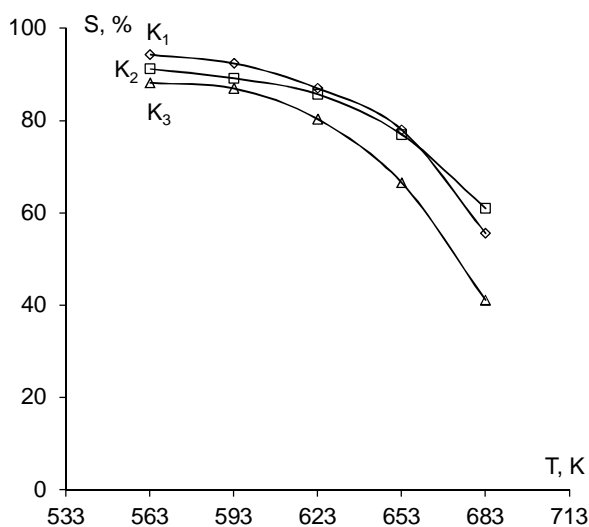


Рис. 2. Вплив температури ( $T, K$ ) на селективність утворення акрилової кислоти ( $S, \%$ ) у присутності каталізаторів  $K_1 - K_3$ ; час контакту 12 с

Як видно з рис. 3, інтенсивний ріст виходу цільового продукту спостерігається до досягнення температури 623 К (53,7 % на каталізаторі  $K_2$  і 54,2 % на каталізаторі  $K_1$ ). Подальше підвищення температури супроводжується незначним збільшенням виходу АК (53,8 % і 54,9 % на каталізаторах  $K_1$  і  $K_2$  відповідно). На каталізаторі  $K_3$  вихід при 653 К є нижчим порівняно з 623 К (49,1 % і 52,0 % відповідно). Збільшення температури понад 653 К супроводжується зменшенням виходу АК на всіх досліджених каталізаторах, що пов'язано з різким падінням селективності утворення АК в таких умовах.

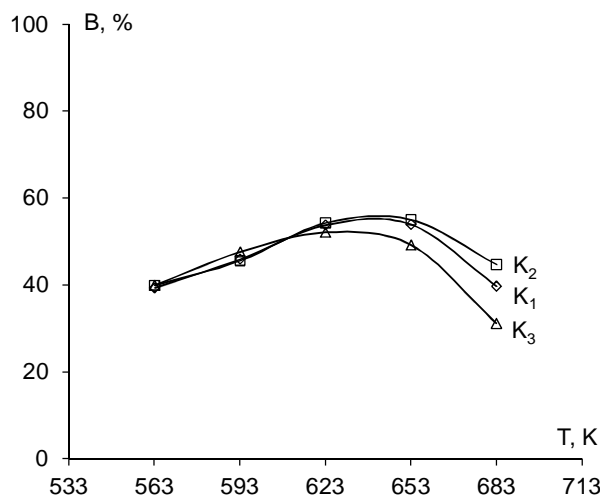


Рис. 3. Вплив температури ( $T$ , К) на вихід акрилової кислоти ( $B$ , %) у присутності каталізаторів  $K_1 - K_3$ ; час контакту 12 с.

Оптимальною за виходом АК слід вважати температуру 623 К, оскільки незначний приріст виходу при 653 К (на каталізаторах  $K_1$  і  $K_2$ ) компенсується більш суттєвим падінням селективності. Так, при 623 К селективність утворення АК становить 86,9 % і 85,6 % на каталізаторах  $K_1$  і  $K_2$  відповідно, а вже при 653 К 77,9 % і 76,9 % у присутності каталізаторів  $K_1$  і  $K_2$  відповідно.

Виконані дослідження показали, що введення в каталітичну систему  $V_2O_3-P_2O_5-MoO_3/SiO_2$  невеликої кількості оксиду ванадію замість оксиду молібдену сприяє підвищенню каталітичної активності; селективність утворення АК при цьому незначно зменшується. Використання каталізатора з атомним співвідношенням  $V/Mo$  0,3 в оптимальних умовах (температура 623 К, час контакту 12 с) дає змогу досягти виходу АК 54,2 % при селективності її утворення 85,6 % та конверсії ОК 63,3 %. Використання базового  $V_2O_3-P_2O_5-MoO_3/SiO_2$  каталізатора в оптимальних умовах (температура 653 К, час контакту 12 с) дає змогу досягти виходу АК 51,9 % при селективності її утворення 86,1 % та конверсії ОК 60,3 %. Отже, введення в базову каталітичну систему оксиду ванадію дає змогу дещо підвищити вихід цільового продукту (АК) і при цьому знизити оптимальну температуру здійснення процесу на 30 К.

**Висновки.** Розроблено нові ефективні каталізатори процесу альдольної конденсації ОК з ФА в АК. Встановлено вплив вмісту оксидів молібдену і ванадію у  $V_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізаторі та вплив температури здійснення процесу на конверсію вихідних реагентів, селективність утворення та вихід АК. Кращим співвідношенням  $V/Mo$  у розробленій каталітичній системі є 0,3; оптимальна температура здійснення процесу – 623 К.

Застосування розробленого каталізатора в оптимальних умовах дає змогу одержувати АК з виходом за один прохід 54,2 % при селективності її утворення 85,6 % та конверсії ОК 63,3 %.

1. Method for production of acrolein and acrylic acid from propylene [Текст]: 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 [Текст] / Chao Gao, Cuiqing Ma, Ping Xu //

*Biotechnology Advances. Volume 29, Issue 6, November–December 2011, p. 930–939.* 3. Preparation of (meth) acrylic acid [Текст]: Patent 7253310 US / Frieder Borgmeier, Frank Rosowski, Hans-guenther Lintz and others; assignee: BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE). – № 920428; filing date: 18.08.2004; publication date: 07.08.2007. 4. Жизневський В. М. Одержання акрилатних мономерів газофазно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі [Текст] / В. М. Жизневський, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, С. В. Шибанов // Доповіді НАН України. – 2010. – № 10. – С. 114–118. 5. Process for preparing acrylic acid purified by crystallization from hydroxypropionic acid and apparatus therefore [Текст]: patent 8198481 US / Franz-felix Kuppinger, Axel Hengstermann, Guido Stochniol, Günther Bub, Jürgen Mosler, Andreas Sabbagh; assignee: Evonik Stockhausen GmbH (Krefeld, DE). – № 438295; filing date: 22.08.2007; publication date: 12.06.2012. 6. Івасів В. В. Фізико-хімічні властивості поверхні  $B_2O_3 - P_2O_5 - MeOx/SiO_2$  каталізаторів та їх вплив на параметри процесу альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом / В. В. Івасів, З. Г. Піх, В. М. Жизневський, Р. В. Небесний // Доповіді НАН України. – 2011. – №11. – С. 126–130. 7. Nebesnyi, R. Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde / Roman Nebesnyi, Volodymyr Ivasiv, Yulia Dmytruk, Nazariy Lapuchak // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2013. – Vol. 6, N 6(66). - P. 40-42. – Way of Access: DOI: 10.15587/1729-4061.2013.19130. 8. Небесний Р. В. Метакрилово кислота. Одержання конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом у газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, З. Г. Піх // Хімічна промисловість України. – 2012. – № 1. – С. 3–6. 9. Івасів В. Methacrylic acid obtaining in the presence of vanadium-containing catalysts in gas phase / Володимир Івасів // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2012. – Vol. 4, N 6(58). – P. 10–12. – Way of Access: DOI: 10.15587/1729-4061.2012.5584. 10. Nebesnyi R. Complex oxide catalysts of acrylic acid obtaining by aldol condensation method / Roman Nebesnyi // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. V. 1, N 6(73). – P. 13–16.