

УДК 541.128.13

МОДИФІКАЦІЯ ПОРУВАТОЇ СТРУКТУРИ V-Ti-PO₄ КАТАЛІЗАТОРА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОГО ЕФЕКТИВНОСТІ В ПРОЦЕСІ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ АЛЬДОЛЬНОЮ КОНДЕНСАЦІЄЮ

Небесний Р. В., Піх З. Г., Сидорчук В. В., Івасів В. В., Халамейда С. В.,
Шпирка І. І., Завалій К. В., Лук'янчук А. В.

MODIFICATION OF POROUS STRUCTURE OF V-Ti-PO₄ CATALYST AND INVESTIGATION OF ITS EFFICIENCY IN ACRYLIC ACID SYNTHESIS BY ALDOL CONDENSATION

Nebesnyi R.V., Pikh Z.G., Sydorchuk V.V., Ivasiv V.V., Khalameida S.V.,
Shpyrka I.I., Zavaliy K.V., Lukiyanchuk A.V.

Досліджено змішані фосфати ванадію-титану, а також індивідуальні фосфати ванадію та титану, які отримано методом осадження із сульфатних водних розчинів. Співосаджені сульфати було модифіковано механохімічною, гідротермальною і мікрохвильовою обробкою та досліджено адсорбційно-структурними методами. В якості тестової реакції використовували процес альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом. На оброблених каталізаторах спостерігалось зниження оптимальної температури реакції від 623 К до 573 К.

Ключові слова: акрилова кислота, альдольна конденсація, розчини каталізаторів, механохімічна обробка, гідротермальна обробка, мікрохвильова обробка, порувата структура.

1. Вступ. Акрилова кислота (АК) є цінним продуктом органічного синтезу, світове виробництво якої становить понад 4 мільйони тонн на рік. Одним із найбільш перспективних методів одержання АК, який становить велику цікавість для науковців, ґрунтується на використанні в якості сировини формальдегіду (ФА) та оцтової кислоти (ОК) [1]. ФА та ОК в промисловості отримують з метанолу (карбонілюванням і окисненням відповідно) [2-4]. Сировиною ж для виробництва метанолу є синтез-газ, який отримують з природного газу або вугілля. З огляду на значні світові запаси природного газу і вугілля в порівнянні з іншими видами вуглеводневої сировини, використання цих сировинних ресурсів для органічного синтезу є вельми перспективним.

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій. Ключем для успішного впровадження виробництва АК на основі ОК та ФА є розроблення ефективних каталізаторів для даного процесу. Відомо, що реакції

альдольної конденсації можуть проходити за двома механізмами (основний та кислотний каталіз). Попередньо нами було синтезовано каталізатори двох типів та встановлено, що каталізатори кислотного типу володіють більш високою активністю і ефективністю, ніж основні каталізатори [1, 5]. Також було встановлено кореляцію між силою кислотних центрів каталізаторів і їх селективністю [6]. Але, не дивлячись на певні успіхи у розробленні каталізаторів альдольної конденсації ОК з ФА, бажаний рівень їх ефективності досі не досягнуто.

Добре відомо, що порувата структура твердих каталізаторів має великий вплив на їх каталітичні властивості. Тому було вирішено продовжити розроблення каталітичних систем процесів альдольної конденсації карбонільних сполук, модифікуючи їх порувату структуру методами механохімічної (MChT), гідротермальної (НТТ) та мікрохвильової обробки (MWT). Зазначені методи обробки поруватих матеріалів змінюють також їх кристалічну структуру, активують поверхню, що може покращити каталітичні властивості в хімічних перетвореннях [7]. Ці методи дозволяють варіювати параметри поруватої структури каталізатора (питомої площі поверхні (S), розмір пор (D), і розподіл пор за розміром (PSD)) в широких межах [8].

3. Матеріали і результати досліджень. Змішані фосфати ванадію і титану, що містять 40% ванадію, а також індивідуальні фосфати ванадію і титану (для порівняння) було синтезовано шляхом осадження з сульфатних водних розчинів при рН 3. Потім співосаджені фосфати були модифіковані у вигляді сухого ксерогелю та вологого гелю за допомогою MChT (300-600 об/хв., кульовий планетарний млин "Pulverisette-7", фірми «Fritsch», НТТ та MWT (200-

300°C). Каталітичні властивості синтезованих V-Ti-PO₄ каталізаторів досліджено в реакції альдольної конденсації ОК з ФА в температурному діапазоні від 548 до 648 К, часі контакту 8 с при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту і криві PSD, представлені на рис. 1, підтверджують зміну пористої структури каталізаторів. Зокрема, питома площа поверхні S зменшилася в 1,5-2,5 рази в результаті МХО у воді і повітрі. Таким чином, питома площа поверхні для оброблених каталізаторів становить 47 і 26 м²/г, відповідно, в той час як для необробленого каталізатора S = 70 м²/г. Загальний об'єм пор знаходиться в межах 1,2-1,6 см³/г. Важливо також, що при модифікації каталізаторів спостерігається утворення мезо-макропорової структури (з переважанням макропор), що важливо для гетерогенно-каталітичних реакцій з точки зору подолання дифузійних обмежень.

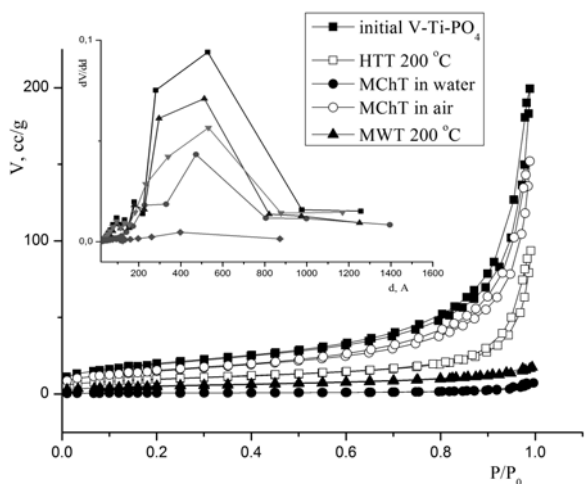


Рис. 1. Розподіл диференціального об'єму пор (dV/dΔ) за діаметром пор (Δ) та ізотерми адсорбції-десорбції азоту

Що ж стосується каталітичних властивостей в реакції альдольної конденсації ОК з ФА, змішані фосфати демонструють вищу продуктивність (рис. 2). У той час як утворення АК на індивідуальному TiPO₄ не спостерігається, на індивідуальному VPO₄ вихід АК становить 26 %, а на змішаному V-Ti-PO₄ вихід АК досягається 31 % (при 623 К).

Механохімічна обробка змішаного фосфату ванадію-титану суттєво змінила його каталітичні властивості в тестовій реакції. Так, при температурі 623 К обидва V-Ti-PO₄ каталізатори, піддані МХО в присутності повітря, а також в присутності води, забезпечують конверсію ОК понад 90 %, проте селективність утворення АК значно зменшилась (становить менше 5 %).

Але, як помітно на рис. 3, обидва механохімічно оброблені каталізатори проявляють кращі каталітичні властивості при більш низькій температурі (573 К), порівняно з необробленим каталізатором, що є більш важливим. Зниження температури реак-

ції сприятиме зниженню швидкості коксування, продовженню терміну роботи каталізатора та зменшенню енергетичних затрат на здійснення процесу.

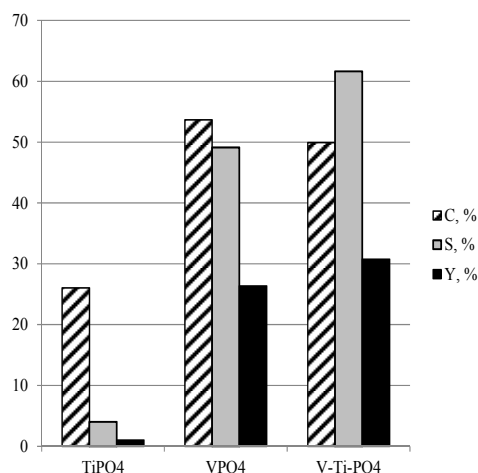


Рис. 2. Конверсія ОК (C), селективність утворення АК (S) та вихід АК (Y) у присутності індивідуальних та змішаних ванадій-титанових фосфатів при 623 К

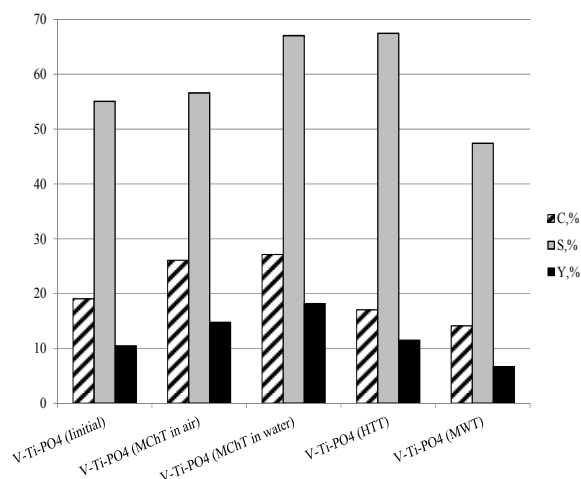


Рис. 3. Конверсія ОК (C), селективність утворення АК (S) та вихід АК (Y) у присутності вихідного та оброблених V-Ti-PO₄ каталізаторів при 573 К

Змішані ванадій-титанові фосфати також були модифіковані шляхом гідротермальної та мікрохвильової обробки. Проте, дослідження показали, що використання даних методів обробки не дозволяє досягти поставленої мети – підвищення ефективності каталізаторів.

На рис. 4. наведено конверсію ОК (C), селективність утворення АК (S) та вихід АК (Y) у присутності модифікованого методом МХО у воді V-Ti-PO₄ каталізатора в інтервалі температур від 548 К до 648 К.

Як видно на рисунку, при збільшенні температури конверсія ОК різко зростає у всьому діапазоні температур, досягаючи значення понад 90 % вже при 623 К. Проте, селективність утворення цільового продукту – АК при високих значення

конверсії ОК є низькою. Селективність утворення АК досягає максимального значення 67 % при температурі процесу 573 К, а подальше збільшення температури супроводжується різким зниженням селективності утворення АК. Вихід АК досягає максимального значення 20,2 % при температурі 598 К, а при 573 К є дещо нижчим і становить 18,2 %. Таким чином, оптимальною температурою здійснення процесу одержання АК альдольною конденсацією є 573 К, оскільки при цій температурі спостерігається найвище значення селективності утворення АК.

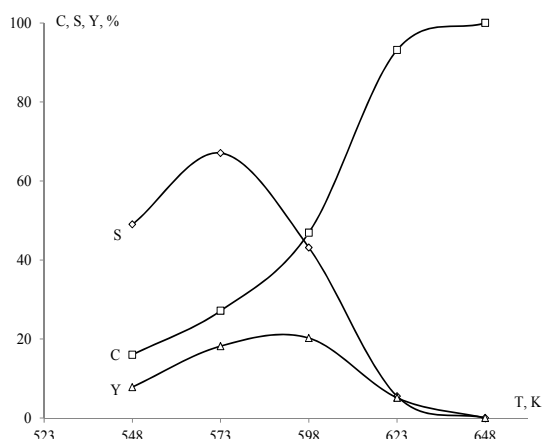


Рис. 4. Вплив температури на конверсію ОК (C), селективність утворення АК (S) та вихід АК (Y) у присутності каталізатора V-Ti-PO₄ (MXO у воді)

4. Висновки. Змішані ванадій-

титанові фосфати проявляють помірну каталітичну активність в процесі одержання АК альдольною конденсацією. Каталітична ефективність змішаних фосфатів ванадію-титану перевищує ефективність індивідуальних фосфатів ванадію і титану: вихід АК збільшується до 31 % в порівнянні з 26 % на індивідуальному ванадій-фосфаті. Індивідуальний фосфат титану є неефективним для синтезу АК в досліджених умовах реакції.

Механохімічна обробка вихідного V-Ti-PO₄ каталізатора змінює його пористу структуру, а також каталітичні властивості та дозволяє знизити оптимальну температуру реакції від 623 К до 573 К.

Література

1. R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak, "Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. 6, no 6(66), pp. 40-42, 2013.
2. M. Kazemeinia, V. Hosseinpour, "Minimizing CO₂ Formation in Ir-Catalyzed Methanol Carbonylation Process", *CHISA 2012, Procedia Engineering*, Vol. 42, pp. 1179-1188, Aug. 2012.
3.] G. Ormsby, J.S.J. Hargreaves, E.J. Ditzelb, "A methanol-only route to acetic acid", *Catalysis Communications*, Vol. 10, Issue 9, pp. 1292-1295, Apr. 2009.

4. Wachs, L. Briand; "In situ formation of metal-molybdate catalysts for methanol oxidation to formaldehyde", U.S. Patent 6624332, September 23, 2003.
5. Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов, С.В. Майкова, «Конденсація оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту на В-Р-Мо-Сs-Ох каталізаторах в газовій фазі», *Вісник НУ «ЛП» «Хімія, технологія речовин та їх застосування»* - №667, С.196-199, 2010.
6. В.В. Івасів, З.Г. Піх, В.М. Жизневський, Р.В. Небесний, «Фізико-хімічні властивості поверхні В2О3 –Р2О5–МеОх/SiO2 каталізаторів та їх вплив на параметри процесу альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом», *Доповіді НАН України* - №11, С.126-130, 2011.
7. E. Skwarek, S. Khalameida, W. Janusz, V. Sydorhuk, N. Konovalova, V. Zazhigalov, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda Influence of mechanochemical activation on structure and some properties of mixed vanadium-molybdenum oxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, V.106, N3, P.881-894.
8. J. Skubiszewska-Zieba, S. Khalameida, V. Sydorhuk. 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*, 2016, V. 504, P. 139-153.

References

1. R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak, "Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. 6, no 6(66), pp. 40-42, 2013.
2. M. Kazemeinia, V. Hosseinpour, "Minimizing CO₂ Formation in Ir-Catalyzed Methanol Carbonylation Process", *CHISA 2012, Procedia Engineering*, Vol. 42, pp. 1179-1188, Aug. 2012.
3. G. Ormsby, J.S.J. Hargreaves, E.J. Ditzelb, "A methanol-only route to acetic acid", *Catalysis Communications*, Vol. 10, Issue 9, pp. 1292-1295, Apr. 2009.
4. I.Wachs, L. Briand; "In situ formation of metal-molybdate catalysts for methanol oxidation to formaldehyde", U.S. Patent 6624332, September 23, 2003.
5. R.V. Nebesnyi, V.V. Ivasiv, V.M. Zhyznevskyy, S.V. Shybanov, S.V. Maykova, "Kondensatsiya otstovoyi kysloty z formaldegidom u akrylovu kyslotu na B-P-Mo-Cs-O_x katalizatorah v gazoviy fazi" [Condensation of acetic acid with formaldehyde to acrylic acid over B-P-Mo-Cs-O_x catalysts in the gas phase], *Visnyk NU "LP" "Khimia, tekhnologiya rehovyn ta yikh zastosuvannia" – Visnyk NU "LP"* "Chemistry, technology of substances and their applications", no 667, pp. 196-199, 2010 (in Ukrainian).
6. V.V. Ivasiv, Z.G. Pikh, V.M. Zhyznevskyy, R.V. Nebesnyi, "Fizyko-khimichni vlastyvosti poverkhni B₂O₃ – P₂O₅ – MeO_x/SiO₂ katalizatoriv ta yikh vplyv na parametry protsesu aldolnoyi condensatsiyi propionovoyi kysloty z formaldehydom" [Physical-chemical properties of surface of B₂O₃ – P₂O₅ – MeO_x/SiO₂ catalysts and their influence on parameters of propionic acid aldol condensation with formaldehyde], *Dopovidi NAN Ukrainy – Reports of NASc of Ukraine*, no. 11, pp. 126-130, 2011 (in Ukrainian).
7. E. Skwarek, S. Khalameida, W. Janusz, V. Sydorhuk, N. Konovalova, V. Zazhigalov, J. Skubiszewska-Zięba, R.

Leboda Influence of mechanochemical activation on structure and some properties of mixed vanadium-molybdenum oxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, V.106, N3, P.881-894.

8. J. Skubiszewska-Zieba, S. Khalameida, V. Sydorчук. 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*, 2016, V. 504, P. 139-153.

Небесний Р. В., Піх З. Г., Сидорчук В. В., Івасів В. В., Халамейда С. В., Шпирка І. І., Завалій К. В., Лук'янчук А. В. Модифікація поруватої структури V-Ti-PO₄ каталізатора та дослідження його ефективності в процесі одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією

Досліджено змішані фосфати ванадію-титану, а також індивідуальні фосфати ванадію та титану, які отримано методом осадження сульфатних водних розчинів. Співосаджені сульфати було модифіковано механохімічною (MChT), гідротермальною (HTT) і мікрохвильовою обробкою (MWT) та досліджено адсорбційно-структурними методами. В якості тестової реакції використовували процес альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом. На оброблених каталізаторах спостерігалось зниження оптимальної температури реакції від 623 К до 573 К.

Ключові слова: акрилова кислота, альдольна конденсація, тверді каталізатори, механохімічна обробка, гідротермальна обробка, мікрохвильова обробка, порувата структура.

Nebesnyi R.V., Pikh Z.G., Sydorчук V.V., Ivasiv V.V., Khalameida S.V., Shpyrka I.I., Zavalii K.V., Lukiyanchuk A.V. Modification of porous structure of v-ti-po₄ catalyst and investigation of its efficiency in acrylic acid synthesis by aldol condensation

Mixed vanadium-titanium phosphates as well as individual vanadium and titanium phosphates were prepared via precipitation from sulfate aqueous solutions. Coprecipitated phosphates were modified through mechanochemical treatment (MChT), hydrothermal treatment (HTT) and microwave treatment (MWT) and characterized using the adsorption-structural methods. The aldol condensation of acetic acid with formaldehyde to acrylic acid has been used as a test reaction. Reduction of optimum reaction temperature from 623 K to 573 K on the treated catalysts is observed.

Keywords: acrylic acid, aldol condensation, solid catalysts, mechanochemical treatment, hydrothermally treatment, microwave treatment, porous structure.

Небесний Роман Володимирович – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», докторант кафедри технології органічних продуктів; м. Львів, Україна; e-mail: nebesnyi@lp.edu.ua.

Піх Зорян Григорович – доктор хімічних наук, професор, Національний університет «Львівська політехніка», завідувач кафедри технології органічних продуктів; м. Львів, Україна; e-mail: pikh@lp.edu.ua.

Сидорчук Володимир Васильович – кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник, Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, м. Київ, Україна; e-mail: bilychi@ukr.net.

Івасів Володимир Васильович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Національний університет «Львівська політехніка», докторант кафедри технології органічних продуктів; м. Львів, Україна; e-mail: el.spectre.x@gmail.com.

Халамейда Світлана В'ячеславівна – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, м. Київ, Україна; e-mail: bilychi@ukr.net.

Шпирка Ірина Іванівна – аспірант кафедри технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка»; м. Львів, Україна; e-mail: irynashpirka12@gmail.com.

Завалій Катерина Вадимівна – студент кафедри технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка»; м. Львів, Україна; e-mail: Annabel16schar@gmail.com.

Лук'янчук Андрій Вікторович – студент кафедри технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка»; м. Львів, Україна; e-mail: andrii.lukiyanchuk@gmail.com.

Рецензент: д.т.н., професор **Суворін О.В.**

Стаття подана 22.10.2016