УДК 541.128.13

СИНТЕЗ VPO КАТАЛІЗАТОРІВ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ З ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ТА ФОРМАЛЬДЕГІДУ

Шпирка І.І., Небесний Р.В., Піх З.Г., Сидорчук В.В., Халамейда С.В.

SYNTHESIS OF VPO CATALYSTS AND THEIR APPLICATION FOR ACRYLIC ACID OBTAINING FROM ACETIC ACID AND FORMALDEHYDE

Shpyrka I.I., Nebesnyi R.V., Pikh Z.G., Sydorchuk V.V., Khalameida S.V.

Досліджено вплив методу приготування VPO каталізаторів на їх ефективність у процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом з утворенням акрилової кислоти. Встановлено вплив температури на параметри процесу конденсації оцтової кислоти з формальдегідом. Спосіб приготування каталізатора впливає на фізико-хімічні властивості поверхні каталізатора, а як наслідок і на його каталітичні властивості в досліджуваному процесі. Запропоновано оптимальну методику приготування VPO каталізатора.

Ключові слова: *акрилова кислота, оцтова кислота, формальдегід, тверді каталізатори, альдольна конденсація.*

1. Вступ. Акрилова кислота (АК) є цінним продуктом у сучасній хімічній промисловості і широко використовується у виробництві високоякісної лакофарбової продукції, органічного скла, як допоміжна речовина у текстильній промисловості, для виробництва суперабсорбентів [1– 8]. Попит на використання АК за останні роки швидко зростає [9] і її виробництво становить понад 4 млн т ⁄ рік. Одним з найбільш перспективних методів одержання АК є її синтез альдольною конденсацією оцтової кислоти (ОК) з формальдегідом (ФА) [10]. Використання цього методу в промисловості дозволить використовувати сировинну базу ненафтового походження для виробництва АК та більш повне використання сировинних ресурсів, що досягається за рахунок вищої селективності утворення цільового продукту. ОК та ФА в промисловості синтезують з метанолу, а метанол одержують із синтез-газу. Сировиною для одержання синтез-газу є природній газ, вугілля або біомаса. Оскільки світові запаси природного газу та вугілля значно більші, порівняно з запасами нафти, то використання саме цих видів сировини для органічних синтезів є більш перспективним.

Виробництво АК методом альдольної конденсації не є впроваджене у промисловості, оскільки відомі каталізатори для отримання АК альдольною конденсацією характеризуються низькою ефективністю та коротким терміном роботи внаслідок закоксовування поверхні каталізаторів [11]. Тому необхідно розробити нові каталітичні системи для процесу одержання АК альдольною конденсацією ФА з ОК, які усували б наявні проблеми.

Мета роботи - встановити вплив методів приготування VPO каталізатора на його ефективність у процесі альдольної конденсації ОК з ФА з утворенням АК і запропонувати оптимальну методику синтезу каталізатора.

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій. З попередніх досліджень відомо, що питома поверхня й порувата структура твердих каталізаторів мають великий вплив на їх каталітичні властивості в процесах альдольної конденсації карбонільних сполук. Тому було вирішено продовжити розроблення каталітичних систем процесів альдольної конденсації карбонільних сполук, модифікуючи їх порувату структуру методами механохімічної, сольвотермальної обробки в автоклаві (та її різновиду – гідротермальної обробки). Зазначені методи обробки поруватих матеріалів змінюють їх кристалічну структуру, активують поверхню, що може покращити каталітичні властивості в хімічних перетвореннях [12]. Застосування методу попередньої гідротермальної носія B_2O_3–P_2O_5–WO_3–V_2O_5/SiO_2 каталізатора дозволяє підвищити його ефективність в процесі одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом в газовій фазі. Використання носія, що пройшов гідротермальну обробку, для синтезу каталізатора дозволяє збільшити вихід акрилової кислоти на

10%, порівняно з каталізатором, для синтезу якого використовувався необроблений носій [13]. Таким чином, метод приготування каталізатора суттєво впливає на його порувату структуру.

3. Матеріали і результати досліджень. Для дослідження процесу альдольної конденсації ОК з ФА для одержання АК приготовано різними методами каталітичні системи на основі VPO каталізатора. Склад та властивості каталізаторів наведено в табл. Каталізатори синтезовано з пентаоксиду ванадію (вихідного чи підданого механохімічній обробці) в середовищі н-бутанолу або ацетону [14]. Каталізатори K_1, K_2 та K_5 отримано стандартним методом при температурі 117 ºС з використанням лимонної кислоти як відновника. Серед них – нанесений на аеросил каталізатор K_2 [15]. Каталізатори K_3 й K_4 одержано в автоклаві при 170 та 200 ºС, відповідно [16]. Крім того, каталізатори K_4 та K_5 додатково піддані термовакуумній обробці при температурі 270 ºС. Згідно з даними рентгенофазового аналізу ІЧ-спектроскопічних досліджень вони являють собою пірофосфат ванадилу $(VO)_2P_2O_7$, в той час як не термовакуумовані (K_1–K_3) – напівводний гідрофосфат ванадилу $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$.

Таблиця

Склад та властивості каталізаторів

Позначення	Реагенти	Спосіб обробки	S, $м^2/г$	D, нм	I_{001}/I_{220}
K_1	VPO з механохімічно-обробленого пентаоксиду ванадію в н-бутанолі	Обробка в колбі, 117 ºС	19	22	0.7
K_2	30 % VPO на аеросилі А-300 з механохімічно-обробленого пентаоксиду ванадію в н-бутанолі	Обробка в колбі, 117 ºС	89	30	0.8
K_3	VPO з малеїновим ангідридом в ацетоні	Обробка в автоклаві, 170 ºС	3	25	2.0
K_4	VPO з лимонною кислотою в ацетоні	Обробка в автоклаві, 200 ºС + термовакуумна обробка, 270 ºС	6	22	1.5
K_5	VPO з лимонною кислотою в н-бутанолі	Обробка в колбі, 117 ºС + термовакуумна обробка, 270 ºС	14	23	1.7

Примітки: S – питома площа поверхні, $м^2/г$; D – середній діаметр пор каталізатора, нм; I_{001}/I_{220} – співвідношення інтенсивності рефлексів від базальної та бокової площини фаз.

Дослідження каталітичних властивостей приготованих каталізаторів здійснювали в інтервалі температур 573 – 673 К та часу контакту 8 с при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів. Процес здійснювали у реакторі трубчастого типу з стаціонарним шаром каталізатора. Продукти реакції аналізували хроматографічним методом.

В результаті виконання експериментів встановлено, що при збільшенні температури конверсія ОК помітно зростає (рис. 1). Як видно з рис.1, мінімальне значення конверсії ОК при температурі процесу 573 К становить близько 10% для усіх методів обробки фосфатних каталізаторів. Максимальне значення конверсії ОК спостерігається при температурі 673 К – 82,8 % для каталізатора K_3 - VPO з пентаоксиду ванадію з малеїновим ангідридом в ацетоні (автоклав 170 С). Можна також констатувати, що більшу активність (конверсію) демонструють каталізатори, які мають вищі значення питомої поверхні (яка відноситься до активної фази) та більше співвідношення інтенсивності рефлексів від базальної та бокової площини фаз VPO I_{001}/I_{220}. Ця величина характеризує орієнтацію кристалітів на поверхні. Відомо, що для для ванадійвмісних каталізаторів каталітичні процеси відбуваються переважно на базальній площині 001 [14].

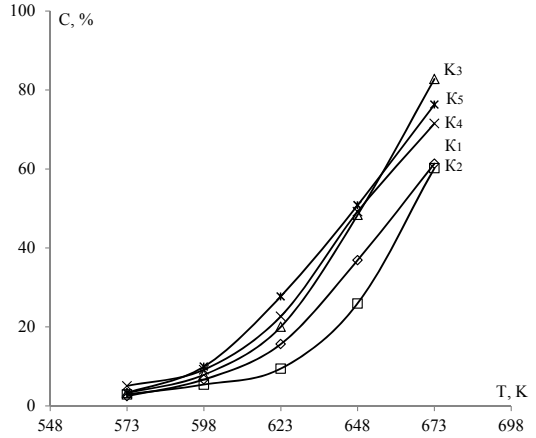

Рис. 1. Вплив температури (Т, К) на конверсію оцтової кислоти (С, %) у присутності каталізаторів K_1 – K_5; час контакту 8 с.

В усьому дослідженому інтервалі температур при збільшені температури до 623 К селективність утворення акрилової кислоти досить суттєво збільшується (рис.2.). А вже при збільшенні температури від 623 К до 673 К плавно зменшується для всіх типів каталізатора. Мінімальне значення селективності АК спостерігається при температурі 673 К для каталізатора K_2 - 30% VPO на аеросилі А-300 з пентаоксиду ванадію, підданого МХО (колба) і становить 7 %. Так, кращі значення селективностей

спостерігаються при температурі 623 К для каталітичних систем $К_1$ та $К_3$, а саме 83,3 % та 76 %.

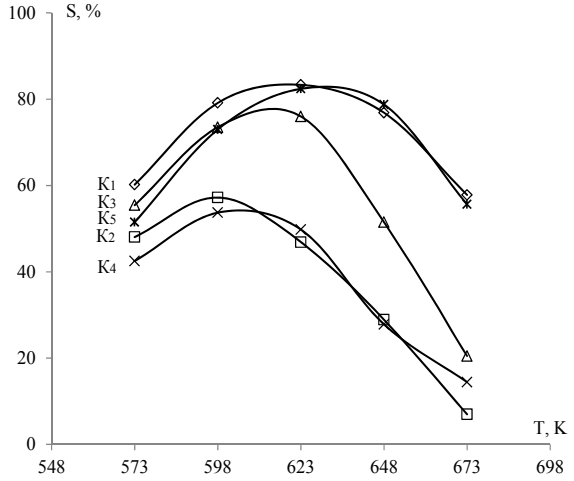

Рис. 2. Вплив температури (Т, К) на селективність утворення акрилової кислоти (S, %) у присутності каталізаторів $К_1$ – $К_5$; час контакту 8 с.

Як видно з рис. 3, вихід АК зростає з температурою поступово для всіх каталізаторів. Мінімальне значення виходу АК становить близько 10 % у присутності каталізаторів $К_1$ – $К_5$ при температурі процесу 573 К. Для каталітичних систем $К_2$, $К_3$ та $К_4$ вихід АК зростає до температури 648 К, а при збільшенні температури до 673 К зменшується. При збільшенні температури вихід АК для каталізаторів $К_1$ та $К_5$ суттєво збільшується. Максимальне значення виходу АК спостерігається при досягненні температури процесу 673 К для каталізатора $К_5$ – 42,4 %. Оптимальна температура процесу конденсації 648 К при якій вихід АК становить 40 %. Для порівняння: в цих же умовах вихід АК на масивному та нанесеному на силікагель VPO каталізаторі досягає тільки 29 й 22%, відповідно [17-18].

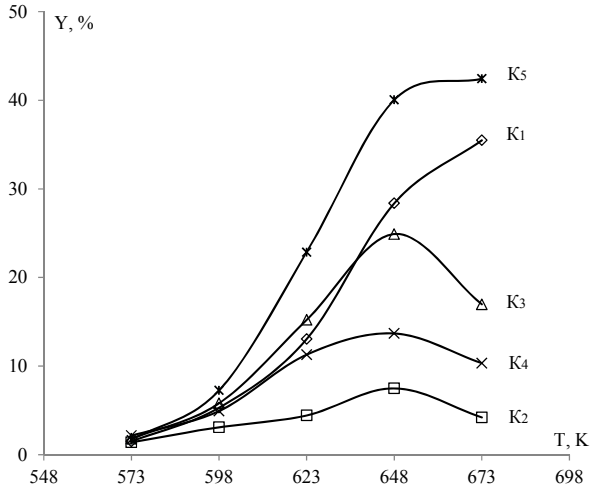

Рис. 3. Вплив температури (Т, К) на вихід акрилової кислоти (Y, %) у присутності каталізаторів $К_1$ – $К_5$; час контакту 8 с.

Аналізуючи результати експериментальних досліджень, можна однозначно стверджувати, що різні методи приготування VPO каталізатора суттєво впливають на його каталітичні властивості. Так, при синтезі в колбі при температурі кипіння н-бутанолу (117 ºС) формуються каталізатори з вищою питомою площею поверхні та з переважною орієнтацією на поверхні базальної площини VPO. Тому оптимальним методом приготування VPO каталізатора є його синтез з пентаоксиду ванадію з лимонною кислотою та бутанолом в колбі й додатковою термовакуумною обробкою при 270 ºС для формування фази пірофосфату. В присутності даного каталізатора ($К_5$) в оптимальних умовах (648 К та час контакту 8 с) вдалося досягти виходу акрилової кислоти 40,0 % при селективності її утворення 78,8 % та конверсії ОК 50,8 %.

4. Висновки. Застосування різних методів приготування VPO каталізатора дозволяє підвищити його ефективність в процесі одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом в газовій фазі. Оптимальною методикою приготування каталізатора для альдольної конденсації є синтез в колбі з бутанолом та наступною термовакуумною обробкою при 270 ºС. Оптимальними умовами здійснення каталітичного процесу є температура 648 К для системи $К_5$ – VPO з пентаоксиду ванадію з лимонною кислотою в бутанолі. Вихід акрилової кислоти при температурі 648 К становить 40 % при селективності її утворення 78,8 %.

Література

1. J. Zhang, X. Feng, Y. Zhao, W. Ji, C.T. Au, “Modeling and simulation of a bio-inspired symmetrical jumping robot”, Industrial & Engineering Chemistry Reearch, Vol. 53, pp. 8667–8674, May 2014.
2. X. Zhang, L. Lin, T. Zhang, H. Liu, X. Zhang “Characteristics of nonautonomous W-shaped soliton and Peregrine comb in a variable-coefficient higher-order nonlinear Schrödinger equation”, Chemistry Engineering Journal, Vol. 100, pp. 934–940, December 2016.
3. B. Yan, A. Mahmood, Y. Liang, B.Q. Xu, “Sustainable production of acrylic acid: Rb+- and Cs+-exchanged Beta zeolite catalysts for catalytic gas-phase dehydration of lactic acid “, Catal Today , Vol. 269, pp.65-73,July 2016.
4. X. Suo, H. Zhang, Q. Ye, X. Dai, H. Yu, R. Li, “Design and control of an improved acrylic acid process”, Chemistry Engineering Journal, Vol. 104, pp. 346-356, December. 2015.
5. L. Liu, B. Wang, Y. Du, Z. Zhong, A. Borgna, “High-pressure synthesis and superconductivity of the Yb-substituted Ba8−xYbxSi46 clathrates”, Appl. Catal. B: Environ., Vol. 1, pp. 174–175,2015.
6. G. Na¨fe, M.-A. Lo´pez-Martı´nez, M. Dyballa, M. Hunger, Y. Traa, T. Hirth, E. Klemm, “Deactivation behavior of alkali-metal zeolites in the dehydration of lactic acid to acrylic acid”, Journal of Catalysis, Vol. 329, pp. 413–424, September 2015.
7. R. Liu, T. Wang, D. Cai, Y. Jin, “Highly Efficient Production of Acrylic Acid by Sequential Dehydration and

Oxidation of Glycerol", Industrial & Engineering Chemistry Reearch, Vol. 53, pp. 8667–8674, May 2014.
8. P. Sun, D. Yu, Z. Tang, H. Li, H. Huang, "NaY Zeolites Catalyze Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid: Studies on the Effects of Anions in Potassium Salts", Industrial & Engineering Chemistry Reearch, Vol. 49, pp. 9082–9087, September 2010.
9. X. Li, Y. Zhang, "Highly Efficient Process for the Conversion of Glycerol to Acrylic Acid via Gas Phase Catalytic Oxidation of an Allyl Alcohol Intermediate", ACS Catalysis,Vol. 6, pp. 143-150, 2016.
10. Global Data, Acetic Acid World Supply Outweighs Demand, January 2011.
11. Patent 0343319 US, Process for preparing acrylic acid with high space-time ield / M. Goebel et al. // BASF SE., 2014.
12. J. Skubiszewska-Zieba, S. Khalameida, V. Sydorchuk. 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.
13. Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Івасів, В.В. Сидорчук, І.І.Шпирка, Н. І. Лапичак, "Підвищення ефективності B_2O_3–P_2O_5–WO_3–V_2O_5/SiO_2 каталізатора процесу альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом шляхом гідротермальної обробки носія", Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. –№ 841, С. 113–118, 2016.
14. 14.С.Халамейда, В.Зажигалов, "Механохімічна модифікація V-вмісних каталізаторів", Катализ и нефтехимия, № 11, С. 85-97, 2003.
15. 15.V. A. Zazhigalov,E. A. Diyuk,V. V. Sidorchuk,T. I. Miro nyk,"Synthesis of vanadium-phosphorus oxide catalysts supported on pyrogenic silica and titanium dioxide", Kinetics and Catalysis 2009, V. 50, P. 587–596.
16. V. Sydorchuk, V. Zazhigalov, S. Khalameida, E. Diyuk, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, L. Kuznetsova, "Solvothermal synthesis of vanadium phosphates in the form of xerogels, aerogels and mesostructures", Materials Research Bulletin, 2010, V. 45, P.1096–1105.
17. D. Yang, C. Sararuk, K. Suzuki, Z.X. Li, C.S. Li, "Effect of calcination temperature on the catalytic activity of VPO for aldol condensation of acetic acid and formalin", Chemistry Engineering Journal, Vol. 300, pp. 160–168, 2016.
18. Dan Yang, Dan Li, Haoyu Yao, Guoliang Zhang, Tiantian Jiao, Zengxi Li, Chunshan Li, and Suojiang Zhang, "Reaction of Formalin with Acetic Acid over Vanadium–Phosphorus Oxide Bifunctional Catalyst", Industrial & Engineering Chemistry Reearch, Vol. 54, pp. 6865-6873, 2015.

References

1. J. Zhang, X. Feng, Y. Zhao, W. Ji, C.T. Au, "Modeling and simulation of a bio-inspired symmetrical jumping robot", Industrial & Engineering Chemistry Reearch, Vol. 53, pp. 8667–8674, May 2014.
2. X. Zhang, L. Lin, T. Zhang, H. Liu, X. Zhang "Characteristics of nonautonomous W-shaped soliton and Peregrine comb in a variable-coefficient higher-order nonlinear Schrödinger equation", Chemistry Engineering Journal, Vol. 100, pp. 934–940, December 2016.
3. B. Yan, A. Mahmood, Y. Liang, B.Q. Xu, "Sustainable production of acrylic acid: Rb+- and Cs+-exchanged Beta zeolite catalysts for catalytic gas-phase dehydration of lactic acid ", Catal Today , Vol. 269, pp.65-73,July 2016.
4. X. Suo, H. Zhang, Q. Ye, X. Dai, H. Yu, R. Li, "Design and control of an improved acrylic acid process", Chemistry Engineering Journal, Vol. 104, pp. 346-356, December. 2015.
5. L. Liu, B. Wang, Y. Du, Z. Zhong, A. Borgna, "High-pressure synthesis and superconductivity of the Yb-substituted Ba8−xYbxSi46 clathrates", Appl. Catal. B: Environ., Vol. 1, pp. 174–175,2015.
6. G. Na¨fe, M.-A. Lo´pez-Martı´nez, M. Dyballa, M. Hunger, Y. Traa, T. Hirth, E. Klemm, "Deactivation behavior of alkali-metal zeolites in the dehydration of lactic acid to acrylic acid", Journal of Catalysis, Vol. 329, pp. 413–424, September 2015.
7. R. Liu, T. Wang, D. Cai, Y. Jin, "Highly Efficient Production of Acrylic Acid by Sequential Dehydration and Oxidation of Glycerol", Industrial & Engineering Chemistry Reearch, Vol. 53, pp. 8667–8674, May 2014.
8. P. Sun, D. Yu, Z. Tang, H. Li, H. Huang, "NaY Zeolites Catalyze Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid: Studies on the Effects of Anions in Potassium Salts", Industrial & Engineering Chemistry Reearch, Vol. 49, pp. 9082–9087, September 2010.
9. X. Li, Y. Zhang, "Highly Efficient Process for the Conversion of Glycerol to Acrylic Acid via Gas Phase Catalytic Oxidation of an Allyl Alcohol Intermediate", ACS Catalysis,Vol. 6, pp. 143-150, 2016.
10. Global Data, Acetic Acid World Supply Outweighs Demand, January 2011.
11. Patent 0343319 US, Process for preparing acrylic acid with high space-time ield / M. Goebel et al. // BASF SE., 2014.
12. J. Skubiszewska-Zieba, S. Khalameida, V. Sydorchuk. 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.
13. Nebesnyi R.V., Pikh Z.G., Ivasiv V. V., Sydorchuk V.V., Shpyrka I.I., N. I. Lapychak," Improving the efficiency of B2O3–P2O5–WO3–V2O5/SiO2 catalyst the aldol condensation of acetic acid with formaldehyde by hydrothermal treatment of carrier", Visnyk NU "LP" "Khimia, tekhnologiya rechovyn ta yikh zastosuvannia" ,no. 841, P. 113–118, 2016.
14. 14.S.Khalameida,V.Zazhigalov,"Mechanochemical modification V-contain catalysts", Catalysis and neftehymyya, Vol. 11, pp. 85-97, 2003.
15. 15.V. A. Zazhigalov,E. A. Diyuk,V. V. Sidorchuk,T. I. Miro nyk,"Synthesis of vanadium-phosphorus oxide catalysts supported on pyrogenic silica and titanium dioxide", Kinetics and Catalysis 2009, V. 50, P. 587–596.
16. V. Sydorchuk, V. Zazhigalov, S. Khalameida, E. Diyuk, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, L. Kuznetsova, "Solvothermal synthesis of vanadium phosphates in the form of xerogels, aerogels and mesostructures", Materials Research Bulletin, 2010, V. 45, P.1096–1105.
17. D. Yang, C. Sararuk, K. Suzuki, Z.X. Li, C.S. Li, "Effect of calcination temperature on the catalytic activity of VPO for aldol condensation of acetic acid and formalin", Chemistry Engineering Journal, Vol. 300, pp. 160–168, 2016.
18. Dan Yang, Dan Li, Haoyu Yao, Guoliang Zhang, Tiantian Jiao, Zengxi Li, Chunshan Li, and Suojiang Zhang, "Reaction of Formalin with Acetic Acid over Vanadium–Phosphorus Oxide Bifunctional Catalyst", Industrial & Engineering Chemistry Reearch, Vol. 54, pp. 6865-6873, 2015.

Шпирка І.І., Небесний Р.В., Піх З.Г., Сидорчук В.В., Халамейда С.В. Синтез VPO каталізаторів та їх використання для одержання акрилової кислоти з оцтової кислоти та формальдегіду

Досліджено вплив методу приготування VPO каталізаторів на їх ефективність у процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом з утворенням акрилової кислоти. Встановлено вплив температури на параметри процесу конденсації оцтової кислоти з формальдегідом. Спосіб приготування каталізатора впливає на фізико-хімічні властивості поверхні каталізатора, а як наслідок і на його каталітичні властивості в досліджуваному процесі. Запропоновано оптимальну методику приготування VPO каталізатора.

Ключові слова: акрилова кислота, оцтова кислота, формальдегід, тверді каталізатори, альдольна конденсація.

Shpyrka I.I., Nebesnyi R.V., Pikh Z.G., Sydorchuk V.V., Khalameida S.V. Synthesis of VPO catalysts and using them for obtaining acrylic acid from acetic acid and formaldehyde

The effect of VPO catalysts preparation method on their efficiency in the process of aldol condensation of acetic acid with formaldehyde to acrylic acid was investigated. The effect of temperature on the parameters of condensation process of acetic acid with formaldehyde was determined. The method of VPO catalyst preparation affects the physical and chemical properties of the catalyst surface and as a result on its catalytic properties in investigated process. The optimum method of VPO catalyst synthesis was proposed.

Keywords: *acrylic acid, acetic acid, formaldehyde, solid catalyst, aldol condensation.*

Шпирка Ірина Іванівна – аспірант кафедри технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка»; м. Львів, Україна; e-mail: iryna.i.shpyrka@lpnu.ua.

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

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.

Рецензент: д.т.н., професор ***Глікін М.А.***

Стаття подана 20.03.2017