

Дослідження каталітичних властивостей оксидів вольфраму та ванадію у процесі одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації

Р.В. Небесний, З.Г. Піх, І.І. Шпирка, К.В. Завалій, А.В. Лук'янчук, А.-Б.В. Шатан

*Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; nebesnyi@lp.edu.ua*

Досліджено каталітичні властивості суміші оксидів ванадію і вольфраму в процесі одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом. Встановлено значний вплив силікагелевого носія на каталітичні властивості каталізаторів. Визначено, що в той час як на каталізаторі $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ в масі вихід акрилової кислоти становить лише 3,4 %, то ці ж компоненти, нанесені на силікагелевий носій, забезпечують вихід акрилової кислоти 57,0 %. Виявлено, що властивості каталізаторів значно змінюються зі зміною марки силікагелю. Результати роботи підтвердили високу перспективність досліджень пористої структури каталізаторів синтезу акрилової кислоти методом альдольної конденсації, розроблення методів її регулювання.

Акрилова кислота (АК) є цінною сировиною для сучасної хімічної промисловості, оскільки вона та її похідні широко використовуються для виробництва суперабсорбентів, лакофарбової продукції [1], клеїв [2], текстильних матеріалів [3], будівельних сумішей та низки інших полімерних матеріалів.

Сучасне світове виробництво АК перевищує 5 млн т/рік. Згідно з аналітичними дослідженнями, ринок акрилатних мономерів має стійку тенденцію до зростання [4].

Нині найпоширенішим промисловим методом виробництва АК є двостадійне окиснення пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну [5]. Цей процес характеризується високими показниками конверсії та виходу цільового продукту [6]. Проте, з огляду на значну вартість основної сировини (пропілену), яка коливається в широких межах, дуже важливо розробити альтернативні методи виробництва АК.

Таким чином, актуальною є проблема розширення сировинної бази виробництва АК та впровадження нових, економічно й технологічно вигідних методів одержання АК на основі доступнішої сировини.

Значні перспективи застосування в хімічній промисловості мають процеси одержання акрилатів за допомогою альдольної конденсації карбонільних сполук, оскільки вони характеризуються низкою переваг, серед яких висока ефективність використання сировини та мала кількість побічних продуктів. Зацікавленість виробників хімічної продукції у впровадженні процесів конденсації саме по карбонільній групі пов'язана з можливістю одержання акрилатних мономерів через малу кількість стадій [7].

Промислове виробництво АК методом альдольної конденсації наразі не налагоджено, а тому актуальними є дослідження, спрямовані на підвищення ефектив-

ності каталізаторів цих процесів.

У попередніх дослідженнях встановлено, що промотування каталізатора $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ оксидами перехідних металів забезпечує досить високу конверсію оцтової кислоти (ОК) та формальдегіду (ФА) в процесі одержання АК в умовах еквімолярного співвідношення вихідних реагентів [8–10]. Доведено також, що каталізатор, який містить суміші двох оксидів перехідних металів $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, характеризується ще ліпшими показниками активності й селективності (як носій використано силікагель марки КСС-3, площа питомої поверхні 600 м²/г). Так, застосувавши такий каталізатор в оптимальних умовах (температура 593 К, час контакту 12 с), можна отримати АК з виходом за один прохід 57,4 % за селективності її утворення 93,7 % та конверсії ОК 61,1 % [11]. Заміна носія каталізатора на силікагель марки КСКГ (площа питомої поверхні 500 м²/г) помітно впливає на його властивості в процесі одержання АК альдольною конденсацією ОК з ФА. Вищі вихід і селективність утворення АК (57,0 та 89,0 % відповідно) отримано за час контакту 8 с і температури 653 К [12].

Значний вплив пористої структури каталізатора на його каталітичні властивості в досліджуваному процесі зумовлює необхідність глибшого вивчення ролі носія $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ у каталітичній системі. Крім того, в попередніх роботах оксиди вольфраму та ванадію використовували в різних кількостях виключно як промотори каталізаторів. Важливо дослідити їхні каталітичні властивості як компонентів каталізатора та окреслити шляхи підвищення ефективності каталітичних систем процесу альдольної конденсації ОК із ФА.

Метою цієї роботи є дослідження впливу носія на ефективність каталізатора, а також каталітичних властивостей суміші оксидів ванадію і вольфраму в процесі

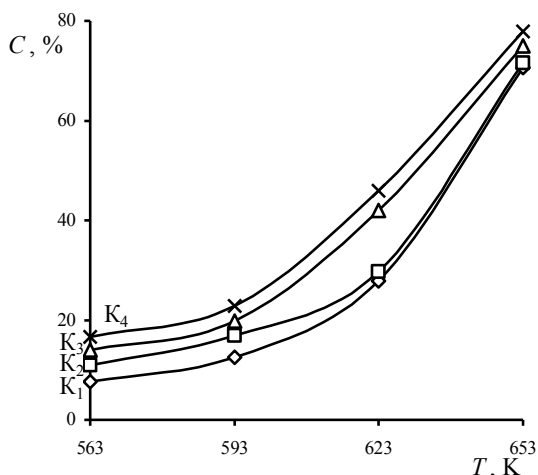


Рис. 1. Вплив температури (T , К) на конверсію оцтової кислоти (C , %) в присутності каталізаторів $K_1 - K_4$ відповідно

одержання АК методом альдольної конденсації.

Для досягнення поставленої мети потрібно вирішити такі завдання:

- дослідити властивості каталізатора $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ у процесі альдольної конденсації ОК з ФА;
- визначити вплив пористої структури каталізатора на його активність;

- встановити вплив вмісту суміші оксидів ванадію і вольфраму в каталізаторах на їхні каталітичні властивості;

- встановити вплив температури здійснення процесу на конверсію вихідних реагентів, селективність утворення та вихід АК.

Для виконання досліджень готували каталітичні системи на основі сумішей оксидів вольфраму і ванадію з різними масовими частками їх активної фази в каталізаторі методом просочування. Носієм слугував силікагель із площею питомої поверхні $500 \text{ м}^2/\text{г}$. Вміст оксидів WO_3 і V_2O_5 змінювали, щоб масова частка активної фази ($WO_3 + V_2O_5$) в каталізаторі становила 2,21 % (K_1), 8 % (K_2), 16 % (K_3) та 20 % (K_4), атомне співвідношення $W : V = 2 : 3$.

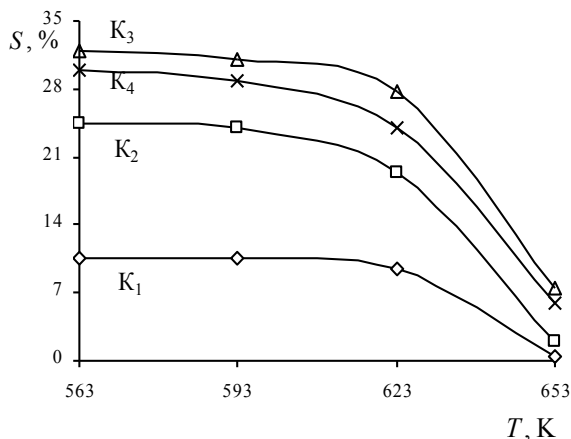


Рис. 2. Вплив температури (T , К) на селективність утворення акрилової кислоти (S , %) в присутності каталізаторів $K_1 - K_4$, відповідно

Приготовлено також каталітичну систему $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ без носія (масивний каталізатор) способом, аналогічним описаному в праці [6].

Каталітичні властивості розроблених каталізаторів досліджували в проточній установці зі стаціонарним шаром каталізатора.

Процес здійснювали в інтервалі температур 563–683 К за еквімолярного співвідношення вихідних реагентів і часі контакту 8 с.

У результаті виконання експериментів встановлено, що з підвищенням температури реакції в інтервалі 563–653 К активність каталізаторів істотно зростає (рис. 1). Найменше значення конверсії ОК спостерігали за температури 563 К і становило 7,7 % (K_1), найбільше – за температури 653 К і становило 77,9 % (K_4).

В інтервалі температур 563–623 К у присутності каталізаторів $K_1 - K_4$ селективність утворення АК майже не залежала від температури, а в міру подальшого її підвищення різко знижувалась (рис. 2). Максимальну селективність утворення АК спостерігали за температури реакції 653 К та вмісту суміші ванадій-вольфрам у каталізаторі 16 % (K_3) – 31,9 %.

З підвищенням температури до 623 К вихід АК зростає для всіх каталізаторів, а в міру подальшого її підвищення до 653 К вихід цільового продукту значно зменшувався (рис. 3).

Максимальний вихід досягався за температури 623 К для каталізатора K_3 – 11,6 %, а мінімальний за тієї ж температури становив 2,6 % для каталізатора K_1 .

Як впливає з результатів експериментів, суміш оксидів вольфраму та ванадію, нанесених на силікагель, порівняно низькоефективна в процесі газофазного одержання АК альдольною конденсацією ОК з ФА (таблиця). Таким чином, оксиди вольфраму і ванадію слід розглядати лише як промотори вихідного $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ каталізатора, які істотно підвищують його ефективність, але самі як компоненти каталізатора є малоактивними.

Водночас масивний каталізатор $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$

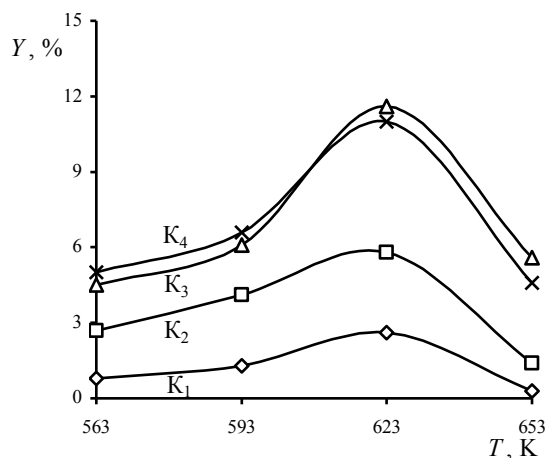


Рис. 3. Вплив температури (T , К) на вихід акрилової кислоти (Y , %) в присутності каталізаторів $K_1 - K_4$, відповідно

Каталізатори альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акриловій кислоті у газовій фазі

Каталітична система	Час контакту, с	Температура, К	Конверсія ОК, %	Селективність утворення АК, %	Вихід АК, %	Площа питомої поверхні, м ² /г
WO ₃ –V ₂ O ₅ /SiO ₂ *	8	623	42	27,7	11,6	350
B ₂ O ₃ –P ₂ O ₅ –WO ₃ –V ₂ O ₅	8	683	10,8	31,6	3,4	7
B ₂ O ₃ –P ₂ O ₅ –WO ₃ –V ₂ O ₅ /SiO ₂ **	8	653	64,1	89,0	57,0	365

* Наведені дані стосуються каталізатора К₃.

** Як носій використано силікагель марки КСКГ.

(без носія) характеризувався дуже низькою ефективністю в процесі одержання АК альдольною конденсацією. Очевидно, це пов'язано зі значно меншою площею питомої поверхні цього каталізатора – всього 7 м²/г (таблиця).

Встановлено, що суміш оксидів ванадію і вольфраму, нанесена на силікагель, виявляє незначну ефективність у процесі альдольної конденсації ОК з ФА – вихід цільового продукту (АК) не перевищує 11,6 %. Водночас додавання оксидів ванадію і вольфраму до каталізатора B₂O₃–P₂O₅/SiO₂ підвищує його активність і селективність утворення АК.

Для ефективного здійснення процесу альдольної конденсації ОК з ФА потрібні каталізатори з розвинутою внутрішньою поверхнею. Так, застосувавши нанесений каталізатор B₂O₃–P₂O₅–WO₃–V₂O₅/SiO₂, можна отримати АК з виходом 57,0 %, тоді як в присутності масивного B₂O₃–P₂O₅–WO₃–V₂O₅ каталізатора вихід цільового продукту не перевищує 3,4 %.

Значний вплив пористої структури каталізаторів на перебіг процесу, що вивчається, надає високої актуальності дослідженням, спрямованим на встановлення чіткого взаємозв'язку пориста структура каталізатора – активність і селективність каталізатора в процесі альдольної конденсації ОК з ФА в АК, та розроблення каталітичних систем із заданою пористою структурою.

1. *Pat.* 8227544 US / D.J. Trindade, P.W. Uhlianuk, assignee: E I du Pont de Nemours and Company, N 391602, filing date: 24.02.2009, publication date: 24.07.2012.

2. *Pat.* 8957127 US / Y.B. Patel, V.R. Foster, assignee: Elmer's Products, Inc., N 653764, filing date: 17.10.2012, publication date: 17.02.2015.

3. *Pat.* 8398804 US / N. Baqai, S. Ganz, P. Weedlun, assignee: N. Baqai, S. Ganz, P. Weedlun, N 004541, filing date: 11.01.2011, publication date: 19.03.2013.

4. Небесна Ю.В., автореф. дис. ... канд. техн. наук, спец. 05.17.04, Мін-во освіти і науки України, Нац. ун-т "Львів. політехніка", Львів, 2016.

5. *Pat.* 4490476 US / Piccolini, Richard J. (Newtown, PA), Smith, Michael J. (Southampton, PA), Заявл. 06.28.83, Опубл. 12.25.1984.

6. *Pat.* 6545178 US / Michio Tanimoto, Daisuke Nakamura, Tatsuya Kawajiri, assignee: Nippon Shokubai Co., Ltd. (Osaka, JP), N 314719/09 filing date: 18.05.1999, publication date: 08.04.2003.

7. Koichi Nagai, *Appl. Catal. A: General*, 2001, **221**, iss. 1–2, 367–377.

8. Жизневський В.М., Небесний Р.В., Івасів В.В., Шибанов С.В., *Доп. НАН України*, 2010, (10), 114–118.

9. Івасів В.В., Піх З.Г., Жизневський В.М., Небесний Р.В., *Там само*, 2011, (11), 126–130.

10. Nebesnyi Roman, Ivasiv Volodymyr, Dmytruk Yulia, Lapychak Nazariy, *East.-Eur. J. Enterpr. Technol.*, 2013, **6**, 6(66), 40–42.

11. Nebesnyi Roman, *Ibid.*, 2015, **1**, 6(73), 13–16.

12. Небесний Р.В., Піх З.Г., Шпирка І.І. та ін., *Вісн. НТУ "ХПР", Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, Харків, НТУ "ХПР"*, 2015, 62 (1171), 125–130.

Надійшла до редакції 02.11.2016 р.

Исследование каталитических свойств оксидов вольфрама и ванадия в процессе получения акриловой кислоты методом альдольной конденсации

*Р.В. Небесный, З.Г. Пих, И.И. Шпырка,
Е.В. Завалий, А.В. Лукьянчук, А.-Б.В. Шатан*

*Национальный университет "Львовская политехника",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; nebesnyi@lp.edu.ua*

Исследованы каталитические свойства смеси оксидов ванадия и вольфрама в процессе получения акриловой кислоты методом альдольной конденсации уксусной кислоты с формальдегидом. Установлено значительное влияние силикагелевого носителя на каталитические свойства катализаторов. Показано, что в то время как на катализаторе $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ в массе выход акриловой кислоты составляет только 3,4 %, то эти же компоненты, нанесенные на силикагелевый носитель, обеспечивают выход акриловой кислоты 57,0 %. Установлено, что свойства катализаторов значительно изменяются при изменении марки силикагеля. Результаты работы подтвердили высокую перспективность исследований пористой структуры катализаторов синтеза акриловой кислоты методом альдольной конденсации, разработки методов ее регулирования.

Investigation of the catalytic properties of tungsten and vanadium oxides in the process of acrylic acid obtaining by aldol condensation method

*R. Nebesnyi, Z. Pikh, I. Shpyrka,
K. Zavalii, A. Lukiyanchuk, A.-B. Shatan*

*The National University "Lvivska Politechnika",
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine; nebesnyi@lp.edu.ua*

The catalytic properties of the mixed vanadium and tungsten oxides in the process of acrylic acid obtaining by aldol condensation of acetic acid with formaldehyde were investigated. Significant effect of silica support on catalytic properties of the catalysts was shown. It was also shown that while on bulk $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ catalyst the yield of acrylic acid is only 3.4 %, these components deposited on silica support provide the acrylic acid yield 57.0 %. Variation of the catalytic properties of the catalysts while varying the brand of silica gel was observed. The results of the paper indicate high relevance of research of porous structure of the catalysts for acrylic acid synthesis by aldol condensation and development of the methods of porous structure regulation.