

Р.В. Небесний, В.В. Івасів, Ю.В. Дмитрук, С.В. Шибанов, С.В. Майкова
Національний університет “Львівська політехніка”

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ЗА ДОПОМОГОЮ АЛЬДОЛЬНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ

© Небесний Р.В., Івасів В.В., Дмитрук Ю.В., Шибанов С.В., Майкова С.В., 2013

Досліджено процес альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом у присутності твердих оксидних каталізаторах у газовій фазі. Встановлено оптимальний вміст активних компонентів у каталізаторі та оптимальний вміст промотора у каталізаторі процесу одержання акрилової кислоти.

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

The process of aldol condensation of acetic acid with formaldehyde in the presence of solid oxide catalysts in gas phase has been investigated. The optimum content of active components in the catalyst and the optimum content of promoter in the catalyst for the process of acrylic acid obtaining has been determined.

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

Постановка проблеми. Акрилова кислота є важливим продуктом органічного синтезу. Полімери на основі акрилової кислоти і її похідних використовуються у різних галузях промисловості, зокрема, під час виробництва органічного скла, оптоволоконних кабелів, суперабсорбентів, високоякісної лакофарбової продукції, модифікуючих добавок до бетонів тощо [1].

Основним промисловим методом одержання АК є двостадійне окиснення пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну. Цей процес супроводжується утворенням великої кількості різних побічних продуктів окиснення, що значно збільшує затрати на розділення продуктів реакцій. Альтернативним та перспективним є метод одержання акрилової кислоти (АК) за допомогою альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом у газовій фазі на твердих каталізаторах.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. З попередніх досліджень відомо, що каталізатори на основі оксидів бору та фосфору, промотовані оксидом вольфраму, є ефективними у процесі конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом з утворенням метакрилової кислоти [2]. Тому було вирішено дослідити вказані каталізатори у процесі одержання акрилової кислоти за допомогою конденсації оцтової кислоти з формальдегідом.

Мета роботи – встановити активність каталізаторів на основі оксидів бору, фосфору та вольфраму у процесі одержання акрилової кислоти та встановити оптимальний склад каталізатора для вказаного процесу.

Результати експериментів та їх обговорення. Конденсацію оцтової кислоти (ОК) з формальдегідом (ФА) здійснювали на $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ каталітичній системі. Першим етапом роботи було встановлення оптимального вмісту активних компонентів у каталізаторі. Для цього сумарну кількість оксидів бору, фосфору та вольфраму у каталізаторі змінювали так, щоб їх загальна маса становила 5, 10, 15, 20 та 25 % від маси каталізатора. Процес здійснювали за температури 653 К та часу контакту 12 с. Використовували еквімолярне співвідношення реагентів

(ОК:ФА = 1:1). Крім акрилової кислоти, в процесі утворювався ацетон (продукт конденсації двох молекул ОК).

Як бачимо з рис. 1, збільшення вмісту оксидів у каталізаторі незначно впливає на конверсію оцтової кислоти, яка коливається у межах 56,9 – 61,2 %. Селективність утворення АК помітно зростає за збільшення кількості оксидів у каталізаторі від 5 до 15 %, а за вмісту оксидів 20 та 25 % збільшується повільно та становить 88,8 та 92,1 % відповідно.

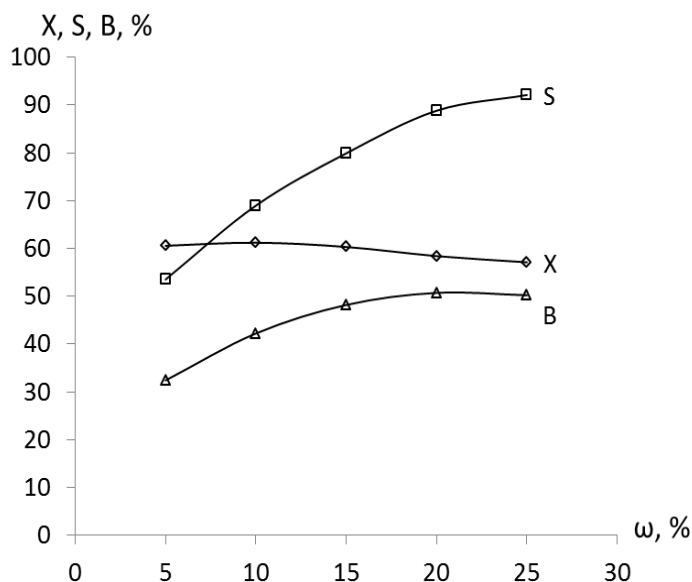


Рис. 1. Вплив вмісту активних компонентів у каталізаторі на конверсію (X) оцтової кислоти, селективність (S) та вихід (B) акрилової кислоти

Як бачимо з рис. 1, вихід акрилової кислоти зростає за збільшення кількості оксидів у каталізаторі від 5 до 20 %, що пов'язано з підвищенням селективності утворення цільового продукту за збільшення вмісту активних компонентів у каталізаторі. Максимальний вихід АК (50,6 %) зафіксовано на каталізаторі з вмістом оксидів 20 %. Подальше збільшення кількості активних компонентів не приводить до зростання виходу цільового продукту, а тому є недоцільним.

Отже, вміст активних компонентів 20 % у каталізаторі $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ є оптимальним для процесу альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом.

Далі на каталізаторі з оптимальним вмістом активних компонентів (20 % оксидів) встановлювали вплив вмісту промотора на каталітичні властивості досліджуваних каталізаторів у процесі конденсації ОК з ФА. Для цього вміст оксиду вольфраму змінювали так, що атомне співвідношення W/P становило 0,1; 0,3; 0,6; 1,0. Процес здійснювали в інтервалі температур 563 – 683 K, час контакту становив 12 с.

Як бачимо з рис. 2, за збільшення частки оксиду вольфраму у каталізаторі і температури здійснення процесу спостерігається підвищення конверсії ОК за усіх температур здійснення процесу. Так, найменше значення конверсії зафіксовано на каталізаторі з атомним співвідношенням W/P = 0,1 за температури 563 K – 21,1 %, а найбільше – на каталізаторі з W/P = 1,0 за температури 683 K – 68,8 %. Залежність селективності утворення акрилової кислоти від вмісту промотора має екстремальний характер за усіх температур здійснення процесу. Максимальне значення селективності отримано на каталізаторі з атомним співвідношенням W/P = 0,3 за температури 563 K – 95,4 %.

Вплив вмісту промотора на вихід АК показано на рис. 3. Найвищі значення виходу цільового продукту отримано за температури 653 K на каталізаторах з W/P = 0,3 та W/P = 0,6 – 50,7 та 49,7 % відповідно.

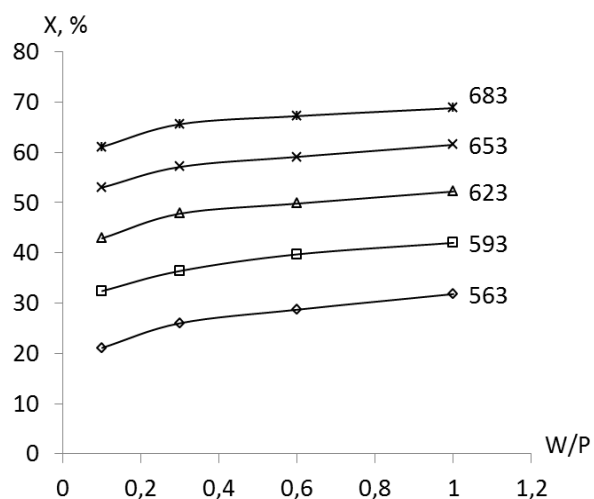


Рис. 2. Вплив вмісту промотора на конверсію оцтової кислоти за температур 563 – 683 K

Отже, найефективнішим каталізатором у досліджуваному процесі є каталізатор з атомним співвідношенням $W/P = 0,3$, на якому спостерігається максимальний вихід АК (50,7 %) за селективності її утворення 88,8 %, конверсія оцтової кислоти при цьому становить 57,1 %.

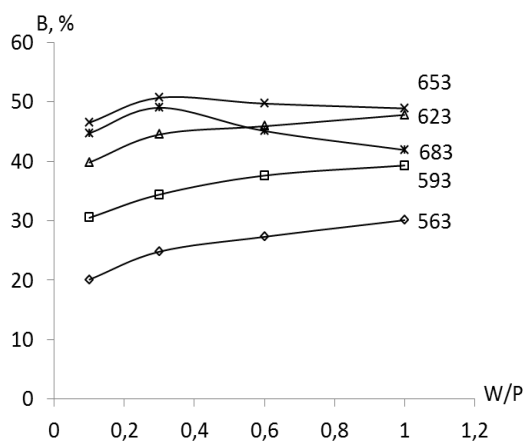


Рис. 3. Вплив вмісту промотора на вихід акрилової кислоти за температур 563 – 683 K

Висновки. Встановлено, що каталізатор складу $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ є активним у процесі газофазної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту. Досліджено вплив вмісту активної фази та промотора у каталізаторі на параметри вказаного процесу. Виявлено, що оптимальним каталізатором для досліджуваного процесу є каталізатор із вмістом активних компонентів 20 % та атомним співвідношенням $W/P = 0,3$. Цей каталізатор дає змогу досягнути вихід акрилової кислоти 50,6 % за один прохід за селективності її утворення 88,8 %. Конденсація оцтової кислоти з формальдегідом на розробленому каталізаторі уможливорює розширити сировинну базу одержання акрилової кислоти.

1. Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Дмитрук Ю.В., Шибанов С.В. Одержання метакрилової кислоти в присутності $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізаторів // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2011.– № 700. – С.205–207. 2. Patent 4677225 US, Process for the production of acrylic acid or methacrylic acid / Niizuma, Hiroshi (Aichi, JP), Miki, Toshiro (Tokyo, JP), Kojima, Shiro (Aichi, JP) and others; assignee: Toagosei Chemical Industry Co., Ltd. (Tokyo, JP). – № 736621; filing date: 21.05.1985; publication date: 30.06.1987.