



Науковий вісник НЛТУ України  
Scientific Bulletin of UNFU

<https://nv.nltu.edu.ua>

<https://doi.org/10.15421/40290227>

Article received 18.02.2019 p.

Article accepted 28.03.2019 p.

УДК 541.128.13



ISSN 1994-7836 (print)

ISSN 2519-2477 (online)

@ ✉ Correspondence author

I. I. Kubitska

iryana.i.shpyrka@lpnu.ua

**Р. В. Небесний, І. І. Кубицька, Т. В. Харандюк**

*Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна*

## СИНТЕЗ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ НА В-Р-V-W-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> КАТАЛІЗАТОРАХ, МОДИФІКОВАНИХ МЕХАНОХІМІЧНОЮ ОБРОБКОЮ

Досліджено вплив механохімічного оброблення каталізаторів на процес альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту в газовій фазі. Компоненти активної фази В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора впроваджено в структуру носія (силікагель марки КСКГ) під час його механохімічного оброблення у воді або під час механохімічного оброблення вологого гелю SiO<sub>2</sub> у процесі приготування силікагелю. Механохімічне оброблення здійснено за 300 об./хв, 500 об./хв, 650 об./хв та 800 об./хв. Каталітичні властивості одержаних каталізаторів досліджено в реакції альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом у температурному діапазоні від 573 до 673 К, часі контакту 8 с за еквімолярного співвідношення вихідних реагентів. Встановлено вплив температури реакції та умов механохімічного оброблення каталізатора на параметри процесу конденсації оцтової кислоти з формальдегідом. Кращим із досліджених є каталізатор, підданий механохімічній обробці у воді за 300 об./хв. Оптимальними умовами здійснення процесу є температура 648 К, час контакту 8 с. У зазначених умовах вдалося досягти виходу акрилової кислоти 65,8 % за селективності її утворення 91,3 % та конверсії ОК 72,1 %. Механохімічне оброблення каталізатора є простим та ефективним способом вдосконалення ефективності каталізаторів і дає змогу збільшити вихід АК на 8,8 %. Показано, що метод приготування каталізатора істотно впливає на його поруватості структуру.

**Ключові слова:** акрилова кислота; альдольна конденсація; гетерогенний каталіз; механохімічне оброблення.

**Вступ.** Акрилова кислота (АК) є багатотонажним продуктом промисловості органічного синтезу (Patent 8940401 US, 2015; Patent 7635737 US, 2009; Patent 7416783 US, 2008; Patent 7655708 US, 2010; Wang, Chen & Ghao, 2015), одним із найбільш перспективних методів синтезу якого є альдольна конденсація карбонільних сполук. Значною перевагою цього методу синтезу АК є можливість використання такої легкодоступної сировини, як природний газ та вугілля (Patent 9771314 US, 2016). Сьогодні промислове виробництво АК методом альдольної конденсації карбонільних сполук не налагоджено, що спричинено малою ефективністю відомих каталізаторів, коротким терміном їх роботи та закоксуванням поверхні каталізаторів. Саме тому створення активних та високоселективних каталізаторів альдольної конденсації є актуальним науково-технічним завданням.

Основними підходами для розроблення нових каталізаторів є підбір якісного та кількісного складу компонентів, а у випадку твердих каталізаторів – їх поруватості структури, забезпечення певних фізико-хімічних властивостей поверхні каталізаторів. Відомо, що порувата структура твердих каталізаторів має значний вплив на їх каталітичні властивості. Тому доцільним є вдосконалення каталітичних систем процесів альдольної конденсації

карбонільних сполук, модифікуючи їхні поруваті структуру методами механохімічної та гідротермальної оброблення. Зазначені методи оброблення поруватих матеріалів змінюють їхню кристалічну структуру, активують поверхню, що може покращити каталітичні властивості в хімічних перетвореннях (Skwarek, et al., 2011). Ці методи дають змогу змінювати параметри поруватості структури каталізатора (питомої площі поверхні (S), розмір пор (D) і розподіл пор за розміром (PSD)) у широких межах (Skubiszewska-Zieba, Khalameida & Sydoruk, 2016). Зокрема застосування методу попередньої гідротермальної оброблення носія В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора допомагає підвищити його ефективність у процесі одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом у газовій фазі (Nebesnyi, et al., 2016). Використання носія, що пройшов гідротермальне оброблення, для синтезу каталізатора дає змогу збільшити вихід акрилової кислоти на 10 %, порівняно з каталізатором, для синтезу якого використовували необроблений носій. Зважаючи на те, що модифікація поруватості структури має позитивний ефект у процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, доцільним є продовження досліджень впливу різних методів оброблення каталізаторів на їхні каталітичні властивості.

### Інформація про авторів:

**Небесний Роман Володимирович**, канд. техн. наук, пров. наук. співробітник, кафедра технології органічних продуктів.

**Email:** roman.v.nebesnyi@lpnu.ua

**Кубицька Ірина Іванівна**, мол. наук. співробітник, кафедра технології органічних продуктів. **Email:** iryna.i.shpyrka@lpnu.ua

**Харандюк Тетяна Валеріївна**, канд. техн. наук, мол. наук. співробітник, кафедра технології органічних продуктів.

**Email:** tetyanakharandyuk@gmail.com

**Цитування за ДСТУ:** Небесний Р. В., Кубицька І. І., Харандюк Т. В. Синтез акрилової кислоти на В-Р-V-W-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторах, модифікованих механохімічною обробкою. Науковий вісник НЛТУ України. 2019, т. 29, № 2. С. 131–134.

**Citation APA:** Nebesnyi, R. V., Kubitska, I. I., & Kharandiuk, T. V. (2019). Synthesis of acrylic acid on В-Р-V-W-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts modified by mechanicalchemical treatment. *Scientific Bulletin of UNFU*, 29(2), 131–134. <https://doi.org/10.15421/40290227>

*Мета роботи* – встановити вплив механохімічного оброблення  $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  катализатора на його ефективність у процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом з утворенням акрилової кислоти.

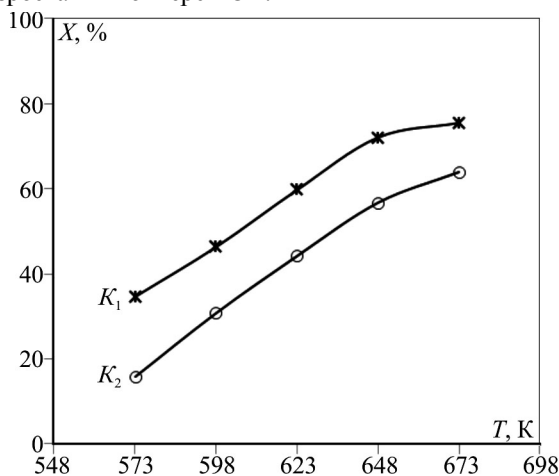
**Матеріали та методи дослідження.** Для досліджень було виконано механохімічне оброблення носія (силікагелю марки КСКГ) та вологого гелю  $SiO_2$  у водному розчині компонентів активної фази  $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  катализатора. Механохімічне оброблення виконували за 300-800 об./хв (таблиця). Атомне співвідношення компонентів В:Р:W:V у катализаторі становить 3:1:0,18:0,12. Каталітичні властивості отриманих катализаторів досліджено в температурному діапазоні від 573 до 673 К, часі контакту 8 с за еквімолярного співвідношення вихідних реагентів.

**Таблиця. Приготування катализаторів**

№ з/п	Метод оброблення	Швидкість оборотів
$K_1$	механохімічне оброблення силікагелю марки КСКГ	300 об./хв
$K_2$		800 об./хв
$K_3$		300 об./хв
$K_4$	механохімічне оброблення вологого гелю $SiO_2$	500 об./хв
$K_5$		650 об./хв
$K_6$		800 об./хв

Як джерело ФА для дослідження процесу альдольної конденсації використовували формалін, який одержували з параформу безпосередньо перед здійсненням процесу. Дослідження проводили в реакторі проточного типу з імпульсною подачею реагентів і стаціонарним шаром катализатора. Продукти реакцій аналізували методом газової хроматографії.

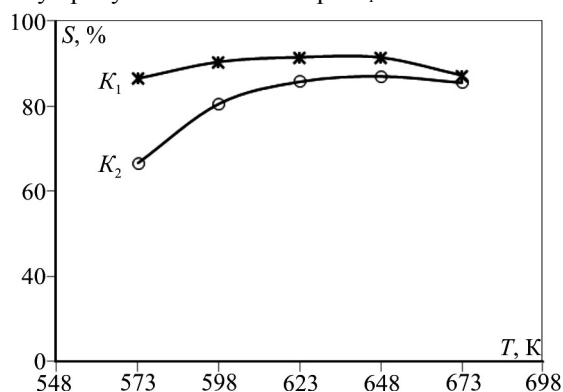
Результати досліджень та їх обговорення. Спершу було досліджено вплив механохімічного оброблення носія (силікагелю марки КСКГ) за 300 об./хв ( $K_1$ ) та 800 ( $K_2$ ) об./хв. Як видно з рис. 1, під час збільшення температури процесу конверсія ОК помітно зростає. Найвище значення конверсії ОК спостерігаємо за температури 673 К та часу контакту 8 с – 75,5 % для катализатора  $K_1$ . Для катализатора  $K_2$  теж є максимальне значення за температури здійснення процесу 673 К (64 %). Подальше збільшення температури процесу майже не впливає на зростання конверсії ОК.



**Рис. 1.** Вплив температури на конверсію оцтової кислоти (X, %) у присутності катализаторів  $K_1 - K_2$

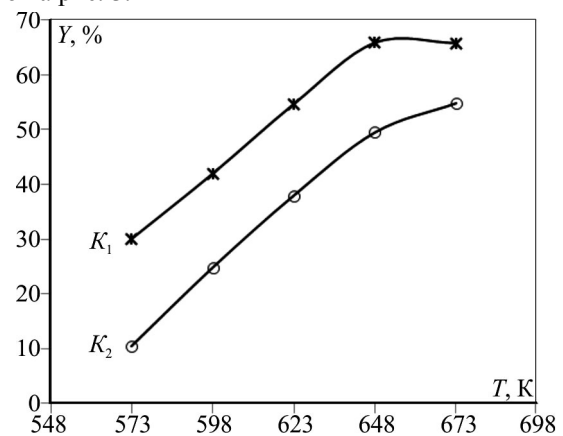
Як видно з рис. 2, в інтервалі температур 573-648 К селективність утворення акрилової кислоти плавно зростає і вона залишається на сталому високому рівні (86,4-91,3 % для  $K_1$  та 66,6-87,1 % для  $K_2$ ). За темпера-

тури 673 К селективність незначно зменшується. Найвище значення селективності утворення акрилової кислоти становить 91,3 % за температури процесу 648 К у присутності катализатора  $K_1$ .



**Рис. 2.** Вплив температури на селективність утворення акрилової кислоти (S, %) у присутності катализаторів  $K_1 - K_2$

Вихід АК зростає під час збільшення температури здійснення процесу від 573 К до 648 К і після досягнення температури 648 К поступово зменшується, як наведено на рис. 3.



**Рис. 3.** Вплив температури на вихід акрилової кислоти (Y, %) у присутності катализаторів  $K_1 - K_2$

Збільшення температури понад 673 К супроводжується зменшенням виходу АК для катализаторів, що пов'язано зі зниженням селективності утворення АК (див. рис. 2) та обмеженою термічною стійкістю катализаторів у таких умовах. Найбільше значення виходу АК спостерігаємо за температури процесу 648 К для катализатора  $K_1$ , що становить відповідно 65,8 %.

Отже, оптимальними умовами здійснення процесу альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом є температура процесу 648 К та час контакту 8 с. За цих умов вдалося досягти виходу акрилової кислоти 65,8 % у присутності катализатора з механохімічною обробкою носія за 300 об./хв, за селективності її утворення 91,3 % та конверсії ОК 72,1 %.

Також було приготовано катализатор способом механохімічного оброблення вологого гелю  $SiO_2$  за 300 об./хв. ( $K_3$ ), 500 об./хв. ( $K_4$ ), 650 об./хв. ( $K_5$ ) та 800 об./хв. ( $K_6$ ) з одночасним додаванням водного розчину компонентів активної фази. Внаслідок виконання експериментів встановлено, що в разі підвищення температури реакції активність катализаторів зростає у всьому інтервалі температур (573-673 К) (рис. 4).

Найвище значення конверсії ОК спостерігаємо за температури 673 К і часу контакту 8 с – 62,3 % для катализатора  $K_6$ , що є більшим, порівняно з катализатора-

ми  $K_4$ ,  $K_3$  та  $K_5$ , і становить відповідно 57,5; 51,4 та 32,8 %.

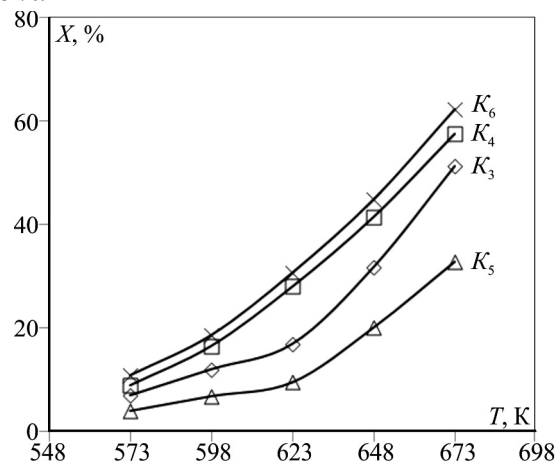


Рис. 4. Вплив температури на конверсію оцтової кислоти (X, %) у присутності каталізаторів  $K_3 - K_6$

Як видно з рис. 5, в інтервалі температур 573-648 К селективність утворення акрилової кислоти плавно зростає. У разі досягнення температури 673 К селективність помітно зменшується для каталітичних систем  $K_4$ ,  $K_5$  та  $K_6$ . А для каталізатора  $K_3$  селективність утворення АК різко знижується вже під час збільшення температури процесу від 648 К до 673 К. Найвище значення селективності утворення акрилової кислоти становить 81,1 % за температури процесу 648 К та часу контакту 8 с у присутності каталізатора  $K_6$ .

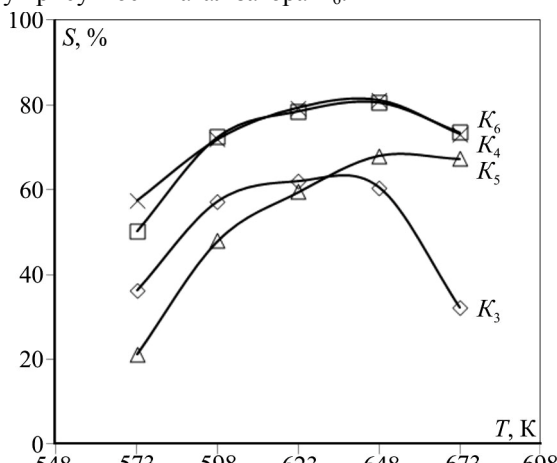


Рис. 5. Вплив температури на селективність утворення акрилової кислоти (S, %) у присутності каталізаторів  $K_3 - K_6$

Значне зростання виходу АК спостерігаємо до досягнення температури 673 К для трьох каталізаторів, а саме:  $K_6$ ,  $K_5$  та  $K_4$  (рис. 6). Для каталізатора  $K_3$  у разі збільшення температури процесу до 648 К вихід АК помітно зростає, а подальше збільшення температури процесу призводить до зменшення виходу АК на цьому каталізаторі. Оптимальною за виходом АК варто вважати температуру 673 К. Отже, за виходом АК каталізатори можна розділити в ряд:  $K_6(45,6\%) > K_4(42,3\%) \gg K_5(22,1\%) > K_3(16,6\%)$ .

Оптимальними умовами для конденсації ОК з ФА в АК є температура 648 К, у присутності каталізатора  $K_6$  вдалося досягнути виходу АК 36,4 % за селективності її утворення 81,1 % та конверсії ОК 44,9 %. Під час використання носія з механохімічної обробкою носія при 300 об./хв ( $K_1$ ) в аналогічних умовах вихід акрилової кислоти становить 65,8 % за селективності її утво-

рення 91,3 % та конверсії ОК 72,1 %, що є порівняно кращими результатами.

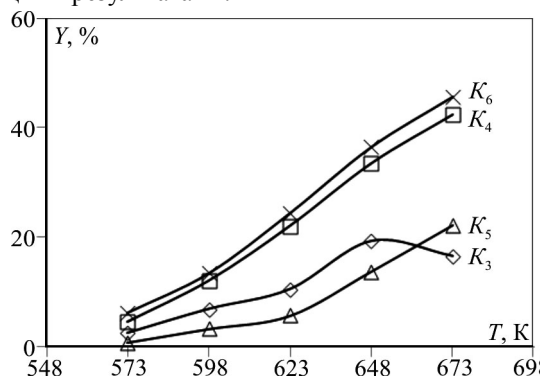


Рис. 6. Вплив температури на вихід акрилової кислоти (Y, %) у присутності каталізаторів  $K_3 - K_6$

На рис. 7. наведено порівняння каталітичної активності попередньо розробленого необробленого каталізатора на основі силікагелю марки КСКГ (Nebesny, et al., 2013); носія, який піддавали гідротермальній обробці за 150 °С (Nebesny, et al., 2016), каталізатор із механохімічною обробкою носія за 300 об./хв та каталізатор із механохімічною обробкою носія вологого гелю  $\text{SiO}_2$  за 800 об./хв в оптимальних умовах процесу – температурі процесу 648 К, часі контакту 8 с у процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом.

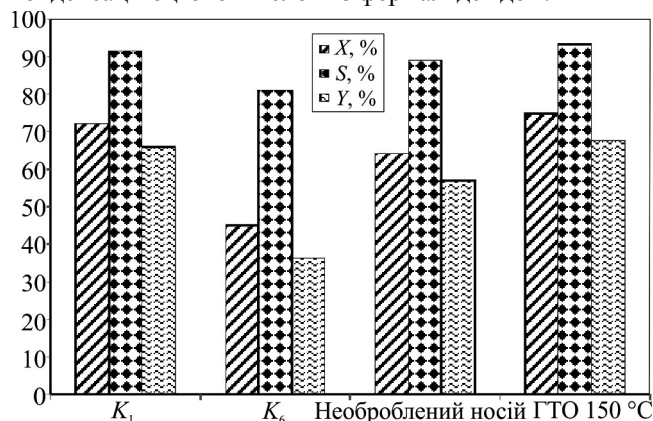


Рис. 7. Порівняння каталітичної активності каталізаторів альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом

Механохімічна та гідротермальне оброблення каталізаторів допомагає істотно підвищити ефективність каталітичної системи складу  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ . Каталітична система складу  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ , носія якого попередньо піддано гідротермальній обробці, дає змогу одержувати АК з виходом 67,6 % (Nebesny, et al., 2016), під час механохімічного оброблення у воді за 300 об./хв вдалося досягнути виходу АК 65,8 %, що є кращими результатами, порівняно з необробленим носієм (вихід АК 57 %) (Nebesny, et al., 2013). Отже, оброблення носія істотно впливає на вихід цільового продукту.

**Висновки.** Досліджено закономірності здійснення процесу альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту в газовій фазі під час механохімічного оброблення носія (силікагелю марки КСКГ) та вологого гелю  $\text{SiO}_2$  у водному розчині компонентів активної фази  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  каталізатора для модифікації поруватої структури каталізаторів і встановлення їх впливу на каталітичні властивості  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  каталізатора. Кращим із

досліджених є каталізатор, підданий механохімічній обробці у воді за 300 об./хв. Оптимальними умовами здійснення процесу є температура 648 К, час контакту 8 с. За цих умов вдалося досягнути виходу акрилової кислоти 65,8 % за селективності її утворення 91,3 % та конверсії ОК 72,1 %, що є кращими результатами, ніж на необробленому каталізаторі (вихід акрилової кислоти становить 57 %, за селективності її утворення 89 % та конверсії ОК 64,1 %). Механохімічне оброблення каталізатора є простим на ефективним способом вдосконалення ефективності каталізаторів і допомагає збільшити вихід АК на 8,8 %.

### Перелік використаних джерел

- Nebesnyi, R. V., Pikh, Z. H., Ivasiv, V. V., Sydoruk, V. V., et al. (2016). Pidvyshchennia efektyvnosti  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  katalizatora protsesu aldolnoi kondensatsii otstovoi kysloty z formaldehydom hidrotormalnoiu obrobkoiu nosiia. *Bulletin of the National University "Lviv Polytechnic". Series: Chemistry, Technology of Substances and their Application*, 841, 113–118. [In Ukrainian].
- Nebesnyi, R., Ivasiv, V., Dmytruk, Y., & Lapychak, N. (2013). Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6/6(66), 40–42.
- Patent 7416783 US. (2008). Resin particles comprising a (meth)acrylate copolymer and a surfactant having a sulfonic-acid or sulfonate group. Higashi Takashi, Kito Tetsuji Sasaki Yasushi, & Nambu Hiromi. Kao Corporation, filing date: 26.05.2005; publication date: 26.08.2008.
- Patent 7635737 US. (2009). Modified acrylic block copolymers for hydrogels and pressure sensitive wet adhesives. Shull, K. R., Guvendiren, M., & Messersmith, P. B. Quarles & Brady. LLP, filing date: 27.02.2009; publication date: 22.12.2009.
- Patent 7655708 US. (2010). Polymeric black pigment dispersions and ink jet ink compositions. House, G. L., & Wyand, A. T. Eastman Kodak Company, filing date: 22.03.2006; publication date: 02.02.2010.
- Patent 8940401 US. (2015). Clear coatings acrylic coatings. K. M. Felice, A. W. Emerson. Resinate Technologies, Inc., filing date: 10.06.2012; publication date: 27.01.2015.
- Patent 9771314 US. (2016). Process for preparing acrylic acid from formaldehyde and acetic acid. Brueggemann, T. C., Woerz, N. T., & Ruppel, A. BASF SE., filing date: 17.12.2015; publication date: 23.01.2016.
- Skubiszewska-Zieba, J., Khalameida, S., & Sydoruk, V. (2016). 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*, 504, 139–153. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.066>
- Skwarek, E., Khalameida, S., Janusz, W., Sydoruk, V., et al. (2011). Influence of mechanochemical activation on structure and some properties of mixed vanadium-molybdenum oxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 106(3), 881–894. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1744-x>
- Wang, Y., Chen, H., & Ghao, G. (2015). *Journal of Flow Chemistry*, 5(41), 87–94.

**R. V. Nebesnyi, I. I. Kubitska, T. V. Kharandiuk**  
Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

## SYNTHESIS OF ACRYLIC ACID ON B-P-V-W-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> CATALYSTS MODIFIED BY MECHANICALCHEMICAL TREATMENT

The influence of mechanochemical treatment of catalysts on the process of aldol condensation of acetic acid with formaldehyde into acrylic acid in the gas phase was investigated. The active phase components  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  of the catalyst studied during the mechanochemical treatment of the carrier (silica gel of the KSKG brand) and the wet gel  $SiO_2$  in the aqueous solution, which was performed in term to determine the influence of catalysts porous structure modification on the catalytic properties of the catalyst. Mechanochemical treatment was performed at 300 rpm, 500 rpm, 650 rpm and 800 rpm. The atomic ratio of components in catalyst B:P:W:V is 3:1:0.18:0.12. The catalytic properties of the obtained catalysts were investigated in the reaction of aldol condensation of acetic acid with formaldehyde at the temperature range from 573 to 673 K, the contact time of 8 s with the equimolar ratio of the initial reagents. The influence of the reaction temperature and the conditions of the mechanochemical treatment of the catalyst on the parameters of the condensation process of acetic acid with formaldehyde was established. The best of the investigations is a catalyst subjected to mechanochemical treatment in water at 300 rpm. The optimal conditions for the process are temperature 648 K, contact time 8 s. Under these conditions, it was possible to achieve the acrylic acid yield of 65,8 % with 91,3 % selectivity and 72,1 % of acetic acid conversion, which is better than that of a not treated catalyst (the yield of acrylic acid is 57 %, with a selectivity of 89 % and a conversion of 64,1 %). The comparison of the catalytic activity of the previously developed crude catalyst based on the silica gel of the KSKG; a carrier which was subjected to hydrothermal treatment at 150 °C, a catalyst with mechanochemical treatment of the carrier at 300 rpm and a catalyst with a mechanochemical treatment of a wet gel carrier  $SiO_2$  at 800 rpm in optimum conditions of the process. Mechanochemical treatment of the catalyst is simple and effective way to improve the efficiency of catalysts and allows to increase the yield of acrylic acid by 8,8 %. It is shown that the method of preparation of the catalyst significantly affect its porous structure.

**Keywords:** acrylic acid; aldol condensation; heterogeneous catalysis; solid catalysts; mechanochemical treatment.