

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”**

ЛАПИЧАК НАЗАРІЙ ІГОРОВИЧ

УДК 541.128.13

**ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНЕ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛАТНИХ
МОНОМЕРІВ ЗА СУМІЩЕНИМИ РЕАКЦІЯМИ КОНДЕНСАЦІЇ ТА
ЕСТЕРИФІКАЦІЇ**

Спеціальність 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

**АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук**

Львів – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному університеті "Львівська політехніка" Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат технічних наук, старший науковий співробітник
Івасів Володимир Васильович,
провідний науковий співробітник
кафедри технології органічних продуктів
Національного університету "Львівська політехніка"

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Курта Сергій Андрійович,
професор кафедри теоретичної та прикладної хімії ДВНЗ
«Прикарпатський національний університет імені
В.Стефаника» Міністерства освіти і науки України,
м. Івано-Франківськ

кандидат технічних наук, доцент
Бушуєв Андрій Сергійович,
доцент кафедри хімічних та фармацевтичних технологій
Інституту хімічних технологій Східноукраїнського
національного університету ім. В. Даля, м. Рубіжне

Захист відбудеться «1» грудня 2017 р. о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, Львів, пл. св. Юра 3/4, 8 корп., ауд. 339).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий «31» жовтня 2017 року.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07, д.т.н., професор

Дзіняк Б.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Найбільш цінними представниками ряду акрилатних мономерів є акрилова і метакрилова кислоти, метилакрилат та метилметакрилат. Широка область застосування цих сполук зумовлює щорічне зростання світового попиту на них. Зокрема, вони використовуються для виробництва різноманітних полімерних матеріалів, які є заміниками скла та основою дисплеїв, в медицині у вигляді оболонок лікарських препаратів, з них виготовляють текстильні хімікати, клеї та фарби тощо. У даний час у промисловості реалізовано декілька методів одержання акрилатних мономерів, проте усі вони мають суттєві недоліки. Так, недоліками існуючого ацетонціангідринового методу є складність технологічного оформлення та експлуатації внаслідок багатостадійності та необхідність використання високотоксичних мінеральних кислот таких як сульфатна та ціанідна, а недоліком методу окиснення алкенів є мала загальна селективність процесу, що зумовлює великі витрати на сировину та складність розділення цільових продуктів. Таким чином, продовжується пошук нових методів одержання акрилатних мономерів.

На противагу зазначеним процесам, які є промислово впровадженими, одержання акрилатних мономерів альдольною конденсацією карбонільних сполук є перспективним і має ряд суттєвих переваг: висока ефективність використання сировини та невелика кількість побічних продуктів, відсутність використання токсичних кислот, мала кількість стадій процесу. Методом альдольної конденсації пропіонової кислоти (ПК) і формальдегіду (ФА) одержують метакрилову кислоту (МАК). Шляхом здійснення реакції альдольної конденсації метилпропіонату (МП) з ФА у газовій фазі одержують МАК і метилметакрилат (ММА) на твердих катализаторах. Останній процес характеризується високою конверсією, проте його недоліком є значний гідроліз МП до пропіонової кислоти та метанолу. З вище описаних міркувань було вирішено додати ПК у реакційну суміш для здійснення суміщеної конденсації МП та ПК з ФА з метою зменшити гідроліз і отримати два цінних продукти за одну стадію. Важливим питанням є розроблення високоселективних катализаторів даного процесу, що є основною перешкодою на шляху до промислової реалізації виробництва ММА та МАК з етилену в декілька стадій, оскільки існуючі катализатори окремих процесів конденсації МП з ФА і ПК з ФА є недостатньо ефективні. Тому створення активних та селективних катализаторів конденсації та розроблення основ технології вказаного процесу є актуальним науково-технічним завданням.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертації відповідає науковому напрямку кафедри технології органічних продуктів Національного університету “Львівська політехніка” – “Теоретичні основи створення високоєфективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів і полімерів”; дисертаційна робота виконана в межах НДР “Теоретичні основи розроблення нових каталітичних систем для селективних перетворень органічних сполук” (номер держреєстрації 0116U004139).

Мета і завдання досліджень. Метою досліджень є створення основ технології одержання акрилатних мономерів суміщеними реакціями гетерогенно-каталітичної конденсації і естерифікації карбонільних сполук.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання досліджень:

- розробити активні та ефективні каталізатори процесу суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом в МАК та ММА;
- визначити оптимальні умови процесу та встановити оптимальний каталізатор процесу суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом в ММА та МАК;
- визначити ефективність і активність створених каталізаторів у процесі конденсації ПК і ФА з метанолом (М);
- визначити ефективність і активність розроблених каталізаторів у процесі конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою в акрилову кислоту;
- визначити вплив фізико-хімічних властивостей поверхні каталізаторів на їх каталітичні властивості;
- створити кінетичну модель процесу суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом, здійснити оптимізацію процесу;
- розробити принципову технологічну схему одержання МАК та ММА.

Об'єкт досліджень – конденсація і естерифікація карбонільних сполук.

Предмет досліджень – суміщені реакції конденсації формальдегіду з естером насиченої карбонової кислоти і насиченою карбоною кислотою та естерифікації метанолом на твердих багатокомпонентних каталізаторах в газовій фазі з одержанням ненасиченої карбонової кислоти та її естеру.

Методи дослідження. Проточний метод визначення каталітичних властивостей каталізаторів з наступним хроматографічним аналізом продуктів реакції; диференціальний метод дослідження кінетичних закономірностей реакції конденсації; імпульсна хроматографічна адсорбція та температурно-програмована десорбція для визначення кислотних властивостей поверхні розроблених каталізаторів; метод теплової десорбції аргону для визначення питомої площі поверхні, пористості та розподілу розміру пор каталізатора.

Наукова новизна одержаних результатів. Уперше встановлено закономірності процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом і без нього з метою сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти на розроблених активних каталізаторах на основі оксидів бору та фосфору, промотованих сумішшю оксидів перехідних металів та сумішами оксидів перехідного металу з основним оксидом, у газовій фазі. Встановлено, що найбільш ефективним каталізатором здійснення цього процесу є каталізатор $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$, також встановлено що він є ефективним і у процесі газофазної конденсації пропіонової кислоти і формальдегіду у присутності метанолу. Визначено основні закономірності одержання акрилової кислоти. Визначено кінетичні параметри процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом і без нього у газовій фазі та запропоновано кінетичні

рівняння на основі яких розроблено кінетичну модель даного процесу. Встановлено та підтверджено, що як і у раніше дослідженому процесі конденсації МП з ФА так і у запропонованому процесі взаємодія компонентів найефективніше відбувається у порах в яких радіус становить 3,6 – 6 нм на слабких кислотних активних центрах, в котрих енергія активації десорбції аміаку не перевищує 30 кДж/моль.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено активний та ефективний каталізатор $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$ для процесу суміщених реакцій газофазної конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом, з одержанням таких цінних акрилатних мономерів – метакрилової кислоти і метилметакрилату. Запропоновано метод одержання акрилової кислоти з сировини не нафтового походження з селективністю понад 90 %. На основі створеної кінетичної моделі виконано оптимізацію процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом. Порівняно з процесом конденсації МП і ФА вдалось досягнути збільшення сумарної селективності одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти на 12,5 %. Створено основи технології одержання акрилатних мономерів: метакрилової кислоти і метилметакрилату сумарний вихід яких становить 47,5 % за один прохід, і 96,3 % при рециркуляції непрореагованих речовин. Застосовано розроблену каталітичну систему в процесі сумісної конденсації та естерифікації пропіонової кислоти з формальдегідом та метанолом в газовій фазі, що дозволяє одержувати метакрилову кислоту та метилметакрилат із сумарним виходом 64,9 % при рециркуляції непрореагованих метанолу та пропіонової кислоти.

Ефективність і активність створеної каталітичної системи для процесу одержання метакрилової кислоти і метилметакрилату підтверджено результатами випробувань, що проводились на ТОВ "Карпатнафтохім".

Особистий внесок здобувача. Автор роботи особисто здійснив аналіз джерел літератури, виконав усі експериментальні дослідження, провів обробку отриманих результатів. Разом із науковим керівником к.т.н., с.н.с. Івасівим В.В. було обрано мету дослідження, обговорено основні результати і сформовано основні положення та висновки по дисертації, написано статті у наукових фахових виданнях та тези доповідей на наукових конференціях. Результати експериментальних досліджень, які були одержані автором, є найважливішою складовою опублікованих наукових праць, де викладено основні результати дисертаційного дослідження. Внесок автора у вирішення питань, що виносяться на захист, є основним.

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати дисертаційної роботи обговорені на: VII Міжнародній науково-технічній конференції "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості", (м. Львів, 2014 р.), П'ятнадцятій науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2015» (м. Львів, 2015 р.), Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (APCTOS2), (м. Львів, 2015 р.), Міжнародній науково-технічній конференції "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості" (м. Львів, 2016 р.), 5th International Academic Conference of Young Scientists "Chemistry & Chemical Technology" (Lviv, 2017).

Публікації. За результатами експериментальних досліджень опубліковано 5 статей у фахових виданнях України, з них 4 статті у виданнях, що входять до наукометричних баз даних, а також 5 тез доповідей на наукових конференціях.

Об'єм та структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, основної частини (шести розділів), висновків, списку використаних джерел (найменувань). Матеріали основної частини викладені на 121 сторінках, містять 48 рисунків і 13 таблиць. Повний обсяг дисертації – 140 сторінок; обсяг, який займають ілюстрації, таблиці, список використаних джерел літератури і додатки становить 40 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми сумісного одержання метакрилової кислоти та її естеру суміщеними конденсацією та естерифікацією, сформульовано мету дисертаційної роботи та завдання досліджень, вказано об'єкт та предмет досліджень, висвітлено наукову новизну та практичну цінність роботи. Зазначено інформацію про апробацію роботи та публікації, в яких відображено основний зміст роботи.

У першому розділі наведено основні промислові методи одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів, здійснено аналіз і відзначено переваги та недоліки кожного з цих методів. Велику увагу звернуто на процеси газофазної конденсації карбонільних сполук як перспективні методи одержання акрилатних та метакрилатних мономерів. Наведено різні підходи до створення ефективних каталітичних систем для вказаного процесу; обґрунтовано необхідність подальших досліджень в цій області. На основі огляду літератури сформульовано мету і основні напрямки досліджень.

У другому розділі описано методики експериментів та вказані засоби і способи обробки одержаних результатів, зазначено об'єкти досліджень. Для приготування каталізаторів процесу сумісної конденсації МП і ПК з ФА у газовій фазі використовували водорозчинні сполуки та сполуки, розчинні у азотній кислоті, що містять елементи, необхідні для відтворення потрібного якісного складу каталізатора. Як носій використовували силікагель з питомою площею поверхні 500 м²/г. Для дослідження каталітичної активності каталізаторів використовували установку проточного типу з нерухомим шаром каталізатора. Продукти реакції аналізували хроматографічним методом за допомогою полум'яно-іонізаційного детектора. Внутрішню структуру каталізатора, а саме питому площу поверхні та пористість, розраховували методом Барретта – Джойнера – Халенди з ізотерм адсорбції-десорбції азоту. Кислотні властивості поверхні каталізаторів досліджували методом термопрограмованої десорбції аміаку. Кінетичні дослідження здійснювали в реакторі проточного типу з імпульсною подачею реакційної суміші при низькій конверсії реагентів в кінетичній області перебігу реакції.

Третій розділ присвячено розробці ефективних каталізаторів та визначенню оптимальних умов здійснення процесу сумісної конденсації МП і ПК з ФА в газовій фазі. Склад досліджених каталізаторів наведено в табл. 1. На першому етапі досліджено каталітичні системи $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ та $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ на їх

активність у процесі сумісної конденсації МП і ПК з ФА, оскільки відомо, що їх застосовують у індивідуальних процесах альдольної конденсації МП і ФА та ПК і ФА відповідно. Також з аналізу літературних даних виявлено, що використання оксиду Ві у якості промотора до цезієвого каталізатора нанесеного на силікагель, забезпечило збільшення конверсії реагентів, тому було створено $B_2O_3-P_2O_5-Vi_2O_3/SiO_2$ каталітичну систему для перевірки промотуючої здатності оксиду вісмуту. Варто зазначити, що на непромотованому бор-фосфорному каталізаторі, нанесеному на силікагель утворення цільових продуктів практично не відбувається. Загальна кількість активної фази в каталізаторі становить 20 % мас; мольне співвідношення оксидів $B_2O_3:P_2O_5:Me_xO_y - 3:1:0,3$ відповідно.

Таблиця 1

Склад розроблених каталізаторів

Kt	Компоненти	Мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:Me_xO_y$
K ₁	$B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2$	3:1:0,3
K ₂	$B_2O_3 - P_2O_5 - Bi_2O_3$	3:1:0,3
K ₃	$B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3$	3:1:0,3
Kt	Компоненти	Мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:ZrO_2:Me_xO_y$
K ₄	$B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - Cs_2O$	3:1:0.15:0.15
K ₅	$B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - Na_2O$	3:1:0.15:0.15
K ₆	$B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - K_2O$	3:1:0.15:0.15
K ₇	$B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - CaO$	3:1:0.15:0.15
Kt	Компоненти	Мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5: Me_xO_y:Me_xO_y$
K ₈	$B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - Bi_2O_3$	3:1:0.15:0.15
K ₉	$B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - SrO$	3:1:0.15:0.15
K ₁₀	$B_2O_3 - P_2O_5 - Bi_2O_3 - SrO$	3:1:0.15:0.15
K ₁₁	$B_2O_3 - P_2O_5 - Bi_2O_3 - WO_3$	3:1:0.15:0.15
K ₁₂	$B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3 - SrO$	3:1:0.15:0.15
K ₁₃	$B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3$	3:1:0.15:0.15
K ₁₄	$B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3$	3:1:0.3:0.3

Примітка: Kt – каталізатор.

Дослідження здійснювали при часі контакту 12 с в інтервалі температур 563 ÷ 683 К. Як джерело формальдегіду було використано формалін (37%-й розчин ФА у воді). Мольне співвідношення реагентів МП:ПК:ФА у реакційній суміші становило 1:1:2. Вихід та селективність утворення продуктів реакції розраховували за сумішню МП і ПК.

Встановлено, що сумарна конверсія МП і ПК досить висока і зростає з підвищенням температури, а при температурі вище 653 К має значення понад 60 % (рис. 1). Сумарна селективність утворення цільових продуктів у межах температур 563-593 К досягає значень понад 92 % на усіх досліджуваних каталізаторах (рис. 2).

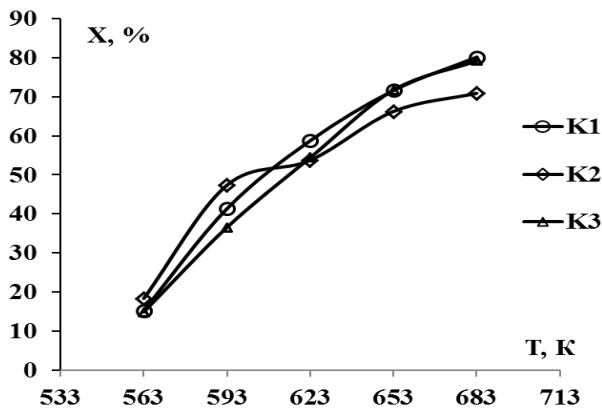


Рис. 1. Залежність сумарної конверсії МП і ПК від температури процесу при часі контакту 12 с в присутності каталізаторів K_1 , K_2 , K_3 , відповідно.

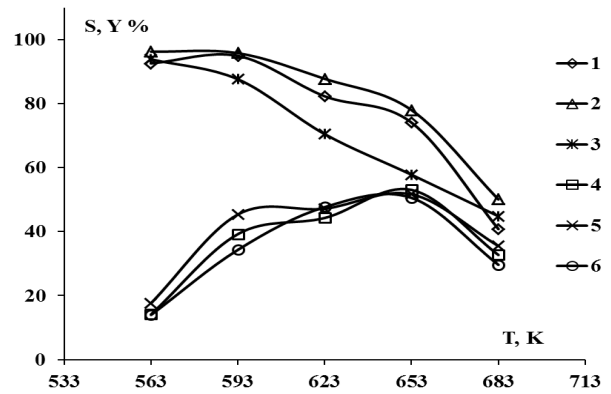


Рис. 2. Залежність сумарної селективності (1-3) та сумарного виходу (4-6) MMA та МАК від температури процесу при часі контакту 12 с на каталізаторах K_1 , K_2 , K_3 .

Оптимальними умовами одержання MMA та МАК в даному випадку вважаємо температуру 653 К, час контакту 12 с та каталізатор бор-фосфорний промотований оксидом цирконію. За цих умов сумарна конверсія процесу становить – 71,6 %, а сумарний вихід за один прохід – 53,1 %, який є найбільшим.

Оскільки МАК утворюється внаслідок альдольної конденсації ПК з ФА, а також внаслідок гідролізу MMA, то селективність утворення MMA є досить низькою. Також за температури понад 653 К селективність утворення МАК і MMA зменшується, в той час як селективність утворення товарного, але нецільового продукту діетилкетону зростає, тому здійснювати процес сумісної конденсації МП і ПК з ФА при цих температурах недоцільно. Для запобігання гідролізу MMA та збільшення його частки в продуктах було вирішено додати метанол в реакційну суміш, що теоретично мало б змістити рівновагу в бік утворення естеру. Мольне співвідношення реагентів становило метанол:МП:ПК:ФА = 1:1:1:2.

Виявлено, що додавання метанолу в реакційну суміш дійсно збільшує частку MMA в продуктах у всьому інтервалі температур. Особливо це помітно на каталізаторі промотованому оксидом цирконію (рис. 3), де селективність утворення MMA зростає до 17,9 % при температурі 653 К (селективність утворення MMA у процесі без метанолу становила всього лиш 5,2 %). Також встановлено, що вміст метанолу у реакційній суміші, окрім збільшення частки MMA у продуктах, збільшує і сумарну селективність одержання MMA і МАК (рис. 4).

Оптимальними умовами одержання MMA та МАК у процесі з метанолом у реакційній суміші є час контакту 12 с та температура 653 К. У вказаних умовах найкращим за селективністю утворення MMA є каталізатор промотований оксидом цирконію. Сумарна селективність утворення MMA і МАК за один прохід на ньому становить 91 %, а сумарний вихід 43,3 %.

Отже, каталітичні системи $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$, $B_2O_3-P_2O_5-Bi_2O_3/SiO_2$ та $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ є активними та селективними в процесі сумісної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом в газовій фазі з утворенням метилметакрилату та метакрилової кислоти. Однак селективність утворення одного з цільових продуктів – метилметакрилату (більш цінного) – є досить низькою.

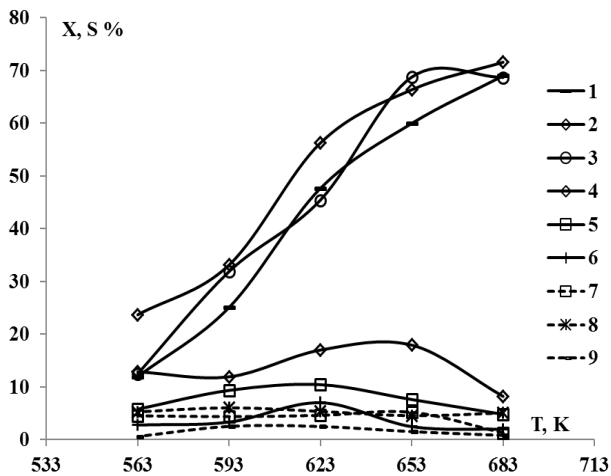


Рис. 3. Залежність сумарної конверсії МП і ПК (1-3) та селективності утворення ММА у присутності метанолу (3-6) та без нього (7-9) від температури процесу при часі контакту 12 с на у присутності каталізаторів K_1 , K_2 , K_3

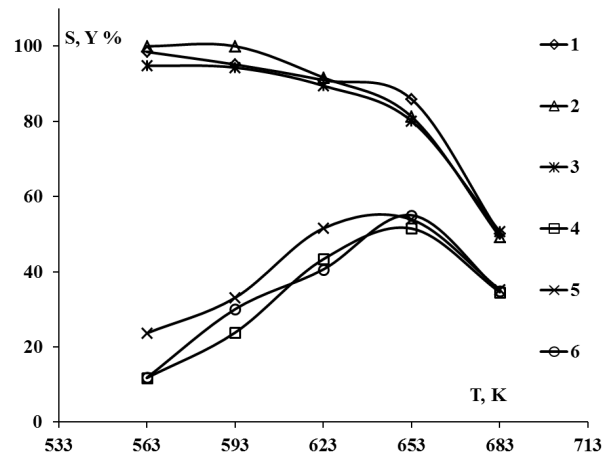


Рис. 4. Залежність сумарної селективності (1-3) та сумарного виходу (4-6) ММА та МАК від температури здійснення процесу при часі контакту 12 с на у присутності метанолу на каталізаторах K_1 , K_2 , K_3

Відомо, що в процесах альдольної конденсації активними є каталізатори основного типу, що містять сполуки лужних та лужноземельних металів нанесені на силікагель. Тому на наступному етапі досліджень з метою підвищення селективності утворення ММА до складу B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2/SiO_2 каталізатора, який забезпечує високу конверсію процесу та найвищу селективність утворення ММА в процесі з використанням метанолу, додати ще один промотор – основний оксид, а саме оксиди натрію, калію, цезію та кальцію.

Встановлено, що конверсія реагентів зростає з ростом температури на усіх каталізаторах. Залежність сумарної селективності утворення ММА і МАК зображено на рис. 5. Найвищі значення селективності утворення цільових продуктів досягнуто в інтервалі температур 563–623 К понад 90 % на усіх каталітичних системах.

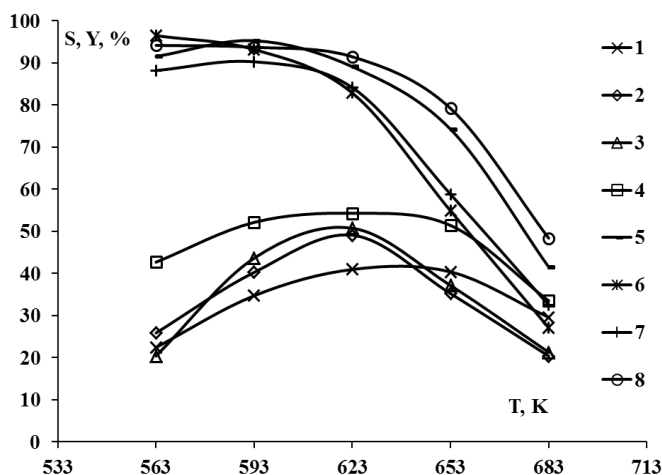


Рис. 5. Залежність сумарної селективності (1-4) та сумарного виходу (5-8) ММА та МАК від температури здійснення процесу на каталізаторах K_4 , K_5 , K_6 , K_7 , при часі контакту 12 с.

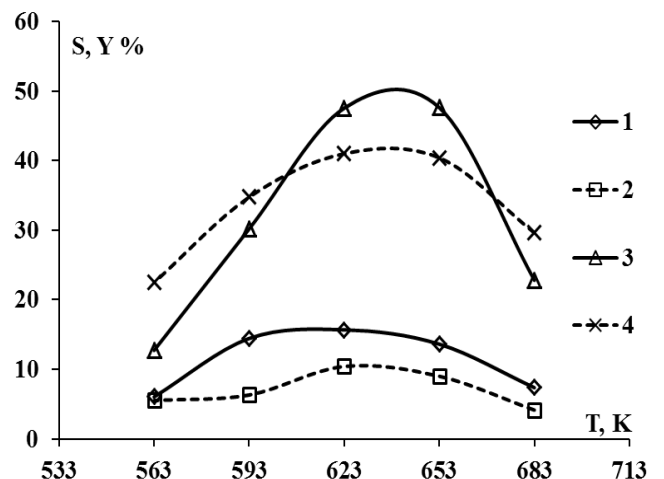


Рис. 6. Залежність селективності утворення (1-2) ММА і сумарного виходу (3-4) ММА і МАК від температури в присутності метанолу при часі контакту 12 с в присутності каталізатора K_4 .

Найбільше значення сумарної селективності досягнуто на каталізаторі промотованому сумішшю оксидів цирконію і натрію, яке становить 96,5 % за температури 563 К. Стосовно сумарного виходу ММА і МАК, то він має максимум за температури 623 К на усіх каталітичних системах та становить 54,3 % що досягнуто на каталізаторі промотованому сумішшю оксидів цирконію і кальцію.

Однак, лише на каталізаторі K_4 відбулось бажане збільшення селективності утворення ММА у процесі без додавання метанолу. Таким чином, цей каталізатор є найбільш ефективним за селективністю утворення ММА з-поміж даної серії, а оптимальними умовами є температура 623 К та час контакту 12 с, за яких вихід становить 41,0 % з сумарною селективністю утворення цільових продуктів 89,1 %.

На наступному етапі каталітична система $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-Cs_2O$ була використана у процесі з додаванням метанолу. Встановлено, що додавання метанолу у реакційну суміш збільшує селективність утворення ММА (рис. 6), а також і вихід цільових продуктів. Так, показники сумарної селективності та виходу підвищились на 5,3 % і 6,6 % за оптимальної температури 623 К.

Отже, розроблені каталітичні системи з сумішшю промоторів основного оксиду і оксиду цирконію, також є активними та селективним для процесу сумісної конденсації МП і ПК з ФА як у присутності метанолу, так і без. Однак недоліками цих систем є зменшення конверсії вихідних реагентів, внаслідок чого зменшується вихід цільових продуктів. Також бажаного збільшення селективності утворення ММА було одержано лише у процесі без метанолу на 4 %, в той час як у процесі з метанолом відбулось навпаки зниження на 2,2 % у порівнянні з каталізатором промотованим індивідуальним оксидом цирконію.

Також у літературних джерелах знайдено інформацію про використання суміші двох промоторів кислотного типу, на яких одержано кращі результати досліджень, ніж при використанні індивідуальних сполук. Тому в подальших дослідженнях до вихідного $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ було введено суміші промоторів кислотного типу.

Загальна кількість активних компонентів у каталізаторі становила 20 % мас. Мольне співвідношення оксидів B_2O_3 та P_2O_5 у каталізаторі становило відповідно 3:1. Вміст оксидів промоторів обрано так, щоб мольне співвідношення компонентів $B_2O_3:P_2O_5:X:Y$ становило 3:1:0,15:0,15, де X, Y – оксиди перехідних металів з ряду ZrO_2 , Bi_2O_3 , SrO , WO_3 (співвідношення вказані відносно вмісту оксиду фосфору). Досліджували наступні пари промоторів $ZrO_2:Bi_2O_3$, $ZrO_2:SrO$, $Bi_2O_3:SrO$, $Bi_2O_3:WO_3$, $WO_3:SrO$, $ZrO_2:WO_3$.

Встановлено, що конверсія вихідних реагентів зростає з ростом температури, а сумарна селективність утворення ММА та МАК спадає, тому що при температурі вище 623 К активно відбувається процес утворення ДЕК (рис. 7). На усіх досліджених каталізаторах сумарна селективність у інтервалі температур 563-593 К коливається в межах 94-98 %, тобто розроблені каталізатори є високоселективними.

Сумарний вихід цільових продуктів суттєво зростає до температури 623 К на всіх досліджуваних каталізаторах. При підвищенні температури понад 623 К сумарний вихід ММА та МАК знижується, внаслідок зменшення селективності утворення цільових продуктів та збільшення виходу побічного продукту при високих температурах. Найбільший вихід естеру і кислоти одержано в присутності каталізатора, промотованого сумішшю оксидів $Bi_2O_3:WO_3$ – 63,9 % (рис.7).

Найбільшу селективність утворення MMA, котрий є більш цінним продуктом, одержуємо на катализаторі промотованому сумішшю оксидів $ZrO_2:WO_3$, тому саме цей катализатор буде оптимальним за виходом MMA. Оптимальними параметрами процесу на вказаному катализаторі є час контакту 12 с і температура 623 К, при яких сумарна селективність становить 90,3 % та сумарний вихід за один прохід 56,7 %.

Далі був проведений процес з додаванням метанолу у реакційну суміш на вказаній оптимальній системі. Встановлено, що додавання метанолу дозволяє збільшити співвідношення MMA/МАК (рис. 8), що свідчить про збільшення селективності утворення MMA. На катализаторі, промотованому сумішшю оксидів цирконію і вольфраму, співвідношення MMA/МАК змінилось найбільш відчутно, що робить цей катализатор найкращим за селективністю утворення MMA у процесі з метанолом серед найкращих досліджуваних катализаторів кожної з серій. Найбільше значення селективності утворення MMA досягнуто при температурі 623 К, за якої сумарна селективність МАК і MMA становить 93,3 % при сумарному виході 46,7 %. Отже, що каталітична система $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3$ є найбільш ефективна у досліджуваному процесі сумісної конденсації МП, ПК з ФА у присутності метанолу.

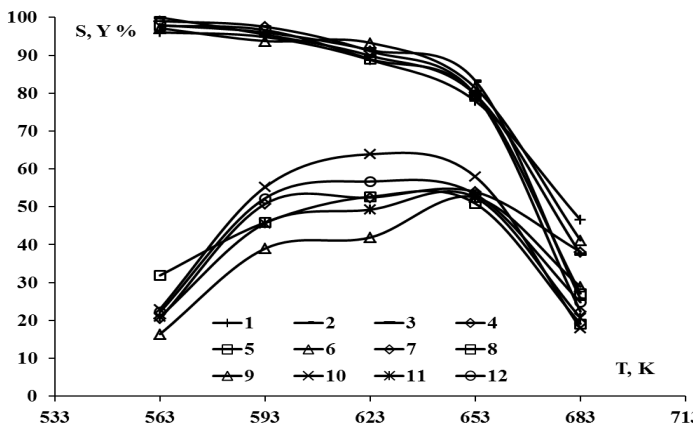


Рис. 7. Залежність сумарної селективності утворення (1-6) і сумарного виходу (7-12) MMA і МАК від температури, час контакту 12 с у присутності катализаторів K_8-K_{13} .

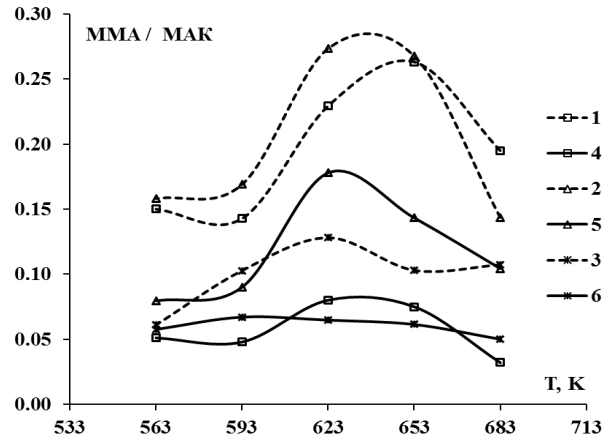


Рис. 8. Залежність співвідношення MMA/МАК від температури з додаванням метанолу (1-3) і без нього (4-6) на катализаторах K_1, K_2, K_{13} .

Наступним етапом досліджень було встановлення впливу зміни часу контакту на параметри процесу сумісної конденсації МП і ПК з ФА у присутності метанолу на катализаторі K_{13} . Дослідження впливу часу контакту здійснено за оптимальної температури процесу 623 К. Збільшення часу контакту до 16 с призводить до росту конверсії вихідних реагентів (рис. 9). Натомість, сумарна селективність і вихід MMA і МАК мають максимум при 12 с, а при збільшенні часу контакту відбувається їх зниження. Можна зробити висновок, що час контакту 12 с є оптимальним для здійснення процесу на даному катализаторі.

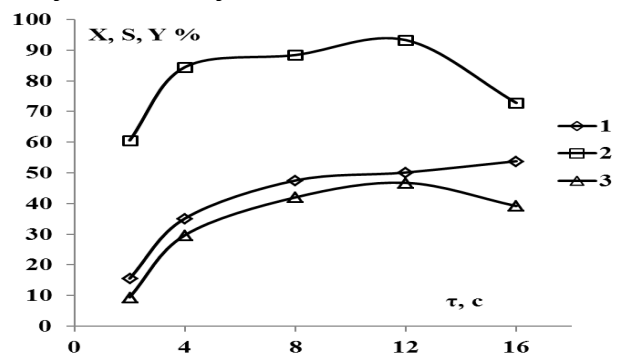


Рис. 9. Залежність сумарної конверсії МП+ПК (1), сумарної селективності (2) та виходу (3) MMA+МАК від часу контакту, температура 623 К, катализатор K_{13}

Далі було вирішено змінити вміст суміші промоторів цирконію і вольфраму у каталізаторі та визначити зміну параметрів процесу. Було створено каталізатор $K_{14} - V_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3$ з співвідношенням компонентів 3:1:0.3:0.3. Однак, отримані результати (зменшення сумарної селективності на 10 % та конверсії на 8 %) означають, що збільшення вмісту цирконію і вольфраму є негативним. Це підтверджує літературні дані про те що, збільшення вмісту промоторів в каталізаторі вище 0,3 негативно впливає на параметри процесу.

Підсумовуючи отримані результати досліджень можна зробити висновок, що оптимальними умовами проведення процесу сумісної конденсації МП і ПК з ФА у присутності метанолу та без нього є час контакту 12 с і температура 623 К. За цих умов активною та селективною є каталітична система $V_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3$, на якій одержуємо найбільше ММА у продуктах.

Також перспективним є процес одержання ММА з етилену, на першій стадії якого методом гідрокарбонілювання одержують пропіонову кислоту (ПК), з якої методом альдольної конденсації з ФА одержують МАК, останню подають на стадію естерифікації з метанолом у кінцевий продукт ММА. Доцільно об'єднати ці дві стадії у одну, тому досліджено процес конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у присутності метанолу в газовій фазі на каталізаторі K_1 , який є активний у схожому процесі конденсації МП і ФА, та на каталізаторі K_{13} , що проявив найвищу активність у процесі сумісної конденсації МП і ПК з ФА у присутності метанолу. Мольне співвідношення компонентів $V_2O_3:P_2O_5:ZrO_2$ у каталізаторі становило 3:1:0,3 та $V_2O_3:P_2O_5:ZrO_2:WO_3 = 3:1:0,15:0,15$ відповідно. Температуру змінювали в межах $563 \div 683$ К, час контакту становив 12 с. Використовували еквімолярне співвідношення вихідних реагентів.

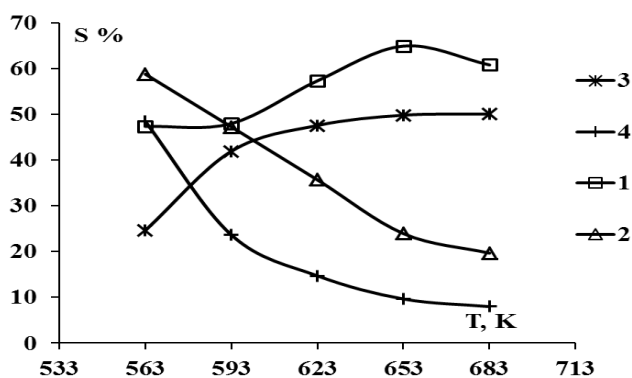


Рис. 10. Залежність сумарної селективності утворення ММА і МАК (1,3) та селективності утворення МП (2,4) від температури здійснення процесу на каталізаторах K_1 (3-4) і K_{13} (1-2) при часі контакту 12 с

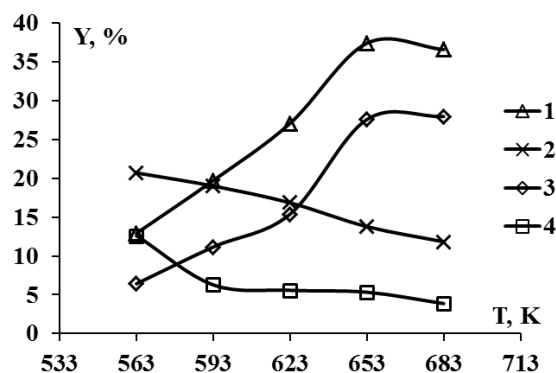


Рис. 11. Залежність сумарного виходу ММА і МАК (1,3) та виходу МП (2,4) від температури здійснення процесу на каталізаторах K_1 (3-4) і K_{13} (1-2) при часі контакту 12 с

Встановлено (рис. 10.), що сумарна селективність утворення цільових продуктів ММА та МАК зростає зі збільшенням температури, а селективність утворення МП спадає. На каталізаторі K_1 найбільше значення сумарної селективності акрилатів становить – 50 %, яке досягнуто при температурі 683 К. У свою чергу сумарна селективність утворення ММА і МАК на каталізаторі K_{13} становить 64,9 % при температурі 653 К. Щодо виходу продуктів реакції, то зі

збільшенням температури вихід МП спадає, а сумарний вихід ММА і МАК має максимум при температурі 653 К на обох катализаторах (рис. 11.).

Найбільше значення сумарного виходу цільових продуктів досягнуто за температури 653 К на катализаторі K_{13} і становить 37,4 %. У свою чергу вихід МП за даної температури становить 13,8 % відповідно. Ще одним нецільовим продуктом процесу є діетилкетон. Таким чином, ми одержуємо чотири товарних продукти – метилметакрилат, метакрилову кислоту, метилпропіонат і діетилкетон..

Отже, оптимальними умовами процесу конденсації ПК з ФА у присутності метанолу є час контакту 12 с та температура 653 К, а катализатор $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$ є більш активним, забезпечує вищий сумарний вихід і вищу селективність акрилатів. У випадку використання рециклу вихід становитиме 64,9 %.

Виконані дослідження показали, що розроблена каталітична система $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$ є ефективна і у процесі альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у присутності метанолу в газовій фазі, а сам метод є перспективним. Порівняно з дослідженнями проведеними раніше лише з використанням ПК і ФА вдалось досягнути одержання одразу трьох важливих продуктів – метилметакрилату, метакрилової кислоти, метилпропіонату при еквімолярному співвідношенні реагентів. Таким чином можна зробити висновок, що запропонований метод одержання суміші акрилатних мономерів може бути конкурентоспроможним, оскільки вихідна сировина – етилен є легкодоступною.

Великий інтерес виникає також у можливості промислового впровадження одержання акрилової кислоти шляхом конденсації оцтової кислоти з формальдегідом як такого, що не потребує використання сировини нафтового походження, оскільки вихідною сировиною для обох реагентів є синтез-газ. Дослідження були здійснені на каталітичній системі, промотованій індивідуальним оксидом вольфраму, тому що на ній одержано найвищу селективність утворення МАК. Встановлено, що за температури 623 К селективність утворення акрилової кислоти становить понад 90 %. Також було здійснено ряд досліджень на катализаторах з модифікованим способом обробки і дещо зміненим складом компонентів з метою спробувати підвищити вихід і селективність акрилової кислоти, однак найвища селективність становила лише понад 40 % на катализаторі з механо-хімічною обробкою на повітрі.

У четвертому розділі наведено результати дослідження фізико-хімічних властивостей поверхні катализаторів та встановлено їх зв'язок з активністю катализаторів у процесі сумісної конденсації МП і ПК з ФА. Визначено питому площу поверхні катализаторів, досліджено поверхневу кислотність та пористість катализаторів. Встановлено, що внаслідок блокування дрібних пор активною фазою катализатора відбувається зменшення питомої площі поверхні носія (табл. 3).

З аналізу результатів досліджень видно, що зі зміною промотора в складі катализаторів відбувається зміна площі питомої поверхні. Так, у катализаторах промотованих індивідуальними елементами питома площа поверхні ($K_1 - K_3$) змінюється від 286 до 389 м²/г, у катализаторах промотованих оксидом цирконію і оксидом основного елементу ($K_4 - K_7$) – від 200 до 293 м²/г, а у катализаторах промотованих двома оксидами перехідних елементів ($K_8 - K_{14}$) – від 239 до 348 м²/г.

Каталізатор K_4 , що містить Cs_2O , має дещо вищу питому площу поверхні, ніж решта каталізаторів із основними промоторами. Цей же каталізатор забезпечував дещо вищу конверсію МП і ПК. Отже, активність каталізаторів корелює з питомою площею їх поверхні.

Таблиця 3

Характеристики пористої структури досліджених каталізаторів

Позначення	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$R_{\text{пор}}, \text{нм}$	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	Позначення	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$R_{\text{пор}}, \text{нм}$	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$
K_1	0,792	3,93	286	K_9	0,737	3,93	417
K_2	0,634	3,51	318	K_{10}	0,736	4,85	239
K_3	0,547	3,30	389	K_{11}	0,745	4,84	274
K_4	0,639	3,31	417	K_{12}	0,81	3,94	256
K_5	0,758	3,91	293	K_{13}	0,691	3,61	348
K_6	0,635	3,95	200	K_{14}	0,761	3,94	280
K_7	0,772	3,94	249				
K_8	0,782	3,94	284				

Примітка: $V_{\text{пор}}$ – об'єм пор каталізатора, $\text{см}^3/\text{г}$; $R_{\text{пор}}$ – середній радіус пор каталізатора, нм; $S_{\text{пит}}$ – питома площа поверхні каталізаторів, $\text{м}^2/\text{г}$.

В результаті досліджень пористої структури каталізаторів виявлено, що середній радіус пор досліджених каталізаторів коливається в межах 3,3 – 3,93 нм (табл. 3). При порівнянні значень об'єму пор та площі питомої поверхні складу каталізаторів (K_1 , K_3 та K_{13}) видно, що залежності об'єму пор та селективності утворення цільових продуктів корелюють між собою.

Так, каталізатор K_1 , у якому мольне співвідношення суміші оксидів ZrO_2/P_2O_5 становить 0,3, забезпечує високу селективність утворення ММА та МАК і характеризується вищим об'ємом пор серед зазначених каталізаторів. Крім того, хоча каталізатор, промотований оксидом вольфраму, має найбільшу питому площу поверхні, однак об'єм пор і їх радіус є меншими, тому селективність утворення акрилатів на ньому є дещо менша. Каталізатори K_1 , K_3 та K_{13} мають близький середній радіус пор, проте залежно від складу промотора змінюється розподіл пор за розміром (рис. 13).

Одержані дані показали, що існує чітка кореляція між часткою пор радіусом 3,6 – 6 нм ($n_{3,6-6}$) в каталізаторах та їх селективністю за метакрилатами (рис. 14). Каталізатор K_{13} , який має найбільшу частку пор з радіусом 3,6 – 6 нм, забезпечує найвищу в даній серії каталізаторів селективність утворення ММА та МАК. Таким чином, можна зробити висновок, що процес сумісної конденсації МП і ПК з ФА найбільш сприятливо відбувається саме в порах з радіусом 3,6 – 6 нм.

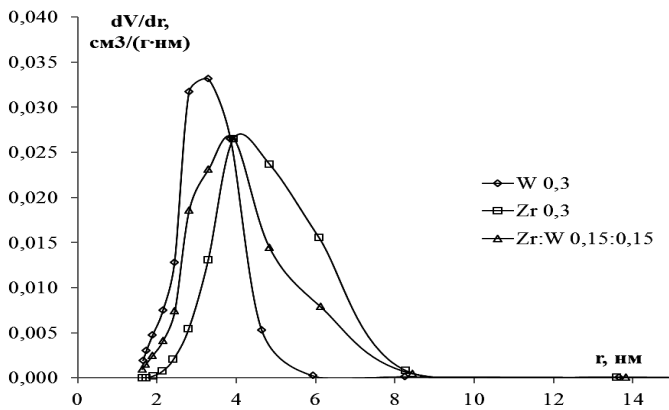


Рис. 13. Диференційний розподіл об'єму пор каталізаторів K_3 , K_1 та K_{13} із різним складом промоторів

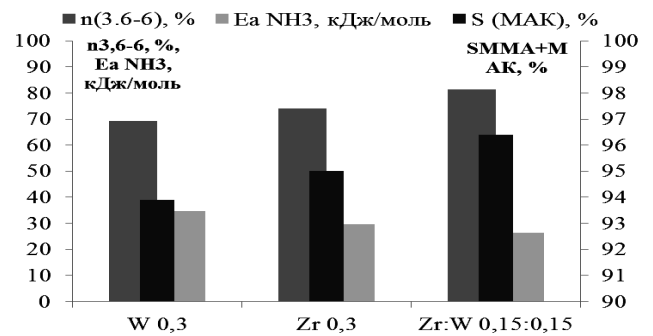


Рис. 14. Залежність сумарної селективності утворення MMA та МАК при температурі 623 К та часі контакту 12 с, частки пор з радіусом 3,6 – 6 нм та енергії активації десорбції аміаку з поверхні каталізаторів

Поверхнева кислотність каталізаторів, що промотовані сумішшю оксидів Zr і W та індивідуальними оксидами, наведені в табл. 4. Каталізатор K_3 , що промотований оксидом вольфраму, характеризується найвищою кислотністю поверхні серед розглянутих каталізаторів, що досягає значення $1,95 \text{ мкмоль/м}^2$, а найменша поверхнева кислотність становить $1,48 \text{ мкмоль/м}^2$ і характерна для каталізатора K_1 з мольним співвідношенням $\text{ZrO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ 0,3.

Таблиця 4

Кислотність каталізаторів K_1 , K_3 та K_{13}

Позначення	Компоненти	Мольне співвідношення $\text{B}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{Me}_x\text{O}_y$	Загальна кислотність поверхні, мкмоль/м^2	$E_{a\text{NH}_3}$, кДж/моль
K_3	$\text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$	3 : 1 : 0,3	1,95	34,8
K_1	$\text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2$	3 : 1 : 0,3	1,49	29,7
K_{13}	$\text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2 - \text{WO}_3$	3 : 1 : 0,15 : 0,15	1,78	26,4

Примітка: $E_{a\text{NH}_3}$ – енергія активації десорбції аміаку з поверхні каталізатора, кДж/моль.

У випадку вмісту суміші промоторів оксидів цирконію та вольфраму в каталізаторі його поверхнева кислотність дещо нижча в порівнянні з індивідуальним промотором оксидом вольфраму, однак дещо більша за кислотність каталізатора, промотованого індивідуальним оксидом цирконію, і становить $1,78 \text{ мкмоль/м}^2$ для каталізатора K_{13} . Це можна пояснити тим, що оксид цирконію, який замінює в каталізаторах оксиди бору та фосфору (оскільки загальна кількість активних компонентів у каталізаторі залишається незмінною), має слабші кислотні властивості порівняно з оксидом фосфору P_2O_5 . Разом з тим, збільшення вмісту промотора та зменшення поверхневої кислотності супроводжується зниженням конверсії метилпропіонату, що підтверджує кореляцію між активністю каталізатора та кількістю кислотних центрів на його поверхні. Каталізатор K_3 , у якому мольне співвідношення $\text{WO}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ має найвищу поверхневу кислотність, проте забезпечує дещо нижчу конверсію процесу. Це можна пояснити великою часткою дрібних пор із радіусом менше 3 нм у цьому каталізаторі.

Окрім загальної кислотності поверхні, важливою характеристикою є також сила кислотних активних центрів, яка впливає на міцність утримування молекул реагентів. Силу кислотних центрів катализаторів K_1 , K_3 та K_{13} оцінювали за значенням енергії активації десорбції аміаку ($E_{a\text{NH}_3}$) з поверхні катализатора.

Встановлено, що катализатор K_{13} має найменшу $E_{a\text{NH}_3}$ і, відповідно, найслабші кислотні активні центри. Цей же катализатор забезпечує найвищу сумарну селективність утворення ММА та МАК. Очевидно, що існує зворотна кореляція між силою кислотних активних центрів катализатора та селективністю за метакрилатами (рис. 14). Отже, оптимальними для процесу сумісної конденсації метилпропіонату і пропіонвої кислоти з формальдегідом є відносно слабкі кислотні центри з $E_{a\text{NH}_3}$ не вище 30 кДж/моль.

У п'ятому розділі встановлено кінетичні закономірності реакції сумісної конденсації МП і ПК з ФА в присутності метанолу на каталітичній системі $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2 - \text{WO}_3/\text{SiO}_2$ з мольним співвідношенням оксидів відповідно 3 : 1 : 0,15 : 0,15, яка є оптимальною за сумарною селективністю утворення ММА та МАК. Визначено вплив концентрації реагентів (МП, ПК, М і ФА) на швидкість їх перетворення та швидкість утворення продуктів реакції. Розраховано порядки швидкостей утворення продуктів за реагентами. На основі отриманих даних запропоновано наступну схему реакції:

На першій стадії процесу молекули ПК адсорбуються на активних центрах катализатора з утворенням активованих метиленових компонент, які далі атакуються з об'єму молекулами ФА з утворенням адсорбованої 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти, яка далі дегідратується до МАК. У випадку атаки адсорбованої молекули ПК іншою молекулою ПК з об'єму утворюється 3,3-дигідрокси-2-метилпентанова кислота, яка далі перетворюється в ДЕК за рахунок відщеплення води і CO_2 . При взаємодії ПК та метанолу відбувається утворення активованої молекули МП та води. Також активована метиленова компонента молекула МП утворюється внаслідок адсорбції вільними активними центрами поверхні катализатора. Важливим є те, що надлишок ПК буде спричиняти до збільшення утворення МП і навпаки надлишок МП буде спричиняти збільшення ПК внаслідок гідролізу. Молекули ФА (карбонільні компоненти) атакують з об'єму утворені активовані метиленові компоненти, при цьому утворюється адсорбований метиловий естер 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти, який далі в результаті дегідратації перетворюється в ММА.

На основі запропонованої схеми методом стаціонарних концентрацій виведено кінетичну модель реакції сумісної конденсації МП і ПК з ФА в присутності метанолу у газовій фазі:

$$W_{\text{ММА}} = \frac{K_5^{ef} \cdot C_{\text{МП}} \cdot C_{\text{ФА}} + K_7^{ef} \cdot C_{\text{ПК}} \cdot C_{\text{ФА}} \cdot C_{\text{М}}}{1 + K_6^{ef} \cdot C_{\text{ФА}} + K_2^{ef} \cdot C_{\text{ПК}} + K_8^{ef} \cdot C_{\text{М}}} \quad (1)$$

$$W_{\text{МАК}} = \frac{K_3^{ef} \cdot C_{\text{ПК}} \cdot C_{\text{ФА}}}{1 + K_1^{ef} \cdot C_{\text{ФА}} + K_2^{ef} \cdot C_{\text{ПК}} + K_8^{ef} \cdot C_{\text{М}}} \quad (2)$$

$$W_{ДЕК} = \frac{K_4^{эф} \cdot C_{ПК}^2}{1 + K_1^{эф} \cdot C_{ФА} + K_2^{эф} \cdot C_{ПК} + K_8^{эф} \cdot C_M} \quad (3)$$

$$W_{МП} = K_9^{эф} \cdot C_{МП} - K_{10}^{эф} \cdot \frac{W_{ММА}}{C_{ФА}} \quad (4)$$

$$W_{ПК} = W_{ММА} + W_{МАК} + 2 \cdot W_{ДЕК} - W_{МП} \quad (5)$$

$$W_{ФА} = W_{ММА} + W_{МАК} \quad (6)$$

$$W_M = W_{ММА} - W_{МП} \quad (7)$$

Для одержаних рівнянь (1) – (7) на основі експериментальних даних розраховано значення ефективних констант швидкості $K_1^{эф}$ – $K_{10}^{эф}$ та їх енергій активації (табл. 5).

Таблиця 5

Константи швидкості кінетичних рівнянь та їхні енергії активації

T, K	$K_1^{эф} \cdot 10^{-2}$ $\frac{\text{ДМ}^3}{\text{МОЛЬ}}$	$K_2^{эф} \cdot 10^{-2}$ $\frac{\text{ДМ}^3}{\text{МОЛЬ}}$	$K_3^{эф} \cdot 10^6$ $\frac{\text{ДМ}^6}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$K_4^{эф} \cdot 10^5$ $\frac{\text{ДМ}^6}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$K_5^{эф} \cdot 10^5$ $\frac{\text{ДМ}^6}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$K_6^{эф} \cdot 10^{-2}$ $\frac{\text{ДМ}^3}{\text{МОЛЬ}}$	$K_7^{эф} \cdot 10^7$ $\frac{\text{ДМ}^7}{\text{МОЛЬ}^2 \cdot \text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$K_8^{эф} \cdot 10^{-3}$ $\frac{\text{ДМ}^3}{\text{МОЛЬ}}$	$K_9^{эф} \cdot 10^{-2}$ $\frac{\text{ДМ}^3}{\text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$K_{10}^{эф} \cdot 10^{-3}$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$
593	1,348	2,624	1,924	0,0457	0,464	0,384	0,694	1,853	0,678	1,527
623	2,126	3,458	3,268	0,2044	1,045	0,962	1,347	2,729	1,082	2,321
653	3,294	4,955	5,371	0,6817	2,341	2,957	2,354	3,924	1,419	3,486
683	4,118	5,725	8,983	1,2452	4,487	7,276	3,629	5,172	2,041	4,743
E_a , кДж/ МОЛЬ	42,7	30,4	57,4	125,6	85,5	111,5	62,1	38,7	40,2	42,8

Примітка: $K_1^{эф}$ – $K_8^{эф}$ – ефективні константи швидкості; E_a – енергія активації.

Найвище та найнижче значення енергії активації мають константи швидкості утворення ДЕК ($K_4^{эф}$) та ПК ($K_7^{эф}$) відповідно, що пояснює спостережуване експериментально зростання селективності за ДЕК та зниження селективності за ПК зі зростанням температури реакції.

Коефіцієнт кореляції між експериментальними даними та теоретично розрахованими з кінетичних рівнянь (1) – (7) становить 0,95-0,99. Таким чином, розроблена кінетична модель достатньо добре описує процес сумісної конденсації МП і ПК з ФА у присутності метанолу в ММА та МАК в газовій фазі на каталітичній системі $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3/SiO_2$, і може бути використана для технологічного розрахунку.

У шостому розділі розглянуто технологічні аспекти процесу сумісної конденсації МП і ПК з ФА газовій фазі. На основі розробленої кінетичної моделі виконано оптимізацію процесу. Встановлено оптимальні умови процесу

гетерогенно-каталітичної сумісної конденсації МП і ПК з ФА без метанолу: температура – 623 К, час контакту – 13,2 с, концентрація МП і ПК у вихідній реакційній суміші $9,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. В цих умовах сумарний вихід ММА та МАК становить 51,1 % за один прохід, і 94,1 % з врахуванням рециркуляції МП і ПК. Також встановлено оптимальні умови процесу гетерогенно-каталітичної сумісної конденсації МП і ПК з ФА в присутності метанолу: температура – 613 К, час контакту – 11,3 с, концентрація МП, М і ПК у вихідній реакційній суміші $9,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. В цих умовах сумарний вихід ММА та МАК становить 47,5 % за один прохід, і 96,3 % з врахуванням рециркуляції МП і ПК. Запропоновано принципову технологічну схему сумісного одержання ММА та МАК (рис. 15).

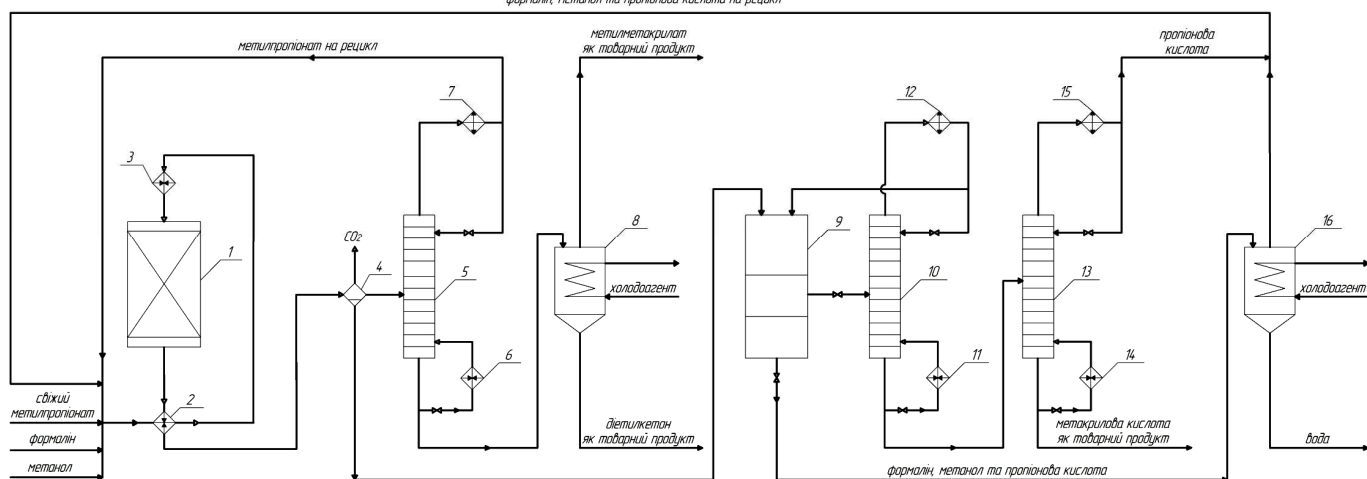


Рис. 15. Принципова технологічна схема сумісного одержання ММА та МАК газофазною конденсацією МП з ФА: 1 – реактор; 2, 3 – теплообмінники; 4 – сепаратор; 5, 10, 13 – ректифікаційні колони; 6, 11, 14 – кип’ятильники; 7, 12, 15 – конденсатори; 8, 16 – кристалізатор; 9 – екстрактор.

На основі описаних у літературних джерелах методах розділення, пропонуємо у технологічну схему включити такі основні вузли: виділення непрореагованого метилпропіонату методом ректифікації та повернення його у процес; відділення ММА від діетилкетону методом кристалізації; екстрагування МАК (у якості екстрагенту пропонуємо використати ксилол, оскільки азеотропна суміш о-, м-, п-ксилол – ПК містить найбільшу частку кислоти); розділення МАК від пропіонової кислоти ректифікацією у присутності інгібітора полімеризації при дещо пониженому тиску.

ВИСНОВКИ

1. У дисертації сформовано нове рішення актуального наукового завдання, а саме розроблено основи технології сумісного одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату шляхом сумісних реакцій конденсації та естерифікації з високим виходом і селективністю утворення продуктів.
2. Розроблено нові високоефективні каталітичні системи для процесу сумісних реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом на основі оксидів фосфору та бору, промотованих сумішшю оксидів перехідних металів. Встановлено оптимальний за складом і селективністю утворення метилметакрилату каталізатор $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$ з мольним співвідношенням компонентів 3:1:0,15:0,15. В оптимальних умовах

процесу при температурі 623 К та часі контакту 12 с сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти становить 46,7 % за один прохід та 93,3 % з врахуванням рециркуляції, що на 9,5 % вище, ніж у процесі конденсації метилпропіонату і формальдегіду.

3. Встановлено високу ефективність і активність розробленого каталізатора і у процесі суміщеної конденсації пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації у присутності метанолу у газовій фазі з одержанням метакрилової кислоти і метилметакрилату. В оптимальних умовах здійснення процесу (температура 653 К та час контакту 12 с) сумарний вихід акрилатів становить 37,4 % за один прохід та 64,9 % з врахуванням рециркуляції непрореагованих речовин.

4. Встановлено та підтверджено, пряму залежність між активністю каталізаторів і кислотністю їх поверхні, та зворотню залежність між селективністю за акрилатами і силою кислотних активних центрів. Показано, що у запропонованому процесі сумісної конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації у присутності метанолу взаємодія компонентів найефективніше відбувається у порах, радіус яких становить 3,6 – 6 нм, на слабких кислотних активних центрах, енергія активації десорбції аміаку котрих не перевищує 30 кДж/моль.

5. Експериментально встановлено закономірності та виведено кінетичні рівняння для процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом у газовій фазі. Розраховано константи швидкості та енергії активації, та підтверджено експериментально, що розроблена кінетична модель у повній мірі описує досліджуваний процес в присутності $\text{V}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--ZrO}_2\text{--WO}_3/\text{SiO}_2$ каталізатора.

6. Встановлено, що метод одержання акрилової кислоти є перспективний як такий, що не потребує використання сировини нафтового походження. Встановлено закономірності впливу зміни обробки носія на вихід акрилової кислоти та встановлено, що каталізатор, промотований оксидом вольфраму є найбільш активним і ефективним для процесу конденсації оцтової кислоти і формальдегіду з селективністю утворення акрилової кислоти понад 90 %.

7. Встановлено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату суміщеною конденсацією метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду: температура – 623 К, час контакту – 13,2 с, концентрація метилпропіонату і пропіонової кислоти в реакційній суміші становить 0,009 моль/дм³, при яких сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти становить 51,1 % за один прохід і 94,1 % з урахуванням рециркуляції непрореагованих реагентів.

8. Запропоновано принципову технологічну схему одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату методом суміщених реакцій гетерогенно-каталітичної конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом. Розроблено кінетичну модель процесу на основі якої розраховано та експериментально підтверджено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу у присутності метанолу, а саме температура – 613 К, час контакту – 11,3 с, концентрація метилпропіонату, пропіонової кислоти і метанолу в реакційній суміші 0,009 моль/дм³, за яких сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти

становить 47,5 % за один прохід і 96,3 % з врахуванням рециркуляції непрореагованих реагентів. Ефективність і активність створеної каталітичної системи для процесу одержання метакрилової кислоти і метилметакрилату було підтверджено результатами випробувань, що проводились на ТОВ "Карпатнафтохім".

Основний зміст роботи викладено в таких публікаціях:

1. Larychak N.. Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde / R. Nebesnyi, V. Ivasiv., Y. Dmytruk, **N. Larychak** // Восточно-Европейський журнал передових технологій. – 2013. - № 6/6 (66). – Р. 40–42.

(Дисертантом досліджено закономірності процесу одержання акрилової кислоти методом конденсації оцтової кислоти з формальдегідом).

2. Лапичак Н. І.. Одержання акрилатних мономерів з пропіонової кислоти і формальдегіду в присутності метанолу в газовій фазі / **Н.І. Лапичак**, В.В. Івасів, Р.В. Небесний, О.О. Мацьків, А.-Б.В. Шатан // Вісник НТУ ХПІ. – 2016 – № 17(1189). – С. 89–94.

(Дисертантом встановлено оптимальні умови для процесу конденсації пропіонової кислоти і формальдегіду у присутності метанолу)

3. Лапичак Н. І.. Розробка нових каталітичних систем на основі оксидів V_2O_3 та P_2O_5 для одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти / **Н. І. Лапичак**, В. В. Івасів, Р. В. Небесний, С. В. Майкова // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2016 – № 4/4(30). – С. 4–7.

(Дисертантом встановлено оптимальні умови одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти.)

4. Larychak N.. Synthesis of acrylates from methyl propionate, propionic acid and formaldehyde in the gas phase on solid catalysts / **N. Larychak**, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, Z. G. Pikh, I. I. Shpyrka // Восточно-Европейський журнал передових технологій. – 2016. – № 5/6 (83). – С. 44–49.

(Дисертантом встановлено оптимальну каталітичну систему V_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3 для процесу суміщених реакцій конденсації та естерифікації.)

5. Лапичак Н. І.. Одержання акрилової кислоти на аеросильних каталізаторах / Ю. В. Дмитрук, **Н. І. Лапичак**, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. В. Сидорчук, С. В. Халамейда, О. О. Мацьків, В. О. Зажигалов // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2014. – № 787: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 135–138.

(Дисертантом досліджено активність аеросильних каталізаторів у процесі одержання акрилової кислоти)

6. Небесний Р. Промотування V_2O_3 - P_2O_5 - MoO_3 каталізатора альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту оксидом ванадію / Р, В Небесний, В. Івасів, Ю. Дмитрук, **Н. Лапичак**, І. Шпирка, О. Петелька. // Збірник тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості". – Львів, 19-24 травня 2014 р. – С. 139

(Дисертантом встановлено оптимальні умови альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту)

7. **Лапичак Назарій** Одержання акрилової кислоти газозаочною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на В-Р-Мо-В-Ох каталізаторі / **Назарій Лапичак**, Ірина Шпирка, Юлія Дмитрук, Роман Небесний, Володимир Івасів,. // П'ятнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2015». – Львів, 24-27 травня 2015 р – с. 344.

(Дисертантом досліджено процес одержання карбонової кислоти методом газофазної альдольної конденсації карбонільних сполук)

8. Лапичак Назарій. Вплив основних оксидів на активність $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ каталізатора в процесі альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом / **Назарій Лапичак** Юлія Небесна, Роман Небесний, Володимир Івасів, Ірина Шпирка, Святослав Шибанов, Анастасія-Богдана Шатан, Андрій Лук'яничук // Міжнародна наукова конференція “Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин” (APCTOS2) Україна, Львів, 05–07 листопада 2015 року. – с. 32. (Дисертантом встановлено активність основних промоторів у процесі альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом)

9. Лапичак Назарій. Синтез метилметакрилату з пропіонової кислоти і формальдегіду в присутності метанолу / **Назарій Лапичак**, Роман Небесний, Володимир Івасів // VIII Міжнародна науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” – Львів, 16-21 травня 2016 р – с. 135.

(Дисертантом встановлено оптимальні технологічні параметри процесу одержання метилметакрилату гетерогенно-каталітичною конденсацією та естерифікацією карбонільних сполук)

10. Lapychak Nazariy. Synthesis of methacrylate monomers combined condensation of propionic acid and methylpropionate in the gas phase / **Nazariy Lapychak**, Roman Nebesnyi, Volodumur Ivasiv // 5th International Academic Conference of Young Scientists "Chemistry & Chemical Technology" – Lviv, November 2016. – с. 426-427.

(Дисертантом досліджено процес сумісного одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти методом суміщених реакцій конденсації та естерифікації)

АНОТАЦІЯ

Лапичак Н. І. Гетерогенно-каталітичне одержання акрилатних мономерів за суміщеними реакціями конденсації та естерифікації – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет "Львівська політехніка" МОН України, Львів, 2017.

Дисертація присвячена розробці основ технології одержання акрилатних мономерів методом суміщених реакцій конденсації та естерифікації карбонільних сполук в газовій фазі на твердих каталізаторах.

Розроблено високоефективну каталітичну систему складу $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$ для процесу газофазної сумісної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом у присутності метанолу, застосування якої дозволяє одержувати одразу два цінні мономери – метилметакрилат та метакрилову кислоту. Сумарна селективність утворення цільових продуктів становить 96,3 %. Розроблена каталітична система також є ефективною у процесі конденсації пропіонової кислоти і формальдегіду у присутності метанолу з одержанням метилметакрилату, метакрилової кислоти, метилпропіонату та діетилкетону. Сумарний вихід акрилатів становить 37,4 %.

Встановлено залежності між якісним і кількісним складом розроблених каталізаторів та їх фізико-хімічними і каталітичними властивостями. Встановлено кінетичні закономірності процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти в присутності кращої каталітичної системи. На основі розробленої кінетичної моделі розраховано та експериментально підтверджено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу. Визначено основні

закономірності одержання акрилової кислоти з сировини не нафтового походження з селективністю утворення понад 90 %.

Ключові слова: метилметакрилат, метакрилова кислота, метилакрилат, акрилова кислота, формальдегід, альдольна конденсація, гетерогенний катализ.

АННОТАЦІЯ

Лапичак Н. И. Гетерогенно-каталитическое получения акрилатных мономеров совмещенными реакциями конденсации и эстерификации - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 - технология продуктов органического синтеза. - Национальный университет "Львовская политехника" МОН Украины, Львов, 2017.

Диссертация посвящена разработке основ технологии совместного получения ненасыщенных карбоновых кислот и их эфиров методом совмещенной конденсации и этерификации карбонильных соединений в газовой фазе на твердых катализаторах.

Разработано высокоэффективную каталитическую систему состава $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$ для процесса газофазной совместной конденсации метилпропионату и пропионовой кислоты с формальдегидом в присутствии метанола, применение которой позволяет получать сразу два ценные мономеры - метилметакрилат и метакриловую кислоту. Суммарная селективность образования целевых продуктов составляет 96,3 %. Разработанная каталитическая система также является эффективной в процессе конденсации пропионовой кислоты и формальдегида в присутствии метанола с получением метилметакрилата, метакриловой кислоты, метилпропионата и диетилкетона. Суммарный выход акрилатов составляет 37,4 %.

Установлены зависимости между качественным и количественным составом разработанных катализаторов и их физико-химическими и каталитическими свойствами. Установлены кинетические закономерности процесса совместного получения метилметакрилата и метакриловой кислоты в присутствии лучшей каталитической системы. На основе разработанной кинетической модели рассчитаны и экспериментально подтверждены оптимальные технологические параметры осуществления процесса. Разработаны основы технологии совместного получения метилметакрилата и метакриловой кислоты.

Ключевые слова: метилметакрилат, метакриловая кислота, метилакрилат, акриловая кислота, формальдегид, альдольной конденсации, гетерогенный катализ.

ABSTRACT

Lapychak N. I. Heterogeneous catalytic production of acrylic monomers by combined condensation and esterification – On the rights of manuscript.

Thesis for the “Candidate of technical sciences” degree by specialty 05.17.04. – technology of organic synthesis products. – Lviv Polytechnic National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2017.

The thesis is devoted to development of technology basics of simultaneous obtaining of unsaturated carboxylic acids and their esters by combined condensation and esterification of carbonyl compounds in the gas phase on solid multicomponent catalysts. It allows to get both target products at one stage and thus simplify the scheme of obtaining these substances from basic feedstock (ethylene). Specifically, process of combined reactions of

condensation of propionic acid, methyl propionate, formaldehyde and esterification with methanol was developed, allowing to obtain methyl methacrylate and methacrylic acid in a single stage.

Catalytic systems based on mixtures of oxides of boron and phosphorus promoted with different oxides were prepared. Silica gel was used as a support for catalyst preparation. Total amount of active components in the catalyst was 20 %. Molar ratio of methyl propionate : propionic acid : formaldehyde : methanol = 1:1:2:1 was found to be the best for the process. It was observed that adding of methanol increases selectivity of methyl methacrylate. Residence time of 11 s was found to be the best for process of combined condensation of methyl propionate, propionic acid, formaldehyde and esterification with methanol. Forming of large amount of diethyl ketone at temperature above 623 K was observed.

The highly efficient catalytic system $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$ for gas phase process combined condensation of methyl propionate, propionic acid with formaldehyde in the presence of methanol was established. The total selectivity of the formation of target products at the optimum temperature of 613 K is 96.3% which is 12.5% higher than in the process of condensation of methyl propionate and formaldehyde. The best of developed catalytic system was also effective in the process of condensation of propionic acid and formaldehyde in the presence of methanol to form methyl methacrylate, methacrylic acid, methylpropionate and diethyl ketone. The total yield 37.4% of acrylates per single pass and 64.9% taking into account the recirculation of unreacted substances was achieved.

It has been established that the method for acrylic acid is promising as not requiring the use of raw materials of oil origin. The regularities of the effect of treatment of the support on the yield of acrylic acid have been found. Also it has been established that the tungsten oxide-containing catalyst is the most active and effective for the process of condensation of ethanic acid and formaldehyde with the selectivity of acrylic acid more than 90%.

The best catalyst $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$ was used to study the kinetic regularities. The dependences between qualitative and quantitative composition of developed catalysts and their physical and chemical and catalytic properties was established. The kinetic model of the reaction was developed and based on it optimum conditions were calculated and confirmed experimentally, and optimum technological parameters of the process were proposed. Also the direct correlation was confirmed between the activity of catalysts and the acidity of their surface, as well as the inverse correlation between the selectivity of acrylates and the strength of acidic active centers. It has been shown that in the proposed process of combined condensation of methyl propionate, propionic acid, formaldehyde and esterification in the presence of methanol, the interaction of the components most effectively occurs in pores with the radius 3.6-6 nm at weak acid activated centers with the activation energy of ammonia desorption which does not exceed 30 kJ/mol.

The technology basics of simultaneous obtaining of methyl methacrylate and methacrylic acid have been elaborated.

Keywords: methyl methacrylate, methacrylic acid, methyl acrylate, acrylic acid, formaldehyde, aldol condensation, heterogeneous catalysis.