

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет “Львівська політехніка”

*На правах рукопису*

**ІВАСІВ ВОЛОДИМИР ВАСИЛЬОВИЧ**

**УДК 541.128.13: 66.095.3:661.742.24**

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЙ ГЕТЕРОГЕННО-**  
**КАТАЛІТИЧНОГО ОДЕРЖАННЯ АКРИЛАТНИХ МОНОМЕРІВ**

Спеціальність 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

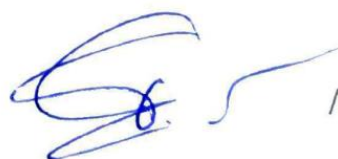
 В. В. Івасів

Науковий консультант – **Піх Зорян Григорович**, доктор хімічних наук,  
професор

*Ідентичність усіх примірників дисертації*

**ЗАСВІДЧУЮ:**

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

 /Б. Дзіняк/

Львів – 2021

## АНОТАЦІЯ

Івасів В. В. Теоретичні основи технологій гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу» – Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробленню технології гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі, що дає змогу отримувати акрилатні мономери з високими виходами та селективностями, достатніми для промислової реалізації цих процесів. Основну увагу в роботі приділено виробництву метилметакрилату та метакрилової кислоти, світовий попит на які постійно зростає, з використанням доступної сировини – метилпропіонату, пропіонової кислоти, формальдегіду та метанолу, що одержуються з етилену та синтез-газу.

**В першому розділі** виконано огляд науково-технічної літератури та наведено критичний аналіз існуючих промислових технологій та нових експериментальних методів одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти. Обґрунтовано високу перспективність методу одержання акрилатних мономерів газофазно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук і вказано труднощі, що стоять на заваді промислової реалізації даного методу. На основі виконаного огляду науково-технічної літератури сформульовано мету і завдання роботи.

**У другому розділі** описано властивості та наведено характеристики використаних реагентів, а також описано методики приготування каталізаторів, визначення їх фізико-хімічних характеристик та їх тестування у каталітичних процесах.

**В третьому розділі** наведено результати досліджень складних оксидних каталітичних систем для одержання метакрилової кислоти газофазною конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом. Встановлено, що

каталізатори кислотного типу на основі сумішей оксидів бору, фосфору та металів (Mo, V, Zn, W), нанесених на силікагель, дозволяють одержувати метакрилову кислоту з високими селективністю та виходом навіть при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів.

Розроблено новий активний та високоселективний каталізатор для здійснення процесу газофазної конденсації пропіонової кислоти і формальдегіду в метакрилову кислоту на основі суміші оксидів бору, фосфору та вольфраму, нанесених на силікагель, та встановлено оптимальне атомне співвідношення компонентів B:P:W = 3:1:0,3. Показано, що промотування вихідного B-P-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора оксидом вольфраму дозволяє підвищити вихід метакрилової кислоти з 21,0 % до 44,6 %, при цьому селективність утворення метакрилової кислоти зростає від 71,2 % до 93,5 %.

Встановлено, що розроблений каталізатор також є ефективним у процесі газофазної конденсації оцтової кислоти і формальдегіду, що дозволяє одержувати акрилову кислоту з виходом 50,6 % при селективності її утворення 88,8 %.

Встановлено, що реакція конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом відбувається на кислотних активних центрах каталізатора. Активність розроблених каталізаторів зростає зі збільшенням поверхневої кислотності, а селективність за цільовим продуктом – зі зменшенням сили кислотних активних центрів. Встановлено, що метакрилова кислота утворюється на слабких кислотних центрах, а диетилкетон – на сильних кислотних центрах каталізатора. Встановлено кінетичні параметри і температурні межі утворення активної фази розроблених каталізаторів, та час, що необхідний для прожарювання каталізаторів у процесі їх приготування.

**В четвертому розділі** наведено результати досліджень оксидних каталізаторів у процесі конденсації метилпропіонату з формальдегідом. Встановлено вплив промотування бор-фосфор-оксидного каталізатора оксидами основного та кислотного характеру на вихід та селективність утворення метакрилатів. Розроблено нову високоефективну каталітичну

систему для процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти методом конденсації метилпропіонату і формальдегіду на основі суміші оксидів цирконію, фосфору і бору. Встановлено оптимальний склад каталізатора (атомне співвідношення компонентів В:Р:Zr = 3:1:0,3). У оптимальних умовах процесу (температура 623 К і час контакту 12 с) сумарний вихід метилметакрилату і метакрилової кислоти за один прохід складає 63,2 %.

Встановлено високу ефективність розробленого каталізатора також у процесі сумісного одержання метилакрилату і акрилової кислоти конденсацією метилацетату і формальдегіду в газовій фазі. В оптимальних умовах процесу (температура 653 К і час контакту 12 с) сумарний вихід акрилатів складає 72,2 % за один прохід.

Показано, що особливістю перебігу конденсації метилпропіонату з формальдегідом на розроблених каталізаторах є частковий гідроліз метилпропіонату та метилметакрилату, що зумовлює зниження селективності за останнім, та утворення пропіонової кислоти як побічного продукту. Оскільки пропіонова кислота також вступає в реакцію конденсації з формальдегідом з утворенням метакрилової кислоти, сформульовано доцільність дослідження процесу сумісної конденсації метилпропіонату та пропіонової кислоти з формальдегідом.

**У п'ятому розділі** розроблено нові високоефективні каталітичні системи для процесу суміщеної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом на основі оксидів фосфору і бору, промотованих оксидами металів та їх сумішами. Встановлено оптимальний за виходом і селективністю утворення метилметакрилату та метакрилової кислоти каталізатор В–Р–Zr–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> з атомним співвідношенням компонентів В:Р:Zr:W = 3:1:0,15:0,15. У оптимальних умовах процесу при температурі 623 К і часі контакту 12 с сумарний вихід метилметакрилату і метакрилової кислоти складає 46,7 % за один прохід, і 93,3 % з урахуванням рециркуляції, що на 9,5 % вище порівняно з процесом конденсації метилпропіонату і формальдегіду.

Встановлено, що каталізатор  $B-P-Bi-O_x/SiO_2$ , при температурі 593 К дозволяє одержувати метилметакрилат і метакрилову кислоту із селективністю 100 %, що є перспективним з точки зору створення безвідходного виробництва. Однак вихід продуктів складає всього 33,1 %, що зумовить додаткові витрати на розділення та рециркуляцію.

Встановлено високу ефективність і активність розробленого каталізатора  $B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$  з атомним співвідношенням компонентів 3:1:0,15:0,15 і у процесі суміщеної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у газовій фазі з одержанням метилметакрилату і метакрилової кислоти. В оптимальних умовах процесу (температура 653 К і час контакту 12 с) сумарний вихід метакрилатів складає 37,4 % за один прохід, і 64,9 % з врахуванням рециркуляції непрореагованих реагентів.

Встановлено і підтверджено кореляцію між активністю каталізаторів та кислотністю їх поверхні, а також зворотну кореляцію між селективністю за акрилатами та силою кислотних активних центрів. Показано, що процеси конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду найбільш ефективно відбуваються у порах радіусом 3,6 – 6 нм на відносно слабких кислотних активних центрах з енергією активації десорбції аміаку не вище 30 кДж/моль.

Зазначено, що  $B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$  каталізатор є високоефективним у всіх досліджених процесах одержання метакрилатів, і може бути використаний також у процесах конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом та конденсації метилпропіонату з формальдегідом лише з дещо нижчими виходами і селективностями.

**У шостому розділі** встановлено залежності швидкостей реакцій від концентрацій реагентів та розраховано умовні порядки реакцій за реагентами для процесів конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом, конденсації метилпропіонату з формальдегідом та суміщеного процесу конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у присутності бор-фосфор-оксидних каталізаторів, промотованих

оксидами вольфраму, цирконію та їх сумішшю. Запропоновано схему перебігу реакцій та розроблено кінетичні моделі даних процесів. На основі встановлених експериментальних кінетичних залежностей розраховано константи швидкості та енергії активації даних процесів для розроблених кінетичних моделей. Експериментально підтверджено, що створені кінетичні моделі добре (з коефіцієнтом кореляції більше 0,95) описують досліджені процеси одержання акрилатних мономерів методами конденсації карбонільних сполук з формальдегідом в присутності розроблених каталізаторів.

**В цьому розділі** на основі розроблених кінетичних моделей здійснено оптимізацію процесів одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти за реакціями конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом, конденсації метилпропіонату з формальдегідом та суміщеної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у присутності розроблених каталізаторів. Запропоновано принципові технологічні схеми вказаних процесів. Здійснено порівняння розроблених методів з промисловим методом одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти та підтверджено їх економічну ефективність. Промислове впровадження розроблених методів дозволить виключити низькоселективну стадію окиснення метакролеїну до метакрилової кислоти, зменшити загальну кількість стадій, підвищити селективність утворення цільових продуктів на ~20 % та знизити витрати на сировину на 10 – 18 %.

*Ключові слова:* акрилатні мономери, метилметакрилат, метакрилова кислота, гетерогенний каталіз, оксидні каталізатори, альдольна конденсація, естерифікація.

**СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ  
ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ**

**Статті у фахових виданнях України, які включено до міжнародних  
наукометричних баз:**

1. Івасів В. В. Одержання метакрилової кислоти на ванадійвмісних каталізаторах в газовій фазі / В. В. Івасів // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – №4/6 (58). – С. 10–12. (**Index Copernicus**)
2. Nebesnyi R. Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2013. – V. 6, N 6(66). – С. 40–42. (**Index Copernicus**)
3. Nebesnyi R. The kinetic of the gas phase aldol condensation reaction of propionic acid with formaldehyde on  $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$  catalyst / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, V. Zhyznevskiy, Y. Dmytruk // Chemistry & Chemical Technology. – Lviv. – 2014. – V. 8. – № 1. – P. 29–34. (**Scopus**)
4. Dmytruk, Y. Optimum conditions determination of methyl methacrylate obtaining over tungsten-containing catalyst / Y. Dmytruk, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, S. Maykova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – Vol. 4, Issue 6(76). – P. 4–7. (**Scopus**)
5. Небесна, Ю. В. Промотування основними оксидами  $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$  каталізатора процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти / Ю. В. Небесна, В. В. Івасів, Р. В. Небесний, Н. І. Лапичак // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2015. – № 25.6. – С. 211–216. (**Index Copernicus**)
6. Небесна, Ю. В. Дослідження технологічних та кінетичних закономірностей сумісного одержання метакрилатів на цирконійвмісних каталізаторах / Ю. В. Небесна, В. В. Івасів, Р. В. Небесний // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 5, Т. 6 (77). – С. 49–52. (**Scopus**)
7. Дмитрук, Ю. В. Альдольна конденсація метилпропіонату з формальдегідом на  $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$  каталізаторах / Ю. В. Дмитрук,

- Р. В. Небесний, В. В. Івасів, О. О. Мацьків // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – 2015. – № 39. – С. 98–102. (**Index Copernicus**)
8. Лапичак Н.І. Розробка нових каталітичних систем на основі оксидів  $B_2O_3$  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. (**Index Copernicus**)
  9. Lapychak N. Synthesis of acrylates from methyl propionate, propionic acid and formaldehyde in the gas phase on solid catalysts / N. Lapychak, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, Z.G. Pikh, I.I. Shpyrka // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – № 5/6 (83). – P. 44 – 48. (**Scopus**)
  10. Івасів В.В. Синтез акрилатів з метилпропіонату та пропіонової кислоти на  $B_2O_3$ - $P_2O_5$ - $ZrO_2/SiO_2$  каталізаторі, промотованому основними оксидами / В.В. Івасів, З.Г. Піх, Н.І. Лапичак // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – 2018. – № 26. – С. 66–70. (**Index Copernicus**)

#### Статті у наукових фахових виданнях України:

11. Жизневський В. М. Фізико-хімічні властивості твердих каталізаторів газофазної конденсації карбонільних сполук / В. М. Жизневський, В. В. Івасів, С. В. Шибанов, В. В. Кочубей // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2006. – № 553 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С.169-171.
12. Небесний Р. В. Конденсація оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом в акрилову та метакрилову кислоти у газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 3. – С. 35-36.
13. Небесний Р. В. Конденсація метилацетату з формальдегідом у метилакрилат на молібденвмісних каталізаторах в газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов, С. В. Майкова //



- Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2009. – № 644 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 132-134.
14. Жизневський В. М. Одержання акрилатних мономерів газофазно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі / В. М. Жизневський, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, С. В. Шибанов // Доповіді НАН України. – 2010. – № 10. – С. 114-118.
  15. Небесний Р. В. Конденсація оцтової кислоти з формальдегідом у акрилову кислоту на В–Р–Мо–Сs–O<sub>x</sub> каталізаторах в газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов, С. В. Майкова // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2010. – № 667 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 196-199.
  16. Небесний Р. В. Одержання метакрилової кислоти в присутності В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>–Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>–WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторів / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, Ю. В. Дмитрук, С. В. Шибанов // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2011. – № 700 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 205-207.
  17. Івасів В. В. Фізико-хімічні властивості поверхні В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> – Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> – MeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторів та їх вплив на параметри процесу альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом / В. В. Івасів, З. Г. Піх, В. М. Жизневський, Р. В. Небесний // Доповіді НАН України. – 2011. – №11. – С. 126–130.
  18. Небесний Р. В. Метакрилова кислота. Одержання конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом у газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, З. Г. Піх // Хімічна промисловість України. – 2012. – № 1. – С. 3–6.
  19. Небесний Р. В. Оптимальні умови здійснення реакції альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у метакрилову кислоту на В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>–Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>–WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Майкова, О. О. Мацьків // Вісник Національного

- університету "Львівська політехніка". – 2012 – № 726 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 184–186.
20. Небесний, Р. В. Оптимізація процесу одержання метакрилової кислоти альдольною конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом з використанням кінетичної моделі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, Ю. В. Дмитрук // Хімічна промисловість України. – Київ. – 2013. – № 4. – С. 36–39.
21. Лапичак Н.І. Одержання акрилатних мономерів з пропіонової кислоти та 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 «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – 2016. – № 17 (1189). – С. 89 – 93.

#### **Патенти:**

1. Патент №31521 Україна МПК В01J 27/14, В01J 27/20, В01J 32/00, С07С 45/45. Спосіб отримання каталізатора газофазної конденсації карбонільних сполук з формальдегідом / Івасів В. В., Жизневський В. М., Шибанов С. В. – u 2007 14263; Заявл. 19.12.2007; Опубл. 10.04.2008, Бюл.№7 – 4с.
2. Патент №51555 Україна МПК В01J 27/00, В01J 32/00, В01J 37/02, С07С 45/45. Спосіб отримання каталізатора газофазної конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом / Небесний Р. В., Івасів В. В., Жизневський В. М., Шибанов С. В. – u 2009 13685; Заявл. 28.12.2009; Опубл. 26.07.2010, Бюл.№14 – 4с.
3. Патент №87760 Україна МПК В01J 27/18, В01J 27/232, В01J 32/00, В01J 37/02, С07С 45/45. Спосіб отримання каталізатора синтезу акрилатних мономерів у газовій фазі / Небесний Р. В., Івасів В. В., Дмитрук Ю. В., Жизневський В. М. – u 2013 10834; Заявл. 09.09.2013. Опубл. 25.02.2014, Бюл. №14 – 4с.

**Вибрані публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних і  
вітчизняних наукових конференцій:**

1. Івасів В. В. Адсорбційні та кислотно-основні властивості  $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{HPO}_4$  каталізаторів конденсації карбонільних сполук / В. В. Івасів, Р. В. Небесний, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов // Тези доп. IV науково-технічної конференції "Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості". – Львів, 11 – 14 вересня 2007. – С.272–273.
2. Небесний Р. В. Одержання акрилової та метакрилової кислот газофазно-каталітичною конденсацією оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов // IV Міжнародна конференція „Сучасні проблеми фізичної хімії”. – Донецьк, 2009. – С. 42–43.
3. Небесний Р. В. Одержання акрилової та метакрилової кислот методом газофазно-каталітичної конденсації / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов // V науково-технічна конференція „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів, 2009. – С. 204–205.
4. Небесний Р. В. Конденсація пропіонової кислоти з формальдегідом на каталізатор кислотного типу в газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, Ю. В. Дмитрук // Матеріали I Міжнародної конференції молодих вчених “ССТ–2010”. – Львів, 25 – 27 листопада 2010 р. – С. 34–35.
5. Дмитрук Ю. В. Встановлення оптимальних умов здійснення процесу одержання метакрилової кислоти в газовій фазі на  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZnO/SiO}_2$  каталізаторі / Ю. В. Дмитрук, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов, // Матеріали Тринадцятої наукової конференції "Львівські хімічні читання - 2011". – Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р. – С. 16.
6. Nebesnyi R. The effect of physical-chemical properties of solid catalysts surface on the parameters of the process of gas phase aldol condensation of propionic acid with formaldehyde / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, V. Zhyznevsky //

- Conference proceedings of the V International Conference „Modern problems of physical chemistry”. – Donetsk, 5 – 8 September 2011. – P. 58–59.
7. Небесний Р. В. Кінетичні закономірності реакції альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом на  $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$  каталізаторі в газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, Ю. В. Дмитрук // Матеріали II Міжнародної конференції молодих вчених “ССТ–2011”. – Львів, 24 – 26 листопада 2011 р. – С. 34–35.
  8. Nebesnyi R. Prospects of acrylic acid obtaining by gas phase catalytic condensation of acetic acid with formaldehyde / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, V. Zhyznevsky, Z. Pikh, Y. Dmytruk // Матеріали V науково-технічної конференції „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів, 25-28 квітня 2012 р. – С.79.
  9. Небесний Р. В. Ефективний екологічно безпечний метод одержання акрилатних мономерів / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Майкова // Матеріали VIII Міжнародної конференції “Стратегия качества в промышленности и образовании”. – Варна, Болгария, 8 – 15 июня 2012 г. – С. 130 – 133.
  10. Небесний Р. В. Приготування каталізаторів конденсації карбонільних сполук у газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, В. В. Кочубей, Ю. В. Дмитрук // Матеріали міжнародної наукової конференції "Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин". – Львів, 6 – 8 листопада 2012 р. – С. 50.
  11. Nebesnyi R. Prospects of acrylic acid synthesis by catalytic condensation of acetic acid with formaldehyde in gas phase / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, V. Zhyznevsky // Conference proceedings of the VI International Conference „Modern problems of physical chemistry”. – Donetsk, 9 – 12 September 2013. – P. 51.
  12. Nebesnyi R. Optimization of Process of Methacrylic Acid Obtaining by Aldol Condensation of Propionic Acid with Formaldehyde Using a Kinetic Model / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak // Proceedings of the 3<sup>rd</sup>

- International Conference of Young Scientists “CCT–2013”. November 21-23, 2013. – Lviv, Ukraine. – P. 42 – 43.
13. Дмитрук, Ю. В. Одержання метилметакрилату газофазною конденсацією метилпропіонату з формальдегідом на  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізаторі / Ю. В. Дмитрук, В. В. Івасів, Р. В. Небесний // Матеріали VI Української конференції «Домбровські хімічні читання – 2015». – Чернівці, 22-25 вересня 2015 р. – С. 100.
  14. Lapuchak N. Synthesis of methacrylate monomers by combined condensation of propionic acid and methylpropionate in the gas phase / N. Lapuchak, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, A-B. Shatan // 5th International Academic Conference “Chemistry and Chemical Technology 2016” (CCT – 2016): Proceedings of the 6th International Youth Science Forum “Litteris et Artibus”. Lviv, November 24 – 26, 2016. – P. 406 – 407.
  15. Nebesnyi R. Effect of support nature on the efficiency of B–P–V–W–Ox catalysts of acrylic acid synthesis with aldol condensation of acetic acid with formaldehyde / R. Nebesnyi, I. Kubitska, O. Orobchuk, V. Ivasiv, V. Sydorchuk, S. Khalameida // Chemical technology and engineering : proceedings of the 2nd International scientific conference, June 24–28th, 2019, Lviv, Ukraine. – 2019. – С. 102–104.
  16. Ivasiv V. Acrylic acid and methyl acrylate synthesis by oxidative condensation of methanol and acetic acid on mixed oxide catalyst / V. Ivasiv, I. Kubitska, O. Orobchuk, A. Pavliuk, Z. Pikh, R. Nebesnyi // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, 18–23 травня 2020 р. – 2020. – С. 161–164.

## ABSTRACT

Ivasiv V.V. Theoretical basis of technologies of heterogeneous catalytic production of acrylate monomers. – Qualifying scientific paper published as the manuscript.

Thesis for Doctor of Science degree (technical sciences) of the specialty 05.17.04 "Technology of Organic Synthesis Products" – Lviv Polytechnic National University, 2021.

The thesis is devoted to the development of technology of heterogeneous catalytic production of acrylate monomers by condensation of carbonyl compounds in the gas phase, which allows to produce acrylate monomers with high yields and selectivities sufficient for industrial implementation of these processes. The main attention is paid to the production of methyl methacrylate and methacrylic acid, the world demand for which is constantly growing, using available raw materials – methyl propionate, propionic acid, formaldehyde and methanol, produced from ethylene and synthesis gas.

**The first section** reviews the scientific and technical literature and provides a critical analysis of existing industrial technologies and new experimental methods for production of methyl methacrylate and methacrylic acid. The high prospects of the method of acrylate monomers production by gas-phase catalytic condensation of carbonyl compounds are substantiated and the difficulties that stand in the way of industrial implementation of this method are indicated. Based on the review of scientific and technical literature, the purpose and objectives of the work are formulated.

**The second section** describes the properties and characteristics of the reagents used, as well as describes the methods of preparation of catalysts, determination of their physical and chemical characteristics and their testing in catalytic processes.

**The third section** presents the results of studies of complex oxide catalytic systems for the production of methacrylic acid by gas-phase condensation of propionic acid with formaldehyde. It was found that acid-type catalysts based on

mixtures of boron, phosphorus and metal oxides (Mo, V, Zn, W) deposited on silica gel allow to produce methacrylic acid with high selectivity and yield even at an equimolar ratio of initial reagents.

A new active and highly selective catalyst is developed for the process of gas-phase condensation of propionic acid with formaldehyde in methacrylic acid based on a mixture of oxides of boron, phosphorus and tungsten deposited on silica gel, and the optimal atomic ratio of components B:P:W = 3:1:0,3 is determined. It is shown that the promoting of the initial B-P-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst with tungsten oxide allows to increase the yield of methacrylic acid from 21.0% to 44.6%, while the selectivity of methacrylic acid increases from 71.2% to 93.5%.

It was found that the developed catalyst is also efficient in the process of gas-phase condensation of acetic acid with formaldehyde, which allows to obtain acrylic acid with a yield of 50.6% with a selectivity of its formation of 88.8%.

It was found that the condensation reaction of propionic acid with formaldehyde occurs at the acidic active sites of the catalyst. The activity of the developed catalysts increases with increasing surface acidity, and the selectivity for the target product - with decreasing strength of acidic active centers. It was found that methacrylic acid is formed at acidic active sites of moderate strength, and diethyl ketone - at strong acid sites of the catalyst. The kinetic parameters and temperature limits of the formation of the active phase of the developed catalysts and the time required for calcination of catalysts in the process of their preparation are established.

**The fourth section** presents the results of studies of oxide catalysts in the process of condensation of methylpropionate with formaldehyde. The effect of boron-phosphorus-oxide catalyst promotion by oxides of basic and acidic nature on the yield and selectivity of methacrylate formation has been established. A new highly efficient catalytic system for the process of joint production of methyl methacrylate and methacrylic acid by condensation of methyl propionate with formaldehyde based on a mixture of zirconium, phosphorus and boron oxides has been developed. The optimal composition of the catalyst (atomic ratio of components B:P:Zr = 3:1:0.3) was established. Under optimal process conditions (temperature 623 K and residence

time 12 s) the total yield of methyl methacrylate and methacrylic acid is 63.2% per pass.

The high efficiency of the developed catalyst was also established in the process of joint production of methyl acrylate and acrylic acid by aldol condensation of methyl acetate with formaldehyde in the gas phase. Under optimal process conditions (temperature 653 K and contact time 12 s), the total yield of acrylates is 72.2% in one pass.

It is shown that the peculiarity of the condensation of methylpropionate with formaldehyde on the developed catalysts is the partial hydrolysis of methylpropionate and methyl methacrylate, which causes a decrease in the selectivity of the latter, and the formation of propionic acid as a by-product. Since propionic acid also reacts with condensation with formaldehyde to form methacrylic acid, the decision is made to study the process of combined condensation of methylpropionate and propionic acid with formaldehyde.

**In the fifth section**, new highly efficient catalyst systems are developed for the process of combined condensation reactions of methylpropionate, propionic acid and formaldehyde and esterification with methanol based on phosphorus and boron oxides promoted by metal oxides and their mixtures. The optimal catalyst B–P–Zr–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> with the atomic ratio of components B:P:Zr:W = 3:1:0.15:0.15 was established in terms of yield and selectivity of methyl methacrylate and methacrylic acid formation. Under optimal process conditions at a temperature of 623 K and a residence time of 12 s, the total yield of methyl methacrylate and methacrylic acid is 46.7% in one pass and 93.3% taking into account the recirculation, which is 9.5% higher than in the condensation of methylpropionate and formaldehyde.

It is established that the catalyst B–P–Bi–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, at a temperature of 593 K allows to produce methyl methacrylate and methacrylic acid with a selectivity of 100%, which is promising in terms of waste-free production. However, the yield of products is only 33.1%, which will lead to additional costs for separation and recycling.



The high efficiency and activity of the developed catalyst B–P–Zr–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> with the atomic ratio of components 3:1:0.15:0.15 was confirmed also in the process of combined condensation of propionic acid and formaldehyde and esterification with methanol to methacrylic acid and methyl methacrylate in the gas phase. Under optimal process conditions (temperature 653 K and residence time 12 s) the total yield of methacrylates is 37.4% per pass and 64.9% taking into account the recirculation of unreacted substances.

The direct correlation between the activity of catalysts and the acidity of their surface, and the inverse correlation between the selectivity of methacrylates and the strength of acidic active centers was established and confirmed. It is shown that the condensation processes of methylpropionate, propionic acid and formaldehyde occur most effectively in pores with a radius of 3.6 - 6 nm, at weak acidic active centers, the activation energy of ammonia desorption of which does not exceed 30 kJ/mol. It is noted that the B–P–Zr–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst is highly efficient in all investigated processes of methacrylates production, and can also be used in the processes of condensation of propionic acid with formaldehyde and condensation of methylpropionate with formaldehyde with only slightly lower yields.

**In the sixth section,** the dependencies of reaction rates on reagent concentrations are established and the orders of reactions by reagents are calculated for the processes of condensation of propionic acid with formaldehyde, condensation of methyl propionate with formaldehyde and the combined process of condensation of methyl propionate and propionic acid with formaldehyde and esterification with methanol in the presence of catalysts promoted by oxides of tungsten, zirconium and mixtures thereof. The scheme of the reactions routes is offered and kinetic models of these processes are developed. Based on the established experimental kinetic dependencies, the rate and energy constants of the activation of these processes for the developed kinetic models are calculated. It has been experimentally confirmed that the created kinetic models satisfactorily (with a correlation coefficient of more than 0.95) describe the studied processes of obtaining acrylate monomers by methods

of condensation of carbonyl compounds with formaldehyde in the presence of the developed catalysts.

**In the seventh section** the processes of methyl methacrylate and methacrylic acid production by the reactions of condensation of propionic acid with formaldehyde, condensation of methylpropionate with formaldehyde and combined condensation of methyl methyl propionate and propionopionate were optimized based on the developed kinetic models. The basic technological schemes of the specified processes are offered. The developed methods are compared with the industrial method of methyl methacrylate and methacrylic acid production, and their economic efficiency is confirmed. Industrial implementation of the developed methods will eliminate the low-selective stage of oxidation of methacrolein to methacrylic acid, reduce the total number of stages, increase the selectivity of the formation of target products by ~20% and reduce raw material costs by 10 - 18%.

**Key words:** acrylate monomers, methyl methacrylate, methacrylic acid, heterogeneous catalysis, oxide catalysts, aldol condensation, esterification.

## ЗМІСТ

<b>Вступ</b>	<b>24</b>
<b>Розділ 1. Сучасний стан проблеми гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів</b>	<b>32</b>
1.1. Загальна характеристика та аналіз сучасних методів одержання акрилатних мономерів	33
1.2. Механізм та кінетичні закономірності конденсації карбонільних сполук	43
1.3. Вплив природи каталізаторів та промотуючих добавок на хіміко-технологічні параметри гетерогенно-каталітичної конденсації карбонільних сполук	46
1.4. Висновки.	64
<b>Розділ 2. Методика проведення досліджень та обробки експериментальних даних</b>	<b>67</b>
2.1. Вихідні матеріали	67
2.2. Синтез каталізаторів	70
2.3. Методики проведення досліджень	71
2.3.1. Визначення каталітичної активності каталізаторів	71
2.3.2. Визначення фізико-хімічних властивостей каталізаторів	73
2.4. Методи обробки експериментальних даних	77
<b>Розділ 3. Вивчення конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом</b>	<b>81</b>
3.1. Вплив оксидів металів на ефективність В–Р–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> каталітичної системи в процесі конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у газовій фазі	83
3.2. Вибір найкращого каталізатора та встановлення оптимальних умов здійснення процесу конденсації	96
3.3. Газофазна конденсація формальдегіду з оцтовою кислотою на В–Р–W–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> каталітичних системах	111

3.4. Вплив фізико-хімічних характеристик каталізаторів на їх активність та селективність у процесах конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом 118

3.5. Висновки 127

#### **Розділ 4. Конденсація естерів насичених карбонових кислот з формальдегідом 129**

4.1. Конденсація метилпропіонату з формальдегідом в присутності В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторів 129

4.2. Дослідження каталізаторів, промотованих основними оксидами, в процесі конденсації метилпропіонату з формальдегідом. 141

4.3. Дослідження впливу перехідних металів на активність В–Р–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора в процесі конденсації метилпропіонату і формальдегіду. 147

4.4 Дослідження процесу газофазної конденсації метилацетату з формальдегідом на В–Р–Zr–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі 154

4.5. Взаємозв'язок між фізико-хімічними та каталітичними властивостями каталізаторів у процесах конденсації естерів насичених карбонових кислот з формальдегідом 159

4.6. Висновки 165

#### **Розділ 5. Вивчення суміщеної конденсації насичених карбонових кислот та їх естерів з формальдегідом. 167**

5.1 Дослідження суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом в присутності В–Р–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора, промотованого індивідуальними оксидами металів 168

5.2. Дослідження суміщених реакцій конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у присутності В–Р–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора, промотованого сумішшю оксидів металів 176

5.3. Дослідження процесу конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у присутності метанолу 187

5.4. Дослідження впливу фізико-хімічних характеристик каталізаторів на параметри процесу суміщеної конденсації насичених карбонових кислот та їх естерів з формальдегідом 192

5.5. Висновки 196

**Розділ 6. Кінетичні закономірності гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів. 199**

6.1. Кінетичні закономірності гетерогенно-каталітичної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом 199

6.2. Створення кінетичної моделі процесу гетерогенно-каталітичної конденсації метилпропіонату з формальдегідом 210

6.3. Визначення кінетичних параметрів процесів суміщеної конденсації пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом та естерифікації метанолом. 225

6.4. Висновки 239

**Розділ 7. Оптимізація та розроблення технологічних схем процесів гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів. 241**

7.1. Встановлення оптимальних параметрів процесів гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів з використанням кінетичних моделей. 241

7.1.1. Оптимізація процесу одержання метакрилової кислоти конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом 241

7.1.2 Оптимізація процесу одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти конденсацією метилпропіонату з формальдегідом 243

7.1.3. Оптимізація процесу одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти суміщеною конденсацією метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом 245

7.1.4. Оптимізація процесу одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти суміщеною конденсацією метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікацією метанолом 247

7.2. Принципові технологічні схеми гетерогенно-каталітичного 249

одержання акрилатних мономерів.

7.2.1 Принципова технологічна схема процесу одержання метакрилової 249  
кислоти конденсацією пропіонової кислоти і формальдегіду

7.2.2 Принципова технологічна схема процесу сумісного одержання 254  
метилметакрилату і метакрилової кислоти конденсацією метилпропіонату  
з формальдегідом

7.2.3. Принципова технологічна схема процесу одержання 258  
метилметакрилату та метакрилової кислоти суміщеною конденсацією  
метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом в присутності  
метанолу

7.3. Порівняння технологій виробництва метакрилатів 262

**Висновки 266**

**Перелік використаних джерел 270**

**Додатки 293**

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ**

T	температура, К
X	конверсія, %
S	селективність, %
B	вихід, %
$\tau_k$	час контакту, с
k	константа швидкості реакції
$S_{\text{пит}}$	питома поверхня каталізатора, м <sup>2</sup> /г
$V_{\text{об}}$	об'ємна швидкість, с <sup>-1</sup>
$V_{\text{п}}$	об'ємна витрата потоку, см <sup>3</sup> /с
$W_i$	швидкість реакції, моль/дм <sup>3</sup> ·с або моль/м <sup>2</sup> ·с
$E_a$	енергія активації
АК	акрилова кислота
АЦ	ацетон
ГМПК	3-гідрокси-2-метилпентанова кислота
ГМПрК	3-гідрокси-2-метилпропанова кислота
ДЕК	диетилкетон
МА	метилакрилат
МАЦ	метилацетат
МАК	метакрилова кислота
ММА	метилметакрилат
МП	метилпропіонат
ФА	формальдегід
ОК	оцтова кислота
ПК	пропіонова кислота

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Процеси конденсації карбонільних сполук займають чільне місце у промисловості органічного синтезу, оскільки дозволяють одержувати цінні речовини, зокрема акрилатні мономери, серед яких особливо важливими є метилметакрилат і метакрилова кислота. Ці сполуки легко полімеризуються, і тому широко використовуються для виробництва різноманітних полімерних матеріалів із хорошими технічними властивостями. Широка сфера застосування акрилатних мономерів зумовлює значне щорічне зростання світового попиту на них. На даний час реалізовано декілька промислових методів виробництва акрилатних мономерів, однак вони мають суттєві недоліки. Ацетонціангідриновий метод характеризується складністю технологічного оформлення і експлуатації внаслідок багатостадійності, необхідності використання високотоксичної ціанідної кислоти, та утворення великої кількості сульфатних стічних вод. Недоліком методу окиснення алкенів є невисока селективність процесу, та, як наслідок, значні втрати сировини.

На противагу цим методам, одержання акрилатних мономерів методом конденсації карбонільних сполук має ряд переваг, таких як висока ефективність використання сировини і мала кількість побічних продуктів, відсутність необхідності використання високотоксичних реагентів. Окрім того, реакції конденсації зробили б можливим промислове виробництво метилметакрилату (ММА) і метакрилової кислоти (МАК) з доступної сировини – етилену – всього у дві стадії. Так, у промисловості карбонілюванням етилену виробляють метилпропіонат (МП) і пропіонову кислоту (ПК), конденсацією яких з формальдегідом (ФА) можна одержати ММА і МАК. Перша стадія – синтез МП і ПК карбонілюванням етилену – є добре вивченим процесом з виходом продуктів до 99 %. Однак основною перешкодою на шляху до промислової реалізації двостадійного виробництва ММА і МАК з етилену є недостатня ефективність існуючих каталізаторів конденсації МП і ПК з ФА. Тому створення активних і селективних каталізаторів конденсації насичених



карбонових кислот та їх естерів з формальдегідом і розроблення наукових основ технології даного процесу є актуальним науково-технічним завданням.

**Зв'язок із науковими програмами, планами, темами.** Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри технології органічних продуктів Національного університету “Львівська політехніка” – “Теоретичні основи створення вискоелективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів і полімерів”. Окремі її частини виконано в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт “Створення селективних каталітичних систем для процесів синтезу кисневмісних органічних сполук” (номер держреєстрації 0106U000264), “Створення ефективних каталітичних систем для процесів одержання карбонових кислот, естерів та етерів” (номер держреєстрації 0111U001209), “Теоретичні основи розроблення нових каталітичних систем для селективних перетворень органічних сполук” (номер держреєстрації 0116U004139), “Розроблення вискоелективних каталітичних систем синтезу акрилатних мономерів” (номер держреєстрації 0119U002254), у виконанні яких автор брав безпосередню участь.

#### **Мета і завдання досліджень.**

Метою роботи є розроблення наукових основ і технології гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі.

Завдання досліджень:

- Розробити ефективні каталізатори газофазної конденсації насичених карбонових кислот та естерів з формальдегідом.
- Встановити основні закономірності одержання акрилатних мономерів газофазною конденсацією насичених карбонових кислот з формальдегідом.
- Встановити основні закономірності одержання акрилатних мономерів газофазною конденсацією естерів насичених карбонових кислот з формальдегідом.

- Встановити основні закономірності одержання акрилатних мономерів суміщеною газозфазною конденсацією насичених карбонових кислот та естерів з формальдегідом.
- Визначити взаємозв'язок фізико-хімічних властивостей поверхні катализаторів та їх каталітичних властивостей у реакціях газозфазної конденсації насичених карбонових кислот та естерів з формальдегідом.
- Розробити кінетичні моделі реакцій газозфазної конденсації насичених карбонових кислот та естерів з формальдегідом.
- Виконати оптимізацію процесу та розробити технологічні схеми виробництва акрилатних мономерів конденсацією карбонільних сполук в газозвій фазі.
- Виконати порівняльний аналіз розроблених катализаторів та технологій виробництва акрилатних мономерів і розробити рекомендації щодо вибору оптимального способу виробництва акрилатних мономерів.

**Об'єкт досліджень** – процеси одержання акрилатних мономерів.

**Предмет досліджень** – процеси гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів конденсацією насичених карбонових кислот та їх естерів з формальдегідом в газозвій фазі.

**Методи дослідження.** Проточний метод встановлення каталітичних властивостей катализаторів з хроматографічним аналізом продуктів реакції; диференціальний метод дослідження кінетичних закономірностей; термогравіметричний метод аналізу фазового складу розроблених катализаторів; імпульсна хроматографічна адсорбція та температурно-програмована десорбція для дослідження адсорбційних властивостей поверхні розроблених катализаторів; метод теплової десорбції аргону і азоту для визначення питомої поверхні, пористості та розподілу пор катализатора за розміром.

**Наукова новизна одержаних результатів.**

На основі систематичних досліджень встановлено залежності технологічних показників процесів синтезу акрилатних мономерів за реакціями

конденсації від складу та фізико-хімічних властивостей бор-фосфор-оксидних каталізаторів, промотованих оксидами металів. При цьому вперше:

- Встановлено, що оптимальними за виходом і селективністю утворення цільових продуктів промоторами для конденсації насичених карбонових кислот та їх естерів з формальдегідом є оксид вольфраму, оксид цирконію та їх суміш. Промотування вихідного  $B-P-O_x/SiO_2$  каталізатора оксидом вольфраму дозволяє підвищити вихід метакрилової кислоти з 21,0 % до 44,6 %, при цьому селективність утворення метакрилової кислоти зростає від 71,2 % до 93,5 %.

- Показано, що в присутності каталізаторів кислотного типу відбувається небажаний гідроліз метилпропіонату до пропіонової кислоти та метанолу. Встановлено, що додавання пропіонової кислоти у реакційну суміш гальмує гідроліз метилпропіонату та підвищує селективність утворення цільових продуктів. Встановлено, що суміщення реакції конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом з естерифікацією метанолом підвищує частку метилметакрилату в продуктах в 1,5 рази.

- Встановлено, що активність каталізаторів конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом зростає зі збільшенням їх поверхневої кислотності, а селективність утворення акрилатів знижується зі збільшенням сили кислотних активних центрів. Показано, що утворення метилметакрилату та метакрилової кислоти відбувається на слабких кислотних активних центрах, а побічні реакції – гідроліз метилпропіонату та утворення диетилкетону – на сильних кислотних активних центрах. Показано, що процеси конденсації на розроблених каталізаторах найбільш ефективно відбуваються у порах радіусом 3,6 – 6 нм на відносно слабких кислотних активних центрах з енергією активації десорбції аміаку не вище 30 кДж/моль.

- Встановлено кінетичні параметри і температурні межі утворення активної фази розроблених каталізаторів, та час, що необхідний для прожарювання каталізаторів у процесі їх приготування.

- Встановлено залежності швидкостей реакцій від концентрацій реагентів для процесів конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом,

конденсації метилпропіонату з формальдегідом та суміщеної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у присутності бор-фосфор-оксидних каталізаторів, промотованих оксидами вольфраму, цирконію та їх сумішшю. Запропоновано схему перебігу реакцій та розроблено кінетичні моделі даних процесів. На основі встановлених експериментальних кінетичних залежностей розраховано константи швидкості та енергії активації даних процесів для розроблених кінетичних моделей. Експериментально підтверджено, що створені кінетичні моделі добре (з коефіцієнтом кореляції більше 0,95) описують досліджені процеси одержання акрилатних мономерів методами конденсації карбонільних сполук з формальдегідом в присутності розроблених каталізаторів.

#### **Практична цінність одержаних результатів:**

- Розроблено високоселективні та активні каталізатори альдольної конденсації насичених карбонових кислот та їх естерів з формальдегідом в газовій фазі на основі суміші оксидів бору та фосфору, промотованих оксидами вольфраму, цирконію та їх сумішшю, що дозволяють з високою ефективністю одержувати метакрилову кислоту та метилметакрилат.

- Розроблено технології процесів одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти за реакціями конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом, конденсації метилпропіонату з формальдегідом та суміщеної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у присутності розроблених каталізаторів, що, порівняно з існуючими промисловими методами, дозволяють уникнути використання високотоксичних реагентів та утворення великої кількості відходів, виключити низькоселективну стадію окиснення, зменшити загальну кількість стадій, підвищити селективність утворення цільових продуктів на ~20 % та знизити витрати на сировину на 10 – 18 %.

- Розроблено високоселективний B–P–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатор з атомним співвідношенням B:P:W = 3:1:0,3, що забезпечує вихід метакрилової кислоти 44,6 % при селективності її утворення 93,5 % у процесі конденсації пропіонової

кислоти з формальдегідом. Даний каталізатор також є ефективним у процесі газофазної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, що дозволяє одержувати акрилову кислоту з виходом 50,6 % при селективності її утворення 88,8 %.

- Розроблений ефективний  $B-P-Zr-O_x/SiO_2$  каталізатор з атомним співвідношенням  $B:P:Zr = 3:1:0,3$  для процесу сумісного одержання метакрилатів конденсацією метилпропіонату з формальдегідом забезпечує сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти 64,7 % за один прохід. Встановлено високу ефективність даного каталізатора і у процесі сумісного одержання метилакрилату і акрилової кислоти конденсацією метилацетату і формальдегіду в газовій фазі з максимальним сумарним виходом акрилатів 72,2 % за один прохід.

- Розроблено високоселективний  $B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$  каталізатор з атомним співвідношенням  $B:P:Zr:W = 3:1:0,15:0,15$  для процесу одержання метакрилатів суміщеною конденсацією пропіонової кислоти та метилпропіонату з формальдегідом, що дозволяє одержати сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти складає 51,1 % за один прохід при селективності їх утворення 94,1 %.

- Встановлено, що  $B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$  каталізатор також дозволяє сумістити реакції конденсації пропіонової кислоти та метилпропіонату з формальдегідом та естерифікації метанолом, що забезпечує підвищення сумарної селективності за метакрилатами до 96,3 %, що на 2,2 % вище порівняно з процесом без використання метанолу; сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти при цьому складає 47,5 %.

- Розроблений  $B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$  каталізатор також проявляє активність в процесі суміщеної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у газовій фазі з одержанням метилметакрилату і метакрилової кислоти, з сумарним виходом метакрилатів до 37,4 % за один прохід.

Дослідно-промислові випробування розроблених каталітичних систем, здійснені на ТОВ “Карпатнафтохім”, підтвердили їх високу ефективність та доцільність промислового впровадження.

Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес кафедри технології органічних продуктів Національного університету "Львівська політехніка" та використовуються в лекційному курсі "Каталіз в хімії та хімічній технології" для студентів та аспірантів спеціальності 161 "Хімічні технології та інженерія".

**Особистий внесок здобувача** є визначальним на всіх етапах досліджень і полягає в науковому обґрунтуванні мети і формулюванні завдань роботи, плануванні і виконанні основного масиву експериментальних досліджень, теоретичному обґрунтуванні та узагальненні результатів експериментів, виборі напрямків практичної реалізації результатів наукового дослідження. Результати досліджень протягом виконання роботи обговорювалися з науковим консультантом – д.х.н., професором Піхом З.Г. та з д.х.н., проф. Жизневським В.М.

Експериментальні дані, одержані особисто автором, є найважливішою складовою частиною опублікованих наукових праць, в яких викладено результати дисертаційної роботи. Співавторами публікацій є також науковці, разом з якими визначали каталітичні та фізико-хімічні властивості твердих каталізаторів газофазної альдольної конденсації карбонільних сполук. Внесок автора у вирішення питань, що виносяться на захист, є основним.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення і результати дисертаційної роботи обговорені на: IV Науково-технічній конференції "Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості" (м. Львів, 2007 р.), IV Міжнародній конференції „Сучасні проблеми фізичної хімії” (м. Донецьк, 2009 р.), V Науково-технічній конференції „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (м. Львів, 2009 р.), I Міжнародній конференції молодих вчених “ССТ–2010” (м. Львів, 2010 р.), Тринадцятій науковій конференції "Львівські хімічні читання - 2011" (м. Львів, 2011 р.), V

Міжнародній конференції „Modern problems of physical chemistry” (м. Донецьк, 2011 р.), II Міжнародній конференції молодих вчених “ССТ–2011” (м. Львів, 2011 р.), V науково-технічній конференції „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (м. Львів, 2012 р.), VIII Міжнародній конференції “Стратегия качества в промышленности и образовании” (м. Варна, Болгарія, 2012 р.), Міжнародній науковій конференції "Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин" (м. Львів, 2012 р.), VI Міжнародній конференції „Modern problems of physical chemistry” (м. Донецьк, 2013 р.), III Міжнародній конференції молодих вчених “ССТ–2013” (м. Львів, 2013 р.), VI Українській конференції «Домбровські хімічні читання – 2015» (м. Чернівці, 2015 р.), V Міжнародній конференції “Chemistry and Chemical Technology 2016” (м. Львів, 2016 р.), II Міжнародній науковій конференції "Chemical technology and engineering" (м. Львів, 2019 р.), X Міжнародній науково-технічній конференції "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості" (м. Львів, 2020 р.).

**Публікації.** Основний зміст дисертаційної роботи висвітлено у 40 наукових публікаціях, у тому числі 21 статті у наукових фахових виданнях, з яких 10 у виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз, 3 патентах України на корисну модель та 16 матеріалах і тезах доповідей на міжнародних наукових конференціях.

**Об’єм та структура дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, основної частини (сім розділів), висновків, списку використаних джерел (166 найменувань) і 7 додатків. Матеріали основної частини викладені на 269 сторінках, містять 119 рисунків і 44 таблиці. Загальний обсяг дисертації – 320 сторінок.

## РОЗДІЛ 1

### СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОГО ОДЕРЖАННЯ АКРИЛАТНИХ МОНОМЕРІВ

Розроблення нових ефективних каталітичних систем є ключовим кроком для впровадження багатьох хіміко-технологічних процесів, оскільки каталізатори забезпечують можливість використовувати м'якші умови синтезу, покращують селективність цільових продуктів, дозволяють одержувати нові продукти тощо [1]. Застосування каталізаторів сприяє зменшенню операційних та капітальних витрат для хімічних виробництв. Також каталіз є важливим з точки зору екологічності, оскільки дає можливість більш ефективно використовувати вихідну сировину, уникнути застосування шкідливих чи токсичних реагентів та мінімізувати утворення побічних продуктів та відходів [2]. На даний час близько 85 % хімічних виробництв є каталітичними [3], зокрема і виробництво акрилатів.

Акрилатні мономери посідають важливе місце в промисловості органічного синтезу [4]. Основна сфера їх застосування – це виробництво акрилатних полімерів [5], які завдяки цінним технічним властивостям знайшли використання в найрізноманітніших сферах людської діяльності [5 – 7]. Серед акрилатних мономерів особливо цінними є метакрилати: метакрилова кислота (МАК) та метилметакрилат (ММА), які, як видно з [6 – 27], є основними компонентами виробництва багатьох акрилатних полімерних та композиційних матеріалів.

Метакрилова кислота широко застосовується в медицині: ліки на основі кополімеру поліметакрилової кислоти та поліметилметакрилату використовуються в діабетичному загоєнні ран [28], гідрогелі на основі кополімерів МАК використовують для систем контрольованої доставки ліків [29], на основі метакрилових мономерів розробляють лікарські засоби, що легко вивільняються з пористих мікрочастинок [30], метакрилові мікросфери використовуються для виявлення вірусу лихоманки Денге [31]. Також МАК



використовують у покриттях для захисту пористих та карбонатних матеріалів [32, 33], у косметології [34], в електрохімії для вольтамперометричних визначень антиоксидантів [35], у виробництві абсорбентів [36, 37], синтетичних волокон [38] та клеїв [39].

Основна сфера використання ММА – виробництво поліметилметакрилату та співполімерів на його основі. Матеріали на основі ММА, характеризуються прозорістю, легкістю, стійкістю до впливу ультрафіолету та погодних умов; їх можна легко переробляти та формувати. Ці властивості роблять поліметилметакрилат ударостійким та легким заміником скла, та основою дисплеїв у електронній техніці – в телевізорах, мобільних телефонах та ноутбуках [40 – 42], у напівпровідникових пристроях [43, 44], в освітлювальних приладах [45, 46], в лазерній техніці [47], у виробництві захисних бар'єрів [48, 49], побутових товарів тощо. Полімери на основі ММА добре контактують з тканинами людського тіла, завдяки чому з них виробляють серцеві клапани [50], штучні лінзи [51], зубні протези [52] та кістковий цемент [53, 54].

Глобальний ринок метилметакрилату станом на 2019 р. оцінюється в 12,57 мільярдів \$, і прогнозується досягнути 23,45 мільярдів \$ до 2027 р. з динамікою росту ~8% на рік завдяки значному зростанню попиту у галузях будівництва, автомобілебудування та виробництва електроніки. [55]. Світове виробництво ММА станом на 2019 р. складає близько 5 млн т/рік.

### **1.1. Загальна характеристика та аналіз сучасних методів одержання акрилатних мономерів.**

Промислове виробництво ММА розпочалося в 1937 р. ацетонціангідриновим методом; впродовж тривалого часу він залишався єдиним промисловим методом одержання ММА [56]. Однак висока вартість ацетонціангідрину, використання ціановодню та трудомісткість процесу стримували розширення виробництва, тому згодом розпочалося активне розроблення інших шляхів його синтезу.

Сучасні промислові методи виробництва МАК та ММА здійснюються за такими схемами (рис. 1.1):

1. гідроліз та естерифікація нітрилів;
2. окиснення алкенів;
3. оксосинтез з етилену з подальшою конденсацією утворених продуктів.

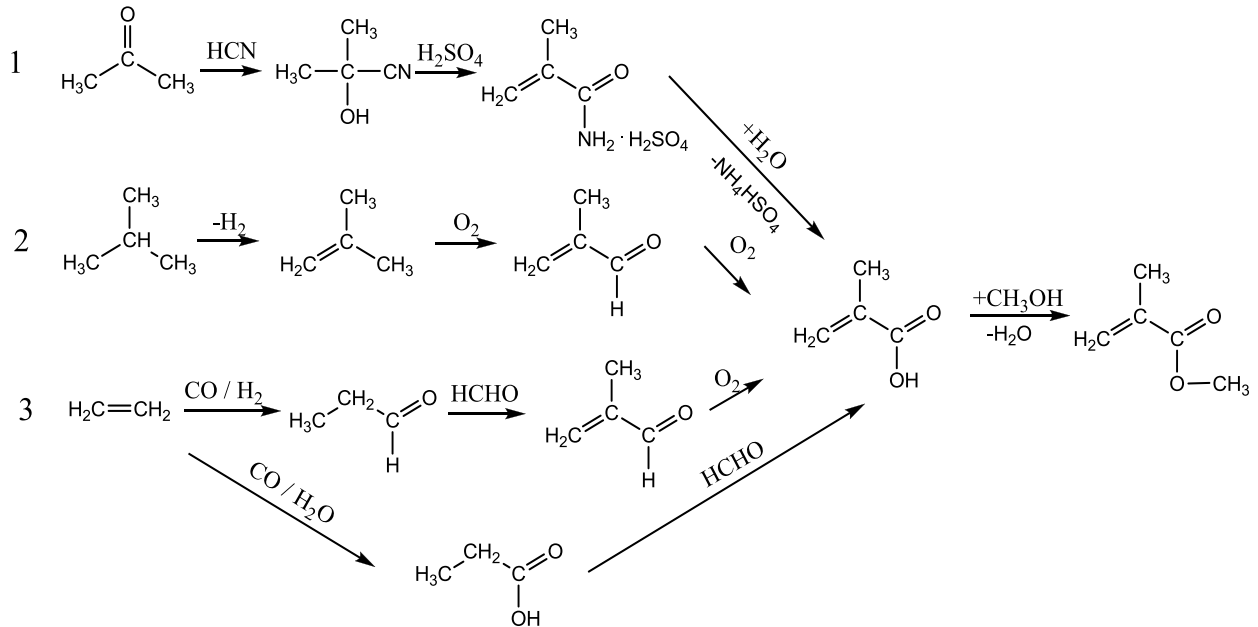
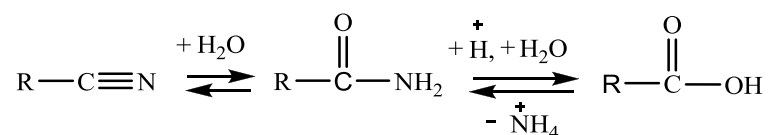


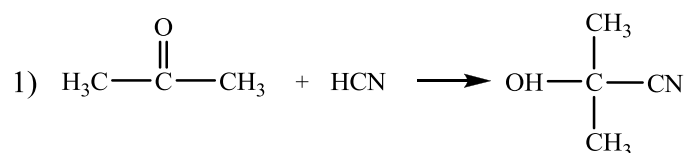
Рис. 1.1. Промислові методи одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату

### 1.1.1. Одержання акрилатів гідролізом та естерифікацією нітрилів

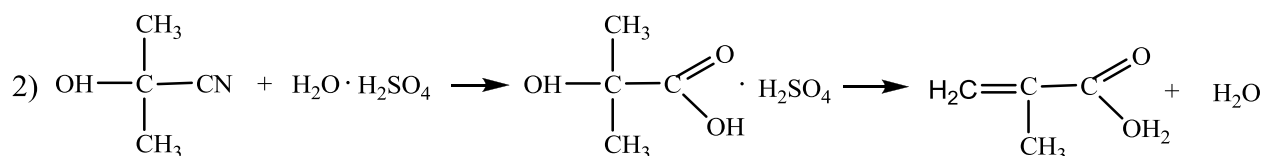
Гідроліз нітрилів є широко використовуваним методом синтезу карбонових кислот та їх естерів. Це зумовлено доступністю багатьох нітрилів, які одержують ціангідрованням карбонільних сполук, окиснювальним амонізом, заміщенням хлору на ціаногрупу [4]. Гідроліз нітрилів відбувається через проміжну стадію утворення амідів:



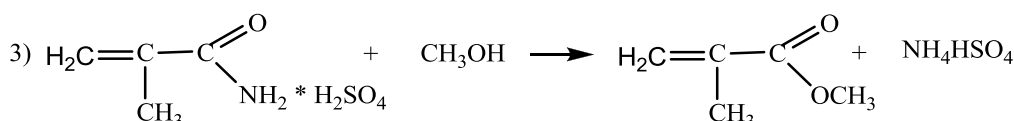
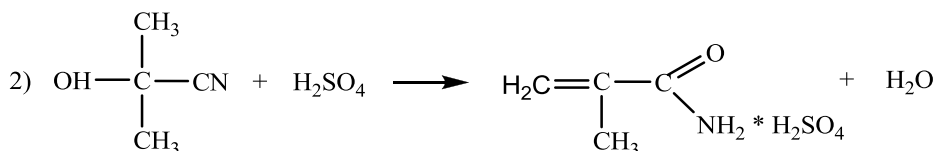
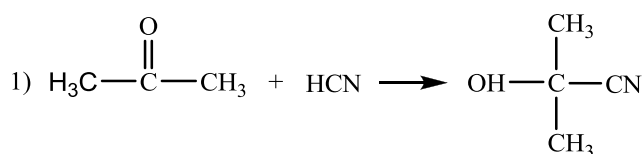
Першим промисловим методом синтезу МАК є її одержання з ацетону та ціановодню (ацетонціангідринний метод). На першій стадії процесу при температурі 318 К утворюється ацетонціангідрин:



З ацетонціангідрину звичайним гідролізом у присутності сульфатної кислоти при температурі 373 К утворюється  $\alpha$ -гідроксиізобутиратна кислота, яка відщеплює воду під дією сульфатної кислоти з утворенням МАК:



Аналогічним методом було вперше здійснено виробництво ММА. Утворений на першій стадії ацетонціангідрин обробляють 100 %-ою сульфатною кислотою у мольному співвідношенні ацетонціангідрин : сульфатна кислота 1:1,5, внаслідок чого спершу при температурі 353 – 358 К утворюється імід, а далі – сульфат метакриламиду при температурі 403 – 408 К. Потім здійснюють естерифікацію амиду метанолом з утворенням ММА.



Побічними продуктами цього процесу є метиловий естер  $\alpha$ -гідроксиізомаляної кислоти, диметиловий етер, також в невеликій кількості можуть утворюватися продукти полімеризації [4].

Схожим методом можна отримати акрилову кислоту (АК) і метилакрилат (МА), використовуючи ацетальдегід і ціановодень як вихідні реагенти [4].

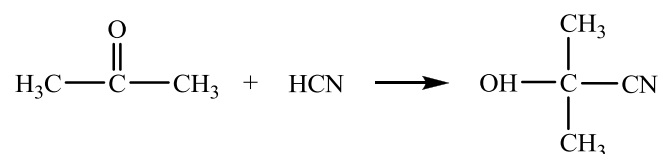
Недоліком цього методу є використання у процесі високотоксичного ціановодню та великої кількості сульфатної кислоти, яку потім необхідно утилізувати. Так, на виробництво 1 т ММА витрачається 1,5 т сульфатної

кислоти [57]. Внаслідок процесу також утворюється значна кількість токсичних амонійних відходів та стічних вод [4].

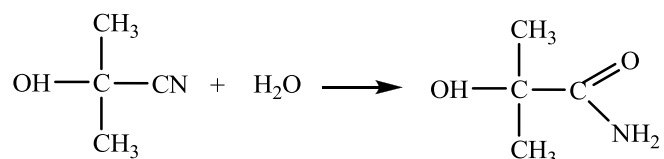
У роботі [58] запропоновано сумісне одержання ацетонціангідриновим методом МАК та ММА, проте дана реалізація не вирішує критичних недоліків цього методу одержання акрилатів.

Для усунення цих недоліків було розроблено новий ацетонціангідриновий метод виробництва ММА без застосування сульфатної кислоти [59]. Цей метод полягає в наступному:

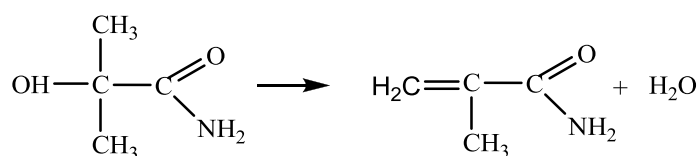
1) На першій стадії ацетон реагує з ціановоднем з утворенням ацетонціангідрину. Процес здійснюється в присутності лужного каталізатора (гідроксид натрію) при температурі 293 К протягом 2 годин. Вихід ацетонціангідрину в цих умовах складає 99 % за ацетоном [59].



2) На другій стадії ацетонціангідрид гідратується з утворенням амиду  $\alpha$ -гідроксиізомасляної кислоти. Як каталізатори реакції можна використовувати оксиди Mn, Cu або Ni. При здійсненні реакції при температурі 333 К в присутності  $\text{MnO}_2$  на протязі п'яти годин вихід амиду  $\alpha$ -гідроксиізомасляної кислоти складає 95 % при конверсії ацетонціангідрину 99,5 %.

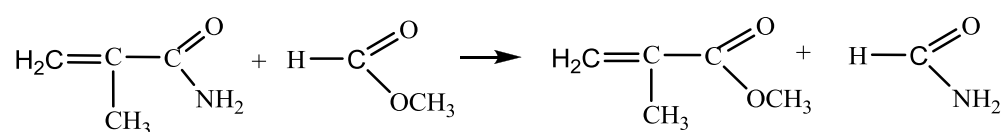


3) На третій стадії процесу амід  $\alpha$ -гідроксиізомасляної кислоти дегідратується в амід метакрилової кислоти. Реакцію здійснюють в газовій фазі при температурі 593 К в присутності фосфатного каталізатора. Селективність метакриламиду складає 81,6 % при конверсії амиду  $\alpha$ -гідроксиізомасляної кислоти 95,8 %.

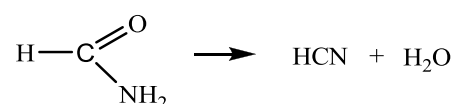


При гідролізі утвореного метакриламиду утворюється МАК.

4) Якщо цільовим продуктом є ММА, то амід метакрилової кислоти подається на стадію естерифікації метилформіатом з утворенням ММА та формаміду. Процес здійснюється в присутності алкоголятів лужних металів (зокрема метилату натрію) в якості каталізатора; мольне співвідношення метакриламід:метил форміат становить 1:2 – 5. При тривалості процесу 2 години та температурі 333 К селективність утворення ММА складає 91 % при конверсії метакриламиду 94 %. Також у процесі утворюється як побічний продукт  $\alpha$ -метоксиізобутират.



5) Формамід, утворений на четвертій стадії, відділяють від інших продуктів та подають на дегідратацію, де з нього утворюється ціановодень, який рециркулюють на стадію одержання ацетонціангідрину. Процес здійснюється при температурі 723 – 773 К на  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі. Досягається конверсія формаміду 98 % при виході ціановодню 92 %. Таким чином, в ході процесу частина ціановодню втрачається, тому виникає необхідність додавати свіжий ціановодень.

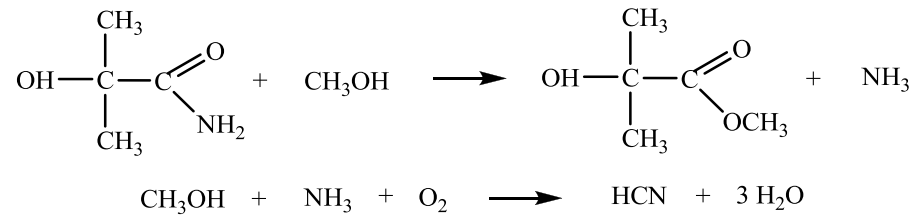


В результаті наведеної схеми перетворень сумарний вихід ММА складає 62,9 % [59].

В літературі також зустрічаються відомості про можливість заміни місцями стадій естерифікації метил форміатом та дегідратації аміду  $\alpha$ -гідроксиізомасляної кислоти. У цьому випадку амід  $\alpha$ -гідроксиізомасляної кислоти, утворений на другій стадії, спочатку естерифікують в метил- $\alpha$ -гідроксиізобутилат, з подальшою його дегідратацією в ММА [56].

Згодом фірмою Mitsubishi Gas Chemicals запропоновано новий спосіб, в якому метил- $\alpha$ -гідроксиізобутират одержується естерифікацією  $\alpha$ -

гідроксиізобутиламід у та метанолу. Утворений у процесі аміак рециркулюється на одержання ціановодню [60]:



Позитивною стороною цього процесу є високий вихід ММА, а також відсутність утворення великої кількості сульфату амонію як побічного продукту. Недоліком є підвищення складності апаратурного оформлення процесу через збільшення кількості його стадій, значна тривалість процесу загалом і більшості стадій (близько 9 годин) і необхідність рециркуляції великого надлишку метилформіату зі стадії естерифікації. До того ж, в даному методі не вирішена проблема використання високотоксичного ціановодню.

В літературі також є відомості про ензимні методи одержання МАК гідролізом ацетонціангідрину [56, 61, 62]. В роботі [61] вказано, що складністю даного процесу є одержання високої селективності проміжної стадії утворення гідроксикислот та досягнення високої конверсії відповідних  $\alpha$ -гідроксинітрилів внаслідок їх часткової дисоціації у воді з утворенням ціановодню та відповідних кетонів чи альдегідів. Ціановодень призводить до швидкої дезактивації ензимних каталізаторів [62].

Використовуючи даний метод, авторам вдалося отримати сумарний вихід ММА 69,9 % при селективності за ММА 72,0 %, при загальній тривалості процесу 28 годин [62].

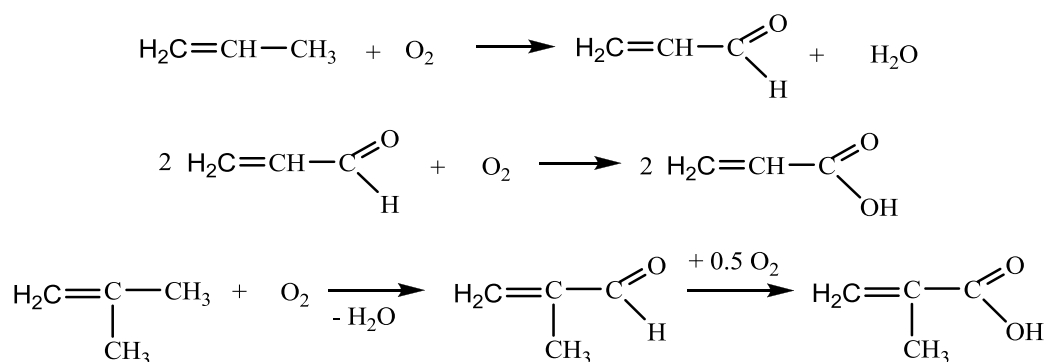
Також було запропоновано одержувати акрилати шляхом ензимного гідролізу відповідних нітрлів, зокрема акрилонітрилу та метакрилонітрилу, в присутності нітралази та амідази [56]. Гідроліз здійснюється в рідкій фазі при температурі 398 К на протязі 2 – 4 годин з використанням водних розчинів реагентів. У таких умовах виходи МАК та АК наближалися до теоретично можливих.

Отже, використання ензимів для каталітичних процесів синтезу МАК та АК з відповідних нітрилів характеризується високою селективністю утворення цільових продуктів та високою конверсією вихідних реагентів. Перевагою є також здійснення процесу при помірній температурі. Недоліками є складність відділення каталізатора та велика тривалість процесу (2 – 4 години), що зумовлює зниження питомої продуктивності і, відповідно, погіршення техніко-економічних показників виробництва. При використанні  $\alpha$ -гідроксинітрилів як вихідних реагентів недоліком є утворення в процесі високотоксичного ціановодню.

Ацетонціангідриновий метод досі є одним з основних промислових методів виробництва ММА. Проте, через суттєві недоліки цього методу та зважаючи на постійне збільшення попиту на продукти на основі ММА та МАК було розроблено ряд екологічно безпечніших та ефективніших методів їх виробництва шляхом окиснення алкенів та конденсації карбонільних сполук.

### 1.1.2. Одержання акрилатів за реакціями окиснення

МАК та АК в промисловості одержують двостадійним окисненням ізобутилену та пропілену відповідно [4].



На першій стадії відбувається окиснення ізобутилену чи пропілену киснем повітря в присутності водяної пари та інертного газу, внаслідок чого утворюється метакролеїн чи акролеїн відповідно. При окисненні пропілену утворюються такі побічні продукти як оцтовий альдегід, оцтова кислота, ацетон, СО і СО<sub>2</sub>, причому продукти повного окиснення утворюються не лише

з акролеїну, але і безпосередньо з пропілену. В процесі окиснення ізобутилену утворюються аналогічні побічні продукти [4].

Друга стадія, на якій відбувається окиснення метакролеїну в МАК, є більш складною, ніж окиснення ізобутилену, і має нижчу селективність. В обох випадках є недопустимим радикально-ланцюговий механізм здійснення процесу через полімеризацію ненасичених альдегідів. В роботі [63] досліджено процес окиснення метакролеїну з використанням  $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.5}\text{Cu}_{0.3}\text{V}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}\text{Te}_{0.1}\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.1}\text{Cs}_1\text{O}_x$  каталізатора, що дозволяє при температурі 585 К одержувати МАК з селективністю 84,4 % при конверсії метакролеїну 83,6 %.

Серед науково-технічної літератури є багато робіт, присвячених процесам окиснення алкенів в акрилати. Зокрема, в роботі [64] запропоновано окиснювати ізобутилен, використовуючи оксидну каталітичну систему  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_8\text{Zn}_{0.2}\text{Cs}_{0.4}\text{Sb}_{0.8}\text{O}_x$ . В присутності цієї каталітичної системи при часі контакту 4,5 с та температурі 598 К було досягнуто селективності утворення метакролеїну 87,7 % при конверсії ізобутилену 95,5 %. Цими ж авторами на даному каталізаторі було досліджено окиснення третбутанолу в метакролеїн. В таких же умовах здійснення процесу одержано вихід метакролеїну 83,4 % при 100 % конверсії трет-бутанолу [64].

Окиснення пропілену в акролеїн та далі в АК також здійснюють на складних оксидних багатокомпонентних каталізаторах, що містять оксиди таких металів як W, Mo, Fe, Bi, Co, Ni та інші [65 – 67]. Одержання АК даним методом аналогічне до процесу одержання МАК. На першій стадії селективність утворення акролеїну складає 70 – 90 % при конверсії пропілену 60 – 98 %. Другу стадію процесу – окиснення акролеїну до АК здійснюють при дещо нижчій температурі (473 – 573 К). Вихід АК складає 80 – 85 % при селективності 90 % [68].

Слід зазначити, що при здійсненні даного процесу необхідно додавати до реакційної суміші інертні речовини для запобігання можливості утворення в реакторі вибухонебезпечної суміші алкену з повітрям. Як інертні речовини в



даному випадку можна використовувати азот, вуглекислий газ, водяну пару. В промисловості процес здійснюється послідовно у двох реакторах без проміжного розділення продуктів, утворених на першій стадії (акролеїн, частково АК, а також водяна пара). Після другої стадії продукти реакції розділяють методами ректифікації та сорбції [69].

Описані також спроби синтезу акрилатів безпосередньо з алканів, зокрема, в роботах [68, 70, 71] описано одержання АК окисненням пропану. Проте конверсія пропану в цьому процесі є низькою, а також відбувається утворення значної кількості побічних продуктів. У роботі [71] запропоновано використовувати багатоконпонентні оксидні каталітичні системи на основі оксидів V, Mo, Sb, Te, Ta, Nb, Ti, W. Максимальна конверсія пропану склала всього 40 % при селективності АК 71 % та виході АК 28,4 %. В даному процесі утворюються такі побічні продукти як оцтовий альдегід, оцтова кислота, акролеїн, пропілен, ацетон та інші. Також утворюється значна кількість CO та CO<sub>2</sub> (сумарна селективність за продуктами повного окиснення складала 8- 35 % і більше залежно від використовуваного каталізатора та умов здійснення процесу) [68].

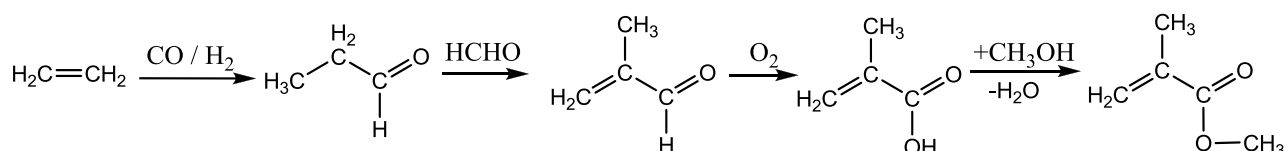
Компанією Asahi Chemical розроблено суміщений метод прямої окиснювальної естерифікації метакролеїну метанолом у присутності повітря або кисню. Метакролеїн, як і в методі прямого окиснення, одержують газофазним каталітичним окисненням трет-бутанолу [72]. Утворений метакролеїн піддають одночасному окисненню і естерифікації метанолом у присутності Pd-Pb каталітичної системи. Процес здійснюють у трифазній системі, пропускаючи повітря або кисень через рідку суміш метакролеїну з надлишком спирту і каталізатором у вигляді суспензії [56]. Непрореагований альдегід та надлишок метанолу рециркулюють. В процесі утворюються такі побічні продукти, як метилформіат, пропілен, МАК, метокси-ізобутиральдегід, метилізобутират та інші оксисполуки. В даному процесі вдалося зменшити кількість стадій до двох і підвищити вихід ММА до 93 %, проте невисока продуктивність реакційного об'єму, малий час роботи каталізатора і великі

затрати на виділення цільового продукту затримують промислове впровадження цього методу виробництва ММА.

Таким чином, процеси одержання акрилатів за реакціями окиснення алкенів характеризуються порівняно високими виходами цільових продуктів і високими конверсіями вихідних реагентів. Однак, недоліками даного методу є можливість утворення вибухонебезпечних сумішей, а також утворення великої кількості побічних продуктів, що вимагає складного апаратного оформлення стадій їх розділення [73 – 76], та зумовлює суттєве збільшення затрат на виробництво. До того ж, вихідні речовини для одержання МАК та ММА – ізобутилен і трет-бутанол – не є легкодоступним видом сировини [58].

### 1.1.3. Одержання акрилатів альдольною конденсацією карбонільних сполук

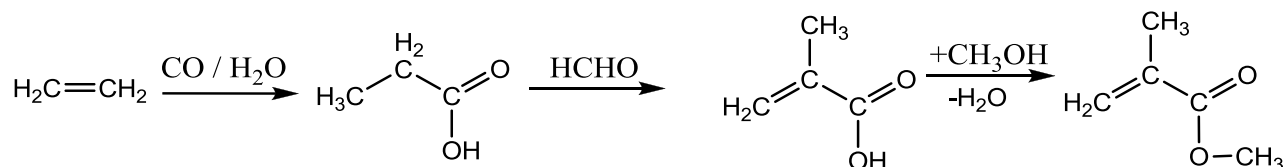
Альдольна конденсація карбонільних сполук є перспективним методом одержання акрилатних мономерів. Основною перевагою даного методу є використання легкодоступної сировини – етилену, світове виробництво якого станом на 2019 рік складало понад 190 млн т/рік. На даний час промислово впровадженою є наступна схема виробництва ММА та МАК з етилену:



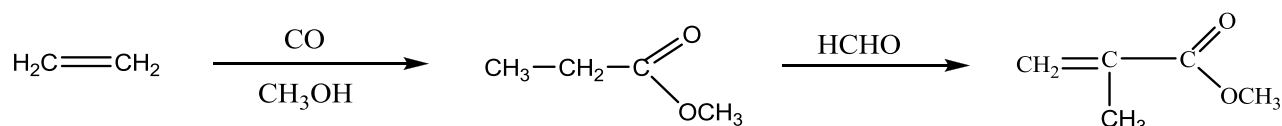
Першим етапом є карбонілювання етилену до пропіонового альдегіду. Одержаний пропіоновий альдегід подають на альдольну конденсацію з формальдегідом (ФА) з одержанням метакролеїну, який далі окиснюється до МАК. Одержану кислоту естерифікують метанолом з утворенням ММА [77].

Крім доступної сировини, перевагою методу є відсутність використання токсичних реагентів. Однак даний метод є багатостадійним і включає стадію окиснення, яка, як згадувалося вище, є недостатньо селективною та має складне апаратне оформлення.

Згодом цю схему одержання ММА було вдосконалено, а саме на першій стадії процесу запропоновано здійснювати карбонілювання етилену в присутності води з отриманням пропіонової кислоти, яку далі конденсувати з формальдегідом:



Таким чином це дозволило зменшити кількість стадій до трьох та усунути стадію окиснення. Якщо карбонілювання етилену здійснювати у присутності метанолу, то процес одержання метилметакрилату з етилену можна спростити ще більше, здійснюючи його в дві стадії за схемою [56]:



На першій стадії утворюється метилпропіонат (МП), використовуючи дифосфін паладію як каталізатор. Селективність утворення МП є дуже високою і складає 99,8 %. На другій стадії одержаний МП подають на альдольну конденсацію з формальдегідом з утворенням ММА. Проте на шляху до промислової реалізації даного методу стоїть недостатня ефективність відомих на сьогодні каталітичних систем стадії альдольної конденсації.

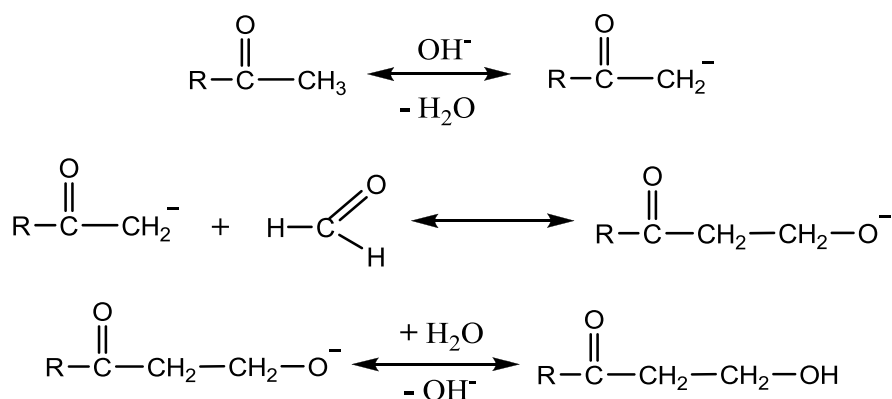
Отже, додаткові дослідження методу альдольної конденсації, його механізму і розроблення ефективних каталізаторів цього процесу дозволили б реалізувати промислове двостадійне одержання ММА з етилену.

## 1.2 Механізм та кінетичні закономірності конденсації карбонільних сполук

Реакції альдольної конденсації карбонільних сполук відбуваються завдяки підвищеній реакційній здатності атомів водню в  $\alpha$ -положенні до карбонільної групи [4, 78]. Дані реакції відбуваються в присутності як основних, так і кислотних каталізаторів. При цьому одна зі сполук виступає метиленовою компонентою, а інша – карбонільною, залежно від характеру

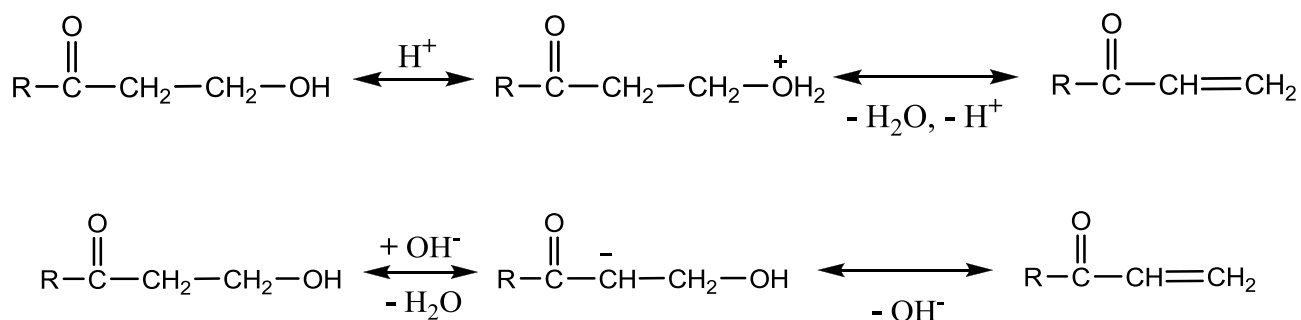
взаємодії між собою. Метиленовою компонентою виступає сполука, що містить в молекулі атом водню в  $\alpha$ -положенні відносно карбонільної групи, а карбонільною компонентою є сполука, що містить у молекулі  $C=O$  групу.

У випадку основного каталізу каталізатор взаємодіє лише з метиленовою компонентою, в результаті чого під дією гідроксид-аніону відбувається утворення карбаніону, що є дуже реакційноздатним та відносно стабільним:

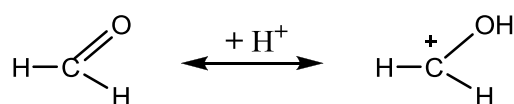


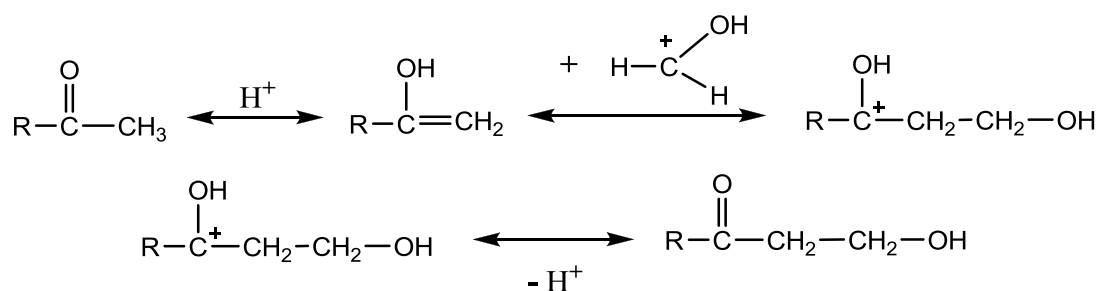
Утворений карбаніон атакує атом вуглецю в  $C=O$  групі карбонільної компоненти, що має частковий позитивний заряд. При цьому утворюється проміжна сполука – альдоль. Усі стадії даного процесу є зворотними [4].

Альдоль при нагріванні або в присутності каталізатора легко відщеплює воду з утворенням ненасиченої карбонільної сполуки:



У випадку кислотного каталізу катіон водню взаємодіє як з карбонільною, так і з метиленовою компонентами; атом кисню карбонільної компоненти протонується з утворенням карбокатиону, а метиленова компонента переходить в енольну форму [78]:

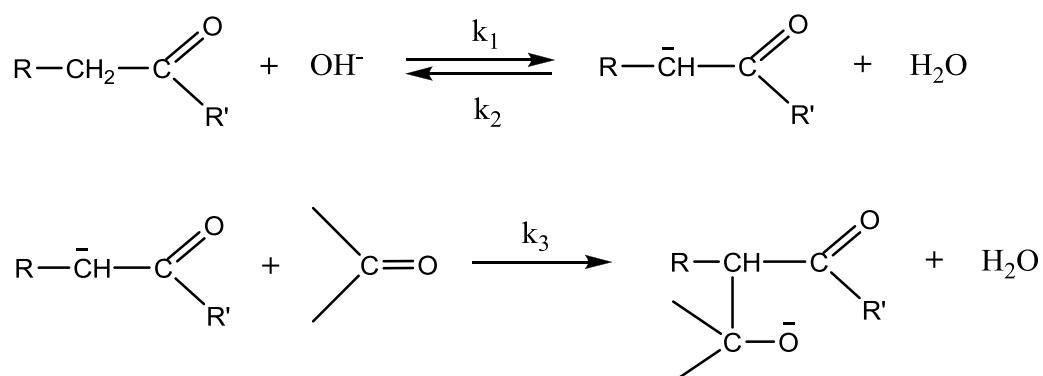




Продуктом взаємодії обох активованих компонент є альдоль, який далі дегідратується з утворенням ненасиченої карбонільної сполуки. Усі стадії є зворотними також і при кислотному каталізі.

При взаємодії двох різних карбонільних сполук обидві можуть виступати в ролі як метиленової, так і карбонільної компоненти, з можливим утворенням чотирьох різних продуктів. Напрямок протікання процесу визначається рухливістю атомів водню в  $\alpha$ -положенні і здатністю карбонільної групи до приєднання (що в свою чергу визначається величиною часткового позитивного заряду атома вуглецю карбонільної групи). При взаємодії альдегіду з кетоном карбонільною компонентою переважно є альдегід, оскільки альдегідна група більш реакційно здатна. У випадку конденсації двох альдегідів метиленовою компонентою, як правило, є той, що має довший та більш розгалужений вуглеводневий ланцюг.

Кінетичні закономірності реакції альдольної конденсації при основному каталізі розглянуті в [4]. Процес є двостадійним – спочатку утворюється карбаніон, який далі взаємодіє з карбонільною групою:



Якщо альдегід є карбонільною компонентою, то друга стадія відбувається швидко і швидкість реакції лімітується швидкістю першої стадії – утворення

карбаніона. Тому кінетичне рівняння має нульовий порядок по карбонільній компоненті та перший порядок по метиленовій компоненті та каталізатору:

$$r = k_1[\text{RCH}_2\text{-COR}'][\text{OH}^-]$$

При гетерогенному каталізі концентрацію основних активних центрів можна вважати постійною, тоді кінетичне рівняння запишеться у вигляді:

$$r = k_1[\text{RCH}_2\text{-COR}']$$

У випадку конденсації кетонів рівновага досягається на першій стадії процесу. Друга стадія процесу є найповільнішою, оскільки карбонільна група кетонів є менш реакційноздатною. Виразивши концентрацію карбаніону через константу рівноваги  $K$  першої стадії, одержуємо:

$$[\text{RCH-COR}'] = K[\text{RCH}_2\text{-COR}'][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$$

$$r = k_3[\text{RCH-COR}'][\text{RCH}_2\text{-COR}'] = k_3K[\text{RCH}_2\text{-COR}']^2[\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$$

Звідси кінетичне рівняння для гетерогенного процесу має вигляд:

$$r = k_3K[\text{RCH}_2\text{-COR}']^2/[\text{H}_2\text{O}]$$

Отже, альдольна конденсація кетонів є реакцією другого порядку.

### **1.3. Вплив природи каталізаторів та промотуючих добавок на хіміко-технологічні параметри гетерогенно-каталітичної конденсації карбонільних сполук.**

Конденсація насичених карбонових кислот з ФА описана в роботі [79]. Як каталізатори автори використали гідроксиди лужних металів нанесених на активований оксид алюмінію. Процес здійснювали в газовій фазі при температурі 623 – 673 К, мольному співвідношенні [кислота:ФА] = 1:0,1–10 та часі контакту 20 – 100 с. Для введення ФА можна використовувати чистий ФА або його водний розчин – формалін. Автори даної роботи, а також роботи [80] віддають перевагу використанню формаліну з масовою концентрацією ФА 30 – 32 %. При конденсації ПК з ФА на  $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі при мольному співвідношенні ПК:ФА 1:1 та температурі 623 К одержано суміш МАК та диетилкетону (ДЕК) з масовою часткою ненасиченої кислоти 11 % [79]. В даній роботі також вказано на можливість застосування розробленого каталізатора

для конденсації з ФА інших насичених кислот, таких як ОК, бутиратна кислота, ізовалеріанова кислота, проте результатів по даних процесах не наведено.

В роботі [81] також показано можливість газофазного одержання ненасичених естерів нижчих карбонових кислот конденсацією насичених естерів з ФА. Як каталізатор процесу автор використав ацетат свинцю, нанесений на силікагель. Процес здійснювався при температурі 613 – 673 К, часі контакту 7,2 – 36 с і значному надлишку естеру. Так, мольні співвідношення [ФА:естер] становили від 1:10 до 1:100. Результати роботи були наступними: при конденсації МП з ФА за температури 633 – 643 К та мольному співвідношенні [МП:ФА] 20:1 конверсія ФА становила 67 %. При конденсації МАЦ з ФА, температурі 633 К, мольному співвідношенні [естер:ФА] = 14:1 конверсія ФА становила 42,5 %. Збільшення концентрації ФА у вихідній реакційній суміші до 14,8 % мольних спричинило зниження конверсії ФА до 22 %. При конденсації етилацетату з ФА, температурі 643 К, мольному співвідношенні [естер:ФА] = 18:1 конверсія ФА становила 31,5 %. При конденсації н-бутилацетату з ФА, температурі 673 – 688 К, мольному співвідношенні [естер:ФА] = 12:1 конверсія ФА склала лише 13 %.

Як видно з результатів роботи, при збільшенні довжини спиртового залишку естеру конверсія вихідних речовин знижується. Більш-менш прийнятні результати отримані лише при одержанні МА і ММА. Проте необхідність дуже великого надлишку естеру для здійснення процесу конденсації суттєво знижує доцільність практичного використання запропонованого вище методу.

В роботі [82] описано одержання ненасичених естерів в газовій фазі, використовуючи як каталізатори фосфати лужних та лужноземельних металів. Процес здійснюють при тиску 1 – 5 атмосфер, температурі 598 – 673 К та мольному співвідношенні естер:ФА 1–15:1. При застосуванні запропонованого каталізатора, виходу ненасиченого естеру вище 15 % досягти не вдалось.

Ronald A. Schneider дослідив процес альдольної конденсації в газовій фазі нижчих насичених карбонових кислот та їх естерів в присутності ванадійортофосфатного каталізатора [80]. Як і в попередніх роботах, автор

здійснював процес конденсації при значному надлишку кислоти. Мольне співвідношення [кислота : ФА] становило 5 – 15:1. В роботі досліджено вплив співвідношення компонентів каталізатора на його каталітичні властивості. Хороші каталітичні властивості проявили каталізатори з атомним співвідношенням  $P : V = 1 : 1,5$ . Найбільш ефективним виявився каталізатор з атомним співвідношенням  $P : V = 1,2$ . Процес здійснювали при температурі 623 – 698 К, оптимальні результати одержано при 633 – 648 К.

Слід зазначити, що ванадійортофосфатні каталізатори продемонстрували високу селективність утворення АК та порівняно високі конверсії ОК та ФА. Однак задовільна конверсія вихідних реагентів спостерігалася лише протягом перших двадцяти хвилин процесу. Далі конверсія реагентів помітно знижувалася, особливо на каталізаторах з малою площею питомої поверхні. Імовірно, це пов'язано з закоксуванням поверхні каталізаторів. Зокрема, на каталізаторі з атомним співвідношенням  $P : V = 1,2$  та питомою поверхнею 22 м<sup>2</sup>/г протягом перших 20 хвилин роботи конверсія ОК становила 85 % при селективності утворення АК 86 %, а після 140 хвилин роботи конверсія знизилась до 63 %. На каталізаторі з таким самим якісним складом з питомою поверхнею 3 м<sup>2</sup>/г конверсія ОК в перші хвилини здійснення процесу конденсації становила 73 %, а після 70 хвилин роботи каталізатора знижувалась аж до 28 %.

Таким чином, описані в роботі [80] каталізатори мають високу ефективність в процесі конденсації ОК з ФА, однак ця ефективність нівелюється низьким терміном експлуатації даних каталізаторів. Крім того, необхідність здійснення процесу при значних надлишках кислоти суттєво збільшить енергомісткість виробництва.

Авторам роботи [83] вдалося покращити ефективність каталізатора газофазного одержання АК та МАК альдольною конденсацією відповідних насичених карбонових кислот з ФА. Умови здійснення процесів конденсації були наступними: температура становила 623 – 698 К, тиск атмосферний, час контакту 3 – 36 с, мольне співвідношення [кислота : ФА] = 5 – 15 : 1. В роботі



зазначено можливість використання в процесі як чистого ФА, так і його водних чи спиртових розчинів. Використання чистого ФА є небажаним у зв'язку з його здатністю до самовільної полімеризації. Використання спиртового розчину ФА супроводжується утворенням різноманітних побічних продуктів в умовах здійснення реакції конденсації. Саме тому автори віддають перевагу використанню в процесі водного розчину ФА. В даній роботі були використані алюмосилікатні каталізатори, що містили лужні або лужноземельні метали; також використовувалися гідроксиди лужних металів, нанесені на силікагель.

Отже, при конденсації ОК з ФА на кальційалюмосилікаті найкращий результат був одержаний при двадцятикратному надлишку ОК, температурі 648 К та часі контакту 15 – 18 с. За таких умов конверсія ФА склала 63 %. За цих же умов і п'ятикратному надлишку кислоти конверсія ФА знизилась до 37 %, а при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів конверсія альдегіду становила всього 11 %.

Викликають зацікавлення результати, що стосуються впливу форми ФА, яка використовується в процесі на його конверсію. Отже, на кальційалюмосилікатному каталізаторі при конденсації ОК з ФА, температурі 658 К, співвідношенні ОК : ФА = 10 : 1 та часі контакту 9 – 12 с значення конверсії ФА були наступними: при використанні формаліну – 58 %, при використанні параформальдегіду і триоксану – 51 %, при використанні “Methyl Formcel” (55 % розчин ФА в метанолі) – 42 %.

Застосування як каталізатора гідроксидів лужних металів, нанесених на силікагель, дало гірші результати. Зокрема, при використанні RbOH/SiO<sub>2</sub> – найкращого з описаних у роботі [83] каталізаторів у процесі одержання АК при мольному співвідношенні ОК : ФА = 10 : 1, температурі 658 К та часі контакту 9 с, конверсія ФА становила 48 % (при використанні формаліну).

В роботі [83] також наведено результати конденсації ПК з ФА. Використовуючи KOH/SiO<sub>2</sub> каталізатор, досягнуто максимальної конверсії ФА 68 % при десятикратному надлишку ПК (температура 623 К, час контакту 13 с). При п'ятикратному надлишку кислоти конверсія ФА становила 38 %

(температура 658 К, час контакту 13 с). Кальційалюмосилікатний каталізатор в даному процесі показав гірші результати (конверсія ФА 45 % при десятикратному надлишку ПК, температурі 643 К та часі контакту 14 с; конверсія ФА всього 20 % при п'ятикратному надлишку ПК, температурі 643 К та часі контакту 16 с).

В роботі [83] досліджено вплив тиску на здійснення процесу конденсації. З наведених результатів видно, що тиск незначно впливає на процес, але дозволяє значно збільшити продуктивність установки.

Таким чином, здійснення процесу на запропонованих каталізаторах дозволяє отримувати непогані результати при десяти – двадцяти кратних надлишках карбонової кислоти. При низьких надлишках кислоти, а тим більше при еквімолярному співвідношенні конверсія реагентів є низькою.

У роботі [84] для газофазної конденсації ОК та ПК з ФА досліджено каталізатори кислотного типу на основі оксидів бору та фосфору з різними їх співвідношеннями та оксидів металів Cr, V, Ni, Co, Pb і Mo. Як носії використовували алюмосилікат, оксиди алюмінію, цирконію, титану або їх суміші. Автори пов'язують активність розроблених каталізаторів із наявністю на їх поверхні кислотних активних центрів із  $pK_a \leq -3.0$ . Кращими виявилися каталізатори, що мають малу кількість дуже слабких кислотних і основних центрів або не мають їх зовсім. Зазначено, що каталізатор може використовуватись доти, доки його поверхня містить достатню кількість кислотних активних центрів із  $pK_a \leq -3.0$ , а наявність слабких основних або кислотних центрів негативно впливає на досліджуваний процес. Також встановлено, що при наявності на поверхні каталізатора сильних кислотних центрів із  $pK_a \leq -11.35$  селективність реакції знижується.

Використовуючи як каталізатор оксид бору, нанесений на алюмосилікат, при п'ятикратному надлишку ОК вихід АК становив 46,4 % при селективності 80 %. Використовуючи як каталізатор суміш оксидів  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$  та  $TiO_2$ , при такому ж надлишку ОК вихід АК становив 35,2 % при селективності 80 %. Оскільки як джерело ФА використано формалін з домішкою метанолу, то

процес супроводжувався утворенням МА з селективністю 3 %. Здійснюючи конденсацію ПК на цьому ж катализаторі за аналогічних умов перебігу процесу, досягнуто виходу МАК 34,7 % при 56 % селективності утворення останньої. Тобто за аналогічних умов здійснення процесів газофазної конденсації ОК та ПК конверсія ПК є більшою, проте селективність процесу суттєво знижується. При використанні як носія оксиду алюмінію або його суміші з оксидом цирконію або титану вихід АК був суттєво меншим (25-28 %). Використовуючи як основні компоненти  $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$  (масова частка  $\text{TiO}_2$  50 %) з 15 % мас.  $\text{P}_2\text{O}_5$  при мольному співвідношенні ОК : ФА 5 : 1, вихід АК за ФА становив 36,3 %, а селективність за АК 66 %.

Найкращий вихід МАК було одержано при температурі 623 К на катализаторі на основі  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5$ , нанесених на  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , масовий вміст  $\text{ZrO}_2$  становив 20 %,  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 1,8 % і 9 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Використовуючи такий катализатор, досягнуто конверсії ПК 68 % при селективності утворення МАК 64 %. Дані результати отримані при значному надлишку ПК – 5:1 [84].

У цій роботі також досліджено вплив кисню в реакційній системі на перебіг реакції конденсації. Так, запропоновано здійснювати процес із додаванням 1 – 12 % об. кисню від об'єму газу носія з парами вихідних реагентів. Встановлено, що здійснення процесу в присутності кисню запобігає зниженню початкової активності катализатора навіть упродовж значного часу перебігу процесу. В роботі [84] зазначено, що якщо катализатор має окиснювальні властивості, то здійснення реакції в присутності кисню дозволяє уникнути коксовідкладення на поверхні катализатора, яке спричиняє зниження його селективності й активності. При здійсненні процесу в присутності кисню коксовідкладення на поверхні катализатора було ледь помітним.

На катализаторі на основі оксиду титану, що містив оксиди молібдену (2,8 % мас.), фосфору (8 % мас.) та бору (15 % мас.) при конденсації ОК з ФА одержано вихід АК 56,8 % при селективності за АК 98 % при температурі 623 К. У цих же умовах при додаванні 3,5 % об. кисню одержано вихід АК 55,3 % при селективності за АК 85 %. При зменшенні надлишку кислоти до 3/1 ( також

в присутності кисню) конверсія ФА знижується і становить 57 %, при селективності АК 95 % (вихід 54,1 %). При двократному надлишку ОК конверсія ФА на цьому катализаторі знизилася до 44 %, однак селективності АК підвищилася до 96 %.

В цій же роботі досліджено вплив водяної пари на процес конденсації. Авторами встановлено, що присутність водяної пари в реакційній суміші значно збільшує час ефективної роботи кислотних катализаторів та збільшує селективність за цільовим продуктом. Це пов'язано з тим, що при роботі катализатора водяна пара сприяє руйнуванню сильних кислотних центрів, що викликають розклад продуктів реакції. Також водяна пара сприяє десорбції продуктів реакції з поверхні катализатора, що запобігає протіканню побічних реакцій. Однак, занадто велика кількість водяної пари негативно впливає на реакцію внаслідок зменшення концентрації вихідних реагентів. Тому слід віддавати перевагу мольним співвідношенням вода : [ОК (ПК) + ФА] до 10 : 1.1 [84]. Вказано, що позитивний вплив додавання водяної пари спостерігається і на інших досліджених катализаторах та при конденсації ПК з ФА.

У роботі [84] використано значний надлишок карбонової кислоти. Зазначено, що при мольному співвідношенні ОК(ПК)/ФА меншому, ніж 1:1, на розроблених ними катализаторах в присутності кисню може відбуватися розклад ФА; надлишок кислоти, більший ніж 15:1, призводить до втрати кислоти внаслідок її розкладу. Усі результати, що наведені в даній роботі, отримані при температурі реакції конденсації 623 К.

Слід зазначити, що використання значних надлишків кислоти вимагає постійного рециркулювання великої кількості непрореагованих реагентів та призводить до ускладнення процесу розділення продуктів реакції, що призводить до технологічного ускладнення процесу та суттєво підвищує затрати на організацію виробництва.

Отже, запропоновані у роботі [84] катализатори забезпечують високу конверсію ФА в процесі його конденсації з ОК чи ПК з додаванням кисню та при значному надлишку кислоти. Додавання кисню та використання надлишку

кислоти сприяють підвищенню конверсії вихідних реагентів, однак зумовлюють суттєве зниження селективності утворення бажаних продуктів.

У роботі [85] досліджено газофазне одержання МАК, з використанням як каталізаторів катіонів лужних металів, нанесених на силікагель. Активність і селективність таких каталізаторів залежать від вибору катіону лужного металу і зростають в ряді  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$ . Активність таких каталізаторів також зростає зі збільшенням в ньому кількості лужного металу. Дещо пізніше було запропоновано до вже розробленого в роботі [85] каталізатора додавати оксиди металів, таких як  $\text{Bi}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Tl}$  і  $\text{W}$ . Такі добавки покращують каталітичні властивості (активність і селективність), а також збільшують термін експлуатації  $\text{Cs}/\text{SiO}_2$  каталізатора [86]. Найкращим промотором виявився оксид  $\text{Bi}$ . В роботі [87] процес конденсації ПК з ФА здійснювали при температурі 573 – 623 К. На  $\text{Cs}/\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  каталізаторі було отримано МАК з селективністю 91 % при конверсії ПК 39,4 %.

Покращення ефективності каталізатора конденсації було описано в патенті [88]. Авторам роботи вдалося досягнути виходу МАК 40 % при конверсії ПК 40,5 %, використовуючи  $\text{Si-Cs-W-Ag-O}$  каталізатор.

В роботі [89] було продемонстровано можливість одержання МАК в рідкій фазі в присутності кислот Льюїса як каталізатора. Використовуючи як вихідні реагенти ПК і п'ятикратний надлишок ФА, вдалося досягнути виходу МАК 23,5% при 453 К після однієї години здійснення реакції. Недоліками такого варіанту організації процесу є низький вихід бажаного продукту і значна тривалість процесу. Позитивною характеристикою є порівняно невисока температура здійснення реакції.

Значний об'єм наукових досліджень, що стосуються одержання акрилатних мономерів методом конденсації карбонільних сполук, було зроблено японським вченим Матоу Аі зі співробітниками. Зокрема, в роботі [90] Матоу Аі описує процес одержання МАК газофазною конденсацією ПК з ФА на силікагелевих метал-фосфатних каталізаторах.

В роботі зроблено порівняння каталітичної активності метал-фосфатних каталізаторів з каталізаторами на основі оксидів лужних металів, а також показано вплив води в реакційній системі на процес конденсації. Всі порівняльні результати наведено при температурі 593 К, часі контакту близько 8 с і двократному надлишку ПК.

Щодо K/Si та Cs/Si каталізаторів, то при здійсненні процесу в безводному середовищі реакція конденсації практично не відбувалась. Імовірно, причиною було те, що як джерело ФА використовувався триоксан, який при температурі здійснення процесу альдольної конденсації на цих каталізаторах не розкладався на ФА. Саме тому в роботі [91] для розкладу триоксану на ФА реагенти попередньо підігрівали до 700 К. На Sn/Si/P каталізаторі з атомним співвідношенням компонентів відповідно 1/8/2,3 найкращі результати були наступними: конверсія ФА 68,6 %, ПК 32,3 % при селективності утворення МАК за ПК майже 69 %. Варто зазначити, що з часом активність каталізатора поступово знижувалась, так після 0,8 годин роботи конверсія ПК становила 38,5 %, а після 9,6 годин роботи – 22,7 %. Каталізатор саме такого складу виявився найкращим в процесі альдольної конденсації ПК з ФА. Дослідження також були здійснені з використанням каталізаторів, що містили замість Sn інші елементи, зокрема Mo, Al, Zr, V, Ti та Zn, проте такі каталізатори показали нижчу каталітичну активність.

Використовуючи як джерело ФА формалін, на Cs/Si каталізаторі отримано доволі хороші результати. Так, селективність утворення МАК за ФА становила близько 99 %, а за ПК 88 – 90 %. В умовах реакції максимальний вихід МАК за ПК становив 22,0 %, а за ФА – 44,0 %.

В роботі [91] досліджено цей же процес при мольному співвідношенні ПК : ФА = 1,5 : 1 на каталізаторах на основі цезію з використанням як носіїв SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і ZrO<sub>2</sub>. Реакцію конденсації здійснювали при 598 К.

Збільшення вмісту цезію в запропонованих каталізаторах позитивно впливає на ріст конверсії ПК. Кращі значення активності Cs/SiO<sub>2</sub> і Cs/ZrO<sub>2</sub> каталізаторів отримані при вмісті Cs 4 % мас. (конверсія ПК 12,9 % та 15 %

відповідно). При такому ж вмісті Cs у Cs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторі конверсія ПК склала всього 3 %. Проте підвищення вмісту лужного металу до 15 % мас. конверсія зростає до 18,4 %. Для Cs/SiO<sub>2</sub> катализатора збільшення вмісту цезію позитивно впливає і на селективність утворення МАК, яка при масовому вмісті Cs 4 % становить 96 %; на інших катализаторах селективність утворення МАК знижується. За селективністю утворення МАК при кращих значеннях її виходу розглянуті в роботі [91] катализатори утворюють ряд: Cs/SiO<sub>2</sub> > Cs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Cs/ZrO<sub>2</sub>. Значення селективностей становили 96, 89,7 і 64,2 % відповідно.

Цікавим є той факт, що при вмісті Cs до 7 % масових включно, незважаючи на значно меншу кількість основних та кислотних центрів, Cs/SiO<sub>2</sub> катализатори є активнішими від Cs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторів. Автори пояснюють це тим, що не всі активні центри є задіяні в процесі альдольної конденсації.

Результати роботи [91] вказують на те, що катализатори на основі оксидів лужних металів, нанесених на ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та SiO<sub>2</sub> є недостатньо ефективними з технологічної точки зору для процесу одержання МАК газозфазною конденсацією ПК з ФА. Причиною є низька конверсія вихідних реагентів при невеликих надлишках насиченої кислоти.

Порівнюючи результати робіт [90] і [91], чітко бачимо той факт, що зниження надлишку ПК негативно впливає на конверсію ФА, що зумовлює суттєве зниження виходу МАК.

Ефективність роботи Sn/Si/P катализатора, розробленого в праці [90], в присутності води також була задовільною. Максимальний вихід МАК за ФА становив 38,8 % при селективності її утворення 70 %. Вихід МАК за ПК склав 19,4 %. Решта досліджених катализаторів показали помітно гірші результати – вихід МАК за ФА не перевищував 20 %.

Вихід МАК при здійсненні процесу конденсації ПК з ФА в присутності води є дещо нижчим, проте вода позитивно впливає на селективність утворення бажаного продукту за ПК (селективність становила 80 – 90 %). Загалом, можна стверджувати, що досліджені метал-фосфатні катализатори в безводному середовищі показують результати, співставимі з тими, що одержані на

каталізаторах на основі гідроксидів лужних металів, нанесених на силікагель. В присутності води єдиним метал-фосфатним каталізатором, що показав добрі результати, був Sn/Si/P каталізатор з атомним співвідношенням компонентів відповідно 1/8/2,3. Варто зазначити, що тривалість ефективної роботи Cs/Si каталізатора є вищою, ніж тривалість ефективної роботи розроблених Mamonu Ai метал-фосфатних каталізаторів.

У роботі [92] досліджено процес конденсації метилпропіонату з формальдегідом до MMA та вказано, що наявність водяної пари у реакційному середовищі є небажаною, а вміст спирту повинен бути мінімальний; з цією метою в якості джерела ФА автори використали параформальдегід, деполімеризуючи його перед здійсненням реакції. Насичений естер використовували у великому надлишку – мольне співвідношення МП:ФА становило (10÷100) : 1. Як каталізатори використовували хроміт цинку на силікагелі, сульфат або хромат свинцю на силікагелі, оксиди кадмію, ванадію та цирконію, також нанесені на силікагель. Встановлено оптимальний температурний інтервал здійснення реакції (340 – 400 °С); при температурі 370 °С досягнуто конверсії ФА 67 %. В таких же умовах здійснювали конденсацію метилацетату, етилацетату та н-бутилацетату з ФА.

Авторами роботи [93] вказано можливість використання каталізаторів основного типу, нанесених на силікагель, у процесах синтезу МА та MMA альдольною конденсацією. Каталізатори досліджувалися як у стаціонарному шарі, так і в псевдозрідженому стані. Зокрема, досліджено гідроксид та фосфат натрію, оксиди та ацетати цинку, мангану. Вказано на необхідність використання ФА з якомога нижчим вмістом води, наприклад, у вигляді розчину параформальдегіду у метанолі. Також як джерело ФА запропоновано використовувати метилаль або параформ. Співвідношення МП:ФА становило від 1:0,3 до 1:3, час контакту – 4 с. Найкращі результати одержано при температурах 340 – 370 °С.

У роботі [94] автори встановили, що додавання у вихідну реакційну суміш цільового продукту – ненасиченого естеру – дозволяє суттєво підвищити



його вихід. При цьому використовувався надлишок естеру відносно ФА –  $(7 \div 20):1$  в присутності води в реакційній суміші або  $(1,5 \div 7):1$  за відсутності води. Реакцію здійснювали на каталізаторах, здатних до дегідратації, наприклад, гідрофосфатах і фосфатах калію та алюмінію, інших лужних і лужноземельних металів, а також оксидах фосфору, бору, перехідних металів: Cd, Zn, Zr, Cr, Mo, V, Ta, Mn, Co, Fe, лужних і лужноземельних металів, та ін. Як джерело ФА використовували метилаль, триоксан та формалін. Особливістю здійснення процесу було введення ФА у реакційний потік суміші насиченого та ненасиченого естерів у кількох точках, забезпечуючи недостачу ФА та зумовлюючи його високу конверсію. Повна конверсія насиченого естеру була небажаною, оскільки в такому випадку суттєво знижувалася швидкість реакції. При температурі  $325\text{ }^\circ\text{C}$  та при використанні в реакції суміші МП:ММА = 4:1 на каталізаторі  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  вихід ММА становив 24,8 %. Аналогічно отримували інші ненасичені естери, зокрема метилакрилат.

J. F. Vitcha та V. A. Sims присвятили ряд робіт [95 – 98] використанню каталізаторів на основі сполук лужних металів для одержання МА та ММА. Зокрема, встановлено активність гідроксидів, боратів, силікатів та алюмосилікатів лужних металів у процесах альдольної конденсації. ФА використовували у вигляді його водного або спиртового (метанольного) розчину. Встановлено, що оптимальним інтервалом температур є  $350 \div 400\text{ }^\circ\text{C}$ , а також, що підвищений тиск дозволяє знизити час контакту. Процес здійснювали при надлишку насиченого естеру в межах  $(5 \div 15) : 1$ . У присутності алюмосилікатів Ca, Mg, Ba та Sr конверсія ФА становила  $45 \div 68\%$ , вихід МА –  $74 \div 96\%$  (за ФА).

У роботі [99] авторами встановлено, що каталізатор з вмістом 10 % оксиду ніобію на оксиді алюмінію є активним у процесі конденсації МП та МАЦ з ФА і, порівняно з іншими, дозволяє використовувати невеликий надлишок насиченого естеру або навіть надлишок ФА. Автори дослідили різні носії, зокрема, силікагель, оксид алюмінію та карбід кремнію, та встановили, що кращим носієм є оксид алюмінію. Окрім оксиду ніобію, каталізатори також

можуть містити в ролі промоторів основні оксиди, наприклад,  $K_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  тощо. ФА використовували у вигляді безводного параформальдегіду або водного чи метанольного розчину. Мольне співвідношення реагентів ФА:МП становило  $(0,1 \div 10) : 1$ . Вихід ненасичених естерів одержано в межах  $12 \div 15 \%$ . Також встановлено, що активність каталізатора можна швидко відновити регенерацією його при високих температурах ( $500 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) на повітрі.

У роботі [100] вказано, що каталізаторами процесів одержання ненасичених естерів альдольною конденсацією можуть бути також оксиди рідкоземельних металів, зокрема, лантаноїдів, нанесені на силікагель, кізельгур або глинозем. Досліджено індивідуальні оксиди Ce, La, Tb, Pr, Nd та їх суміші. Встановлено, що оптимальними є каталітичні системи, що містять  $0,5-10 \%$  мас. оксидів лантану та церію на силікагелі. Вихід ненасиченого естеру був у межах  $6-26 \%$ .

Авторами роботи [101] встановлено, що каталізатори з розвиненою внутрішньою поверхнею (питома поверхня  $350-1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), є суттєво ефективнішими у процесі конденсації естерів насичених карбонових кислот із ФА та дозволяють використовувати невеликий надлишок естеру до формальдегіду в реакційній суміші, однак потребують вищої температури здійснення реакції –  $430-500 \text{ }^\circ\text{C}$ . У ролі каталізаторів використовували оксиди та гідроксиди лужних металів, зокрема, цезію, калію та рубідію. Також використовували добавки сполук лужноземельних металів, зокрема магнію, барію та кальцію. Використання нижчих спиртів як розчинників інгібує небажаний процес гідролізу естерів та дозволяє зменшити мольне співвідношення естер : ФА до еквімолярного і таким чином зменшити рециркуляцію реагентів. Встановлено, що підвищення температури значно підвищує селективність утворення цільового ненасиченого естеру і одночасно запобігає протіканню побічної реакції диспропорціювання ФА до метанолу та мурашиної кислоти (реакція Канніццаро). Оптимальним мольним співвідношенням насичений естер : ФА є  $(1 \div 5) : 1$ . Також досліджено вплив води та встановлено, що повна відсутність води у реакційній суміші зумовлює

дуже низьку швидкість протікання реакції, а високий її вміст призводить до зниження селективності процесу. Оптимальним співвідношенням вода : ФА є  $(0,1 \div 5,0) : 1$ . За таких умов вдалося досягти конверсії ФА 97 % при селективності утворення ММА до 92 %.

У роботі [102] описано одержання ММА та МАК конденсацією МП та ПК відповідно з ФА. Використано каталізатори на основі борної кислоти та оксидів, фосфатів, силікатів таких металів, як Mg, Ca, Al, Ti, Zr, Th. Каталізатори попередньо модифікували карбоксилатами або іншими сполуками лужних та лужноземельних металів, що забезпечувало високу селективність процесу. Дослідження здійснювали при часі контакту від 0,1 до 100 с та при вмісті води  $0 \div 0,5$  моль на 1 моль реагенту. Як джерело ФА використано диметоксиметан. Максимальна конверсія диметоксиметану становила 92 % у присутності оптимального каталізатора на основі суміші діоксиду титану, фосфату алюмінію та борної кислоти.

У роботі [103] встановлено, що одержання ненасичених карбонових кислот та естерів альдольною конденсацією відбувається з високими селективностями і виходами на ванадій-ортофосфатних каталізаторах з питомою поверхнею від 10 до 50 м<sup>2</sup>/г. Каталізатори зі слабorozвиненою поверхнею ( $< 10$  м<sup>2</sup>/г) значно швидше втрачали активність порівняно з тими, у яких питома поверхня становила більше 10 м<sup>2</sup>/г. Фосфат ванадію використовували як у масі у формі гранул, так і на носію у стаціонарному чи псевдозрідженому шарі. Як джерело ФА використовували водний або спиртовий розчин ФА, параформальдегід, триоксан, але оптимальним виявився 30-32 %-й водний розчин ФА. Використовували 5-15-кратний надлишок вихідної кислоти або естеру відносно формальдегіду. Селективність акрилової кислоти за ФА у присутності цього каталізатора є високою та досягає 86-100 %, а її вихід становить 33-73 %.

Каталізатори на основі фосфатів металів отримали подальший розвиток. У роботі [104] у процесах одержання акрилатів досліджено каталізатори, що містили фосфати таких металів, як Fe, Ni, Co, Cu, Ag, Mn, та промотовані

лужними, лужноземельними, перехідними або рідкоземельними металами. Сприятливим є використання носіїв для даних каталізаторів, наприклад, силікагелю, оксидів алюмінію та титану. Кращим носієм виявився оксид титану. Конверсія метилалю, використаного в якості джерела ФА, при часі контакту 10 с в присутності каталітичної системи  $K_{0.4}La_{0.28}Fe_{0.28}PO_x$  досягала 100 %.

Також розроблялись активні каталізатори на основі сполук перехідних металів на носіях з розвиненою внутрішньою поверхнею. Було встановлено, що серед таких металів найкращими для процесів альдольної конденсації є вольфрам, ніобій і тантал [105, 106]. В присутності каталізатора з вмістом 10 % оксиду ніобію на силікагелі при температурі 643 К та часі контакту 4,2 с селективність ММА за МП досягала 90 %, однак при низькій конверсії МП 7 %. В присутності каталізатора на основі оксиду вольфраму, нанесеного на силікагель, максимальна селективність ММА становила 93 % (за ФА), але конверсія ФА не перевищувала 20 % [106]. Таким чином, дані каталізатори кислотного типу забезпечують високу селективність утворення акрилатів, однак конверсія вихідних реагентів є низькою. Основною побічною реакцією був гідроліз метилпропіонату.

Продовжувалося розроблення каталізаторів на основі сполук фосфору та ванадію для процесів одержання метакрилатів альдольною конденсацією. Використовуючи каталізатор з атомним співвідношенням V:P:Si 1:3,2:16 та двократний надлишок метилпропіонату відносно метилалю (використаного як джерело ФА), одержано сумарний вихід ММА та МАК 53 % [107]. Метилаль швидко розкладався в ході реакції з утворенням ФА та метанолу і не був зафіксований серед продуктів реакції. При більшому надлишку насиченого естеру швидкості утворення ММА та МАК суттєво зростали, і при чотирикратному надлишку МП вихід метакрилатів становив 70 %. Також в присутності каталізаторів на основі перехідних металів (Ta, V, Nb) швидкість утворення побічного продукту процесу альдольної конденсації (кетону,

наприклад, діетилкетону чи ацетону) є нижчою порівняно з іншими каталізаторами [108].

У роботі [109] в якості каталізатора сумісного одержання ММА і МАК використано каталітичні системи основного типу на основі гідроксиду і оксиду цезію нанесених на силікагель. Також були використані і інші метали такі як: Na, K, Rb, Mg, Ba, Ca, проте найкращі результати були одержані саме на цезієвому каталізаторі. В оптимальних умовах процесу (температура 633 К і час контакту 12-14 с) селективність утворення ММА і МАК становила 91,5 % з виходом цільових продуктів 12,9 % на каталізаторі CsOH/Si та 85,9 % з виходом 12,0 % на каталізаторі Cs<sub>2</sub>O/Si. З метою зменшення гідролізу ММА до МАК у реакційну суміш додавали метанол. Мольне співвідношення компонентів реакційної суміші становило МП:ФА:метанол:H<sub>2</sub>O=1:0,2:1,5:0,5. Також варто відзначити, що деактивований каталізатор легко регенерується прожарюванням у потоці повітря при температурі 673 К, однак його недоліком є низька конверсія реагентів.

У роботі [110] досліджено реакцію метилпропіонату з метанолом без формальдегіду. Для цього використали каталізатори з попередньої роботи, але з певними модифікаціями. Зокрема цезієвий каталізатор, нанесений на силікагель був промотований невеликими кількостями цирконію та срібла. Завдяки цьому при температурі 663 К і часі контакту 12 с вдалось досягнути виходу ММА 16,8 % при селективності його утворення 60 %.

Автори роботи [111] дослідили промотовані цеолітні каталізатори у процесі конденсації ПК та ФА з утворенням метакрилової кислоти. Встановлено, що активність цеолітів у даному процесі безпосередньо пов'язана з їх основністю, і збільшується в ряді NaX < KX < CsX. Також встановлено, що додавання Cs до CsX понад рівень іонообмінної потужності збільшує швидкість конденсації. Однак, цезій-цеолітний каталізатор виявився менш ефективним ніж цезієвий каталізатор, нанесений на силікагель, ймовірно через блокування цеолітних мікропор важкими продуктами реакції.

У роботі [112] встановлено, що для каталітичних систем на основі оксидів лужних металів, зокрема, цезію, хорошими промоторами є сполуки таких елементів як В, Mg, Al, Hf, Zr, які сповільнюють зменшення питомої поверхні. Важливо, щоб кількість промотора знаходилася в певних межах: якщо його дуже мало, то вплив буде незначущий; якщо ж кількість промотора є надто великою, це може призвести до зниження селективності процесу. У випадку зниження активності каталізатора після тривалого часу роботи його активність можна відновити шляхом прожарювання у потоці повітря [103, 113, 114].

У роботі [115] досліджено активність каталітичних систем на основі сумішей оксидів металів 3, 4 і 5 груп періодичної системи елементів у реакціях конденсації насичених карбонових кислот та естерів із формальдегідом. Як промотори були використані також деякі неметали. Зокрема, каталізатор AlSbO при температурі 350 °C та часі контакту 0,4 с забезпечив сумарну селективність утворення ММА і МАК 82,4 %, проте їх сумарний вихід становив усього 6,9 %. У присутності каталізатора ZrPO в тих же умовах сумарний вихід метакрилатів становив 4,0 % при сумарній селективності їх утворення 64,6 %.

У роботі [116] описано одержання ненасичених карбонових кислот та естерів шляхом конденсації відповідних насичених карбонових кислот або естерів у присутності ванадій-бісмут-фосфатних каталізаторів з мольним співвідношенням ванадій:бісмут щонайменше 1:0,02. Каталізатор  $V_{10}Bi_{0.16}P_{11.7}O_{51}$  з питомою поверхнею 11 м<sup>2</sup>/г забезпечує сумарний вихід метилакрилату та акрилової кислоти 33 % при сумарній селективності 81 %. Також позитивний вплив на активність цих каталітичних систем мало введення до їх складу оксиду цирконію.

У роботі [117] досліджено цезієві каталізатори з використанням мезопористого молекулярного носія SBA-15 в реакції конденсації МАЦ і ФА. Фізико-хімічні дослідження поверхні даних каталізаторів дозволяють припустити, що наявність на поверхні слабких кислотно-основних центрів сприяє реакції альдольної конденсації. Каталізатор Cs/SBA-15 дозволив досягнути селективності утворення МА 95,0 % при конверсії МАЦ 48,4 %.

Каталітична активність в основному зумовлена наявністю слабких кислотно-основних центрів та утворенням на поверхні носія зв'язків Si-O-Cs.

Авторами роботи [118] досліджено основні цезійвмісні каталізатори, нанесені на носії (цеоліти, силікагель, оксид алюмінію) шляхом просочування під вакуумом, у реакції конденсації МАЦ і ФА. Одержані результати дозволили встановити, що селективність метилакрилату суттєво залежить в основному від фізико-хімічних властивостей носія, а швидкість утворення побічного продукту ацетону є прямо пропорційною до його кислотності. Основність каталізатора сприяє утворенню метилакрилату. Гідролізу насиченого естеру вдалося уникнути завдяки використанню як носія силікагелю, що був попередньо підданий гідротермальній обробці. Також, силікагель із великим об'ємом мезопор зумовлював вищу каталітичну активність у реакціях конденсації. Активність каталізаторів, нанесених на цеоліти, суттєво залежить від дифузії реагентів у порах каталізатора. Зокрема, внутрішня дифузія зумовлює збільшення конверсії метилацетату при збільшенні питомої поверхні, у той же час у зв'язку з зовнішньою дифузією конверсія метилацетату знижується зі збільшенням продуктивності.

Цими ж авторами у роботі [119] досліджено біфункціональні каталізатори на основі цезію, нанесені на силікагель, та промотовані сполуками La і Sb, а також розглянуто вплив способу приготування каталізаторів на їх активність і стабільність роботи у процесі конденсації МАЦ і ФА. Каталізатори готували шляхом просочення під вакуумом і під дією ультразвуку. Усі досліджені каталізатори демонстрували високу конверсію метилацетату та високий вихід метил акрилату завдяки наявності слабких кислотно-основних центрів та утворенню зв'язків Cs-O-Si із стибієм та лантаном. Каталізатор, приготований просоченням під вакуумом, показав високу початкову активність, проте вона різко знизилась внаслідок втрати активних центрів. Порівняно з ним, каталізатор, приготований з використанням ефекту кавітації під дією ультразвуку, показав хорошу стабільність роботи протягом тривалого часу; основною причиною його дезактивації було закоксування, яке можна усунути

шляхом прожарювання каталізатора на повітрі. Досягнутий вихід метилакрилату становив 8-10 % при конверсії метилацетату 20-21 %.

#### **1.4. Висновки.**

Порівнюючи методи одержання акрилатних мономерів, можна зробити висновок, що процес конденсації карбонільних сполук, на відміну від інших методів, робить можливим одержання цільових продуктів використовуючи меншу кількість стадій, не супроводжується утворенням великої кількості відходів (як при ацетонціангідриновому методі) та не вимагає використання високотоксичних речовин, а за рахунок високої селективності утворення акрилатів (на відміну від методів окиснення) дозволяє зменшити втрати сировини і значно спростити процедуру їх розділення.

З іншого боку, хоча пошуком ефективних каталізаторів процесу газофазної конденсації карбонільних сполук займалися багато дослідників, однак, узагальнюючи результати розглянутих вище робіт, можна стверджувати, що переважна більшість із розроблених каталізаторів для здійснення процесу альдольної конденсації насичених карбонових кислот та естерів з формальдегідом не забезпечують достатнього виходу цільових продуктів. Так, каталізатори основного типу на основі сполук лужних і лужноземельних металів, переважно є високоселективними в даних процесах, однак не забезпечують достатньої конверсії вихідних реагентів, що зумовлює додаткові витрати на рециркуляцію непрореагованих речовин. Каталізатори кислотного типу на основі сполук перехідних металів і неметалів, забезпечують високу конверсію вихідних реагентів, однак мають низьку селективність утворення цільових продуктів. Окрім того, для досягнення вищих виходів часто використовують великий надлишок одного з реагентів, що зумовлює необхідність рециркуляції великої кількості непрореагованих речовин та знижує економічну ефективність виробництва. Також, використання великого надлишку карбонової кислоти чи естеру неминуче призводить до часткової їх втрати внаслідок перетворення у побічні продукти [84].



Як видно з оглянутої літератури, основною сировиною для одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату методом альдольної конденсації є пропіонова кислота та метилпропіонат, які в свою чергу одержуються карбонілюванням етилену. Хоча собівартість виробництва пропіонової кислоти та метилпропіонату є досить близькою, в сучасних ринкових умовах їх ціни та доступність можуть сильно коливатися, тому важливо розробити технологію одержання акрилатних мономерів з можливістю використання в якості сировини як пропіонової кислоти, так і метилпропіонату, а також їх суміші, що дозволить зменшити залежність собівартості акрилатів від кон'юнктури ринку.

Також слід відмітити практично повну відсутність досліджень кінетичних закономірностей та математичного моделювання газофазної гетерогенно-каталітичної конденсації карбонових кислот та їх естерів, що є важливою складовою створення технології акрилатних мономерів даним методом.

Отже, зважаючи на високу перспективність методу одержання акрилатних мономерів газофазно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук і на вказані труднощі, що стоять на заводі промислової реалізації даного методу, додаткові дослідження в цій області є актуальним завданням.

Таким чином, метою досліджень є розроблення наукових основ і створення технології гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання досліджень:

- Розробити ефективні каталізатори газофазної конденсації насичених карбонових кислот та естерів з формальдегідом.
- Встановити основні закономірності одержання акрилатних мономерів газофазною конденсацією насичених карбонових кислот з формальдегідом.
- Встановити основні закономірності одержання акрилатних мономерів газофазною конденсацією естерів насичених карбонових кислот з формальдегідом.

- Встановити основні закономірності одержання акрилатних мономерів суміщеною газозфазною конденсацією насичених карбонових кислот та естерів з формальдегідом.
- Визначити взаємозв'язок фізико-хімічних властивостей поверхні каталізаторів та їх каталітичних властивостей у реакціях газозфазної конденсації насичених карбонових кислот та естерів з формальдегідом.
- Розробити кінетичні моделі реакцій газозфазної конденсації насичених карбонових кислот та естерів з формальдегідом.
- Виконати оптимізацію процесу та розробити технологічні схеми виробництва акрилатних мономерів конденсацією карбонільних сполук в газозвій фазі.
- виконати порівняльний аналіз розроблених каталізаторів та технологій виробництва акрилатних мономерів і розробити рекомендації щодо вибору оптимального способу виробництва акрилатних мономерів.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБРОБКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

#### 2.1 Вихідні матеріали

Для синтезу каталітичних систем і їх випробування у процесах одержання акрилатних мономерів, а також для хроматографічного аналізу використовували наступні речовини:

**Акрилова кислота** (пропенова кислота), “Merck”, “for synthesis”, стабілізована монометилловим естером гідрохінону,  $\geq 99\%$ .

$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	Густина, $\text{кг/м}^3$	1050
	Молекулярна маса, г/моль	56,06
	Температура кипіння, $^\circ\text{C}$	142

**Діетилкетон** (3-пентанон), “Merck”, “for synthesis”,  $\geq 99\%$ .

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	Густина, $\text{кг/м}^3$	815,9
	Молекулярна маса, г/моль	86
	Температура кипіння, $^\circ\text{C}$	102

**Метанол** (метиловий спирт), “Merck”, “for synthesis”,  $\geq 99\%$ .

$\text{CH}_3\text{OH}$	Густина, $\text{кг/м}^3$	792
	Молекулярна маса, г/моль	32,04
	Температура кипіння, $^\circ\text{C}$	65

**Метилацетат** (метилетаноат), “Merck”, “for synthesis”,  $\geq 99\%$ .

$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	Густина, $\text{кг/м}^3$	932
	Молекулярна маса, г/моль	74
	Температура кипіння, $^\circ\text{C}$	57

**Метилакрилат** (метил проп-2-еноат), “Merck”, “for synthesis”, стабілізований монометилловим естером гідрохінону,  $\geq 99\%$ .

$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	Густина, $\text{кг/м}^3$	950
	Молекулярна маса, г/моль	86,09
	Температура кипіння, $^{\circ}\text{C}$	80

**Метилметакрилат** (метил-2-метилпроп-2-еноат), “Merck”, “for synthesis”, стабілізований монометилловим естером гідрохінону,  $\geq 99\%$ .

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	Густина, $\text{кг/м}^3$	940
	Молекулярна маса, г/моль	100,12
	Температура кипіння, $^{\circ}\text{C}$	101

**Метакрилова кислота** (2-метилпроп-2-єнова кислота), “Merck”, “for synthesis”, стабілізована монометилловим естером гідрохінону,  $\geq 99\%$ .

$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	Густина, $\text{кг/м}^3$	1020
	Молекулярна маса, г/моль	86,06
	Температура кипіння, $^{\circ}\text{C}$	161

**Оцтова кислота** (єтанова кислота) льодяна, “Merck”, “for analysis”,  $\geq 99,85\%$ .

$\text{CH}_3\text{COOH}$	Густина, $\text{кг/м}^3$	1050
	Молекулярна маса, г/моль	60,05
	Температура кипіння, $^{\circ}\text{C}$	118

**Пропієнова кислота** (пропанова кислота), “Merck”, “for synthesis”,  $\geq 99,5\%$ .

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Густина, $\text{кг/м}^3$	991
	Молекулярна маса, г/моль	74
	Температура кипіння, $^{\circ}\text{C}$	141

Для синтезу каталізаторів використовували такі реагенти:

**Борна кислота**, “Merck”, “for synthesis”,  $\geq 99,5\%$ .

$H_3BO_3$	Густина, $кг/м^3$	1435
	Молекулярна маса, г/моль	61,83

**Ванаділ сульфат** (оксованадій (2+) сульфат), “Merck”, “for synthesis”,  $\geq 97\%$ .

$VOSO_4 \cdot xH_2O$	Густина, $кг/м^3$	3000
	Молекулярна маса, г/моль	163,0

**Диамонійгидрогенфосфат**, “Merck”, “for synthesis”,  $\geq 98\%$ .

$(NH_4)_2HPO_4$	Густина, $кг/м^3$	1619
	Молекулярна маса, г/моль	132,06

**Метаванадат амонію** (триоксованадат амонію), “Merck”, “for synthesis”,  $\geq 99,9\%$ .

$NH_4VO_3$	Густина, $кг/м^3$	2330
	Молекулярна маса, г/моль	116,98

**Молібдат амонію** (диамоній молібдат), “Merck”, “for synthesis”,  $\geq 99,9\%$ .

$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	Густина, $кг/м^3$	2270
	Молекулярна маса, г/моль	196,01

**Параформальдегід** (параформ), “Merck”, “for synthesis”,  $\geq 95\%$ .

$HO(CH_2O)_nH$	Густина, $кг/м^3$	880
	Молекулярна маса (мономера), г/моль	30,03

**Пентаоксид ванадію**, “Merck”, “for synthesis”,  $\geq 98\%$ .

$V_2O_5$	Густина, $кг/м^3$	3360
	Молекулярна маса, г/моль	181,88

**Цирконію оксохлорид октагідрат**, “Merck”, “for synthesis”,  $\geq 99\%$ .

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	Густина, $кг/м^3$	1398
	Молекулярна маса, г/моль	159,92

**Фосфат титану (III)**, “Merck”, “for synthesis”,  $\geq 99\%$ .

$TiPO_4$	Густина, $кг/м^3$	3150
	Молекулярна маса, г/моль	142,83

**Фосфорно-вольфрамова гетерополікислота**, ТОВ “Хімлаборреактив”, “чда”.

$H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot H_2O$	Молекулярна маса, г/моль	2934,08
-------------------------------	--------------------------	---------

**Силікагель**, ТОВ “Хімлаборреактив”, марка КСС-3.

- питома поверхня –  $600 м^2/г$ ;
- середній діаметр пор –  $5,5 нм$ .
- об’єм пор –  $1,1 см^3/г$ ;

Всі зазначені реагенти використовувалися без додаткового очищення.

## 2.2. Синтез каталізаторів

Каталізатори готували методом просочування носія водорозчинними сполуками елементів, необхідних для відтворення заданого якісного складу каталізатора. Зокрема, як джерело фосфору використовували гідрофосфат амонію  $(NH_4)_2HPO_4$ , бору – борну кислоту  $H_3BO_3$ , вольфраму – фосфорно-вольфрамову гетерополікислоту  $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot H_2O$ , кальцію, натрію, калію, цезію і церію – нітрати і карбонати цих металів. Як носій використовували силікагель марки КСС-3 з питомою поверхнею  $600 м^2/г$ .

Попередньо розраховані наважки компонентів (сумарно  $20\%$  мас. від загальної маси каталізатора) розчиняли у  $50$  мл дистильованої води. Одержаний розчин нагрівали на водяній бані, не доводячи його до кипіння, і додавали до нього розраховану наважку силікагелю. Розчин солей разом із силікагелем

випаровували при постійному перемішуванні до сухого стану силікагелю. Одержаний катализатор висушували в сушильній шафі протягом 10 годин при температурі 423 К, і далі прожарювали в муфельній печі протягом 6 годин при температурі 673 К. Готовий катализатор завантажували у реактор для активації реакційною сумішшю при температурі реакції до постійної активності.

Як джерело цирконію використовували оксохлорид  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ . Одночасне розчинення або змішування розчинів гідрофосфату амонію та оксохлориду цирконію призводить до утворення нерозчинного осаду фосфату цирконію, тому катализатори, що містять цирконій, готували іншим способом. Оксохлорид цирконію розчиняли в 20 мл дистильованої води. До цього розчину додавали відповідну наважку силікагелю, перемішували і залишали просочуватися протягом 10 год. Після цього залишковий розчин зливали, вологий катализатор просушували в сушильній шафі протягом 2 год при температурі 393 К і прожарювали в муфельній печі протягом 3 год при температурі 703 К. Далі розчиняли у 20 мл дистильованої води попередньо розраховані наважки борної кислоти і гідрофосфату амонію, одержаним розчином заливали катализатор, перемішували та залишали просочуватися протягом 10 год. Після цього катализатор просушували 2 год при 393 К та прожарювали 6 год при 703 К.

### **2.3. Методики проведення досліджень**

#### **2.3.1. Визначення каталітичної активності катализаторів**

Дослідження здійснювали на установці проточного типу зі стаціонарним шаром катализатора (рис. 2.1). Реакційна суміш подається з ємності 1 за допомогою насоса-дозатора 2 у реактор 3, заповнений катализатором. Реактором є кварцова трубка довжиною 300 мм та діаметром 20 мм із зовнішнім електричним обігрівом. Температуру в реакторі встановлювали і регулювали за допомогою терморегулятора 4. Температуру в реакторі вимірювали за допомогою хромель-алюмелевої термопари 5. Газоподібна реакційна суміш із реактора надходить у

зрошувальну колону 6 з насадкою, в яку насосом-дозатором 7 подають дистильовану воду для зрошення з ємності 8. Проби водного розчину продуктів реакції періодично відбирають з ємності 9 і аналізують методом газорідної хроматографії. За допомогою триходового крану 10 відбирають газоподібні продукти реакції на хроматографічний аналіз.

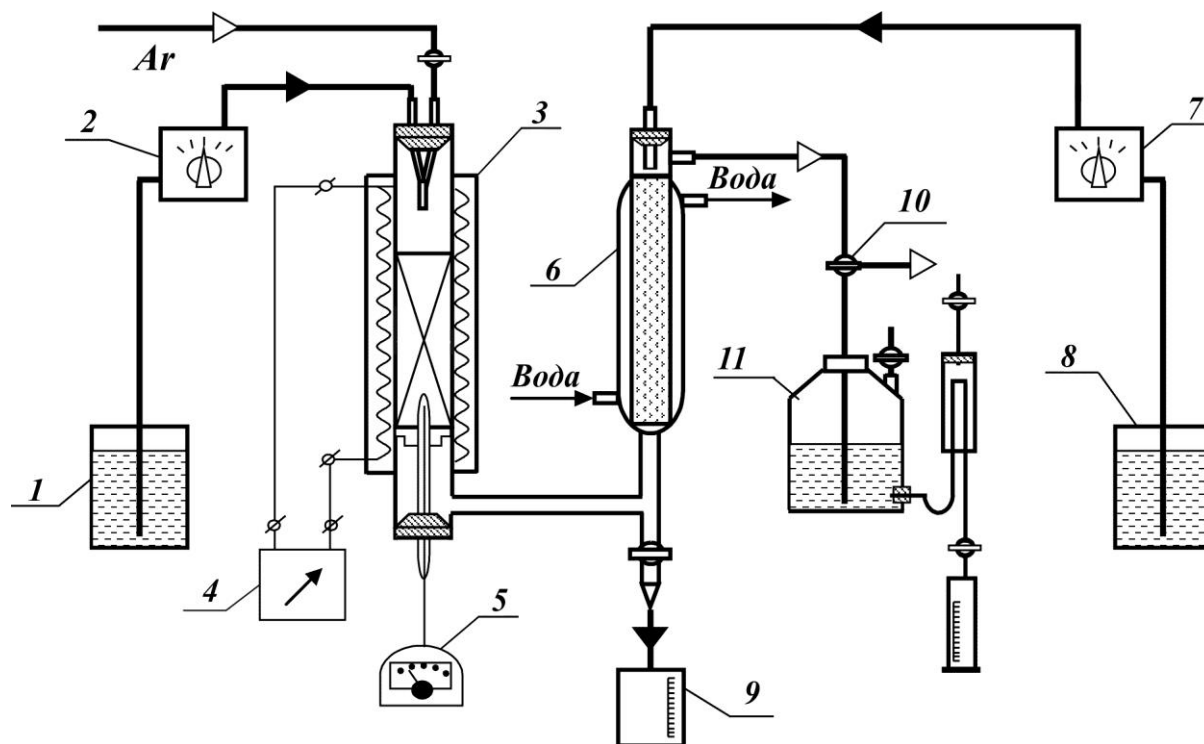


Рис. 2.1. Схема установки проточного типу для визначення каталітичної активності каталізаторів: 1 – ємність з реакційною сумішшю; 2 – насос-дозатор; 3 – реактор; 4 – терморегулятор; 5 – термопара; 6 – зрошувальна колона; 7 – насос-дозатор; 8 – ємність з дистильованою водою; 9 – ємність для збору продуктів реакції; 10 – триходовий кран; 11 – газометр.

Після завершення дослідів реактор продували інертним газом для видалення залишків реакційної суміші.

Продукти реакції конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом аналізували хроматографічним методом з використанням полум'яно-іонізаційного детектора. Хроматографічна колонка заповнена хроматоном N-AW-DMCS + 15 % Reoplex-400, її довжина становить 3 м, внутрішній діаметр – 4 мм. Витрата гелію (газ-носій) – 0,42 см<sup>3</sup>/с, повітря



– 2,00 см<sup>3</sup>/с, водню в полум'яно-іонізаційному детекторі – 0,40 см<sup>3</sup>/с. Температуру термостату колонок підтримували на рівні 398 К, термостату детектора – 443 К, а випарника – 443 К.

Продукти реакції конденсації естерів насичених карбонових кислот з формальдегідом та суміщеної конденсації насичених карбонових кислот та їх естерів з формальдегідом аналізували хроматографічним методом з використанням полум'яно-іонізаційного детектора та хроматографічної колонки, заповненої полісорбом-1, довжиною 3 м і внутрішнім діаметром 2 мм. Витрата гелію (газ-носій) – 0,22 см<sup>3</sup>/с, повітря – 2,00 см<sup>3</sup>/с, водню в полум'яно-іонізаційному детекторі – 0,40 см<sup>3</sup>/с. Використовували програмований набір температури: після введення проби витримували температуру 388 К протягом 5 хв, далі температуру підвищували до 458 К протягом 15 хв і витримували при цій температурі 30 хв. Температура термостату детектора становила 473 К, а випарника – 443 К.

### **2.3.2. Визначення фізико-хімічних властивостей каталізаторів**

#### ***Методика визначення питомої поверхні каталізаторів***

Величину питомої поверхні каталізаторів K<sub>1</sub>–K<sub>16</sub> визначали хроматографічним методом теплової десорбції аргону [77]. Конструкція установки для визначення питомої поверхні каталізаторів аналогічна до установки, що зображена на рис. 2.2, за винятком відсутності шестиходового крану. Газова суміш, що складається з 20 % аргону та 80 % гелію надходить з балона та проходить через порівняльний вловлювач, занурений в резервуар із рідким азотом поз. 4. Перед порівняльним вловлювачем суміш пропускають через колонки, заповнені активованим вугіллям та аскаритом для видалення з газової суміші небажаних домішок. Потім газ-носій поступає на порівняльне плече катарометра через другий вловлювач, що заповнений досліджуваним каталізатором. Далі газовий потік надходить на аналітичне плече катарометра.

При охолодженні суміші адсорбату з газом-носієм до температури рідкого азоту відбувається поглинання адсорбату (аргону) з суміші, відповідно його концентрація в суміші зменшується, що фіксується потенціометром хроматографа у вигляді піку адсорбції. Під час нагрівання зразка досліджуваного каталізатора до кімнатної температури (шляхом виймання колонки з каталізатором із рідкого азоту) відбувається десорбція поглинутого газу, відповідно, його концентрація в газовій суміші збільшується, що реєструється на хроматограмі у вигляді десорбційного піку. Площі піків адсорбції та десорбції пропорційні кількості адсорбату. Для зразка з відомою площею питомої поверхні будують калібрувальну криву, за якою визначають значення площі питомої поверхні досліджуваних каталізаторів.

Витрату газу встановлюють регулюючим вентилям хроматографа, вимірюють реометром та підтримують на рівні  $1 \text{ дм}^3/\text{год}$ . Піки адсорбції та десорбції реєструють потенціометром хроматографа.

Внутрішню структуру каталізаторів, а саме об'єм пор та їх розподіл за розміром, розраховували з ізотерм адсорбції-десорбції азоту при температурі 77 К, одержаних за допомогою аналізатора сорбції газу QuantaChrome AutoSorb, за методом Барретта – Джойнера – Халенди. Підготовку зразків виконували методом їх дегазації азотом при температурі  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 20 год.

### ***Адсорбція реагентів на поверхні каталізаторів***

Адсорбцію ПК і ФА визначали на всіх досліджуваних каталізаторах при температурах 428 та 373 К відповідно.

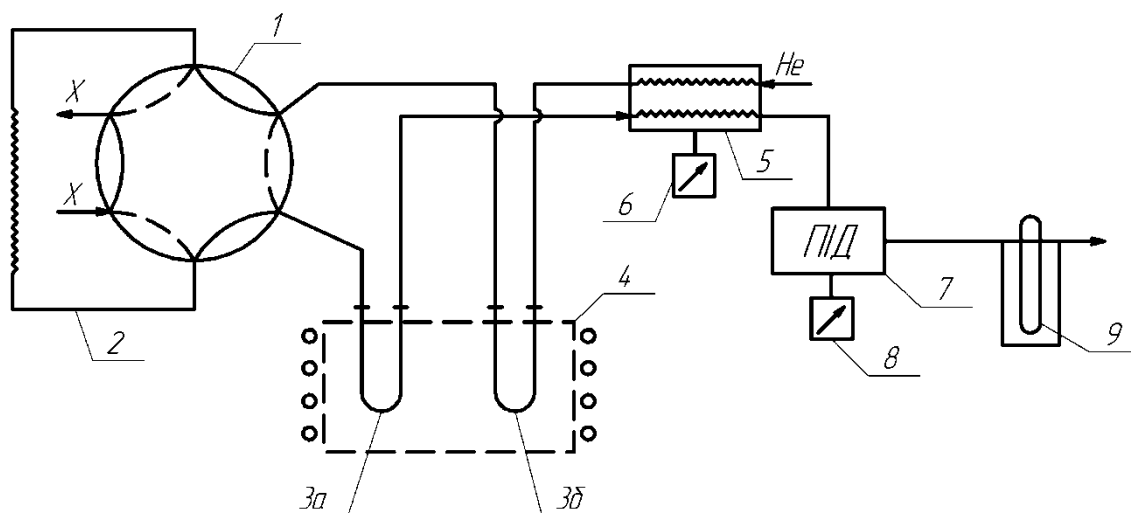


Рис. 2.2. Установа для дослідження адсорбції речовин (X) на поверхні каталізаторів: 1 – шестиходовий кран; 2 - петля дозатора; 3а - порівняльна колонка; 3б - колонка із зразком каталізатора; 4 - термостат; 5 - катарометр; 6,8 - реєстратори; 7 - полум'яно-іонізаційний детектор, 9 - реометр.

Наважку каталізатора завантажували в адсорбційну колонку 3а хроматографа (рис. 2.2), яку після цього продували гелієм при температурі 723 К впродовж 1 години. Потім знижували температуру до потрібного значення та періодично подавали на каталізатор порції реагенту, з яким проводили дослідження. Кількість адсорбату на виході з адсорбера реєструвалася потенціометром хроматографа. За відомими кількостями поданого і не поглинутого реагенту визначали величину його адсорбції. Енергію активації десорбції речовин визначали за швидкістю десорбції речовин з поверхні каталізатора методом програмованої термодесорбції та графічного інтегрування піку десорбції.

### ***Методика визначення поверхневої кислотності та основності каталізаторів***

Поверхневу кислотність каталізаторів  $K_1$ – $K_{16}$  визначали хроматографічним методом із використанням аміаку. Установа для досліджень зображена на рис. 2.2.

Адсорбційну колонку 3, яка знаходиться в термостаті 4 хроматографа, заповнювали наважкою каталізатора з відомою масою.

Порції аміаку вводили імпульсами за допомогою дозувального крану 1 в потік інертного газу-носія (гелію) до повного насичення поверхні досліджуваного катализатора аміаком. Температура здійснення досліду 343 К. Витрату газу-носія встановлювали та вимірювали за допомогою реометра 9. Кількість  $\text{NH}_3$  на виході з адсорбера реєструвалася самописцем 6 катарометра 5. Фізично поглинутий аміак витіснявся гелієм. Кількість хемосорбованого аміаку знаходили за відомими значеннями поданої та непоглинутої кількостей  $\text{NH}_3$ . Далі визначали поверхневу кислотність катализаторів в молях аміаку, віднесених до площі питомої поверхні катализатора.

Визначення основності катализаторів  $K_9$ – $K_{12}$  здійснювали аналогічно, замість аміаку використовували діоксид вуглецю. Кількість не поглинутого  $\text{CO}_2$  реєструвалася катарометром.

Після цього здійснювали термодесорбцію даних сполук, нагріваючи адсорбер на 12 К за хвилину до температури 773 К. Отримували залежність швидкості десорбції від температури, за якою визначали енергії активації теплової десорбції аміаку та діоксиду вуглецю з поверхні досліджуваних катализаторів. За розрахованими енергіями активації робили висновки про силу кислотних та основних активних центрів катализатора.

Кислотні властивості поверхні катализаторів  $K_{25}$ – $K_{28}$  досліджували методом термопрограмованої десорбції аміаку. У скляний реактор поміщали наважку катализатора масою 0,1 г, яку прогрівали протягом 30 хв в потоці гелію при температурі 300 °С. Швидкість і ступінь нагріву реактора регулювали автоматично. Далі температуру знижували до 50 °С і насичували зразок аміаком протягом 30 хв. З насиченого аміаком зразка видаляли фізично адсорбований аміак в потоці гелію при 50 °С. Після цього проводили термопрограмований нагрів зразка з швидкістю 17 °/хв в інтервалі температур 20 – 650 °С. Процес термодесорбції аміаку контролювали з допомогою детектора по теплопровідності та реєстрували у вигляді спектра ТПДА, з якого визначали

концентрацію кислотних центрів та їх розподіл за силою на поверхні каталізатора.

### ***Методика здійснення дериватографічних досліджень***

Для встановлення фазового складу розроблених каталізаторів, процесів утворення та розкладу фаз здійснювали диференційно-термічний (ДТА) і термогравіметричний (ТГ) аналізи з допомогою дериватографа Q-1500 D системи Paulik-Paulik-Erdey фірми "MOM" (Угорщина). Дослідження зразків каталізаторів масою 0,4 г здійснювали в статичній повітряній атмосфері, використовуючи прожарений оксид алюмінію як еталон. Шкала ТГ - до 200 мг, шкала ТА - до 1000 К, чутливість за шкалою ДТА - 250 мкВ, швидкість нагріву 2,5 град·хв<sup>-1</sup>.

При проведенні термографічних досліджень використовували борну кислоту H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, гідрогенфосфат амонію (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> та фосфорно-вольфрамову гетерополікислоту H<sub>7</sub>[P(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>]\*H<sub>2</sub>O, які перед експериментом змішували в співвідношенні відповідно до складу каталізатора у спосіб, аналогічний до способу його приготування (розділ 2.1).

## **2.4. Методи обробки експериментальних даних**

### ***Розрахунок швидкостей утворення продуктів і параметрів конденсації формальдегіду з карбонільними сполуками***

Швидкість утворення продуктів реакції розраховували за формулою:

$$W_i = \frac{n_i}{S_{\text{пит}} \cdot g_{\text{кат}} \cdot t} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$$

де  $W_i$  – швидкість утворення продукту реакції, моль/(м<sup>2</sup>·с);

$n_i$  – кількість утвореного продукту, моль;

$S_{\text{пит}}$  – питома поверхня каталізатора, м<sup>2</sup>/г;

$g_{\text{кат}}$  – маса каталізатора, г;

$t$  – тривалість дослідження, с.

Час контакту розраховували за формулою:

$$\tau_k = \frac{g_{кат}}{V_n \cdot \rho_{кат}}$$

де  $\tau_k$  – час контакту, с;

$g_{кат}$  – маса каталізатора, г;

$V_n$  – об'ємна швидкість потоку газової суміші, см<sup>3</sup>/с;

$\rho_{кат}$  – насипна густина каталізатора, г/см<sup>3</sup>.

Концентрації утворених продуктів:

$$C_i = \frac{n_i}{V_n \cdot t \cdot 1000} \cdot 100 \%$$

де  $C_i$  – концентрація утвореного продукту, моль/л;

$n_i$  – кількість утвореного продукту, моль;

$V_n$  – об'ємна швидкість потоку газової суміші, см<sup>3</sup>/с;

$t$  – тривалість досліду, с.

Конверсію реагентів розраховували за формулою:

$$X_A = \frac{n_A^0 - n_A^k}{n_A^0} 100\%,$$

де  $X_A$  – конверсія реагенту  $A$ , %;

$n_A^0$  – кількість реагенту  $A$  на вході в реактор, моль;

$n_A^k$  – кількість реагенту  $A$  на виході з реактора, моль.

Селективність утворення  $i$ -го продукту за реагентом  $A$  розраховували за формулою:

$$S_i^A = \frac{n_A^i}{n_A^0 - n_A^k} 100\%$$

де  $S_i^A$  – селективність утворення  $i$ -того продукту за реагентом  $A$ , %;

$n_A^i$  – кількість реагента  $A$ , що витратилась на утворення  $i$ -го продукту, моль.

Частку об'єму пор радіусом від  $r_1$  до  $r_2$  нм визначали за формулою:

$$n_{3.6-6} = \frac{\int_{r_1}^{r_2} dV(r)dr}{\int_0^{\infty} dV(r)dr} \cdot 100 \%$$

де  $dV(r)$  – експериментально одержаний диференційний розподіл об'єму пор за радіусом.

***Розрахунок кінетичних параметрів формування фазового складу досліджених каталізаторів на основі даних дериватографічного аналізу***

Дані диференційно-термічного аналізу були використані для дослідження кінетичних параметрів процесу формування активної фази каталізаторів, які розраховували математичною обробкою отриманої кривої ДТА з використанням комп'ютерної програми Mathcad 13. Відхилення цієї кривої залежить від швидкості зміни температури в часі, отже, і від швидкості процесу, тому, графічно інтегруючи пік кривої ДТА, отримуємо залежність ступеня перетворення  $\alpha$  від часу:

$$h \sim \frac{dT}{dt} \sim \frac{dQ}{dt} \sim \frac{d\alpha}{dt}.$$

Диференціюючи ступінь перетворення, одержуємо залежність швидкості здійснення процесу від часу. Коефіцієнт кореляції між  $d\alpha/dt$  і  $h$  складає  $> 99,9 \%$ .

Кінетику топохімічних процесів можна описати загальним рівнянням [78]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1-\alpha)^n (-\ln(1-\alpha))^p, \quad (2.1)$$

де  $\alpha$  - ступінь перетворення;

$t$  – час;

$Z$  - передекспоненційний множник;

$E$  - уявна енергія активації процесу,

$n, p$  - уявні порядки реакції,  $0 < n, p < 1$ ;

$T$  - абсолютна температура.

Якщо лінеаризувати рівняння (2.6), отримаємо залежність:

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)^n (-\ln(1-\alpha))^p}\right) = \ln(Z) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.1)$$

Знаючи кут нахилу отриманої прямої, знаходимо залежність  $E(n,p)$  та залежність  $Z(n,p)$ . Значення  $n$  і  $p$  можна знайти, мінімізуючи значення середньоквадратичної похибки між значеннями  $d\alpha/dt$ , розрахованими за кривою ДТА та рівнянням (2.1):

$$\sum \left( \frac{d\alpha}{dt} - Z(n, p) \exp\left(\frac{-E(n, p)}{RT}\right) (1-\alpha)^n (-\ln(1-\alpha))^p \right)^2.$$

Отримавши значення  $n$  і  $p$ , визначаємо енергію активації  $E$  та передекспоненційний множник  $Z$ . Правильність визначених кінетичних параметрів  $Z, E, n, p$  підтверджувалась теоретичним розрахунком координат кривої ДТА за рівнянням (2.6). Точність відтворення теоретично розрахованої та експериментальної кривої ДТА становила  $\pm 3\%$ .



### РОЗДІЛ 3

## ВИВЧЕННЯ КОНДЕНСАЦІЇ НАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ

Реакції конденсації насичених карбонових кислот та їх похідних можуть здійснюватись як на кислотних, так і на основних активних центрах. Більшість з розроблених на даний час каталізаторів є каталізаторами лужного типу [84]. Проте, як видно з літературного огляду, для таких каталізаторів хоч і характерна висока селективність утворення бажаного продукту, проте конверсія вихідних реагентів є низькою. Щодо відомих на сьогодні кислотних каталізаторів, то їх застосування дозволяє досягати високих конверсій вихідних реагентів, але низька селективність процесу конденсації робить їх малопридатними для практичного використання. Крім того, високої конверсії одного з реагентів досягають за рахунок значного надлишку іншого реагенту [81 – 83], що негативно впливає на техніко-економічні показники.

У роботі [84] показано, що використання як каталізатора суміші оксидів бору і фосфору з масовими частками 15 та 10 % відповідно, нанесених на оксид титану, дозволяє досягнути виходу МАК за ФА 34,7 % при селективності утворення МАК 56 % та конверсії ФА 62 %. Оскільки процес здійснювали при співвідношенні вихідних реагентів ПК:ФА = 5:1, то вихід МАК за ПК становив 6,9 %.

Для здійснення досліджень попередньо було приготовано каталізатор на основі оксидів бору та фосфору. Відомо, що використання носія з великою площею питомої поверхні збільшує активність каталізаторів [120], тому для досліджень як носій було вибрано силікагель марки КСС–3, що має питому поверхню 600 м<sup>2</sup>/г. Крім того, використання каталізаторів з сильно розвиненою поверхнею збільшує період ефективного їх використання [80].

Застосування приготованого каталізатора на основі оксидів бору та фосфору з атомним співвідношенням В:Р = 3:1, нанесених на силікагель, дозволяє при еквімолярному співвідношенні реагентів отримати вихід МАК

21,0 % при селективності 71,2 % та конверсії ПК 29,5 %. Використання цього ж каталізатора в процесі конденсації ОК з ФА в АК за еквімолярного співвідношення вихідних реагентів забезпечує вихід АК 19,8 % при конверсії ОК 25,8 % та селективності утворення АК 76,7 %.

Аналізуючи науково-технічну літературу (розділ 1), можемо зробити висновок, що присутність оксидів перехідних металів в складі каталізаторів конденсації карбонільних сполук позитивно впливає на їх каталітичні властивості в реакціях одержання ненасичених карбонових кислот. Для підвищення активності базового каталізатора було вирішено промотувати його оксидом молібдену. Отриманий в результаті каталізатор проявив вищу ефективність в реакціях конденсації ОК з ФА в АК та ПК з ФА в МАК [121 – 129]. До одержаного каталізатора ми також спробували вводити оксиди лужних та лужноземельних металів, таких як цезій, кальцій та цинк. Такі каталізатори проявляють вищу селективність утворення ненасиченої кислоти, проте, конверсія вихідних реагентів помітно знижується [130 – 132]. Таким чином, доцільним було дослідити каталітичні системи на основі оксидів бору та фосфору, промотованих оксидами металів, у процесі альдольної конденсації ПК та ОК з ФА в газовій фазі.

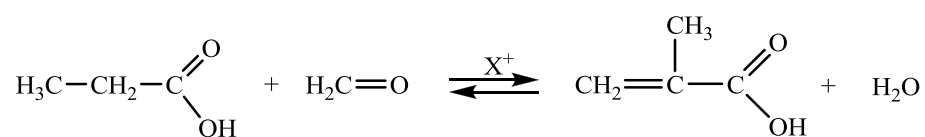
Як джерело ФА використовували формалін, що є виправданим як з економічної (формалін дешевший за параформальдегід чи триоксан), так і з технологічної точки зору (простота транспортування, зберігання та використання). Використання газоподібного ФА є небажаним внаслідок його високої здатності до полімеризації.

### 3.1. Вплив оксидів металів на ефективність В–Р–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталітичної системи в процесі конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у газовій фазі

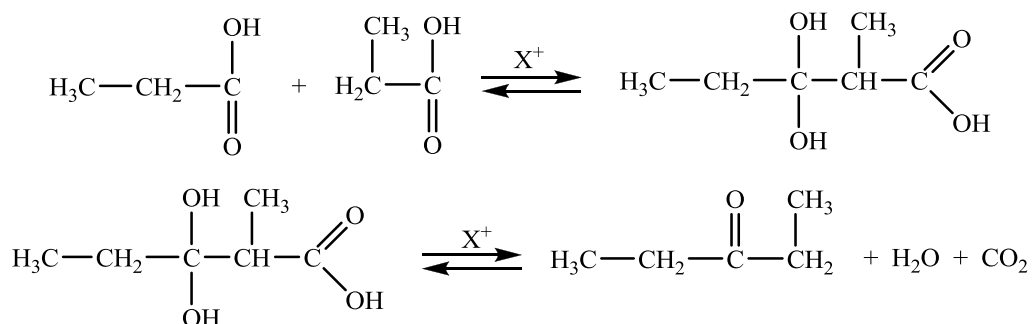
Для здійснення досліджень було приготовано каталізатори на основі сумішей оксидів бору і фосфору з оксидами цинку, ванадію, молібдену і вольфраму з різними їх співвідношеннями. Їх каталітичні властивості досліджували в проточній установці зі стаціонарним шаром каталізатора (рис. 2.1).

Першим етапом досліджень було встановлення найефективнішого промотора для реакції конденсації ПК з ФА. З цією метою процес здійснювали в температурному інтервалі 563 – 683 К, часі контакту 12 с та еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів, змінюючи тип та кількість промотора. При температурі нижче 563 К реакції конденсації карбонових кислот з ФА в газовій фазі відбуваються з дуже малою швидкістю, внаслідок чого конверсія реагентів є дуже низькою, а при температурі понад 683 К знижується стабільність каталізатора. Продукти реакції аналізували методом газорідинної хроматографії.

МАК в процесі утворюється за такою реакцією:



На всіх досліджуваних каталізаторах в умовах здійснення процесу побічним продуктом конденсації є диетилкетон (ДЕК) – продукт конденсації двох молекул ПК:



Спочатку в присутності каталізатора кислотного типу дві молекули ПК взаємодіють між собою з утворенням 3-гідрокси-2-метилпентанової кислоти, від якої відщеплюються вода і  $\text{CO}_2$ .

ДЕК, що утворюється в реакції, можна виділяти як товарний продукт і використовувати для виробництва пестицидів або як розчинник [133, 134].

Утворення диетилкетону спостерігається і при використанні інших каталізаторів процесу конденсації ПК з ФА [79, 91].

При дослідженні процесу конденсації ПК з ФА на каталізаторах, промотованих **оксидом цинку** (табл. 3.1), встановлено, що збільшення вмісту  $\text{ZnO}$  в каталізаторі загалом незначно впливає на конверсію ПК на всьому інтервалі температур (рис. 3.1).

Таблиця 3.1.

Склад та каталізаторів

Позна- чення	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:Zn
K <sub>1</sub>	В–Р–Zn–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,1
K <sub>2</sub>		3:1:0,3
K <sub>3</sub>		3:1:0,6
K <sub>4</sub>		3:1:1,0

Дещо вища конверсія ПК досягається на K<sub>2</sub> каталізаторі з атомним співвідношенням  $\text{Zn/P} = 0,3$ , максимальне значення якої становить 61,8 % при температурі 683 К. Зі зменшенням температури конверсія вихідних реагентів рівномірно знижується, і на цьому ж каталізаторі при 563 К становить 34,2 %.

Селективність утворення МАК мало залежить від вмісту цинку в каталізаторі (рис. 3.2). Кращі значення селективності за основним продуктом було одержано при температурах 563 – 593 К – понад 85,5 %. Максимальна селективність утворення МАК становила 94,4 % на каталізаторі K<sub>2</sub> (температура 563 К, конверсія ПК 34,2 %). На всіх каталітичних системах,

промотованих оксидом цинку, селективність за МАК при температурах процесу понад 593 К різко знижується і при 683 К на катализаторі  $K_3$  становить всього 32 %.

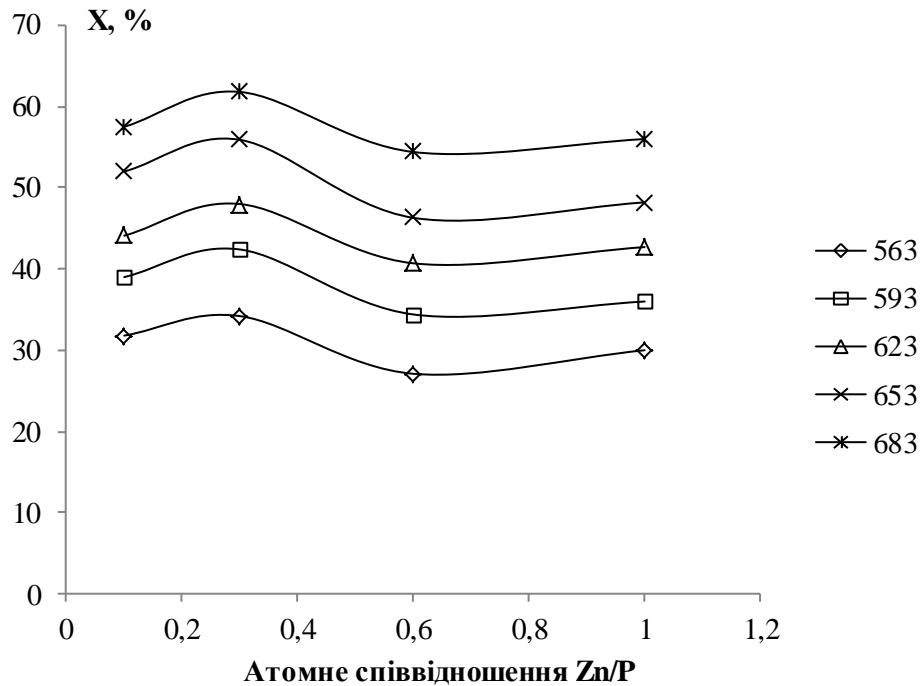


Рис. 3.1. Вплив складу  $B-P-Zn-O_x/SiO_2$  катализатора на конверсію ПК при температурі 563 – 683 К; час контакту – 12 с.

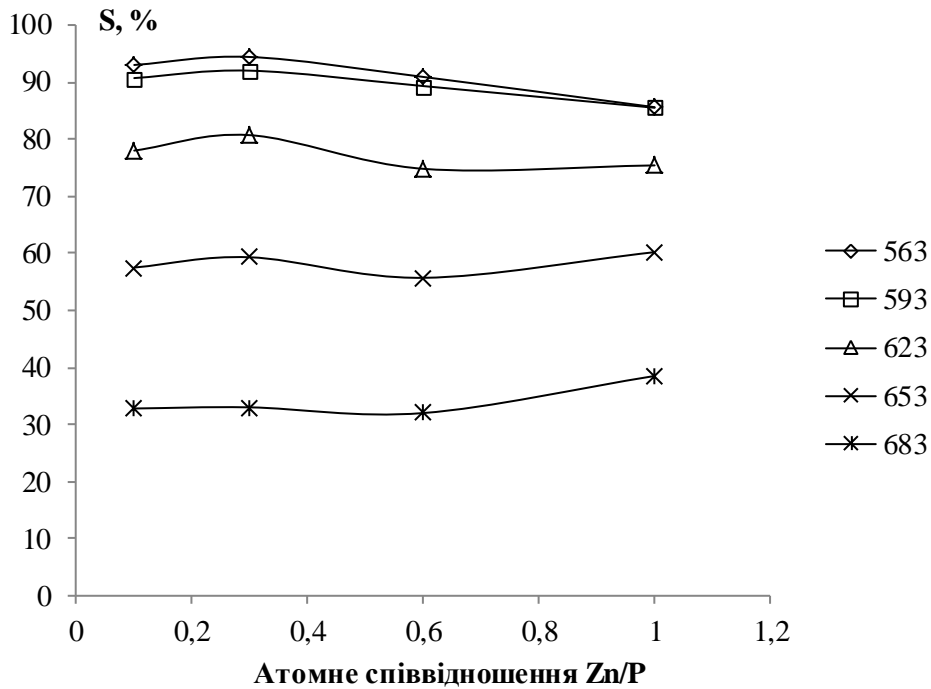


Рис. 3.2. Вплив складу  $B-P-Zn-O_x/SiO_2$  катализатора на селективність утворення МАК при температурі 563 – 683 К; час контакту – 12 с.

Щодо виходу МАК на каталітичних системах, промотованих оксидом цинку, то залежності виходу від складу каталізатора (вмісту цинку) мають максимум на каталізаторі  $K_2$  з атомним співвідношенням  $Zn/P = 0,3$  при температурах здійснення процесу 563 – 653 К (рис. 3.3).

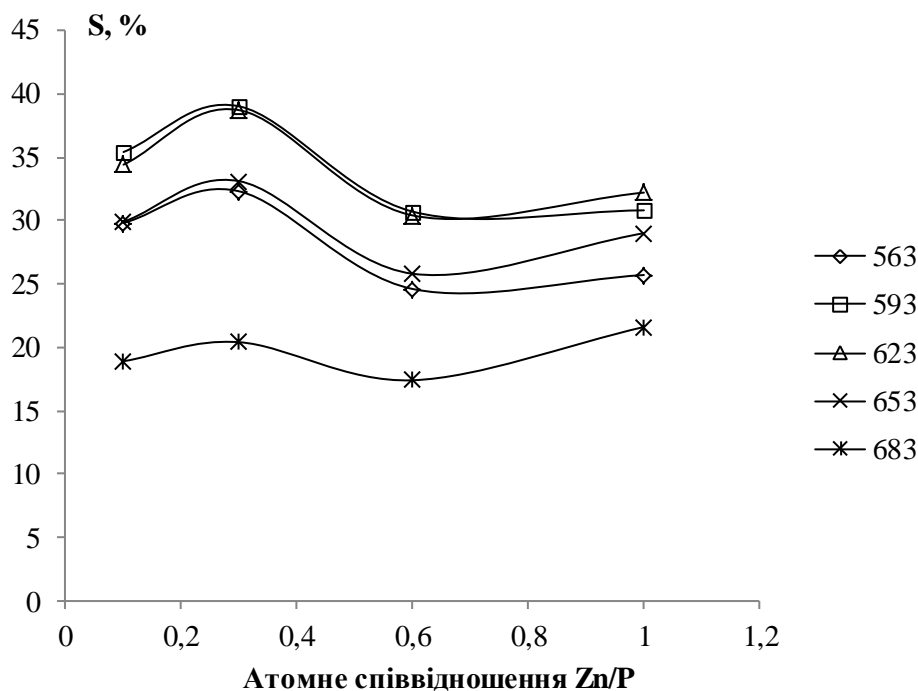


Рис. 3.3. Вплив складу  $B-P-Zn-O_x/SiO_2$  каталізатора на вихід МАК при температурі 563 – 683 К; час контакту – 12 с.

Максимальний вихід ненасиченої кислоти – 39,0 % на цьому каталізаторі отримано при температурі 593 К. Також порівняно високий вихід бажаного продукту отримано на цьому ж каталізаторі при температурі 623 К – 38,7 %. Найнижчий вихід – 17,4 % зафіксовано на каталізаторі  $K_3$  при температурі 683К.

Таким чином, при промотуванні  $B-P-O_x/SiO_2$  каталізатора оксидом цинку найкращі результати отримано при такому вмісті промотора, при якому атомне співвідношення  $Zn/P$  становило 0,3 ( $K_2$ ). Використання даного каталізатора дозволило досягнути виходу МАК 39 % при селективності її утворення 92,0 % та конверсії ПК 42,4 % (температура 593 К).

На каталітичних системах, промотованих **оксидом ванадію** (табл. 3.2), вміст промотора має дещо більший вплив на конверсію вихідних реагентів (рис. 3.4).

Таблиця 3.2.

## Склад та каталізаторів

Позна- чення	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:V
К <sub>5</sub>	В–Р–V–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,1
К <sub>6</sub>		3:1:0,3
К <sub>7</sub>		3:1:0,6
К <sub>8</sub>		3:1:1,0

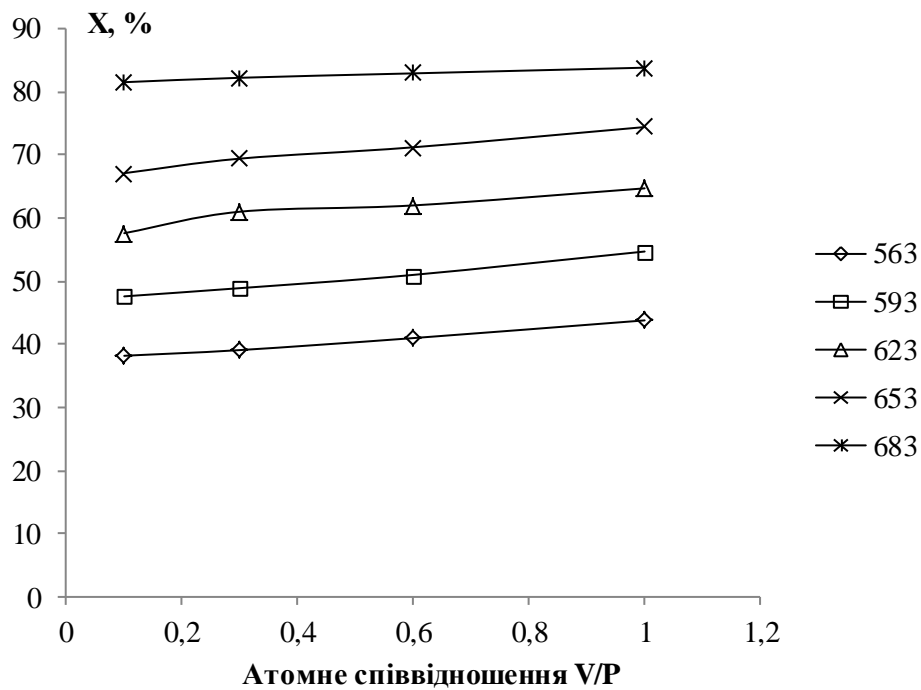


Рис. 3.4. Вплив складу В–Р–V–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора на конверсію ПК при температурі 563 – 683 К; час контакту – 12 с.

При збільшенні вмісту ванадію конверсія ПК поступово зростає від 38,2 до 43,8 % при температурі 563 К та від 81,5 до 83,8 % при температурі 683 К.

На всіх каталізаторах, промотованих оксидом ванадію, при збільшенні температури конверсія реагентів швидко зростає.

Як видно з рис. 3.5, селективність утворення МАК у всьому інтервалі температур спочатку збільшується, при атомному співвідношенні  $V/P = 0,3$  ( $K_6$ ) досягає максимуму, а при подальшому збільшенні вмісту промотора знижується. Така залежність селективності утворення продуктів процесу пов'язана з особливостями фізико-хімічних властивостей каталізаторів.

Найвищої селективності – 90,4 % досягнуто на каталізаторі  $K_6$  при температурі 563 К. При 593 К селективність зменшується до 80,5 %. Подальше підвищення температури процесу призводить до значного зниження селективності, і при температурі 683 К на цьому ж каталізаторі селективність за МАК становить всього 15,4 %. На інших каталітичних системах, що містять ванадій, селективність була ще нижчою. Мінімальна селективність одержана на каталізаторі  $K_8$  – 5,8 % (при 683 К).

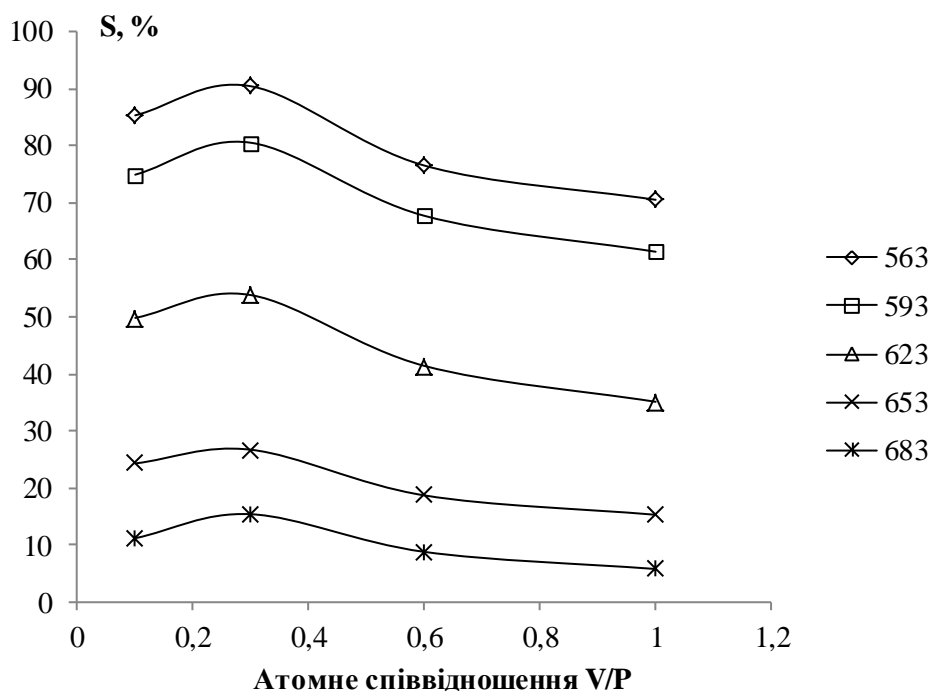


Рис. 3.5. Вплив складу  $B-P-V-O_x/SiO_2$  каталізатора на селективність утворення МАК при температурі 563 – 683 К; час контакту – 12 с.



Вплив вмісту оксиду ванадію на вихід МАК також має екстремальну залежність (рис. 3.6). При атомному співвідношенні  $V/P = 0,3$  ( $K_6$ ) спостерігається максимальний вихід на всьому досліджуваному інтервалі температур. На каталізаторах  $K_5 - K_8$  найвищий вихід продукту одержано при температурі процесу конденсації 593 К. На каталізаторі  $K_5$  з мінімальним вмістом промотора за такої температури вихід МАК становить 35,7 %. На каталізаторі  $K_6$  вихід становить 39,4 % – це максимальний вихід основного продукту, якого вдалося досягнути на каталізаторах, промотованих оксидом ванадію. При подальшому збільшенні атомного співвідношення  $V/P$  вихід МАК поступово знижується до 33,6 % на каталізаторі  $K_8$ .

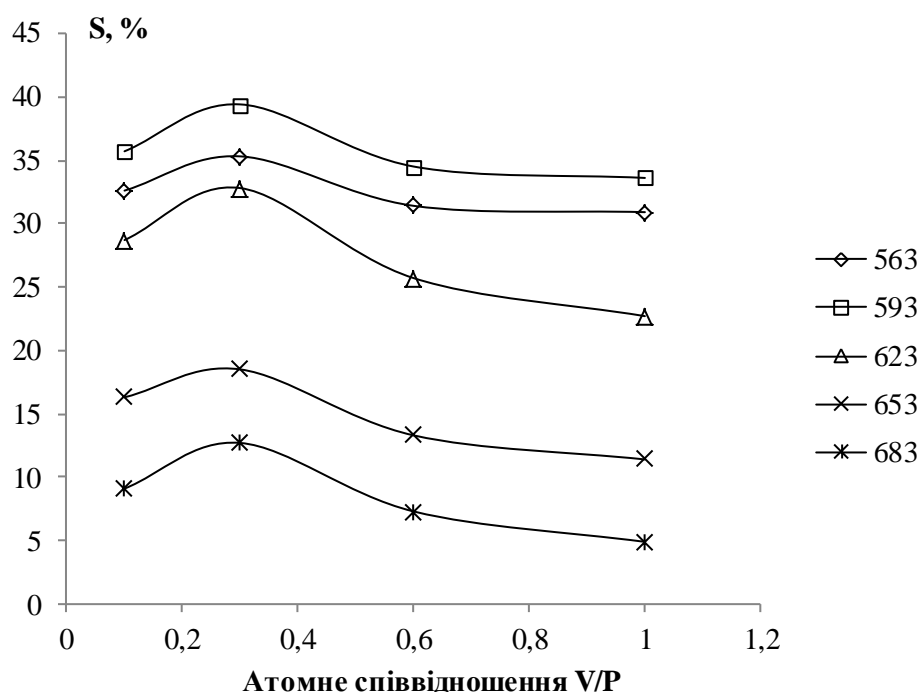


Рис. 3.6. Вплив складу  $B-P-V-O_x/SiO_2$  каталізатора на вихід МАК при температурі 563 – 683 К; час контакту – 12 с.

Отже, серед досліджених каталітичних систем, промотованих  $V_2O_5$ , кращою є така, в якій атомне співвідношення  $V/P = 0,3 - K_6$ . Саме такий вміст промотора є найефективнішим для процесу конденсації ПК з ФА. На такій каталітичній системі при температурі 593 К вихід ненасиченої кислоти становить 39,4 % та селективність її утворення 80,5 %.

Склад каталітичних систем, промотованих **оксидом молібдену**, наведено в табл. 3.3. Конверсія ПК незначно зростає зі збільшенням вмісту оксиду молібдену в каталізаторі (рис. 3.7). МАК утворюється з високою селективністю при невеликому вмісті оксиду молібдену (до атомного співвідношення  $\text{Mo/P} = 0,3$ ). Зокрема, на каталізаторах  $\text{K}_9$  і  $\text{K}_{10}$  при здійсненні конденсації ПК з ФА при температурі 563 К селективність за основним продуктом складає 91,0 % ( $\text{Mo/P} = 0,1$ ) та 87,2 % ( $\text{Mo/P} = 0,3$ ) (рис. 3.8).

Таблиця 3.3.

Склад та каталізаторів

Позначення	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:Мо
$\text{K}_9$	В-Р-Мо- $\text{O}_x/\text{SiO}_2$	3:1:0,1
$\text{K}_{10}$		3:1:0,3
$\text{K}_{11}$		3:1:0,6
$\text{K}_{12}$		3:1:1,0

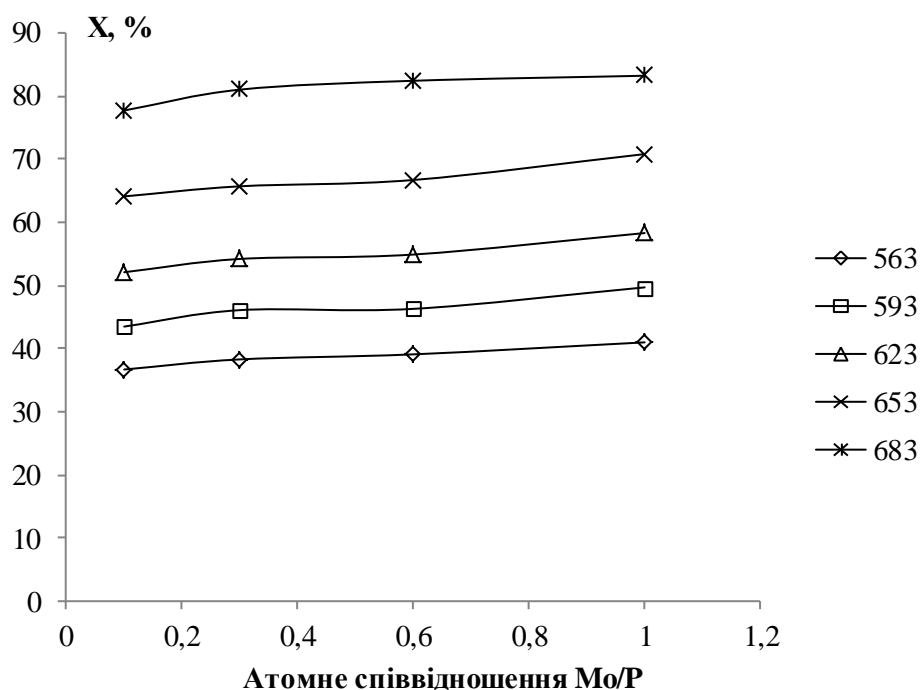


Рис. 3.7. Вплив складу  $\text{В-Р-Мо-O}_x/\text{SiO}_2$  каталізатора на конверсію ПК при температурі 563 – 683 К; час контакту – 12 с.

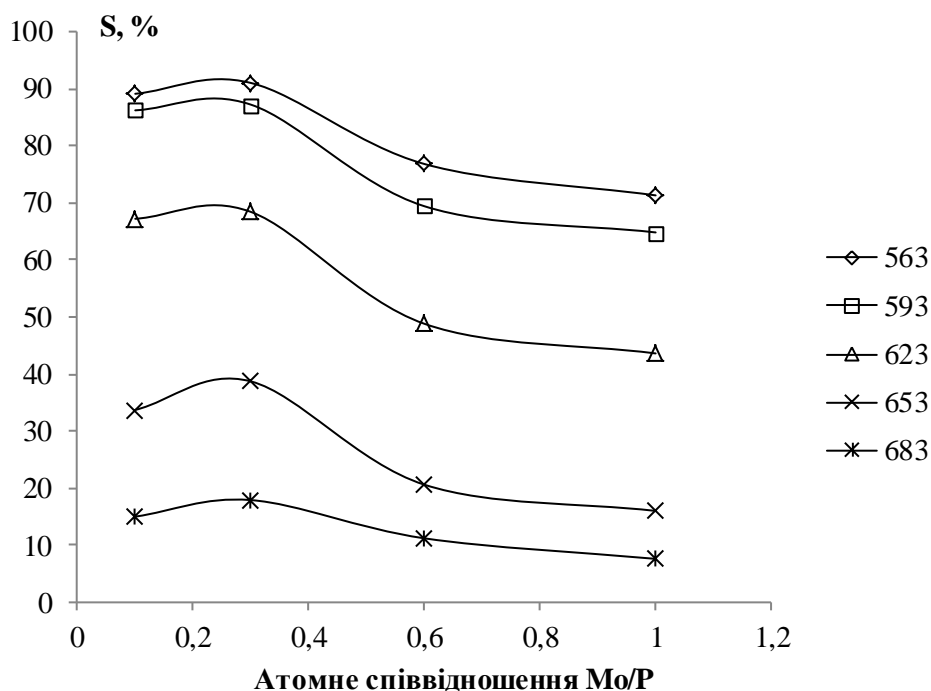


Рис. 3.8. Вплив складу В–Р–Мо–О<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора на селективність утворення МАК при температурі 563 – 683 К; час контакту – 12 с.

Подальше підвищення вмісту промотора в каталізаторах зумовлює суттєве зниження селективності процесу. На каталізаторі з атомним співвідношенням Мо/Р = 0,6 (К<sub>11</sub>) при цих же температурах селективність утворення ненасиченої кислоти становила 76,8 % при 563 К і 69,4 % при 593 К. Враховуючи також незначне підвищення активності каталізатора при збільшенні вмісту промотора (рис. 3.7), підвищення атомного співвідношення оксиду молібдену понад Мо/Р = 0,3 є недоцільним. Саме на каталізаторі К<sub>10</sub> зі співвідношенням Мо/Р = 0,3 спостерігається максимальний вихід МАК у всьому досліджуваному інтервалі температур.

Як видно з рис. 3.9, кращий вихід одержано при температурі 593 К – 40,2 % (каталізатор К<sub>10</sub>). На каталізаторі з найменшим вмістом молібдену (К<sub>9</sub>) при таких же умовах здійснення процесу вихід становив 37,5 %, а при найбільшому вмісті промотора (К<sub>12</sub>) – 32,2 %.

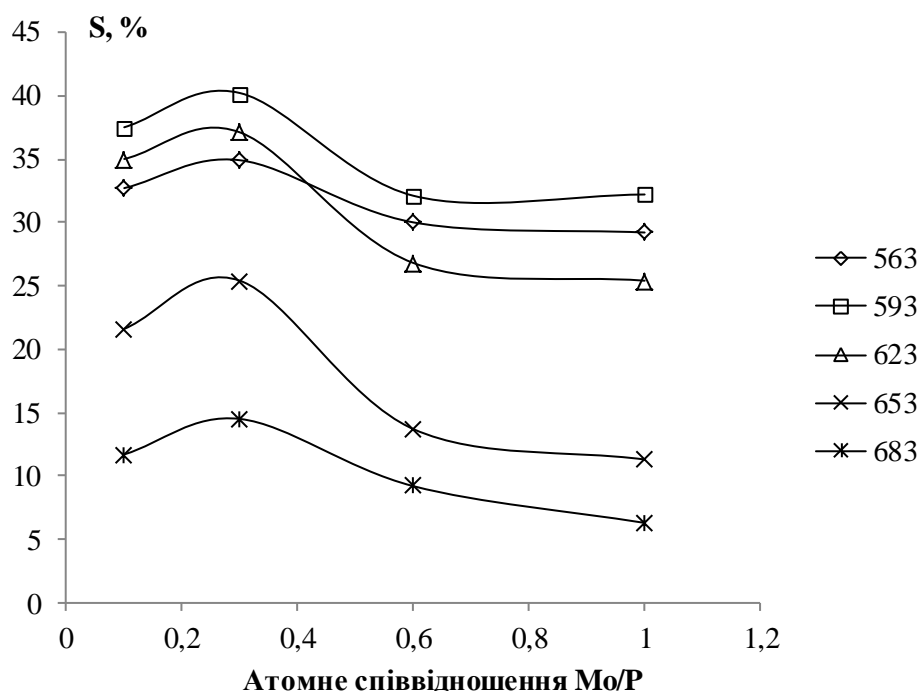


Рис. 3.9. Вплив складу В–Р–Мо–О<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора на вихід МАК при температурі 563 – 683 К; час контакту – 12 с.

Отже, оптимальним вмістом промотора при промотуванні В–Р–О<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталітичної системи оксидом молібдену є такий, при якому атомне співвідношення Мо/Р = 0,3 (К<sub>10</sub>). На цьому каталізаторі при конверсії ПК 46,1 % і селективності утворення МАК 87,2 % вихід бажаного продукту становив 40,2 %.

Склад каталітичних систем, промотованих **оксидом вольфраму**, наведено в табл. 3.4. Вплив збільшення вмісту оксиду вольфраму в В–Р–О<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі на зростання конверсії ПК є більш вираженим, ніж при використанні інших промоторів (рис. 3.10). Конверсія також збільшується з ростом температури процесу. Максимальна конверсія досягається на каталізаторі К<sub>16</sub> і становить 82,8 % при температурі 683 К. При цій же температурі на каталізаторі К<sub>13</sub> конверсія ПК складає всього 70,0 %. Таким чином, активність каталітичних систем, промотованих оксидом вольфраму, є нижчою за ті, що промотовані оксидами ванадію та молібдену (рис. 3.4, 3.7).

## Склад та каталізаторів

Позна- чення	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:W
K <sub>13</sub>	В-Р-W-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,1
K <sub>14</sub>		3:1:0,3
K <sub>15</sub>		3:1:0,6
K <sub>16</sub>		3:1:1,0

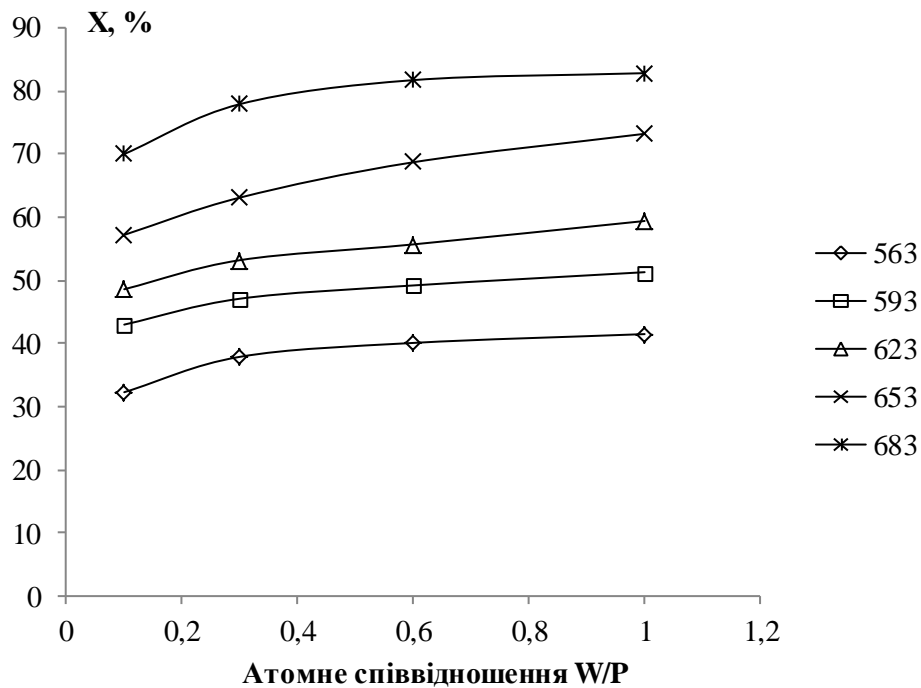


Рис. 3.10. Вплив складу В-Р-W-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора на конверсію ПК при температурі 563 – 683 К; час контакту – 12 с.

Стосовно селективності утворення МАК (рис. 3.11), то високі її значення спостерігаються при відносно низькій температурі (563 – 623 К) і невеликому (співвідношення W/P = 0,1 – 0,3) вмісті промотора в каталізаторі. Як видно з рис. 3.12 за таких умов вихід МАК становить 30,7 та 36,7 % при температурі

563 К і 38,2 та 44,1 % при температурі 593 К в присутності каталізаторів  $K_{13}$  і  $K_{14}$  відповідно. Незважаючи на порівняно нижчу селективність утворення МАК при температурі процесу 623 К, спостерігається значний її вихід – 43,3 % на каталізаторі  $K_{14}$ . Це зумовлено суттєво вищою конверсією вихідних реагентів при 623 К.

Подальше підвищення вмісту промотора в каталізаторі негативно впливає на селективність утворення МАК. Особливо це помітно при температурі процесу конденсації 653 К і вище (рис. 3.11). Це в свою чергу зумовлює зниження виходу МАК при високому вмісті оксиду вольфраму в каталізаторі. Так, на каталізаторі  $K_{15}$  при 653 К селективність знижується до 58,6 % (при 623 К на цьому ж каталізаторі селективність становила 81,4 %), а вихід МАК при цьому знизився до 32,6 %. Найнижчий вихід МАК отримано на каталізаторі  $K_{16}$ . Як видно з рис. 3.12, на цьому каталізаторі залежно від температури процесу конденсації вихід МАК становить 8,6 – 38,8 %.

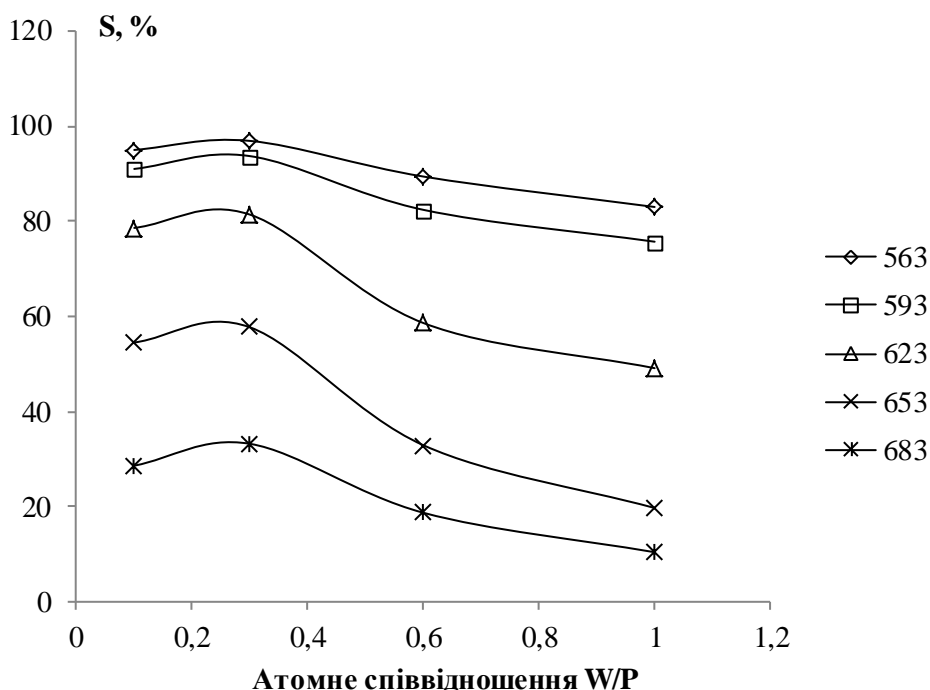


Рис. 3.11. Вплив складу  $B-P-W-O_x/SiO_2$  каталізатора на селективність утворення МАК при температурі 563 – 683 К; час контакту – 12 с.

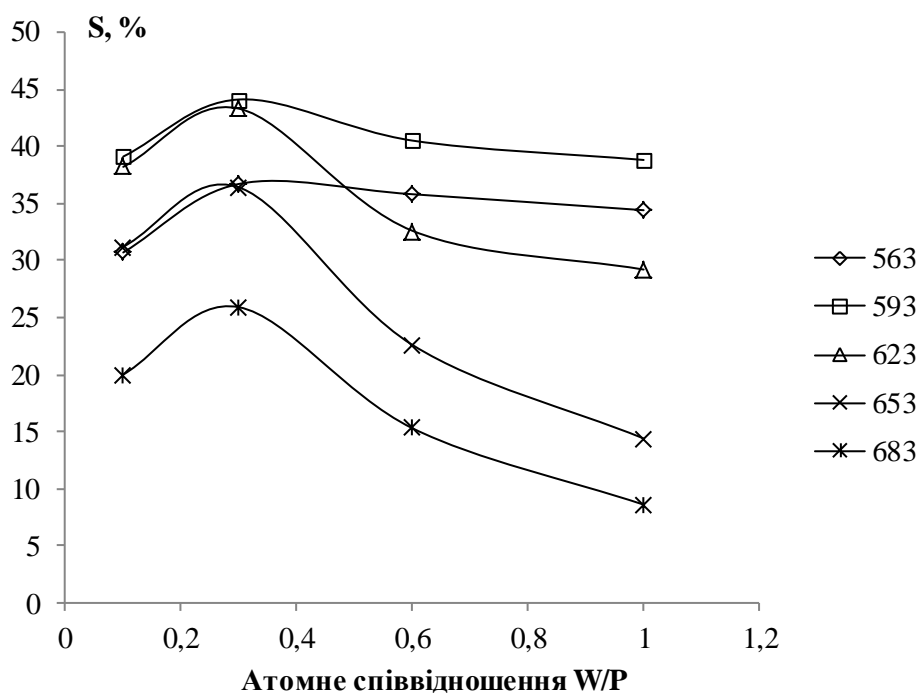


Рис. 3.12. Вплив складу В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора на вихід МАК при температурі 563 – 683 К; час контакту – 12 с.

Таким чином, селективність утворення та вихід МАК мають максимум при співвідношенні W/P в каталізаторі 0,3 (K<sub>14</sub>). Саме тому такий вміст промотора в В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталітичній системі є оптимальним, а каталізатор K<sub>14</sub> є найефективнішим каталізатором серед тих, що промотовані WO<sub>3</sub>. На даному каталізаторі одержано максимальний вихід МАК – 44,1 % при температурі процесу 593 К.

Слід відмітити, що на відміну від більшості відомих на сьогодні каталізаторів кислотного типу [79, 84], на всіх розроблених нами каталізаторах спостерігається висока селективність утворення МАК (при температурах здійснення процесу конденсації 563 – 593 К).

Узагальнюючи результати експериментів, наведених на рис. 3.1 – 3.12, можна зробити висновок, що каталізатори кислотного типу на основі сумішей оксидів бору, фосфору та металів, нанесених на силікагель, дозволяють одержувати МАК з високими селективністю та виходом навіть при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів. Оптимальним вмістом

протора (оксиду металу) на всіх досліджених каталітичних системах є атомне співвідношення  $Me/P = 0,3$ .

### 3.2. Вибір найкращого каталізатора та встановлення оптимальних умов здійснення процесу конденсації

Наступним етапом досліджень було встановлення впливу умов здійснення процесу на параметри конденсації ПК з ФА в газовій фазі. Для цього на кращих каталізаторах ( $K_2$ ,  $K_6$ ,  $K_{10}$ ,  $K_{14}$ ) конденсацію здійснювали при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів, змінюючи час контакту в межах 4 – 16 с в інтервалі температур 563 – 683 К.

На каталізаторі, промотованому оксидом цинку, збільшення часу контакту супроводжується значним ростом конверсії вихідних реагентів на

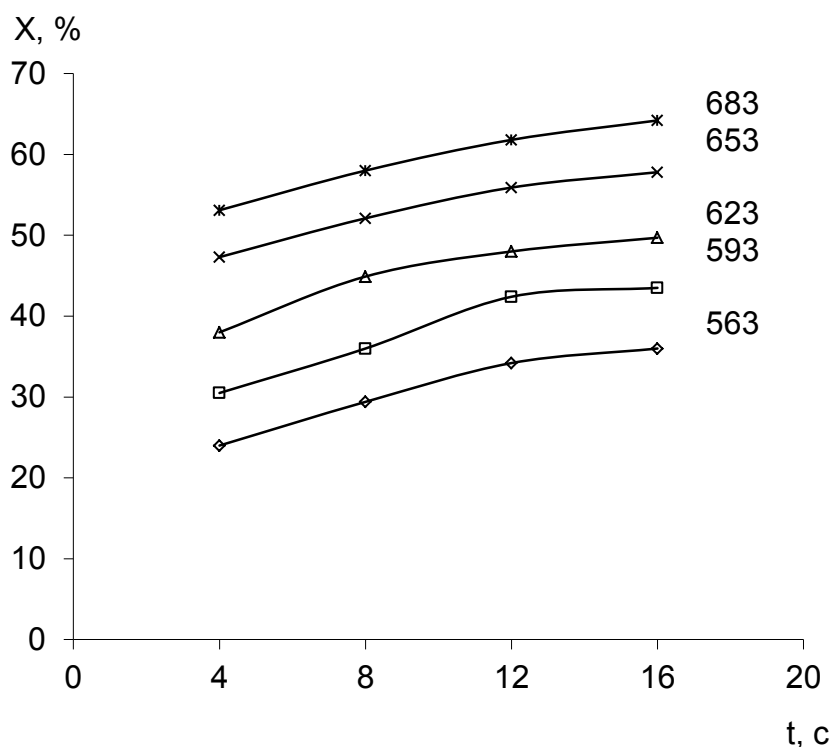


Рис. 3.13. Вплив часу контакту на конверсію ПК в присутності каталізатора  $K_2$  при температурах 563 – 683 К.

всьому досліджуваному інтервалі температур, причому збільшення температури зумовлює суттєвий ріст конверсії (рис. 3.13).



Проте збільшення температури має зворотній вплив на селективність утворення МАК (табл. 3.5). На катализаторі  $K_2$  максимальну селективність утворення МАК отримано при температурі 563 К та часі контакту 16 с – 95,2 %. Загалом, висока селективність утворення ненасиченої кислоти спостерігалася при значеннях температур 563, 593 К при всіх часах контакту і становила не менше 91,9 % ( $\tau_k = 4$  с,  $T = 593$  К).

Таблиця 3.5.

Вплив температури і часу контакту на каталітичні властивості  
 $B-P-Zn-O_x/SiO_2$  катализатора зі співвідношенням  $Zn/P = 0,3$   
 в процесі конденсації ПК з ФА в газовій фазі  
 (співвідношення ПК:ФА = 1:1)

$\tau_k$ , с	T, К	$X_{ПК}$ , %	$S_{МАК}$ , %	$S_{ДЕК}$ , %	$V_{МАК}$ , %
4	563	24,0	93,0	7,0	22,3
	593	30,5	91,9	8,1	28,0
	623	38,0	82,1	17,9	31,2
	653	47,3	57,1	42,9	27,0
	683	53,1	31,2	68,8	16,6
8	563	29,4	94,1	5,9	27,7
	593	36,0	92,2	7,8	33,2
	623	44,9	80,0	20,0	35,9
	653	52,1	58,9	41,1	30,7
	683	58,0	32,1	67,9	18,6
12	563	34,2	94,4	5,6	32,3
	593	42,4	92,0	8,0	39,0
	623	48,0	80,7	19,3	38,7
	653	55,9	59,3	40,7	33,1
	683	61,8	33,0	67,0	20,4
16	563	36,0	95,2	4,8	34,3
	593	43,5	91,1	8,9	39,6
	623	49,7	80,3	19,7	39,9
	653	57,8	61,1	38,9	35,3
	683	64,2	34,2	65,8	22,0

Примітка: ПК – пропіонова кислота; ФА – формальдегід; МАК – метакрилова кислота; ДЕК – диетилкетон;  $S_{МАК}$  – селективність за МАК;  $S_{ДЕК}$  – селективність за ДЕК;  $V_{МАК}$  – вихід МАК. Розрахунок селективності та виходу зроблено на конверсію ПК.

Подальше підвищення тривалості реакції зумовлює зниження селективності утворення МАК, мінімальне значення якої на даному катализаторі становить 31,2 % при часі контакту 4 с і температурі 683 К.

Як видно з рис. 3.14, залежності виходу МАК від температури мають максимуми залежно від часу контакту при 593 – 653 К. Крім того, вихід МАК зі збільшенням часу контакту також збільшується. При здійсненні процесу при часах контакту 12 та 16 с максимуми виходу спостерігаються при 593 і 623 К і становлять 38,7 – 39,0 % і 39,6 – 39,9 % відповідно. При часі контакту 12 с селективність утворення МАК є дещо вищою, ніж при тривалості реакції 16 с, і становить 92,0 %. Зважаючи на незначний ріст виходу МАК при збільшенні тривалості реакції понад 12 с і температурі понад 593 К, таке збільшення є недоцільним. Тому час контакту 12 с і температуру 593 К можна вважати оптимальними умовами здійснення процесу конденсації ПК з ФА на катализаторі  $K_2$ .

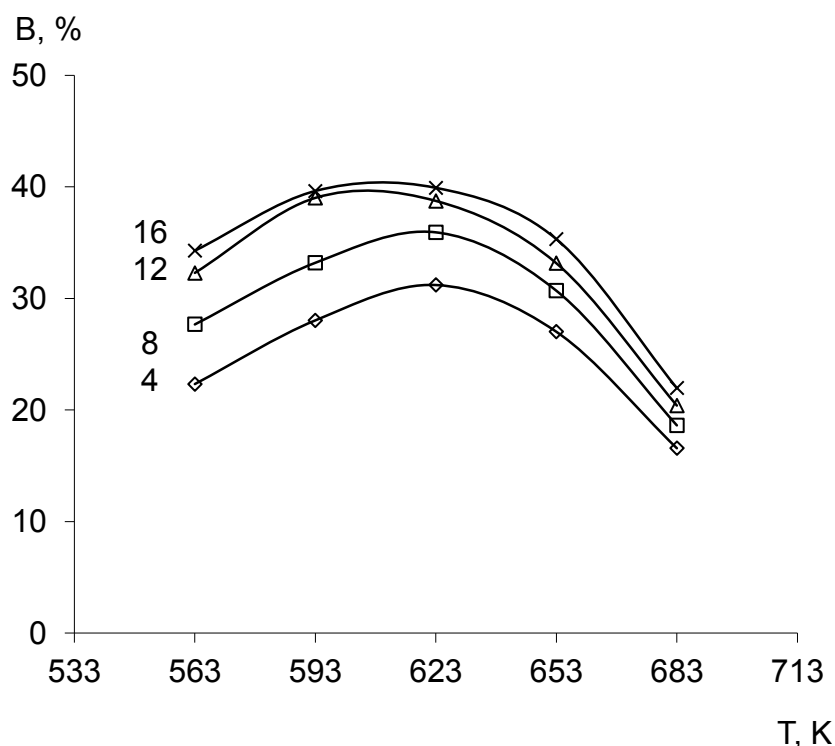


Рис. 3.14. Вплив температури на вихід МАК в присутності катализатора  $K_2$  при часах контакту 4 – 16 с.

Варто зауважити, що при часах контакту 4 – 8 с максимум виходу МАК зміщується в сторону дещо вищих температур. Таке зміщення максимуму виходу МАК пов'язане з порівняно високою конверсією ПК в області середніх температурах при задовільній селективності утворення МАК.

Вплив часу контакту та температури на параметри процесу конденсації на катализаторі  $K_6$  наведено в табл. 3.6 та на рис. 3.15 і 3.16. Як видно з рис. 3.15, з ростом температури конверсія ПК суттєво збільшується в усьому інтервалі значень часу контакту. Максимальна конверсія ПК спостерігалася при часі контакту 16 с і становила від 41,5 % при температурі 563 К до 83,3 % при здійсненні процесу при 683 К.

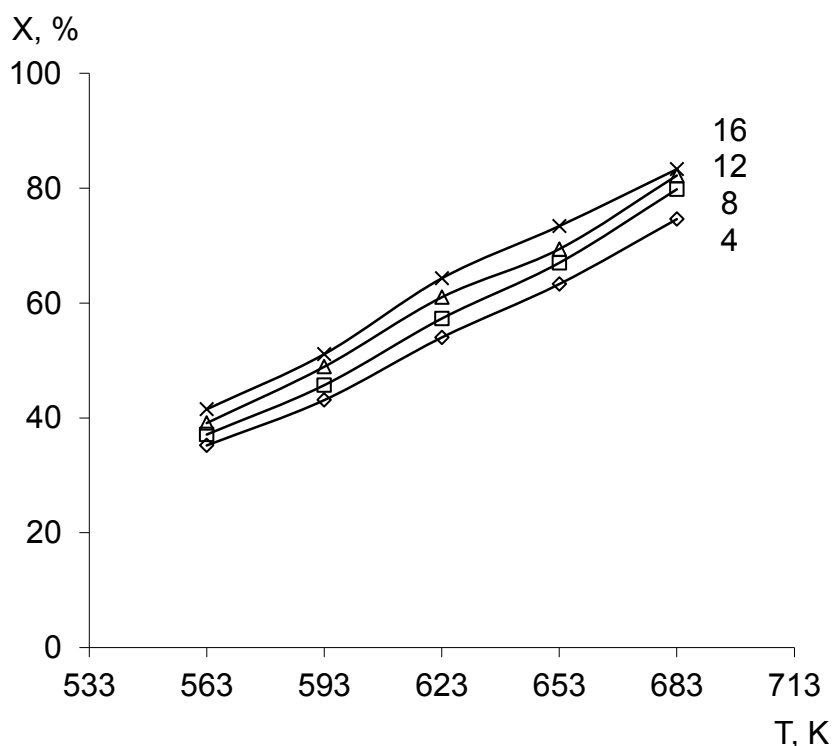


Рис. 3.15. Вплив температури на конверсію ПК в присутності катализатора  $K_6$  при часах контакту 4 – 16 с.

На  $B-P-V-O_x/SiO_2$  каталітичній системі, як і на більшості катализаторів кислотного типу, висока конверсія вихідних реагентів в процесах конденсації насичених карбонових з ФА супроводжується утворенням значної кількості побічних продуктів [79, 84]. На катализаторі  $K_6$  при температурах здійснення

процесу 653 – 683 К в усьому інтервалі часу контакту та в усьому інтервалі температур спостерігається висока конверсія ПК (понад 63 %). Аналізуючи результати експериментів, наведені в табл. 3.7 бачимо, що при цих же умовах здійснення реакції конденсації ПК з ФА селективність утворення МАК становить менше 30 %.

Таблиця 3.6.

Вплив температури і часу контакту на каталітичні властивості  
 $\text{V-P-V-O}_x/\text{SiO}_2$  каталізатора зі співвідношенням V/P 0,3  
 в процесі конденсації ПК з ФА в газовій фазі  
 (співвідношення ПК:ФА = 1:1)

$\tau_k, \text{c}$	T, K	$X_{\text{ПК}}, \%$	$S_{\text{МАК}}, \%$	$S_{\text{ДЕК}}, \%$	$B_{\text{МАК}}, \%$
4	563	35,2	91,9	8,1	32,3
	593	43,1	82,0	18,0	35,3
	623	54,0	52,1	47,9	28,1
	653	63,3	27,1	72,9	17,2
	683	74,6	16,9	83,1	12,6
8	563	37,1	91,3	8,7	33,9
	593	45,7	80,7	19,3	36,9
	623	57,3	52,5	47,5	30,1
	653	67,0	27,5	72,5	18,4
	683	79,8	15,8	83,2	12,6
12	563	39,1	90,4	9,6	35,3
	593	48,9	80,5	19,5	39,4
	623	61,0	53,8	46,2	32,8
	653	69,4	26,7	73,3	18,5
	683	82,2	15,4	84,6	12,7
16	563	41,5	87,1	12,9	36,1
	593	51,1	77,9	22,1	39,8
	623	64,3	51,8	48,2	33,3
	653	73,4	27,3	72,7	20,0
	683	83,3	15,9	84,1	13,2

Примітка: Позначення див. табл. 3.5.

На каталізаторі, промотованому оксидом ванадію, порівняно високу селективність утворення основного продукту (77,9 – 91,9 %) отримано в межах інтервалу температур 563 – 593 К.

Залежність виходу МАК від температури здійснення процесу має чітко виражений максимум при температурі 593 К (рис. 3.16). Тому дану температуру здійснення процесу конденсації можна вважати оптимальною на катализаторі, що промотований оксидом ванадію. В інтервалі часу контакту 4 – 12 с вихід ненасиченої кислоти помітно зростає зі збільшенням тривалості здійснення реакції і становить відповідно 35,3 – 39,4 %. При часі контакту 16 с значення виходу є лише на 0,4 % більшим і становить 39,8 %. Крім того, селективність утворення МАК при часі контакту 16 с є помітно нижчою. Тому оптимальними умовами одержання МАК методом конденсації в присутності катализатора  $K_6$  є температура 593 К і час контакту 12 с. При цих умовах здійснення реакції вихід МАК становив 39,4 %, при селективності її утворення 80,5 % та конверсії ПК 48,9 %.

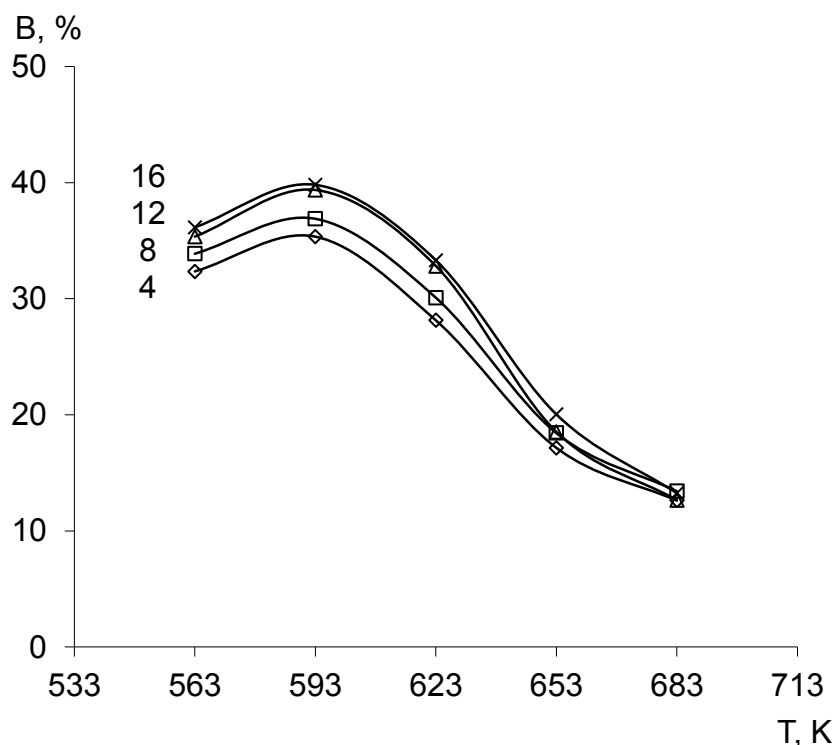


Рис. 3.11. Вплив температури на вихід МАК в присутності катализатора  $K_6$  при часах контакту 4 – 16 с.

На  $B-P-Mo-O_x/SiO_2$  каталітичній системі, аналогічно до катализаторів, промотованих оксидами цинку і ванадію, підвищення температури і часу

контакту супроводжується ростом конверсії вихідних реагентів (табл. 3.7). Максимальну конверсію ПК – 81,9 % одержано при температурі 683 К і часі контакту 16 с, при цьому селективність утворення МАК становила 19,0 %, а її вихід – 15,6 %.

Таблиця 3.7.

Вплив температури і часу контакту на каталітичні властивості  
В–Р–Мо–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора зі співвідношенням Мо/Р 0,3  
в процесі конденсації ПК з ФА в газовій фазі  
(співвідношення ПК:ФА = 1:1)

$\tau_k, \text{с}$	T, K	X <sub>ПК</sub> , %	S <sub>МАК</sub> , %	S <sub>ДЕК</sub> , %	B <sub>МАК</sub> , %
4	563	28,0	92,0	8,0	25,8
	593	35,8	86,1	13,9	30,8
	623	46,7	67,4	32,6	31,5
	653	60,4	37,1	62,9	22,4
	683	74,1	17,3	82,7	12,8
8	563	33,6	91,3	8,7	30,7
	593	40,5	86,3	13,7	35,0
	623	50,7	68,5	31,5	34,7
	653	63,6	38,1	61,9	24,2
	683	77,3	18,5	81,5	14,3
12	563	38,3	91,0	9,0	34,9
	593	46,1	87,2	12,8	40,2
	623	54,2	68,4	31,6	37,1
	653	65,7	38,7	61,3	25,4
	683	81,8	17,9	82,1	14,6
16	563	40,7	89,9	10,1	36,6
	593	47,6	85,8	14,2	40,8
	623	56,7	66,8	33,2	37,9
	653	68,6	37,2	62,8	25,5
	683	81,9	19,0	81,0	15,6

Примітка: Позначення див. табл. 3.5.

Як видно з рис. 3.17, селективність утворення МАК практично не залежить від тривалості здійснення реакції конденсації. Краща селективність спостерігається при температурі 563 К і має значення в межах 89,9 – 92,0 %. Найменші значення селективностей утворення МАК отримано при 683 К – 17,3

– 19,0 %. При підвищенні температури селективність за основним продуктом на всьому дослідженому інтервалі температури суттєво знижується.

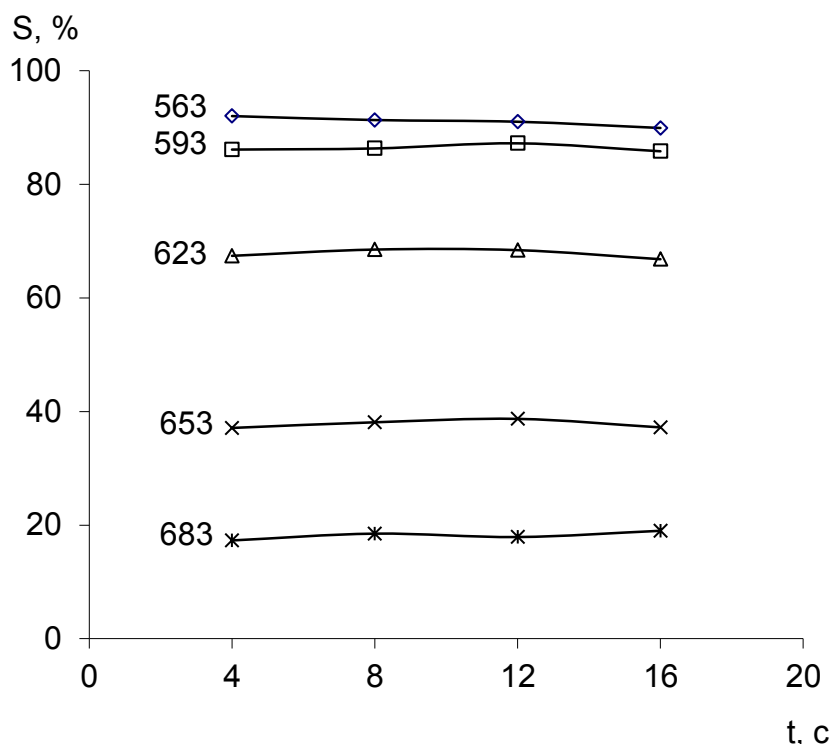


Рис. 3.17. Вплив часу контакту на селективність утворення МАК в присутності каталізатора  $K_{10}$  при температурах 563 – 683 К.

Такий вплив часу контакту на селективності утворення МАК зумовлює збільшення виходу ненасиченої кислоти при зростанні тривалості здійснення процесу. Як і на інших досліджених каталізаторах, суттєвий ріст виходу МАК спостерігався тільки до досягнення часу контакту 12 с, особливо при здійсненні процесу при 563 – 593 К (рис. 3.18). При збільшенні часі контакту ріст виходу значно сповільнюється при всіх досліджуваних температурах. Так, максимальний вихід хоча і було одержано при часі контакту 16 с – 40,8 % та 593 К, проте при цій же температурі і часі контакту 12 с вихід МАК становив всього на 0,6 % менше – 40,2 %. Враховуючи при цьому більшу на 1,6 % селективність утворення бажаного продукту, то таке підвищення тривалості здійснення процесу є не вигідним.

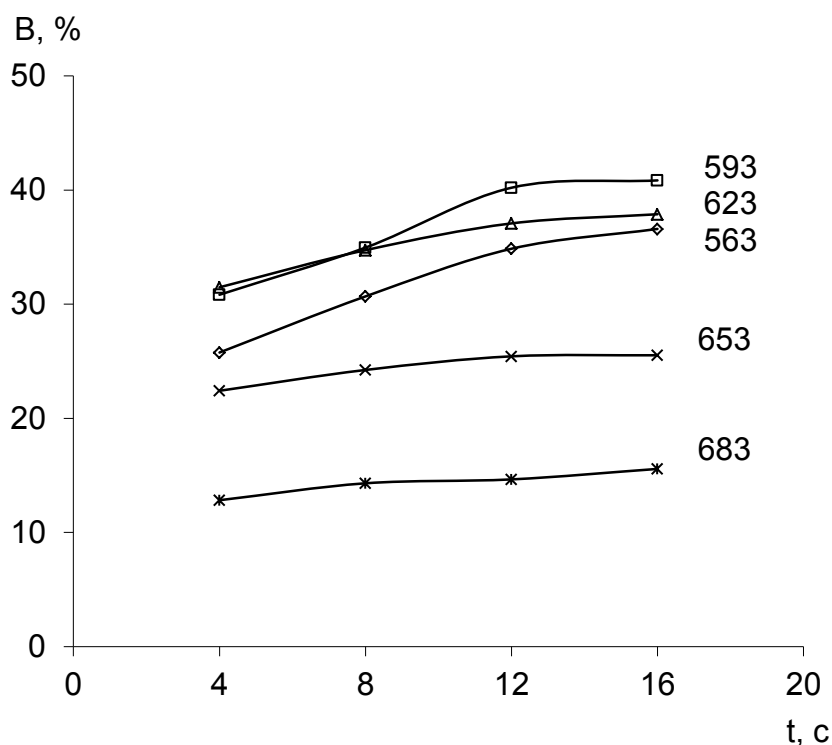


Рис. 3.18. Вплив часу контакту на вихід МАК в присутності каталізатора  $K_{10}$  при температурах 563 – 683 К.

Таким чином, в присутності каталізатора  $K_{10}$  оптимальними за виходом МАК є час контакту 12 с і температура здійснення процесу 593 К. За таких умов вихід МАК становить 40,2 % при селективності її утворення 87,2 % та конверсії ПК 46,1 %.

У випадку промотування  $W-P-O_x/SiO_2$  каталітичної системи оксидом вольфраму кращий вихід МАК також одержано при часах контакту 12 – 16 с (рис. 3.19). Так, при часі контакту 12 с і температурі 593 К вихід основного продукту становив 44,1 %, а при 16 с – 44,3 %. Загалом, при здійсненні конденсації в межах температур 563 – 683 К вихід МАК зі збільшенням тривалості реакції помітно збільшується до досягнення часу контакту 12 с. Подальше збільшення часу контакту не супроводжується помітним підвищенням виходу ненасиченої кислоти на всьому дослідженому інтервалі температур. Тому час контакту 12 с можна вважати оптимальним для каталітичної системи, промотованої оксидом вольфраму.



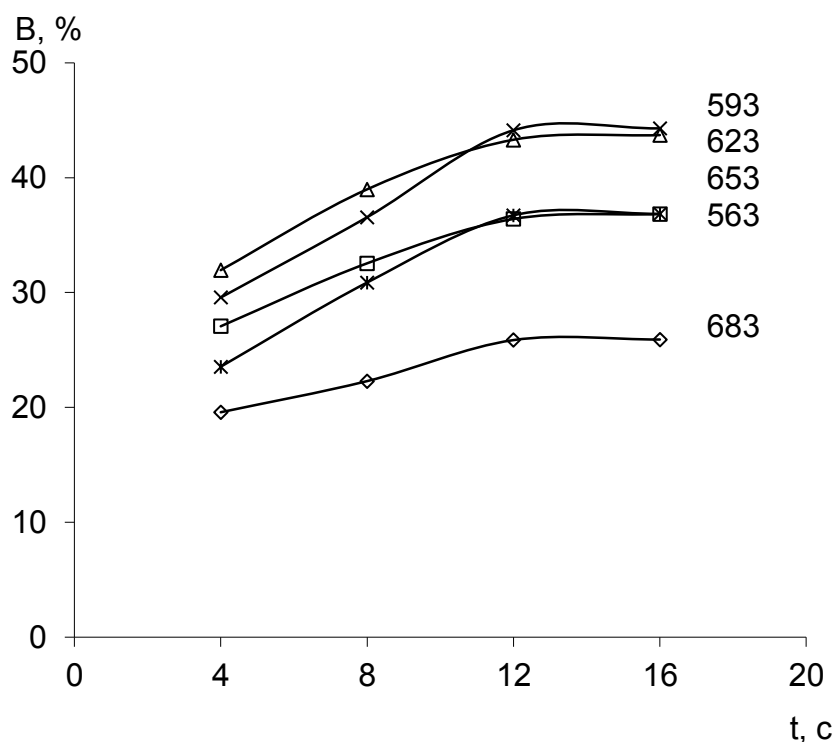


Рис. 3.19. Вплив часу контакту на вихід МАК в присутності каталізатора  $K_{14}$  при температурах 593 – 683 К.

Як видно з табл. 3.8, характер залежностей виходу МАК від температури при різних часах контакту в присутності каталізатора  $K_{14}$  є аналогічним, як і при використанні каталізатора  $K_2$ , а саме, на каталізаторі  $K_{14}$  при зменшенні часу контакту (від 12 с) максимум виходу МАК зміщується в сторону високих температур. Це знову ж таки пов'язано з доволі високою конверсією ПК при невеликих часах контакту і прийнятній селективності утворення ненасиченої кислоти. Найвищий вихід МАК при часі контакту 12, 16 с отримано при температурі здійснення процесу 593 К (44,1 та 44,3 % відповідно) (табл. 3.8). Здійснюючи процес при часі контакту 8 с, максимальний вихід отримали при 623 К (39,0 %). У випадку часу контакту 4 с максимум виходу МАК становив 32,0 % при цій же температурі.

Щодо конверсії ПК в присутності каталізатора  $K_{14}$ , то як і на всіх інших досліджених каталізаторах при збільшенні часу контакту і температури здійснення процесу альдольної конденсації конверсія ПК збільшується

(табл. 3.8). Загалом конверсія ПК на каталізаторі, промотованому  $WO_3$ , є дещо нижчою, ніж при використанні оксидів молібдену і ванадію як промоторів і досягає максимального значення 79,0 % при часі контакту 16 с (температура 683 К). Незважаючи на це, вихід МАК при використанні саме цього каталізатора для здійснення процесу конденсації ПК з ФА має максимальне значення (44,3 % при температурі 593 К і часі контакту 16 с). Це пов'язано з тим, що каталізатор  $K_{14}$ , як і каталізатор  $K_2$ , характеризується порівняно вищою селективністю утворення МАК в досліджуваних умовах перебігу процесу.

Таблиця 3.8.

Вплив температури і часу контакту на каталітичні властивості  
 $V-P-W-O_x/SiO_2$  каталізатора зі співвідношенням W/P 0,3  
 в процесі конденсації ПК з ФА в газовій фазі  
 (співвідношення ПК:ФА = 1:1)

$\tau_k, c$	T, K	$X_{ПК}, \%$	$S_{МАК}, \%$	$S_{ДЕК}, \%$	$B_{МАК}, \%$
4	563	24,5	96,1	3,9	23,5
	593	32,0	92,4	7,6	29,6
	623	39,4	81,1	18,9	32,0
	653	48,5	55,8	44,2	27,1
	683	58,8	33,3	66,7	19,6
8	563	31,6	97,7	2,3	30,9
	593	40,5	93,5	6,5	37,9
	623	47,2	82,6	17,4	39,0
	653	56,7	57,4	42,6	32,5
	683	68,8	32,4	67,6	22,3
12	563	37,9	96,9	3,1	36,7
	593	47,1	93,7	6,3	44,1
	623	53,2	81,4	18,6	43,3
	653	63,1	57,7	42,3	36,4
	683	77,9	33,2	66,8	25,9
16	563	39,0	94,5	5,5	36,9
	593	48,2	91,9	8,1	44,3
	623	54,5	80,2	19,8	43,7
	653	64,5	57,1	42,9	36,8
	683	79,0	32,8	67,2	25,9

Примітка: Позначення див. табл. 3.5.

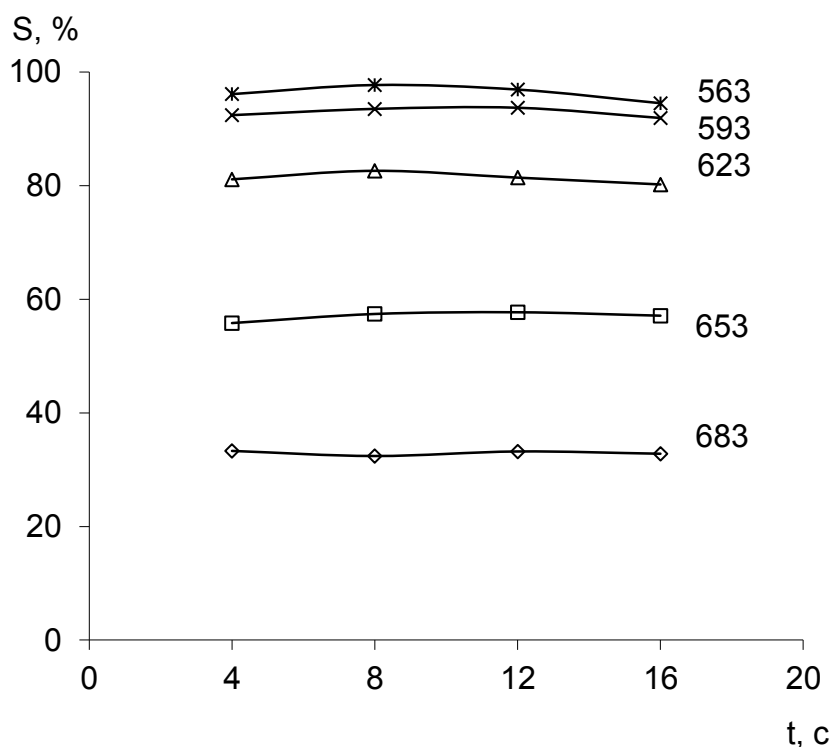


Рис. 3.20. Вплив часу контакту на селективність утворення МАК в присутності каталізатора  $K_{14}$  при температурі 563 – 683 К.

Як видно з рис. 3.20, селективність утворення МАК на каталізаторі  $K_{14}$  зі збільшенням температури здійснення процесу зменшується, як і на всіх інших досліджених каталізаторах. Час контакту на селективність утворення МАК помітного впливу не має. Враховуючи той факт, що кращі значення виходу МАК припадають на температуру 593 К, то саме цю температуру можна вважати оптимальною при використанні каталізатора  $K_{14}$  в процесі отримання МАК методом альдольної конденсації.

Узагальнюючи наведені вище результати, робимо висновок, що на всіх досліджуваних каталізаторах альдольної конденсації ПК з ФА в МАК оптимальною температурою здійснення процесу є 593 К. При такій температурі здійснення процесу спостерігаються кращі виходи МАК при високих значеннях селективностей її утворення. Оскільки на всіх досліджених каталізаторах вагоме зростання виходу основного продукту спостерігається при часі контакту до 12 с, то саме таку тривалість здійснення процесу конденсації можна вважати

оптимальною. Збільшення часу контакту до 16 с супроводжується незначним покращенням виходу МАК, тому таке збільшення є не вигідним з техніко-економічних міркувань.

Щодо вибору найефективнішого каталізатора досліджуваного процесу, то порівняння різних за якісним складом каталітичних систем відображено на рис. 3.21 та 3.22. Каталітичні властивості порівнювали при оптимальних умовах здійснення процесу конденсації.

За максимальною конверсією ПК в оптимальних умовах  $B-P-Me-O_x/SiO_2$  каталітичні системи можна розмістити в такий ряд за промоторами:  $V_2O_5$  (54,7 %) >  $WO_3$  (51,3 %) >  $MoO_3$  (49,7 %) >  $ZnO$  (42,4 %) (рис.3.16). Отже, найактивнішими серед розроблених каталізаторів в досліджуваному процесі є каталізатори, промотовані оксидом ванадію.

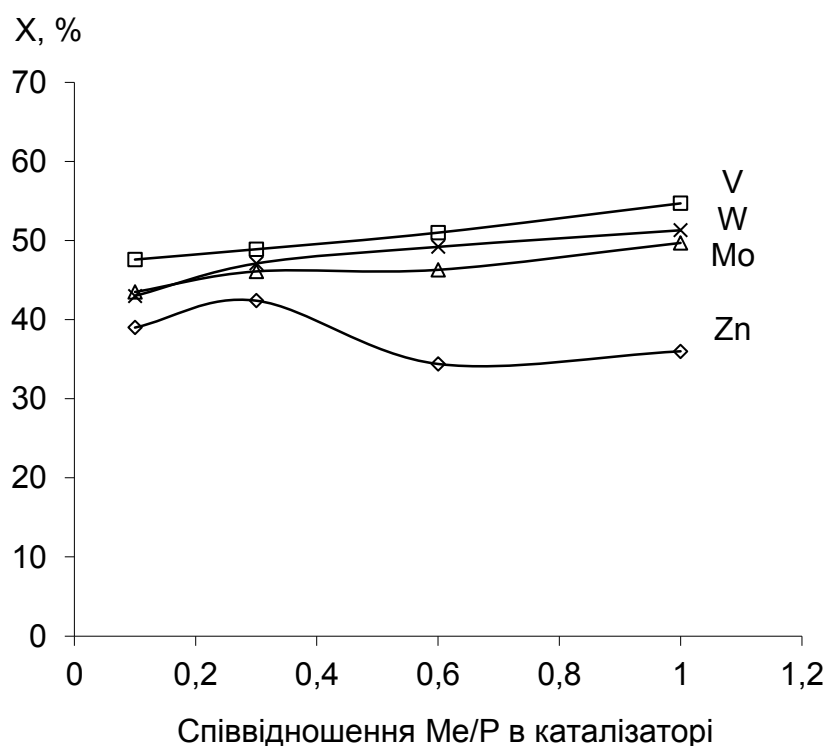


Рис. 3.21. Вплив складу  $B-P-Me-O_x/SiO_2$  каталізатора на конверсію ПК при температурі 593 К; час контакту – 12 с.

Залежність селективності утворення МАК від вмісту промотора на всіх розроблених каталізаторах має максимум при атомному співвідношенні  $Me/P = 0,3$  (рис.3.22).

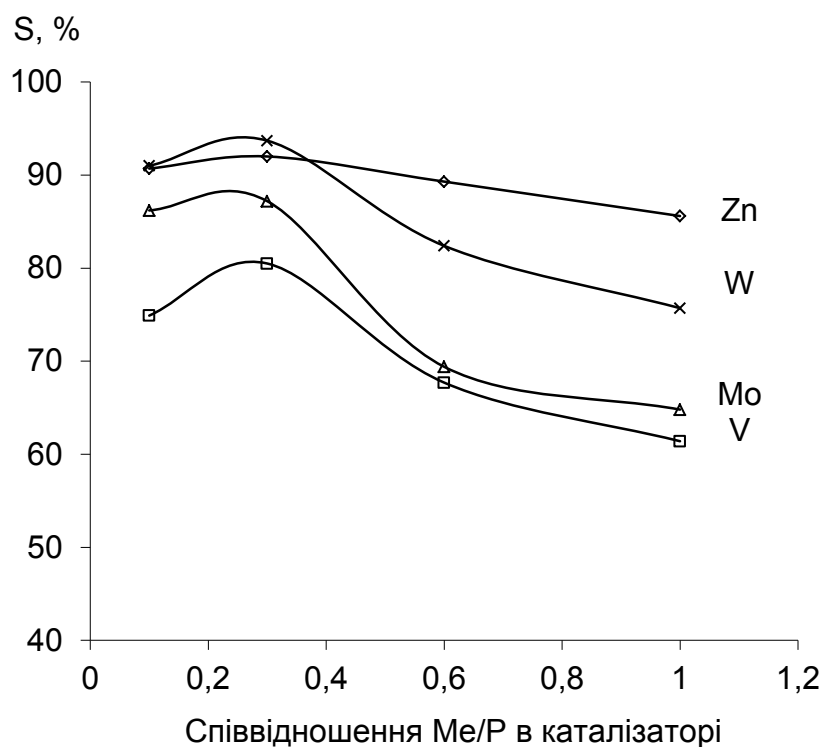


Рис. 3.22. Вплив складу В–Р–Ме–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора на селективність утворення МАК при температурі 593 К; час контакту – 12 с.

Загалом, при виборі кращого каталізатора у процесі конденсації ПК з ФА керувалися такими двома основними критеріями: вихід основного продукту та селективність його утворення. Для порівняння селективних характеристик та вибору кращого за селективністю утворення МАК каталізатора порівнювали її селективність при однаковій конверсії ПК – 40 %.

За значенням селективності утворення МАК В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Р<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – МеO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатори можна розмістити в такий ряд за промоторами: WO<sub>3</sub> (93,6 %) > ZnO (92,2 %) > MoO<sub>3</sub> (86,3 %) > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (80,7 %) (табл. 3.9). Отже, в досліджуваних умовах В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатор проявляє найвищу селективність утворення МАК у досліджуваному процесі.

Таблиця 3.9

Селективність утворення МАК в процесі альдольної конденсації пропіонової  
кислоти з формальдегідом в газовій фазі

(конверсія ПК 40 %, температура 593 К, мольне співвідношення ПК:ФА = 1:1)

Позна- чення	Компоненти каталізатора	Атомне співвідношення В:Р:Ме	S <sub>МАК</sub> , %	S <sub>ДЕК</sub> , %
K <sub>2</sub>	B-P-Zn-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,3	92,2	7,8
K <sub>6</sub>	B-P-V-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>		80,7	19,3
K <sub>10</sub>	B-P-Mo-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>		86,3	13,7
K <sub>14</sub>	B-P-W-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>		93,6	6,4

Позначення: S<sub>МАК</sub> – селективність утворення МАК, S<sub>ДЕК</sub> – селективність утворення ДЕК.

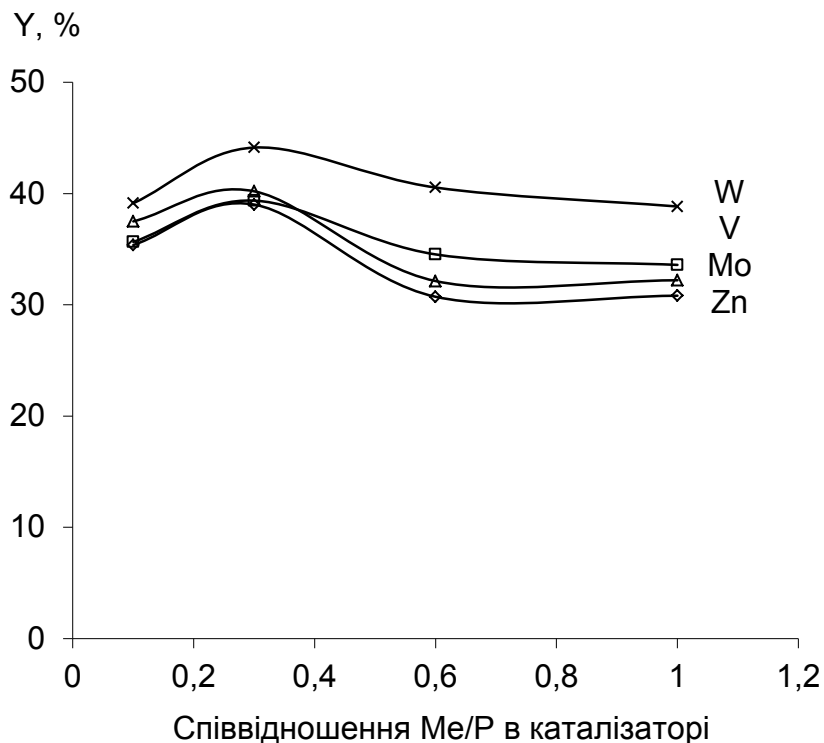


Рис. 3.23. Вплив складу В-Р-Ме-О<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора на вихід МАК при температурі 593К; час контакту – 12 с.

З рис. 3.23 чітко видно, що найвищий вихід продукту отримано на каталітичній системі, промотованій оксидом вольфраму. Таким чином каталізатор складу  $B-P-W-O_x/SiO_2$  з атомним співвідношенням компонентів  $B:P:W$  3:1:0,3 є найбільш ефективним та селективним каталізатором процесу альдольної конденсації ПК та ФА в газовій фазі. Оптимальними умовами здійснення процесу є температура 593 К та час контакту 12 с. Використання даного каталізатора в оптимальних умовах дозволяє одержати МАК з виходом 44,1 % та селективністю її утворення 93,7 % при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів. Якщо ж рециркулювати непрореаговані ПК та ФА, то вихід МАК складе 93,7 %. Варто зазначити, що на непромотованому каталізаторі вихід МАК складав всього 21 %.

### **3.3. Газофазна конденсація формальдегіду з оцтовою кислотою на $B-P-W-O_x/SiO_2$ каталітичних системах**

Як відомо з літературних джерел, газофазною конденсацією карбонільних сполук, крім МАК, одержують АК. Попередніми дослідженнями було встановлено високу ефективність  $B-P-W-O_x/SiO_2$  каталітичної системи в процесі конденсації ФА з ПК. Саме тому доцільно було дослідити  $B-P-W-O_x/SiO_2$  каталітичну систему в процесах конденсації ФА з іншими карбонільними сполуками, зокрема з ОК.

Першим етапом дослідження процесу конденсації ФА з ОК було встановлення найбільш ефективного каталізатора саме для цього процесу. З цією метою конденсацію здійснювали на каталізаторах  $K_{13} - K_{16}$  при часі контакту 12 с та температурі 563 – 683 К. Продукти реакції аналізували хроматографічним методом.

Крім АК, в процесі одержано продукт конденсації двох молекул ОК – ацетон (АЦ), який утворюється за механізмом, аналогічним до утворення ДЕК в процесі конденсації ПК з ФА (розділ 3.1). Як видно з табл. 3.10, вплив температури та вмісту промотора на конверсію ОК аналогічний їх впливу у процесі конденсації ПК з ФА. При збільшенні вмісту оксиду вольфраму в

каталізаторі та температури процесу спостерігається підвищення конверсії насиченої кислоти. Варто зазначити, що на каталізаторах  $K_{13} - K_{16}$ , як і на інших розроблених нами каталізаторах, спостерігалася значно вища конверсія вихідних реагентів при еквімолярному їх співвідношенні, ніж на інших відомих на сьогодні каталізаторах альдольної конденсації насичених карбонових кислот з ФА [83].

Таблиця 3.10.

Вплив температури на каталітичні властивості  $B-P-W-O_x/SiO_2$  каталізаторів в процесі альдольної конденсації ОК з ФА в газовій фазі ( $\tau_k = 12$  с, співвідношення ОК:ФА = 1:1)

Атомне співвідношення P/W	T, К	$X_{OK}$ , %	$S_{AK}$ , %	$S_{AЦ}$ , %	$B_{AK}$ , %
0,1	563	21,1	95,2	4,8	20,1
	593	32,4	94,2	5,8	30,5
	623	42,9	92,7	7,3	39,8
	653	53,0	87,6	12,4	46,5
	683	61,1	73,0	27,0	44,7
0,3	563	26,0	95,4	4,6	24,8
	593	36,4	94,4	5,6	34,4
	623	47,8	93,1	6,9	44,5
	653	57,1	88,8	11,2	50,7
	683	65,6	74,7	25,3	49,0
0,6	563	28,7	95,1	4,9	27,3
	593	39,7	94,1	5,9	37,6
	623	49,8	92,2	7,8	45,9
	653	59,1	84,1	15,9	49,7
	683	67,2	67,1	32,9	45,1
1	563	31,8	94,7	5,3	30,1
	593	42,0	93,6	6,4	39,3
	623	52,2	91,5	8,5	47,8
	653	61,5	79,5	20,5	48,9
	683	68,8	60,9	39,1	41,9

Примітка: ОК – оцтова кислота; ФА – формальдегід; АК – акрилова кислота; АЦ – ацетон;  $S_{AK}$  – селективність за АК;  $S_{AЦ}$  – селективність за АЦ;  $B_{AK}$  – вихід АК. Розрахунок селективності та виходу зроблено на конверсію ОК.



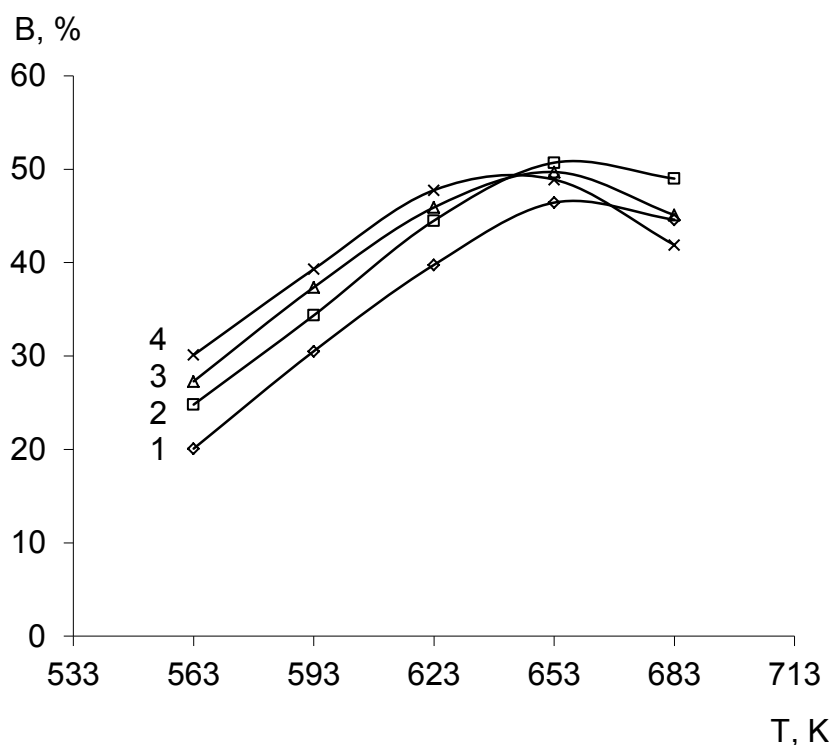


Рис. 3.24. Вплив температури на вихід акрилової кислоти (1 – 4) в присутності каталізаторів  $K_{13}$  –  $K_{16}$  відповідно; час контакту – 12 с.

Збільшення температури позитивно впливає і на вихід АК (рис. 3.24), максимальне значення якого спостерігається при температурі 653 К на каталізаторі  $K_{14}$  і становить 50,7 % (час контакту 12 с). Максимальний вихід основного продукту при температурі 653 К одержано також на каталізаторах  $K_{14}$ ,  $K_{15}$ . Тому, дану температуру можна вважати оптимальною за виходом АК. При подальшому підвищенні температури вихід ненасиченої кислоти знижується, що зумовлено суттєвим зменшенням селективності її утворення при високих температурах здійснення процесу конденсації. Цей ефект сильніше проявляється на каталізаторах з більшим вмістом оксиду вольфраму ( $K_{15}$ ,  $K_{16}$ ). Суттєве зменшення селективності утворення АК на каталізаторі  $K_{16}$  (рис. 3.20) при температурах понад 623 К також зумовлює зсув максимуму виходу АК в область дещо нижчих температур (рис 3.24).

Як видно з рис. 3.25, в інтервалі температур 563 – 623 К селективність утворення АК практично не змінюється на всіх досліджуваних каталізаторах

( $K_{13} - K_{16}$ ) і мають значення в межах 91,5 – 95,4 %. Загалом, селективність утворення цільового продукту в процесі конденсації ОК з ФА є вищою, ніж при

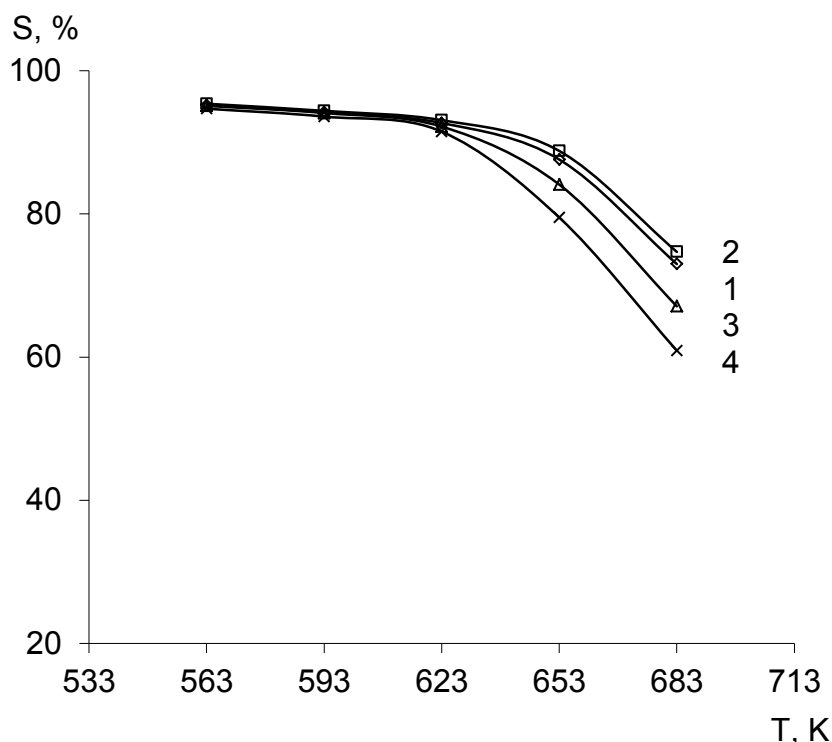


Рис. 3.25. Вплив температури на селективність утворення акрилової кислоти (1 – 4) в присутності каталізаторів  $K_{13} - K_{16}$  відповідно; час контакту – 12 с.

конденсації ПК з ФА. Навпаки, конверсія ПК є дещо вищою, ніж конверсія ОК. Певною мірою це пов'язано з тим, що молекула ПК має вищу реакційну здатність, що пов'язано з більшою довжиною її вуглецевого ланцюга.

Отже, найефективнішим каталізатором в досліджуваному процесі є каталізатор  $K_{14}$ , на якому спостерігається максимальний вихід АК (50,7 %) при найвищій селективності її утворення (93,1 %) серед досліджених каталізаторів (конверсія ОК 57,1 %). Саме на цьому каталізаторі було встановлено вплив часу контакту на перебіг процесу конденсації ОК з ФА. Час контакту змінювали від 2 до 16 с.

Як видно з табл. 3.11, при збільшенні часу контакту конверсія ОК до досягнення його значення 8 с помітно зростає. Подальше збільшення часу контакту майже не впливає на ріст конверсії ОК.

Таблиця 3.11.

Вплив температури і часу контакту на каталітичні властивості  
 $B-P-W-O_x/SiO_2$  каталізатора зі співвідношенням  $W/P = 0,3$  в процесі альдольної  
 конденсації ОК з ФА в газовій фазі  
 (співвідношення ОК:ФА = 1:1)

$\tau_k, c$	T, K	$X_{OK}, \%$	$S_{AK}, \%$	$S_{AC}, \%$	$B_{AK}, \%$
2	563	19,6	94,8	5,2	18,6
	593	24,2	92,8	7,2	22,5
	623	31,3	92,5	7,5	28,9
	653	40,4	87,5	12,5	35,4
	683	46,9	73,9	26,1	34,7
4	563	23,2	95,1	25,8	22,1
	593	31,9	94,0	12,0	30,0
	623	40,9	92,7	7,3	37,9
	653	51,8	88,1	6,0	45,7
	683	58,9	74,2	4,9	43,7
8	563	25,6	95,4	4,6	24,4
	593	35,5	94,1	5,9	33,4
	623	47,3	93,4	6,6	44,2
	653	57,0	88,8	11,2	50,6
	683	64,5	74,7	25,3	48,2
12	563	26,0	95,4	4,6	24,8
	593	36,4	94,4	5,6	34,4
	623	47,8	93,1	6,9	44,5
	653	57,1	88,8	11,2	50,7
	683	65,6	74,7	25,3	49,0
16	563	26,7	96,1	3,9	25,7
	593	36,8	95,3	4,7	35,1
	623	48,1	93,7	6,3	45,1
	653	57,8	88,1	11,9	50,9
	683	65,8	75,3	24,7	49,5

Примітка: Позначення див. табл. 3.10.

Залежність селективності утворення АК від часу контакту зображено на рис 3.26. Як і в процесі конденсації ПК з ФА, в усьому дослідженому інтервалі температур час контакту майже не впливає на селективність утворення АК. Із зменшенням температур здійснення процесу селективність утворення основного продукту збільшується.

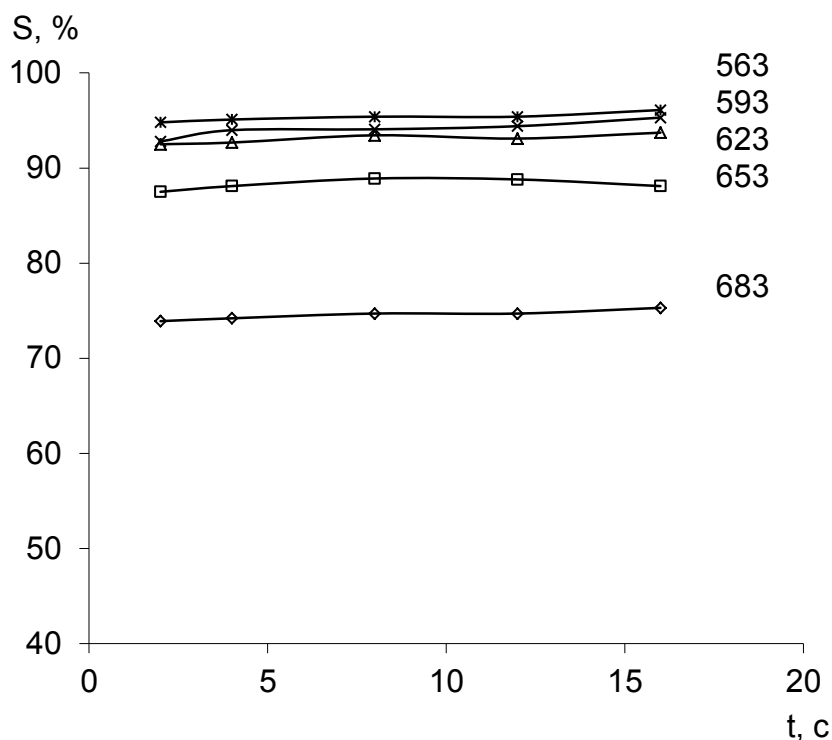


Рис. 3.26. Вплив часу контакту на селективність утворення акрилової кислоти в присутності каталізатор  $K_{14}$ ; температура 563 – 683 К.

Найвища селективність, а саме 92,5 – 96,1 %, спостерігається в інтервалі температур 563 – 623 К. Варто зауважити, що при високій температурі реакції конденсації ОК і ФА селективність утворення ненасиченої кислоти є значно вищою, ніж при конденсації ПК з ФА (табл. 3.9, 3.12). Так, при температурі 683 К мінімальна селективність утворення АК склала 73,9 %.

Вплив часу контакту на вихід АК є схожим до його впливу на конверсію ОК. Як видно з рис. 3.27, інтенсивний ріст виходу продукту спостерігається до досягнення часу контакту 4 с, далі до 8 с вихід збільшується більш плавно. Подальше збільшення часу контакту майже не супроводжується ростом виходу АК внаслідок незначного збільшення конверсії ОК за цих умов. Таким чином, час контакту 8 с є оптимальним для здійснення процесу конденсації ОК і ФА на досліджуваному каталізаторі. З рис. 3.27 також видно, що оптимальною за виходом АК є температура 653 К.

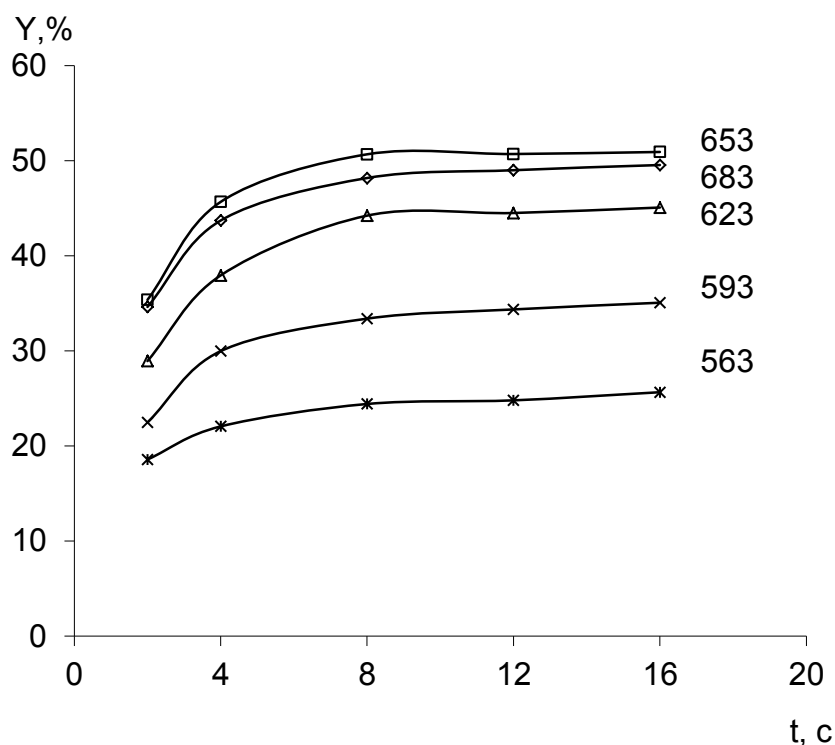


Рис. 3.27. Вплив часу контакту на вихід акрилової кислоти в присутності каталізатора  $K_{14}$ ; температура 563 – 683 К.

Порівнюючи результати експериментальних даних процесів конденсації ОК та ПК з ФА, видно, що вихід АК є вищим ніж МАК (рис. 3.10 – 3.12, табл. 3.8, 3.11). Це пов'язано з вищою селективністю утворення цільового продукту у випадку використання ОК, що дає змогу здійснювати процес при більш високій температурі, при якій конверсія реагентів є значно вищою.

Отже, виконані дослідження показали, що каталітична система  $B-P-W-O_x/SiO_2$  є ефективною також і в процесі конденсації ФА з ОК. Найкращим каталізатором для цього процесу є  $K_{14}$ , на якому в оптимальних умовах (температура 653 К, час контакту 8 с) одержано вихід АК 50,6 % при селективності 88,8 % і конверсії ОК 57,0 %. При рециркуляції непрореагованих ОК і ФА вихід АК становитиме до 88,8 %.

### **3.4. Вплив фізико-хімічних характеристик каталізаторів на їх активність та селективність у процесах конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом.**

#### *Питома поверхня, кислотно-основні і адсорбційні властивості поверхні розроблених каталізаторів*

В попередніх розділах було встановлено вплив якісного складу каталізаторів на їхні каталітичні властивості. Відомо, що каталітичні властивості каталізаторів визначаються фізико-хімічними характеристиками їх поверхні [120, 135]. Саме тому наступним етапом роботи було дослідження фізико-хімічних властивостей поверхні каталізаторів та встановлення їх зв'язку з каталітичними властивостями. З цією метою визначено питому поверхню каталізаторів, здійснено дослідження її кислотних, основних та адсорбційних властивостей. Всі вище перелічені дослідження виконано за методиками, описаними в розділі 2.

Як видно з рис. 4.1, всі розроблені каталізатори мають сильно розвинену внутрішню поверхню, значення площі якої становлять 297 - 438 м<sup>2</sup>/г залежно від типу та кількості промотора. Площа питомої поверхні чистого силікагелю (марка КСС-3) становить 600 м<sup>2</sup>/г. Таким чином, активна фаза зменшує питому поверхню носія внаслідок блокування дрібних пор.

Порівнюючи результати експериментів, наведені на рис. 3.28, з даними рис. 3.2, 3.6, 3.8, а також даними табл. 3.2 – 3.9, 3.11, 3.12, можна зробити висновок, що активність каталізаторів корелює з площами їх питомої поверхні в межах одного промотора. Так, при збільшенні вмісту промотора площа питомої поверхні досліджених каталізаторів збільшується, а це в свою чергу відображається на збільшенні конверсії вихідних реагентів. Максимальні значення площі питомої поверхні спостерігалися на каталітичних системах, що промотовані оксидом цинку (310,1 – 437,9 м<sup>2</sup>/г), а мінімальні на тих, що промотовані оксидом ванадію (297,2 – 335,8 м<sup>2</sup>/г). Площі питомої поверхні каталізаторів, що промотовані оксидами вольфраму та молібдену, мають

проміжні значення. Для оптимальної за виходом каталітичної системи ( $K_{14}$ )  $S_{\text{пит}} = 389,1 \text{ м}^2/\text{г}$ .

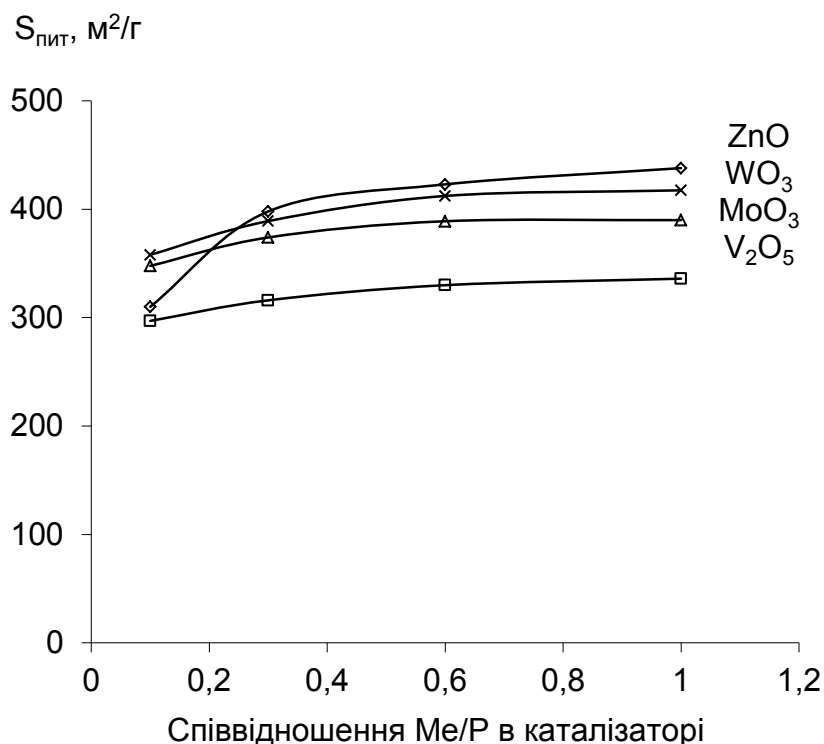


Рис. 3.28. Вплив вмісту оксидів металів на питому поверхню каталізаторів.

Варто зауважити, що незважаючи на те, що залежно від типу промотора активність  $\text{B-P-Me-O}_x/\text{SiO}_2$  каталізаторів зменшується в ряду  $\text{V}_2\text{O}_5 > \text{WO}_3 > \text{MoO}_3 > \text{ZnO}$  (рис.3.16), площа питомої поверхні в цьому ж ряду збільшується. Це пов'язано із значною відмінністю поверхневих кислотностей розроблених каталізаторів (рис. 3.29). Як видно з одержаних даних, поверхнева кислотність каталітичних систем, що промотовані оксидами V, Mo та W корелює з їх каталітичною активністю (рис. 3.4, 3.7, 3.10, 3.21). Це дозволяє зробити висновок про те, що реакція конденсації ПК з ФА відбувається на кислотних активних центрах каталізатора. Збільшення вмісту промотора супроводжується підвищенням поверхневої кислотності каталізаторів, що в свою чергу супроводжується збільшенням конверсії насиченої кислоти. Найбільша поверхнева кислотність характерна для каталізаторів, що містять у своєму

складі  $V_2O_5$  ( $K_5 - K_8$ ). Залежно від вмісту промотора, значення кислотності ванадійвмісних каталізаторів становить в межах 2,3 – 3,88 мкмоль/м<sup>2</sup>. На цих же каталітичних системах спостерігалася і максимальна конверсія ПК в процесі її конденсації з ФА.

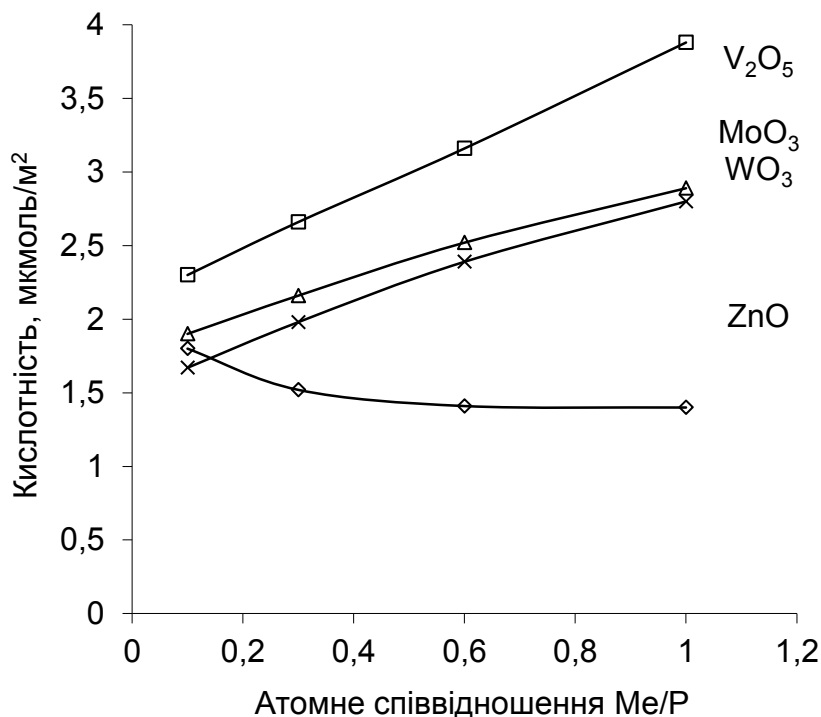


Рис. 3.29. Вплив вмісту оксидів металів на поверхневу кислотність каталізаторів.

Дещо інші залежності спостерігаються на каталізаторах, промотованих оксидом цинку. На таких каталізаторах значення поверхневої кислотності є найменшими, причому збільшення вмісту ZnO зумовлювало її зменшення (рис. 3.29), і навпаки, збільшення вмісту ZnO супроводжувалось ростом поверхневої основності каталізатора. Це може бути пов'язане з його амфотерними властивостями, внаслідок на поверхні каталізатора можуть бути присутні як кислотні, так і основні активні центри. Дослідження показали, що зі збільшенням вмісту ZnO поверхнева основність цих каталізаторів зростає від 0,15 мкмоль/м<sup>2</sup> для каталізатора  $K_1$  до 0,26 мкмоль/м<sup>2</sup> для каталізатора  $K_4$  (рис. 3.30). Таким чином, у присутності каталізаторів  $K_1 - K_4$  процес конденсації може відбуватися як на кислотних, так і на основних активних центрах.



Внаслідок цього спостерігається складна залежність конверсії ПК та селективності утворення МАК від вмісту оксиду цинку (рис. 3.1 – 3.3, 3.21).

Щодо кислотних властивостей поверхні каталізаторів, що промотовані оксидами молібдену і вольфраму, то вони відрізняються незначно. Так, значення поверхневої кислотності для молібденвмісних каталізаторів при збільшенні вмісту  $\text{MoO}_3$  становить від 1,9  $\mu\text{моль}/\text{м}^2$  на каталізаторі  $\text{K}_9$  до 2,89  $\mu\text{моль}/\text{м}^2$  на каталізаторі  $\text{K}_{12}$  (рис. 3.29). При аналогічних кількостях промотуючої добавки каталізатори, що містять  $\text{WO}_3$ , мають значення поверхневої кислотності в межах 1,67 – 2,8  $\mu\text{моль}/\text{м}^2$ .

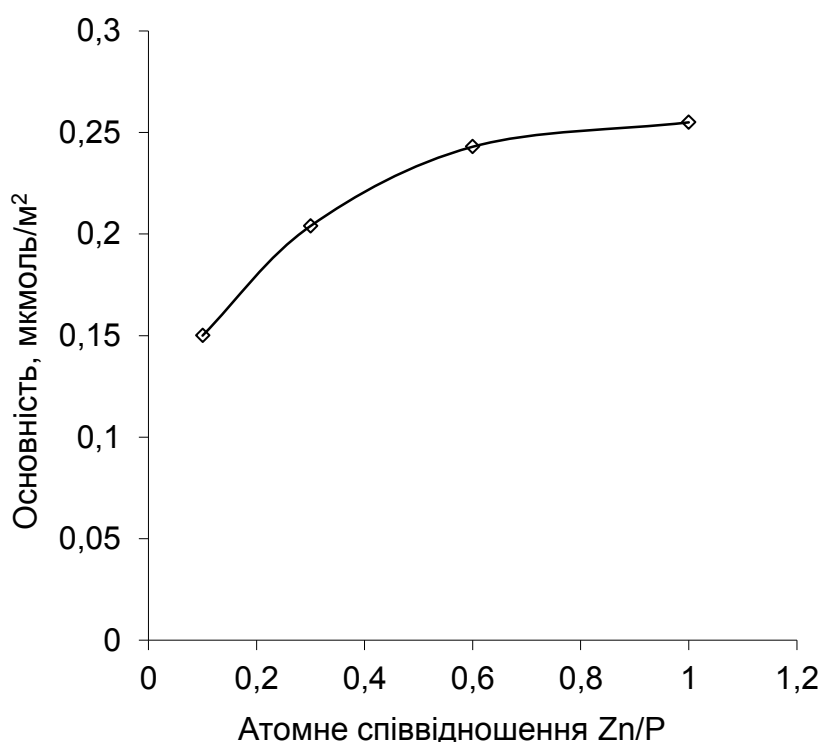


Рис. 3.30. Вплив вмісту оксиду цинку на поверхневу основність каталізаторів.

За значеннями поверхневої кислотності каталізатори можна розмістити в ряд:  $\text{ZnO} < \text{WO}_3 \approx \text{MoO}_3 < \text{V}_2\text{O}_5$ . Цей ряд узгоджується з рядом їх каталітичної активності. Загалом, конверсія вихідних реагентів (рис. 3.1, 3.4, 3.7, 3.10) корелює з кількістю кислотних центрів каталізатора (рис. 3.29). Ця кількість є функцією поверхневої кислотності каталізатора і його питомої поверхні.

Важливою характеристикою поверхні каталізатора є також сила кислотних центрів, яку оцінювали за значенням енергії активації десорбції

аміаку з поверхні каталізатора. Сила активних центрів впливає на міцність утримування молекул реагентів та їх активацію. Порівнюючи дані, наведені на рис. 3.2, 3.5, 3.8, 3.11 та 3.31, видно, що селективність утворення МАК має обернену залежність від сили кислотних центрів.

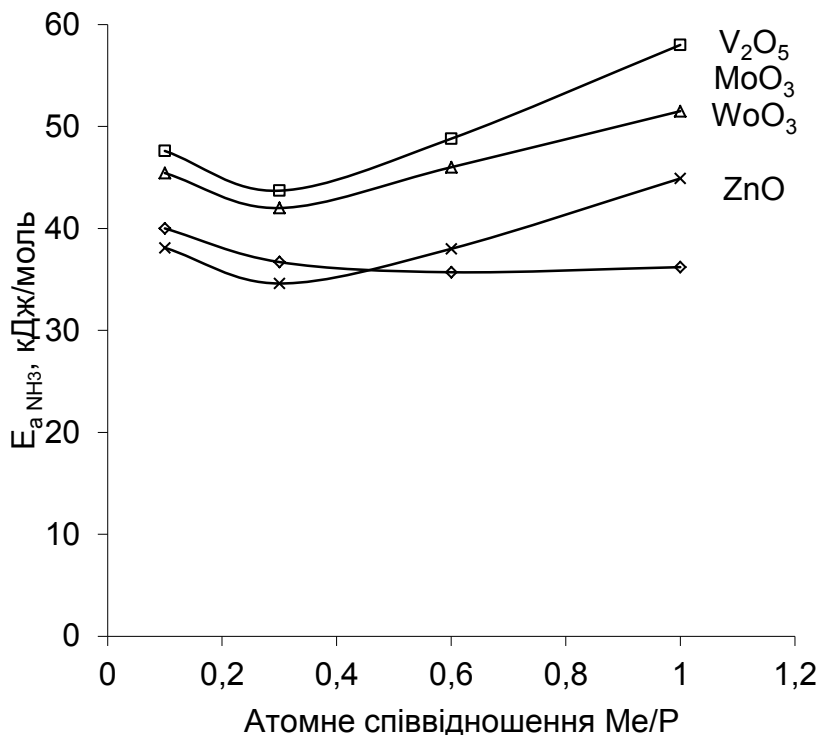


Рис. 3.31. Вплив вмісту оксидів металів на силу кислотних центрів поверхні каталізаторів.

Як видно з рис. 3.31, зі збільшенням вмісту промотора в каталізаторах сила кислотних центрів спочатку зменшується і при атомному співвідношенні  $Me/P = 0,3$  досягає мінімуму. Подальше збільшення вмісту оксидів металів супроводжується збільшенням сили кислотних центрів. Як було встановлено в розділі 3, при атомному співвідношенні  $Me/P = 0,3$  спостерігається максимальна селективність утворення основного продукту. Винятком є оксид цинку, збільшення вмісту якого призводить до незначного зниження сили кислотних центрів каталізатора. Внаслідок цього селективність утворення цільового продукту мало залежить від вмісту цинку в каталізаторі (рис. 3.2).

Таблиця 3.12.

Адсорбція ПК та ФА на поверхні каталізаторів  
(термодесорбція 12 К/хв;  $T_{ад}^{ПК} = 428 \text{ К}$ ;  $T_{ад}^{ФА} = 373 \text{ К}$ )

Каталі- затор	Поглинуто ПК, мкмоль/м <sup>2</sup>	$E_{d \text{ ПК}}$ , кДж/моль	Поглинуто ФА, мкмоль/м <sup>2</sup>	$E_{d \text{ ФА}}$ , кДж/моль
K <sub>1</sub>	0,57	51,8	0,52	47,6
K <sub>2</sub>	0,53	49,2	0,47	44,6
K <sub>3</sub>	0,48	48,0	0,44	44,3
K <sub>4</sub>	0,47	47,4	0,44	44,0
K <sub>5</sub>	0,79	66,3	0,75	62,5
K <sub>6</sub>	0,82	65,7	0,78	57,3
K <sub>7</sub>	0,89	70,3	0,81	61,1
K <sub>8</sub>	0,99	82,3	0,86	72,5
K <sub>9</sub>	0,63	61,6	0,60	57,6
K <sub>10</sub>	0,67	60,2	0,61	53,2
K <sub>11</sub>	0,71	64,0	0,64	55,4
K <sub>12</sub>	0,79	71,8	0,67	63,2
K <sub>13</sub>	0,59	56,0	0,55	46,7
K <sub>14</sub>	0,62	51,4	0,58	43,1
K <sub>15</sub>	0,66	54,4	0,62	48,0
K <sub>16</sub>	0,74	63,8	0,64	56,5

Примітка:  $E_d$  - енергія активації десорбції;  $T_{ад}^{ПК}$  – температура адсорбції ПК;  $T_{ад}^{ФА}$  – температура адсорбції ФА.

Мінімальне значення енергії активації десорбції аміаку спостерігалось на каталізаторі, промотованого оксидом вольфраму K<sub>14</sub> (рис. 3.31). На цьому ж каталізаторі була досягнена максимальна селективність утворення МАК – 93,7 %. Найбільші ж значення енергії активації десорбції спостерігалися на каталітичних системах, що промотовані оксидом ванадію (K<sub>5</sub> – K<sub>8</sub>). Для цих каталітичних систем характерна порівняно низька селективність утворення

МАК, особливо при високих температурах здійснення процесу. Це дозволяє зробити висновок, що утворення другого продукту реакції – ДЕК відбувається на сильних кислотних центрах, а утворення МАК – на слабких кислотних центрах каталізатора.

В роботі також було досліджено хемосорбцію вихідних реагентів – ПК та ФА на поверхні каталізаторів залежно від типу промотора та його кількості (табл. 3.12). Встановлено, що кількість хемосорбованої ПК корелює з активністю та кислотністю поверхні каталізаторів (табл. 3.12, рис. 3.21, 3.29), а міцність утримування молекул реагентів корелює з силою кислотних активних центрів (енергією активації десорбції аміаку з поверхні каталізатора) (рис. 3.31).

Таким чином, за результатами досліджень кислотності та основності поверхні каталізаторів і адсорбції вихідних реагентів на каталітичній поверхні, можна зробити висновок, що реакція конденсації ПК і ФА відбувається на кислотних активних центрах. Активність розроблених каталізаторів зростає зі збільшенням поверхневої кислотності та, незначною мірою, питомої поверхні, а селективність утворення цільового продукту зростає зі зменшенням сили кислотних активних центрів. МАК утворюється на слабких кислотних центрах, тоді як побічний продукт – диетилкетон – на сильних кислотних центрах.

### ***Дериватографічні дослідження $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3$ каталізаторів***

Дериватографічні дослідження було виконано з метою встановлення кінетичних параметрів і температурних меж утворення активної фази розроблених каталізаторів. Для здійснення досліджень використовувалися хімічні сполуки, з яких було приготовано каталізатори, а саме  $H_3BO_3$ ,  $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot H_2O$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ .

В температурному діапазоні 408 – 653 К спостерігаються кілька ендоефектів (рис. 3.32), що при цьому супроводжуються втратою маси. Ці ендоефекти можна віднести до стадій розкладу амоній фосфату, виділення кристалізаційної води, розкладу борної кислоти та розкладу  $H_7P(W_2O_7)_6$ .

При температурі 843 – 928 К спостерігається екзоефект, який не супроводжується втратою маси і відповідає процесу утворення кристалічної структури [136].

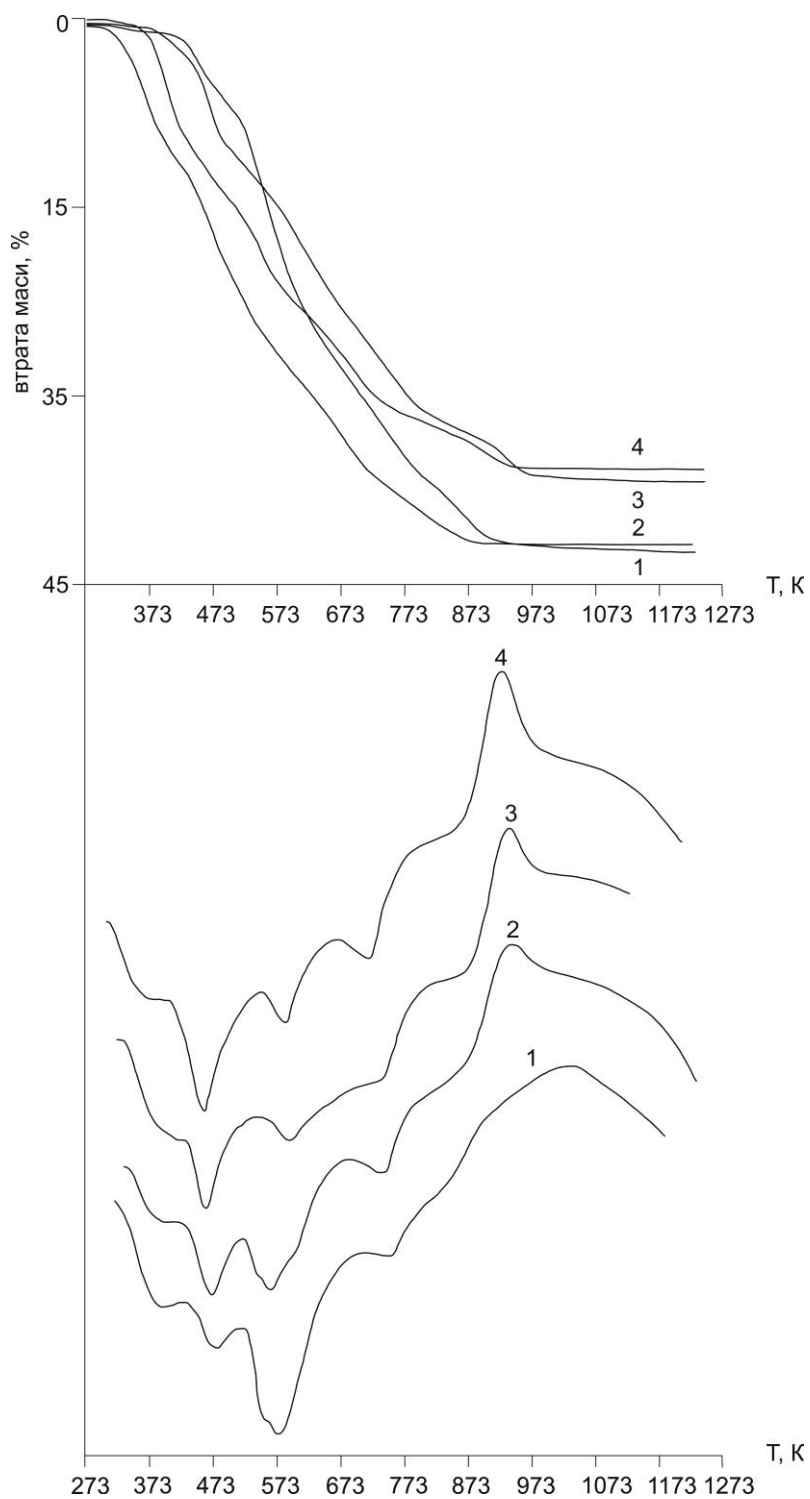


Рис. 3.32. Криві ТГ і ДТА В–Р–W–O<sub>x</sub> каталізаторів.

1 – K<sub>13</sub>; 2 – K<sub>14</sub>; 3 – K<sub>15</sub>; 4 – K<sub>16</sub>.

З рис 3.32 видно, що величина цього екзоэффекту зростає при збільшенні вмісту вольфраму в каталізаторі. Як видно з експериментальних даних (рис. 3.10), величина даного екзоэффекту корелює з активністю каталізатора, оскільки активність досліджених каталітичних систем теж збільшується в ряді  $K_{13} < K_{14} < K_{15} < K_{16}$ . Таким чином, даний екзоэффект можна віднести до утворення активної фази каталізатора.

При підвищенні температури понад 1040 К на дериватограмі спостерігається поява ендотермічного ефекту, який відповідає початку аморфізації структури, тобто руйнуванню кристалічної ґратки активної фази каталізаторів; втрата маси при цьому не відбувається (рис. 3.32).

Стадія утворення активної фази каталізатора описується рівнянням (2.6) при  $n=1$  та  $p=0,5$ . Енергія активації становить 235 кДж/моль, передекспонентний множник –  $3,6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ . При температурі прожарювання каталізатора (673 К) константа швидкості  $k$  становить  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Проінтегрувавши рівняння (2.6) знаходимо, що час, який потрібний для досягнення ступеня перетворення  $\alpha$ , розраховується за формулою (год):

$$t = \frac{2(-\ln(1-\alpha))^{0,5}}{k \cdot 3600}.$$

Щоб досягнути ступеня перетворення 99 % каталізатор потрібно прожарювати при температурі 673 К протягом:

$$t = \frac{2(-\ln(1-0,99))^{0,5}}{2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 3600} = 5,68 \text{ год.}$$

Під час приготування каталізаторів їх прожарювали на протязі шести годин (див. розділ 2.1). Отже, час протягом якого здійснювали прожарювання каталізаторів є достатнім для досягнення повного перетворення вихідних компонентів в активну фазу каталізатора.

Таким чином, на основі результатів фізико-хімічних досліджень каталізаторів встановлено тип та сила активних центрів на яких відбувається реакція конденсації ПК з ФА в МАК і ДЕК та час, що необхідний для прожарювання каталізаторів.

### **3.5. Висновки.**

Встановлено, що каталізатори кислотного типу на основі сумішей оксидів бору, фосфору та металів (Mo, V, Zn, W), нанесених на силікагель, дозволяють одержувати метакрилову кислоту з високими селективністю та виходом навіть при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів.

Розроблено нові активні та високоселективні каталізатори для здійснення процесу газофазної альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом в метакрилову кислоту на основі суміші оксидів бору, фосфору та вольфраму. Встановлено оптимальне атомне співвідношення компонентів каталізатора ( $B:P:W = 3:1:0,3$ ). Промотування вихідного  $B-P-O_x/SiO_2$  каталізатора оксидом вольфраму дозволяє підвищити вихід метакрилової кислоти з 21,0 % до 44,6 %, при цьому селективність утворення метакрилової кислоти зростає від 71,2 % до 93,5 %.

Встановлено, що розроблений каталізатор також є ефективним у процесі газофазної конденсації оцтової кислоти і формальдегіду, що дозволяє одержувати акрилову кислоту з виходом 50,6 % при селективності її утворення 88,8 %.

Встановлено, що реакція конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом відбувається на кислотних активних центрах каталізатора. Активність розроблених каталізаторів зростає зі збільшенням поверхневої кислотності, а селективність за цільовим продуктом – зі зменшенням сили кислотних активних центрів. Встановлено, що метакрилова кислота утворюється на слабких кислотних центрах, а диетилкетон – на сильних кислотних центрах каталізатора.

Встановлено кінетичні параметри і температурні межі утворення активної фази розроблених каталізаторів, та час, що необхідний для прожарювання каталізаторів у процесі їх приготування.



## РОЗДІЛ 4

### КОНДЕНСАЦІЯ ЕСТЕРІВ НАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ

Як показано в розділі 3, каталізатори кислотного типу на основі оксидів бору та фосфору і промотовані оксидом вольфраму, забезпечують високий вихід акрилатних мономерів у процесі їх одержання методом конденсації карбонільних сполук [137 – 139]. Зокрема, метакрилову та акрилову кислоти можна одержати в процесі конденсації формальдегіду з пропіоновою та оцтовою кислотами відповідно [140 – 143]. Встановлено, що оптимальними умовами процесу одержання МАК у присутності В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора є температура 593 К і час контакту 12 с; у цих умовах вихід МАК становить 44,1 % [144]. Єдиним побічним продуктом у даному процесі є діетилкетон. Для одержання АК оптимальними умовами є температура 623 К і час контакту 8 с; за цих умов її вихід становить 50,7 % [145]; ацетон є єдиним побічним продуктом.

Оскільки молекула метилпропіонату має подібну будову до молекули пропіонової кислоти (наявність карбонільної групи і рухливого атома водню в α-положенні), доцільно було дослідити активність каталізаторів В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> у процесі сумісного одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти конденсацією метилпропіонату з формальдегідом. Метилпропіонат, як і пропіонова кислота, також виробляється з етилену, і тому є доступною сировиною.

#### **4.1. Конденсація метилпропіонату з формальдегідом в присутності В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторів**

Дослідження процесу конденсації метилпропіонату з формальдегідом здійснювали з використанням каталітичної системи В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (К<sub>15</sub>, табл. 3.4). Загальний вміст активних компонентів у каталізаторі становив 20 % мас. Атомне співвідношення В:Р:W у каталізаторі становило 3:1:0,6. Дослідження

здійснювали при температурі 503 – 683 К та часі контакту 8 с. Процес здійснювали при еквімолярному співвідношенні реагентів (МП і ФА) у реакційній суміші. Як джерело ФА використовували формалін 37 %, який готували з параформу перед початком експериментів.

Крім метилметакрилату, в процесі утворюються метакрилова кислота, яку можна виділити та естерифікувати метанолом з утворенням ММА; продукти гідролізу метилпропіонату – пропіонова кислота та метанол (пропіонову кислоту можна рециркулювати через стадію естерифікації з метанолом з виходом МП 97 %, або піддавати конденсації з ФА до метакрилової кислоти з виходом 93,7 %, або виділяти і використовувати як товарний продукт); та діетилкетон, який також можна виділяти і використовувати як товарний продукт, зокрема як розчинник.

Результати досліджень процесу конденсації МП і ФА у присутності вищевказаної каталітичної системи показали, що конверсія насиченого естеру висока і збільшується з підвищенням температури, а при температурі 563 К і вище досягає значень понад 90 % (рис. 4.1). Однак у процесі за рахунок гідролізу МП утворюється велика кількість пропіонової кислоти. Утворена ПК у свою чергу вступає у реакцію альдольної конденсації з ФА з утворенням МАК. Крім того, МАК також може утворюватися внаслідок гідролізу ММА. Через це селективність утворення ММА є досить низькою. Також із рис. 4.1 видно, що при температурах 503 - 533 К практично не утворюються ні ММА, ні МАК, тому здійснювати процес конденсації МП і ФА при цих температурах недоцільно.

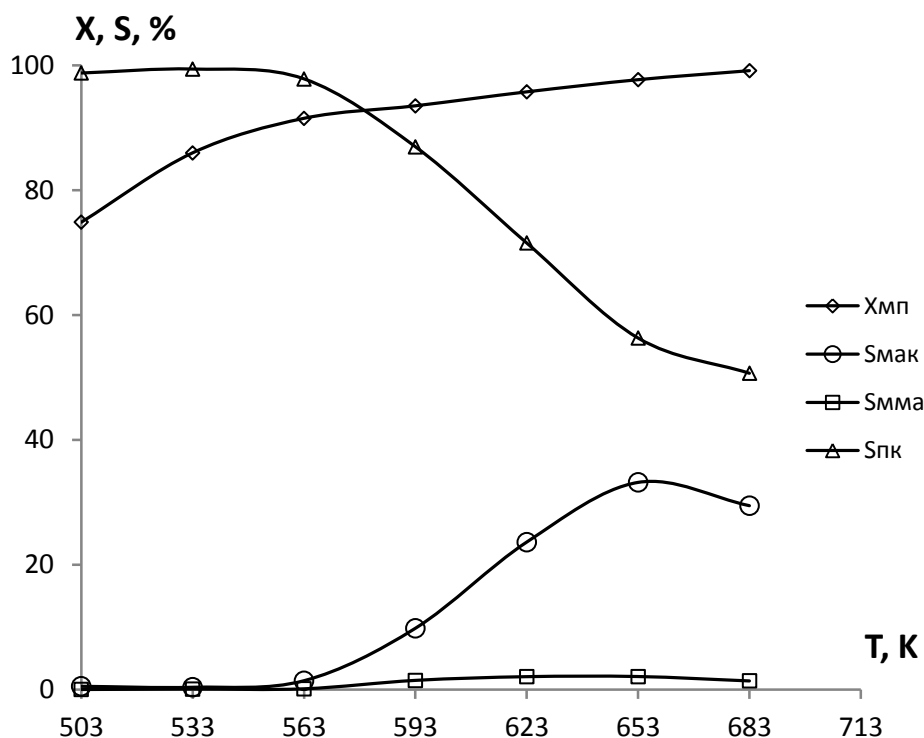


Рис. 4.1. Параметри процесу газофазної конденсації метилпропіонату з формальдегідом при температурі 503 – 683 К і часі контакту 8 с.

В літературних джерелах зустрічаються відомості [103, 104, 146], що процес газофазної конденсації МП і ФА у присутності каталізаторів основного типу часто здійснюють із використанням надлишку насиченого естеру в реакційній суміші. Було вирішено дослідити вплив надлишку МП на параметри процесу його газофазної конденсації з ФА у присутності каталізатора В–Р–W– $O_x/SiO_2$ ; процес здійснювали при часі контакту 8 с та температурі 653 К.

У результаті експериментів виявлено, що зі збільшенням надлишку МП у реакційній суміші сумарна селективність утворення ММА і МАК різко знижується (рис. 4.2). Так, уже при двократному надлишку МП селективність становить всього 3,2 %, і з подальшим підвищенням надлишку МП:ФА селективність зменшується ще більше. Очевидно, це відбувається за рахунок посилення гідролізу метилпропіонату до пропіонової кислоти.

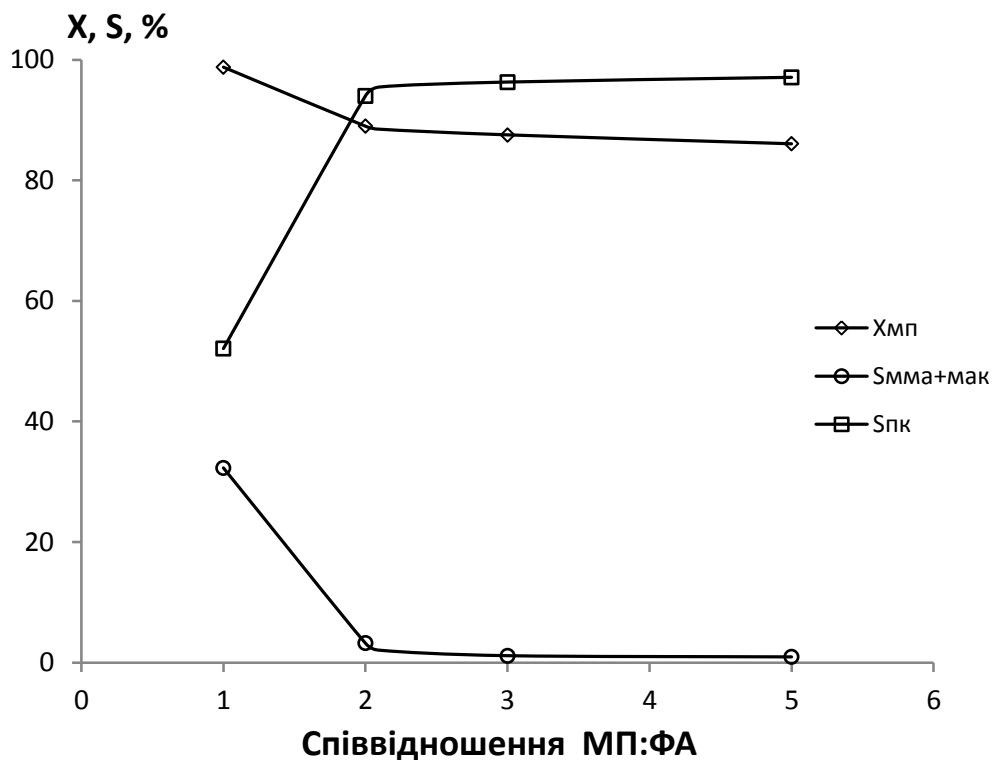


Рис. 4.2. Вплив надлишку метилпропіонату у реакційній суміші на параметри процесу конденсації МП і ФА при температурі 653 К і часі контакту 8 с.

Хоча при збільшенні надлишку МП його конверсія дещо знижується, однак основним продуктом процесу стає пропіонова кислота, а реакції альдольної конденсації при цьому практично не відбуваються. Отже, можна зробити висновок, що для здійснення процесу конденсації МП і ФА в присутності кислотного  $B-P-W-O_x/SiO_2$  каталізатора доцільно використовувати еквімолярне співвідношення вихідних реагентів. Надлишок ФА в реакційній суміші також є небажаним, тому що це призведе до необхідності рециркуляції значної кількості формаліну, що містить велику частку води, а це суттєво підвищить енергозатрати та собівартість цільових продуктів.

Для запобігання гідролізу МП і ММА та зменшення частки менш цінної ПК у продуктах процесу було вирішено додати метанол до реакційної суміші, що теоретично повинно змістити рівновагу реакції гідролізу в сторону утворення естерів. Вплив вмісту метанолу в реакційній суміші на параметри

конденсації МП і ФА на цьому ж катализаторі досліджували при температурі 653 К і часі контакту 8 с [147].

Встановлено, що при збільшенні вмісту метанолу в реакційній суміші конверсія метилпропіонату знижується (рис. 4.3). Селективність утворення цільового продукту (ММА) дещо зростає зі збільшенням вмісту метанолу в реакційній суміші, однак селективність утворення ПК при цьому суттєво збільшується, тому сумарний вихід ненасичених продуктів (ММА і МАК) зменшується.

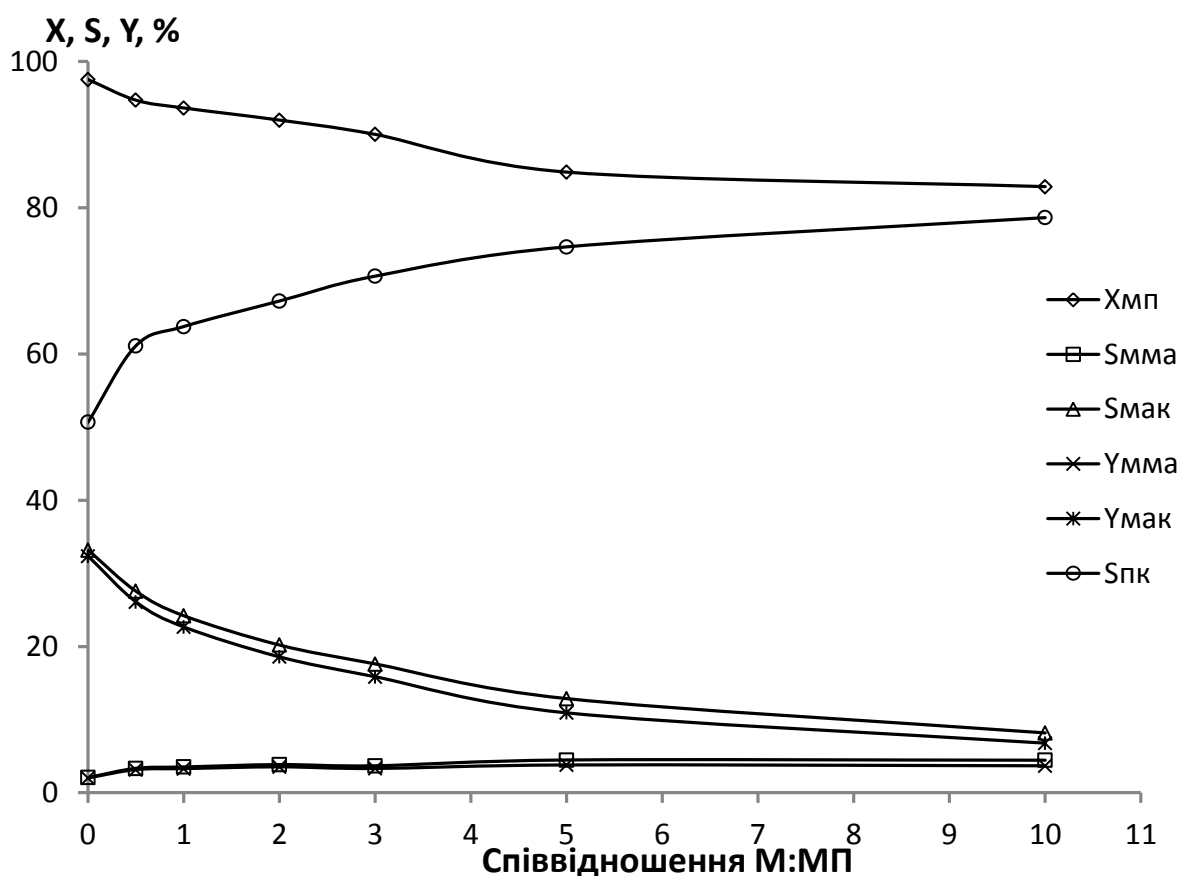


Рис. 4.3. Вплив додавання метанолу у реакційну суміш на параметри процесу конденсації МП і ФА при температурі 653 К і часі контакту 8 с.

Підвищення селективності утворення ПК на даному катализаторі при зростанні вмісту метанолу в реакційній суміші, незважаючи на очікуваний теоретичний зсув рівноваги в сторону утворення метилпропіонату, можна пояснити тим, що надлишок метанолу гальмує реакцію альдольної конденсації в більшій мірі, ніж реакцію гідролізу, що може бути викликано, зокрема, значною адсорбцією метанолу на поверхні катализатора і блокуванням ним

активних центрів, на яких відбувається процес конденсації. Внаслідок цього знижується селективність за метакрилатами і, відповідно, підвищується селективність утворення пропіонової кислоти; це також пояснює факт зниження конверсії метилпропіонату (рис. 4.3).

Таким чином, додавання метанолу до реакційної суміші не вирішує проблему гідролізу естерів [148]. Тому для подальших досліджень було використано еквімолярну суміш МП з ФА без додавання метанолу.

Далі на цьому ж каталізаторі  $B-P-W-O_x/SiO_2$  було встановлено вплив часу контакту на параметри процесу газофазної конденсації МП і ФА. Дослідження виконували, змінюючи час контакту від 4 до 16 с в інтервалі температур  $563 \div 683$  К.

В результаті експериментів встановлено, що конверсія метилпропіонату поступово підвищується при збільшенні часу контакту у всьому температурному інтервалі і далі досягає сталого значення (рис. 4.4). При температурі 563 К конверсія МП перестає зростати при часі контакту 12 с, тоді як при вищих температурах процесу конверсія МП залишається практично незмінною вже після часу контакту 8 с.

Селективність утворення ПК суттєво знижується з підвищенням температури і збільшенням часу контакту (табл. 4.1). Селективності утворення ММА і МАК мають екстремальну залежність від температури при всіх досліджених часах контакту.

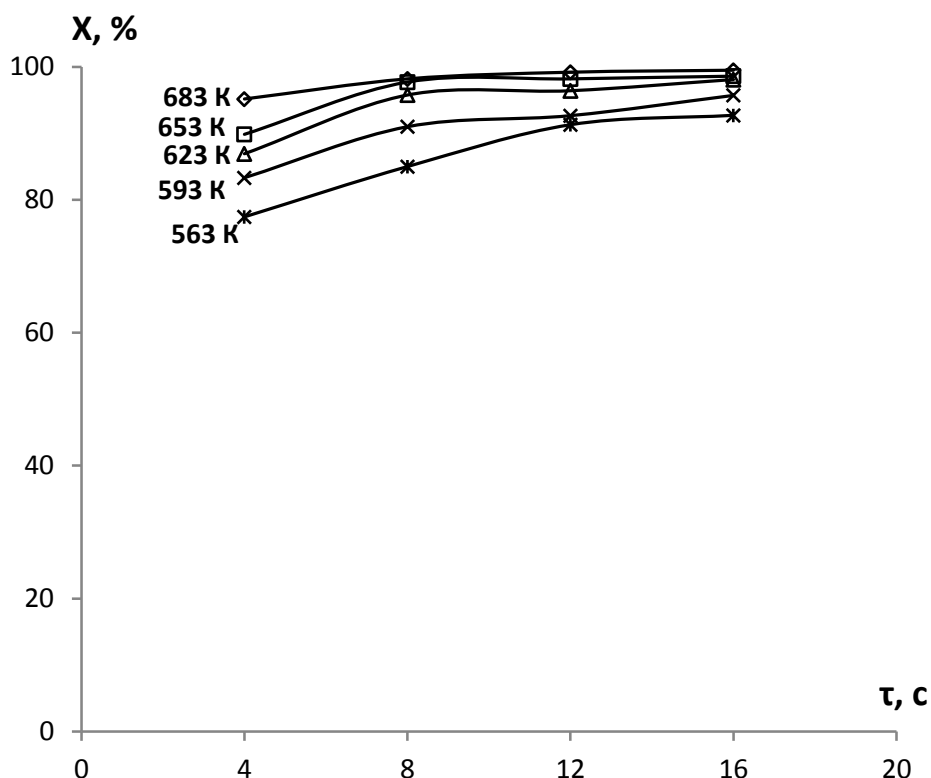


Рис. 4.4. Вплив часу контакту на конверсію метилпропіонату при температурі 563 – 683 К в присутності каталізатора В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>

При нижчих температурах реакції максимальна селективність утворення ММА досягається при більшому часі контакту. Найвище значення сумарної селективності утворення ММА і МАК (32,3 %) зафіксовано при часі контакту 12 с та температурі 653 К. За цих умов селективність утворення ПК складає 52,6 %, а її вихід – 51,9 %.

Оскільки утворену пропіонову кислоту доцільно подавати на рециркуляцію або виділяти і використовувати як товарний продукт [137], то сумарна селективність цільових продуктів (ММА, МАК і ПК) за цих умов досягає 84,9 % (табл. 4.1). При цьому селективність утворення діетилкетону складає 15,1 %.

Сумарний вихід ММА і МАК зростає зі збільшенням температури процесу до 653 К при всіх досліджених часах контакту (рис. 4.5), що пов'язано зі збільшенням як конверсії МП, так і селективностей утворення акрилатів в інтервалі температур 563 – 653 К.

Таблиця 4.1

Вплив часу контакту на конверсію метилпропіонату і селективність утворення продуктів у процесі конденсації МП і ФА при температурі 563 – 683 К

Час контакту, с	T, К	X, %	S <sub>ПК</sub> , %	S <sub>ММА</sub> , %	S <sub>МАК</sub> , %	S <sub>ММА+МАК</sub> , %	S <sub>Σ</sub> , %
4	683	95,2	62,4	3,2	13,8	17	79,4
	653	89,9	76,4	3,5	15,1	18,6	95
	623	86,9	88,5	1,7	7,9	9,6	98,1
	593	83,3	96,4	0,6	2,5	3,1	99,5
	563	77,4	97,4	0,4	1,5	1,9	99,3
8	683	99,2	50,7	1,4	22,5	23,9	74,6
	653	97,7	56,3	2,1	28,2	30,3	86,6
	623	95,8	71,6	2	23,6	25,7	97,3
	593	93,5	87	1,5	9,8	11,3	98,3
	563	91,5	97,9	0,1	1,4	1,5	99,4
12	683	99,5	31	0,7	16,5	17,2	48,2
	653	98,8	52,6	1	31,3	32,3	84,9
	623	96,4	63,7	2	29,2	31,2	94,9
	593	92,7	82,9	1,5	14,5	16	98,9
	563	88,4	95	0,5	4	4,5	99,5
16	683	99,4	23,2	0,4	17,3	17,7	40,9
	653	99,6	37,6	0,5	31,7	32,1	69,7
	623	98,1	56,5	1,5	30,4	31,9	88,4
	593	95,7	75	1,7	20,9	22,6	97,6
	563	92,7	93,5	0,7	4,7	5,4	98,9

Примітка: X – конверсія МП, %; S<sub>ММА</sub> – селективність утворення ММА, %; S<sub>МАК</sub> – селективність утворення МАК, %; S<sub>ПК</sub> – селективність утворення ПК, %; S<sub>ММА+МАК</sub> – сумарна селективність утворення ММА та МАК, %; S<sub>Σ</sub> – сумарна селективність утворення метакрилатів та ПК.

Максимальне значення сумарного виходу акрилатів (31,7 %) одержано при часі контакту 12 с та 16 с і температурі 653 К. Оптимальними умовами одержання ММА і МАК в присутності даної каталітичної системи вважаємо



температуру 653 К і час контакту 12 с, оскільки менший час контакту забезпечує вищу продуктивність процесу. В цих умовах у присутності каталізатора  $B-P-W-O_x/SiO_2$  з атомним співвідношенням компонентів  $B:P:W = 3:1:0,6$  сумарний вихід ММА і МАК становить 31,7 %, а сумарна селективність їх утворення – 32,3 %.

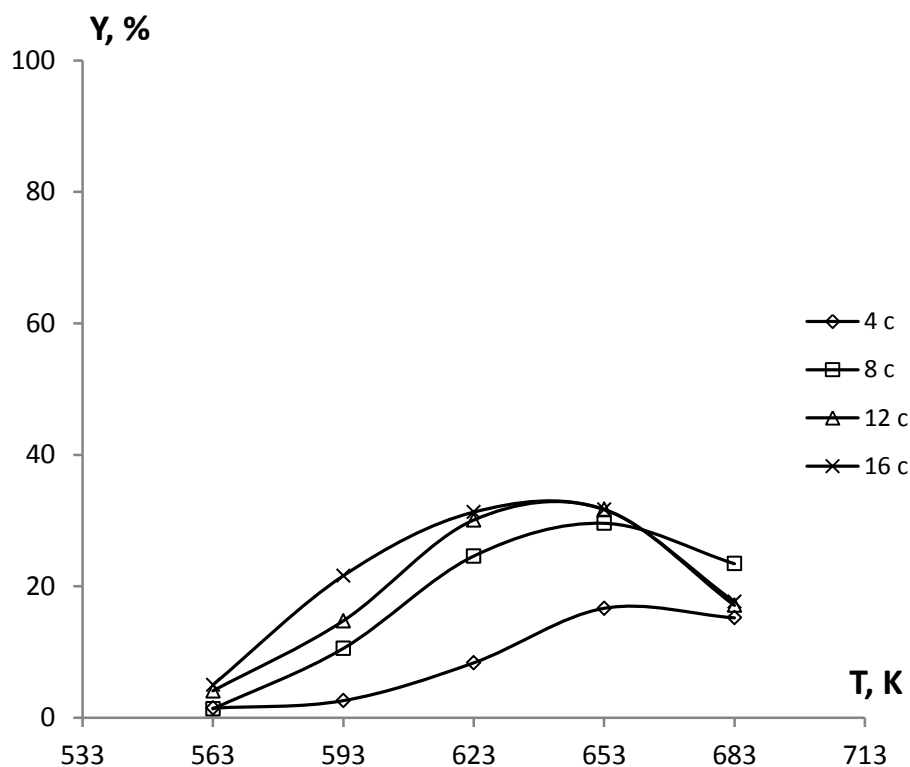


Рис. 4.5. Залежність сумарного виходу ММА і МАК від температури процесу при різному часі контакту (4 – 16 с).

Наступним етапом було дослідження впливу вмісту промотора (оксиду вольфраму) в каталітичній системі на його активність у процесі конденсації МП з ФА. Для цього використали каталізатори  $K_{13} - K_{16}$  з різним (0,1, 0,3, 0,6, 1,0) атомним співвідношенням  $W/P$  (табл. 3.4). Дослідження здійснювали при температурі 563 – 683 К та часі контакту 12 с.

У результаті експериментів встановлено, що конверсія метилпропіонату незначно залежить від вмісту оксиду вольфраму в каталітичній системі, однак суттєво зростає зі збільшенням температури процесу (рис. 4.6). Найвище значення конверсії МП (99,9 %) одержано при температурі 683 К в присутності

каталітичної системи  $K_{16}$  з атомним співвідношенням  $W/P$  1,0; на цьому ж каталізаторі була зафіксована найнижча конверсія – 76,3 % при температурі 563 К.

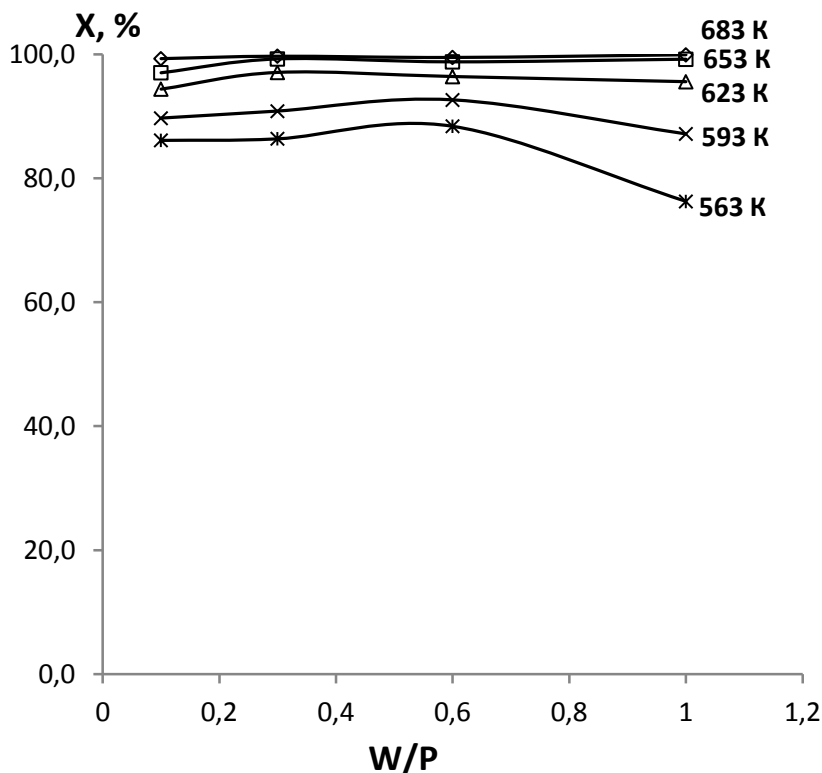


Рис. 4.6. Залежність конверсії метилпропіонату від атомного співвідношення  $W/P$  в каталізаторі при температурі 563 – 683 К

Залежність сумарної селективності утворення цільових продуктів (ММА і МАК) від температури процесу на каталізаторах з різним вмістом промотора має максимум (табл. 4.2). Найвище значення сумарної селективності утворення ММА і МАК спостерігалось при температурі 653 К у присутності каталізатора  $K_2$  – 49,1 %, а на каталізаторі  $K_{16}$  при цій же температурі селективність становить лише 23,7 %. Каталізатор  $K_{14}$ , у якому атомне співвідношення  $W/P$  становить 0,3, забезпечує суттєво вищу, порівняно з іншими дослідженими каталізаторами, селективність утворення акрилатів в усьому інтервалі температур. З урахуванням можливості рециркуляції пропіонової кислоти сумарна селективність в присутності каталізатора  $K_{14}$  складає 76,1 % при температурі 653 К.

Таблиця 4.2

Вплив вмісту оксиду вольфраму на каталітичні властивості В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>  
каталізатора в процесі газофазної конденсації метилпропіонату з  
формальдегідом

T, К	Мольне співвідношення WO <sub>3</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	X, %	S <sub>ПК</sub> , %	S <sub>ММА</sub> , %	S <sub>МАК</sub> , %	S <sub>ММА+МАК</sub> , %	S <sub>Σ</sub> , %
683	0,1	99,3	30,3	0,9	10,7	11,6	41,9
	0,3	99,7	28,7	0,5	19,1	19,6	48,3
	0,6	99,5	30,0	0,7	16,5	17,2	47,2
	1	99,9	19,8	0,2	6,2	6,4	26,2
653	0,1	97,0	54,8	2,0	34,0	36,0	90,8
	0,3	99,3	27,1	1,8	47,3	49,1	76,1
	0,6	98,8	52,1	1,0	31,3	32,3	84,4
	1	99,2	53,2	0,5	23,2	23,7	76,9
623	0,1	94,4	73,8	1,7	20,4	22,1	95,9
	0,3	97,1	49,1	3,1	41,0	44,1	93,2
	0,6	96,4	63,6	2,0	29,2	31,2	94,8
	1	95,6	69,6	1,8	22,9	24,7	94,3
593	0,1	89,7	94,2	0,1	4,9	5,0	99,2
	0,3	90,9	81,3	1,0	16,8	17,8	99,1
	0,6	92,7	83,3	1,5	14,5	16,0	99,3
	1	87,2	92,3	0,2	6,6	6,8	99,1
563	0,1	86,1	96,3	0,1	1,8	1,9	98,2
	0,3	86,4	94,2	0,1	4,9	5,0	99,2
	0,6	88,4	95,1	0,5	4,0	4,5	99,6
	1	76,3	95,2	1,3	2,6	3,9	99,1

Примітка: Позначення див. табл. 4.1.

Вихід ненасичених продуктів зростає при збільшенні вмісту промотора в каталізаторі до досягнення значення атомного співвідношення W/P = 0,3, а далі дещо зменшується (рис. 4.7). Найвищий сумарний вихід МАК і ММА – 48,8 % – досягається на каталізаторі K<sub>14</sub> при температурі 653 К, тоді як найнижчий

вихід цільових продуктів отримано в присутності катализатора  $K_{13}$  з атомним співвідношенням  $W/P = 0,1$  при температурі 563 К.

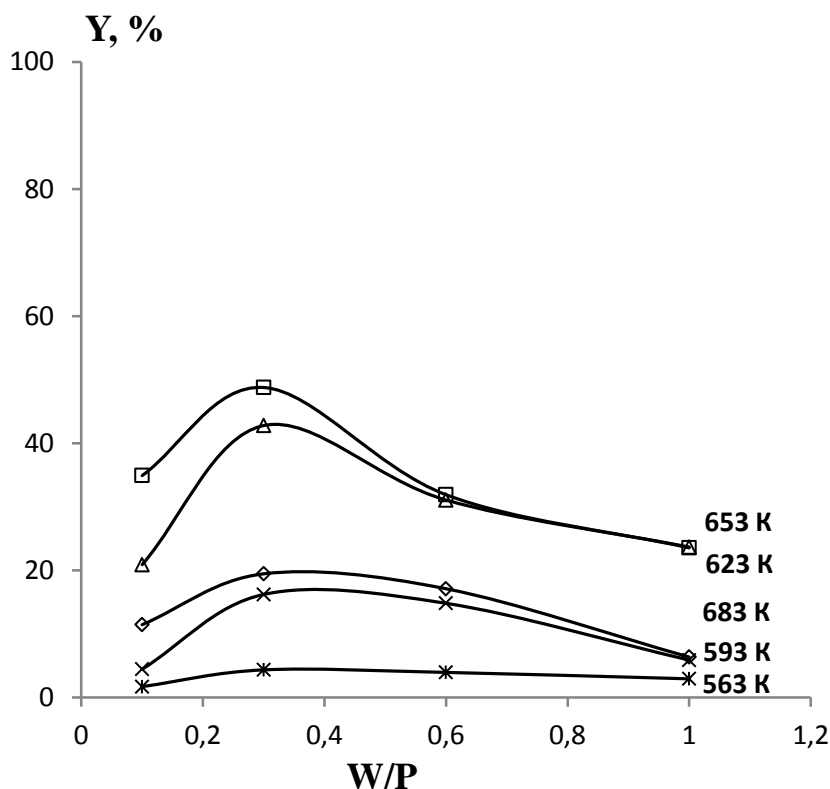


Рис. 4.7. Вплив вмісту оксиду вольфраму у катализаторі на сумарний вихід MMA і МАК при температурі 563 – 683 К

Таким чином, оптимальним за сумарним виходом MMA і МАК у процесі газофазної конденсації метилпропіонату з формальдегідом є каталітична система  $K_{14}$ , в якій атомне співвідношення  $W/P$  становить 0,3. При часі контакту 12 с та температурі 653 К цей катализатор забезпечує сумарний вихід метилметакрилату і метакрилової кислоти 48,8 % за один прохід та сумарну селективність їх утворення 49,1 % [149]. Як видно з розділу 3, цей же катализатор проявив найвищу активність також і в процесі одержання метакрилової кислоти конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом. Вихід метакрилової кислоти в присутності цього катализатора складає 44,1 % [137].

Таким чином, встановлено, що каталітичні системи  $B-P-W-O_x/SiO_2$  є активними у процесі газофазної конденсації метилпропіонату з формальдегідом

з утворенням метилметакрилату і метакрилової кислоти. Проте селективність утворення одного із цільових продуктів – метилметакрилату – є досить низькою, що зумовлено гідролізом естерів і утворенням внаслідок цього великої кількості пропіонової і метакрилової кислот. В роботах [150, 151] зазначено, що додавання метанолу до реакційної суміші сприяє зменшенню гідролізу естерів. Однак у даних роботах процес конденсації здійснювали на катализаторах основного типу. Досліджені вольфрамвмісні каталітичні системи є кислотними [152], що зумовлює відмінності у механізмі протікання процесу. Тому в подальших дослідженнях було вирішено спробувати зменшити кислотність поверхні катализаторів шляхом введення до їх складу промоторів основного типу.

#### **4.2 Дослідження катализаторів, промотованих основними оксидами, в процесі конденсації метилпропіонату з формальдегідом**

З літературних джерел відомо, що в процесах альдольної конденсації карбонільних сполук активними є каталітичні системи основного типу, що містять сполуки лужних і лужноземельних металів, зокрема, оксид та гідроксид цезію, нанесені на силікагель [114, 153]. Ці катализатори забезпечують високу селективність за продуктами альдольної конденсації, однак їх вихід є невисоким внаслідок низької конверсії вихідних реагентів. Тому для підвищення селективності В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> катализатора, що забезпечує високу конверсію метилпропіонату в процесі його альдольної конденсації з формальдегідом, замість оксиду вольфраму в якості промотора використано основні оксиди, а саме оксиди кальцію, натрію, калію та цезію.

Склад приготованих катализаторів наведено в табл. 4.3. Дослідження виконували в інтервалі температур 563 – 683 К при часі контакту 12 с та еквімолярному співвідношенні МП і ФА у реакційній суміші.

Склад каталізаторів

Позначення	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:Ме
K <sub>17</sub>	B–P–Na–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,3
K <sub>21</sub>	B–P–K–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,3
K <sub>18</sub>	B–P–Cs–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,3
K <sub>19</sub>	B–P–Ca–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,3

Дослідження каталітичної активності розроблених каталізаторів у процесі газофазної конденсації МП і ФА показали, що конверсія насиченого естеру зростає при збільшенні температури на всіх досліджених каталізаторах (рис. 4.8). У присутності каталізатора K<sub>18</sub>, промотованого оксидом цезію, конверсія МП є найменшою і зростає від 58,1 % при 563 К до 97,2 % при 683 К, а максимальна конверсія одержана на каталізаторі K<sub>7</sub>, промотованому СаО, – від 82,6 % при 563 К до 98,3 % при 683 К. Отже, це найактивніший каталізатор з-поміж даної серії каталітичних систем.

Сумарна селективність утворення акрилатів має максимум при температурі процесу 653 К на всіх розроблених каталізаторах (табл. 4.4). Очевидно, це викликано тим, що при температурах понад 653 К активно відбуваються побічні реакції, а саме утворення діетилкетону. Так, при температурі 683 К в присутності каталітичної системи K<sub>5</sub> селективність утворення ДЕК становить 36,8 %. Максимальна сумарна селективність утворення ММА і МАК одержана в присутності каталізатора K<sub>9</sub>, промотованого оксидом калію, при температурі 653 К і становить 42,4 %, а мінімальною селективність є в присутності каталізатора K<sub>6</sub>, промотованого оксидом цезію.

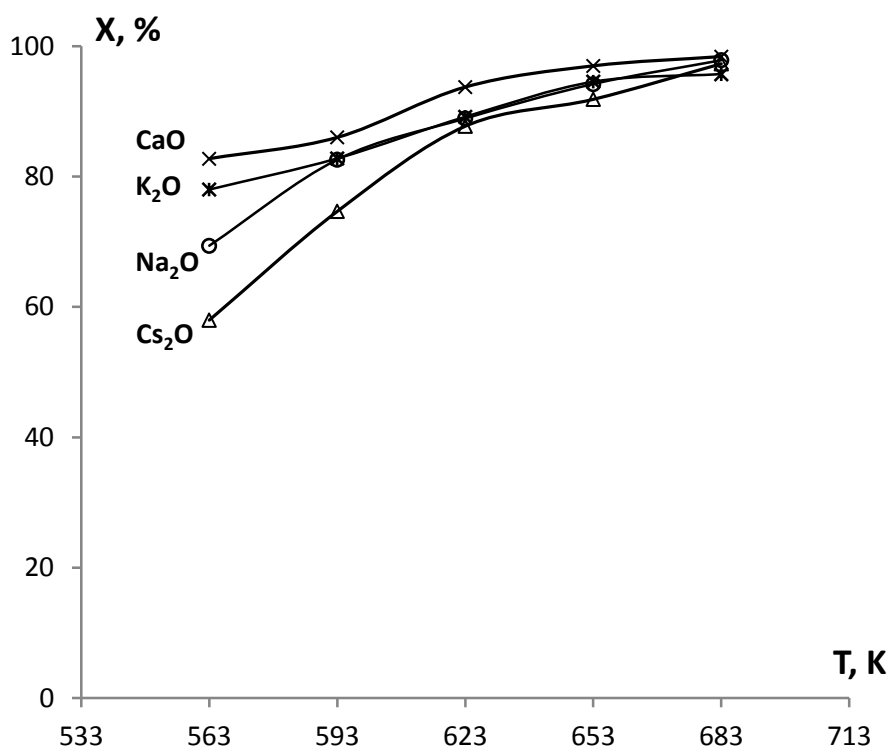


Рис. 4.8. Вплив температури на конверсію метилпропіонату у присутності каталізаторів, промотованих основними оксидами, при температурі 563 – 683 К і часі контакту 12 с

Сумарний вихід ММА і МАК суттєво зростає при підвищенні температури до 653 К на каталізаторах  $K_{17}$ ,  $K_{18}$  та  $K_{21}$ , що промотовані оксидами лужних металів (рис. 4.9). При підвищенні температури понад 653 К вихід дещо зменшується, що пов'язано зі зниженням селективності утворення ММА і МАК. Каталізатор  $K_{19}$ , промотований оксидом кальцію, забезпечує суттєво вищий вихід при відносно низьких температурах процесу (563 – 623 К), але при найвищій температурі вихід акрилатів на цьому каталізаторі є значно нижчим, ніж на каталізаторах  $K_{17}$ ,  $K_{18}$  та  $K_{21}$ . Найвищий вихід ММА і МАК (40,0 %) одержано при температурі 653 К на каталізаторі  $K_{21}$ , а в присутності каталізатора  $K_{18}$ , промотованого оксидом цезію, при цій же температурі вихід становить усього 21,8 %.

Таблиця 4.4

Вплив основних оксидів на каталітичні властивості В–Р–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора в процесі конденсації метилпропіонату з формальдегідом; час контакту 12 с, температура 563 ÷ 683 К

Каталізатор	T, К	X, %	S <sub>ПК</sub> , %	S <sub>ММА</sub> , %	S <sub>МАК</sub> , %	S <sub>ММА+МАК</sub> , %	S <sub>Σ</sub> , %
K <sub>17</sub>	683	97,8	33,5	2,3	27,3	29,6	63,1
	653	94,2	54,8	2,1	33,5	35,6	90,4
	623	88,9	77,2	0,4	20,1	20,5	97,7
	593	82,6	92,0	–	8,0	8,0	100,0
	563	69,4	98,6	–	1,4	1,4	100,0
K <sub>21</sub>	683	95,7	40,0	2,7	28,9	31,6	71,6
	653	94,5	45,2	3,4	39,0	42,4	87,6
	623	89,2	77,2	0,4	19,7	20,1	97,3
	593	82,8	92,9	–	7,1	7,1	100,0
	563	78,0	97,0	–	3,0	3,0	100,0
K <sub>18</sub>	683	97,3	31,6	3,0	17,8	20,8	52,4
	653	91,8	68,6	1,2	22,6	23,8	92,4
	623	87,7	87,0	–	11,4	11,4	98,4
	593	74,7	97,1	–	2,9	2,9	100,0
	563	58,0	99,1	–	0,9	0,9	100,0
K <sub>19</sub>	683	98,4	30,4	0,9	14,6	15,5	45,9
	653	97,0	40,3	2,8	31,7	34,5	74,8
	623	93,7	54,4	3,6	30,1	33,7	88,1
	593	86,0	73,6	3,4	21,3	24,7	98,3
	563	82,7	93,5	0,2	6,3	6,5	100,0

Примітка: Позначення див. табл. 4.1.

Отже, найкращим промотором для каталізатора В–Р–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> серед досліджених оксидів кальцію, натрію, калію та цезію є оксид калію, оскільки промотований ним каталізатор є найбільш селективним і забезпечує найвищий, порівняно з іншими каталізаторами, сумарний вихід ММА і МАК. Так, при температурі 653 К і часі контакту 12 с каталізатор В–Р–К–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> дозволяє отримувати ММА і МАК з сумарним виходом 40,0 % за один прохід та селективності їх утворення 42,4 % при конверсії метилпропіонату 94,5 % [154]. З врахуванням можливості рециркуляції пропіонової кислоти сумарна селективність утворення цільових продуктів при цьому складає 87,6 %.



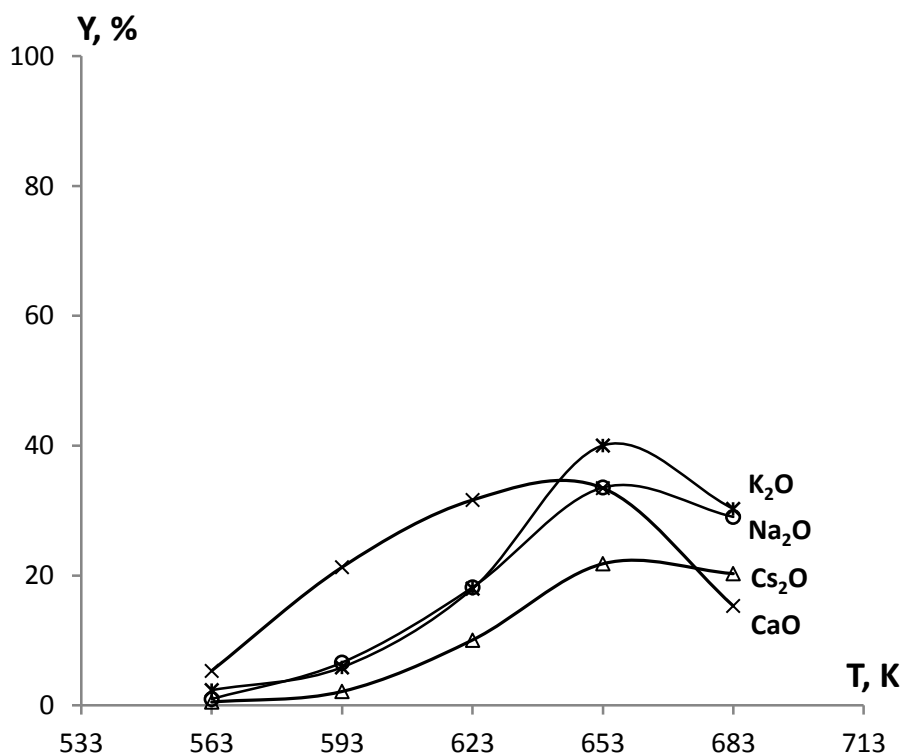


Рис. 4.9. Залежність сумарного виходу ММА і МАК від температури в присутності каталізаторів, промотованих основними оксидами

Наступним етапом було дослідження впливу вмісту оптимального основного промотора, а саме оксиду калію, на параметри процесу конденсації МП і ФА. Склад досліджених каталізаторів наведено в табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Склад каталізаторів В–Р–К–О<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>

Позначення	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:К
K <sub>21</sub>	В–Р–К–О <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,3
K <sub>22</sub>		3:1:1,0
K <sub>23</sub>		3:1:2,0
K <sub>24</sub>		3:1:3,0

Як видно з результатів досліджень (табл. 4.6), збільшення вмісту оксиду калію в каталітичній системі не сприяє підвищенню виходу та селективності утворення цільових продуктів. Однак, у присутності каталізатора K<sub>24</sub> при

температурі 563 К селективність утворення метилметакрилату складає 56,9 %, а метакрилова кислота не утворюється. Конверсія метилпропіонату в цих умовах складає усього 5,9 %. При пониженні температури до 533 К одержано селективність утворення ММА 100 %, однак конверсія МП при цьому не перевище 1 %.

Таблиця 4.6

Вплив вмісту оксиду калію на каталітичні властивості В–Р–К–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора у процесі конденсації метилпропіонату і формальдегіду

Каталізатор	T, К	X, %	S <sub>ПК</sub> , %	S <sub>ММА</sub> , %	S <sub>МАК</sub> , %	S <sub>ММА+МАК</sub> , %	S <sub>Σ</sub> , %
K <sub>21</sub>	683	95,7	40,0	2,7	28,9	31,6	71,6
	653	94,5	45,2	3,4	39,0	42,4	87,6
	623	89,2	77,2	0,4	19,7	20,1	97,3
	593	82,8	92,9	–	7,1	7,1	100,0
	563	78,0	97,0	–	3,0	3,0	100,0
K <sub>22</sub>	683	88,5	57,1	0,016	5,8	5,8	62,9
	653	75,9	80,9	–	5,2	5,2	86,1
	623	58,7	94,7	–	2,5	2,5	97,2
	593	34,1	100,0	–	–	–	100,0
	563	13,4	100,0	–	–	–	100,0
K <sub>23</sub>	683	75,2	42,0	2,0	5,5	7,5	49,5
	653	57,6	52,4	2,5	8,6	11,1	63,5
	623	23,2	67,9	2,0	6,0	8,0	75,9
	593	7,2	76,0	2,0	5,9	7,9	83,9
	563	2,3	86,0	–	–	–	86,0
K <sub>24</sub>	683	96,2	4,8	0,3	13,1	13,4	18,2
	653	97,9	5,3	–	21,1	21,1	26,4
	623	82,6	–	–	–	–	0,0
	593	23,8	–	1,8	5,8	7,6	7,6
	563	5,9	–	56,9	–	56,9	56,9
	533	0,7	–	100,0	–	–	100,0

Примітка: Позначення див. табл. 4.1.

Отже, можна зробити висновок, що додавання компонентів основного характеру до кислотного В–Р–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора не забезпечує бажаного підвищення селективності утворення метилметакрилату і метакрилової кислоти. Тому для подальшого розроблення ефективних каталізаторів процесу

альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом основні промотори не використовували.

### **4.3 Дослідження впливу перехідних металів на активність В–Р–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора в процесі конденсації метилпропіонату з формальдегідом**

При порівнянні активності каталізаторів, промотованих оксидом вольфраму, та каталізаторів, промотованих основними оксидами, видно, що додавання оксиду вольфраму як промотора забезпечує значно вищу селективність утворення ММА і МАК при співмірній конверсії МП в однакових умовах процесу (49,1 % на В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> порівняно з 42,4 % на В–Р–K–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> при часі контакту 12 с і температурі 653 К). Тому доцільно було дослідити оксиди інших перехідних металів як промотори вихідного бор-фосфор-оксидного каталізатора.

У літературних джерелах зустрічаються відомості [102, 115], що додавання оксидів таких перехідних металів, як Zr, La, Bi, Ce, до складу каталізаторів суттєво покращує їх активність в процесі одержання метакрилатних мономерів газофазною конденсацією МП і ФА. Тому в ролі промоторів бор-фосфор-оксидного каталізатора випробувано оксиди цирконію та церію.

Склад досліджених каталізаторів наведений у табл. 4.7. Використовували еквімолярну суміш вихідних реагентів. Дослідження процесу конденсації МП і ФА здійснювали в інтервалі температур 563 – 683 К при часі контакту 12 с.

Встановлено, що при найнижчій температурі процесу конденсації МП і ФА (563 К) конверсія МП на обох каталітичних системах є майже однаковою і становить 84,7–84,9 % (рис. 4.10), однак при підвищенні температури конверсія МП в присутності каталізатора K<sub>26</sub>, промотованого ZrO<sub>2</sub>, є суттєво вищою, ніж в присутності каталізатора K<sub>20</sub>, промотованого Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Конверсія досягає максимуму при температурі 683 К і становить 99,6 % на каталізаторі В–Р–Zr–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> та 97,9 % на каталізаторі В–Р–Ce–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Таблиця 4.7

Склад каталізаторів, промотованих оксидами  $ZrO_2$  та  $Ce_2O_3$ 

Позна- чення	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:Ме
$K_{20}$	$B-P-Ce-O_x/SiO_2$	3:1:0,3
$K_{26}$	$B-P-Zr-O_x/SiO_2$	

Каталізатор  $K_{26}$ , промотований оксидом цирконію, також є більш селективним за ММА і МАК при всіх температурах процесу (табл. 4.8). Так, у присутності каталізатора  $K_{20}$  сумарна селективність утворення ММА і МАК є найвищою при температурі 653 К і складає усього 26,8 %, тоді як в присутності каталізатора  $K_{26}$  селективність досягає максимального значення 65,4 % вже при 623 К.

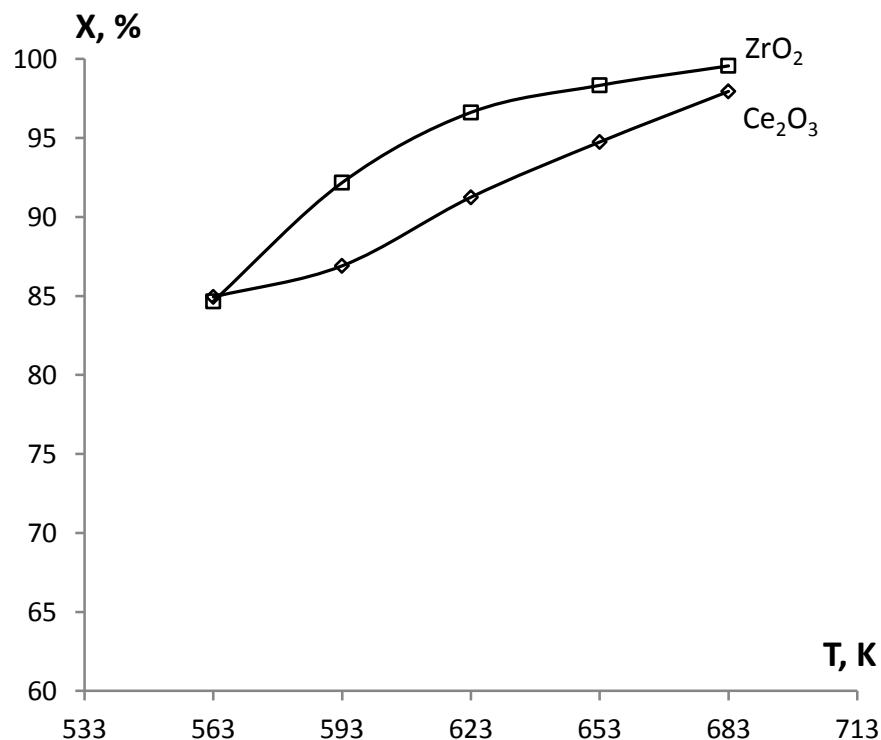


Рис. 4.10. Залежність конверсії метилпропіонату від промотора у каталізаторі при температурі 563 – 683 К і часі контакту 12 с

Таблиця 4.8

Вплив оксидів перехідних металів на каталітичні властивості В–Р–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора у процесі конденсації метилпропіонату і формальдегіду; температура 563 – 683 К, час контакту 12 с

Каталізатор	T, К	X, %	S <sub>ПК</sub> , %	S <sub>ММА</sub> , %	S <sub>МАК</sub> , %	S <sub>ММА+МАК</sub> , %	S <sub>Σ</sub> , %
K <sub>8</sub>	683	97,9	39,3	1,0	15,9	16,9	56,2
	653	94,7	58,7	2,2	24,6	26,8	85,5
	623	91,3	74,2	1,6	20,0	21,6	95,8
	593	86,9	90,6	0,2	8,3	8,5	99,1
	563	84,9	98,2	0,1	1,6	1,7	99,9
K <sub>14</sub>	683	99,6	7,0	6,0	17,4	23,4	30,4
	653	98,3	20,7	10,9	38,0	48,9	69,6
	623	96,6	22,8	15,6	49,8	65,4	88,2
	593	92,2	38,6	8,4	44,9	53,3	91,9
	563	84,7	59,9	4,6	32,6	37,2	97,1

Примітка: Позначення див. табл. 4.1.

Сумарний вихід цільових продуктів від температури на каталізаторах K<sub>20</sub> та K<sub>26</sub> має аналогічну залежність, як і селективність їх утворення (рис. 4.11). Сумарний вихід ММА і МАК суттєво зростає при збільшенні температури до 623 К на каталізаторі K<sub>26</sub> та до 653 К на каталізаторі K<sub>20</sub>. Це зумовлено одночасним підвищенням конверсії МП і селективності утворення цільових продуктів. При вищих температурах процесу відбувається помітне зменшення селективності ММА і МАК за рахунок збільшення частки побічних реакцій, що зумовлює зменшення виходу метакрилатів попри збільшення конверсії МП. Максимальне значення сумарного виходу ММА і МАК – 63,2 % отримано при температурі 623 К на каталізаторі K<sub>26</sub>, промотованому оксидом цирконію, а на каталізаторі K<sub>20</sub>, промотованому оксидом церію, при цій же температурі вихід становить лише 19,7 %. Як встановлено в розділі 4.1, на каталізаторі, промотованому оксидом вольфраму, максимальний вихід ММА і МАК складає 48,8 %.

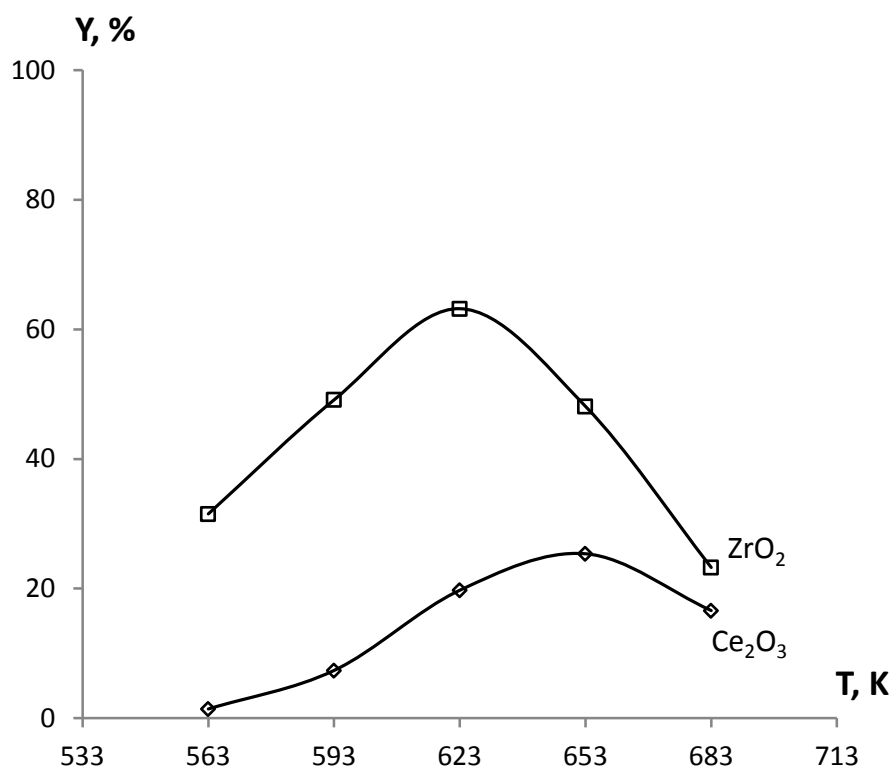


Рис. 4.11. Вплив оксидів церію і цирконію на сумарний вихід метилметакрилату і метакрилової кислоти при температурі 563 – 683 К і часі контакту 12 с

Отже, оксид цирконію є значно ефективнішим промотором В–P–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора, ніж оксиди церію і вольфраму, та дозволяє одержувати метилметакрилат і метакрилову кислоту із сумарним виходом 63,2 % за один прохід та селективності їх утворення 65,4 % при конверсії метилпропіонату 96,6 %.

Окрім високої селективності, В–P–Zr–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатор дозволяє досягнути максимуму селективності та виходу і, відповідно, здійснювати процес газофазної конденсації МП і ФА при нижчій на 30 К температурі, ніж інші попередньо досліджені каталізатори [155]. Тому цей каталізатор було використано для подальших досліджень, а саме для встановлення впливу вмісту оксиду цирконію в каталізаторі на його активність у процесі конденсації МП з ФА до ММА та МАК. Вміст оксиду цирконію в каталізаторі змінювали таким чином, щоб атомне співвідношення Zr/P становило 0,1; 0,3; 0,6 та 1,0 (табл. 4.9). Мольне співвідношення реагентів (МП та ФА) у реакційній суміші становило

1:1. Дослідження здійснювали при еквімолярному співвідношенні реагентів в інтервалі температур 563 – 683 К при часі контакту 12 с.

Таблиця 4.9

## Склад та каталізаторів

Позна- чення	Компоненти	Атомне співвідношення B:P:Zr
K <sub>25</sub>	B-P-Zr-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,1
K <sub>26</sub>		3:1:0,3
K <sub>27</sub>		3:1:0,6
K <sub>28</sub>		3:1:1,0

Встановлено, що конверсія МП є високою на всіх досліджених каталізаторах і становить понад 92 % при температурах 623 К і вище (рис. 4.12). У присутності каталізатора K<sub>26</sub>, з атомним співвідношення Zr/P = 0,3, конверсія МП є найвищою і становить 99,6 % при температурі 683 К.

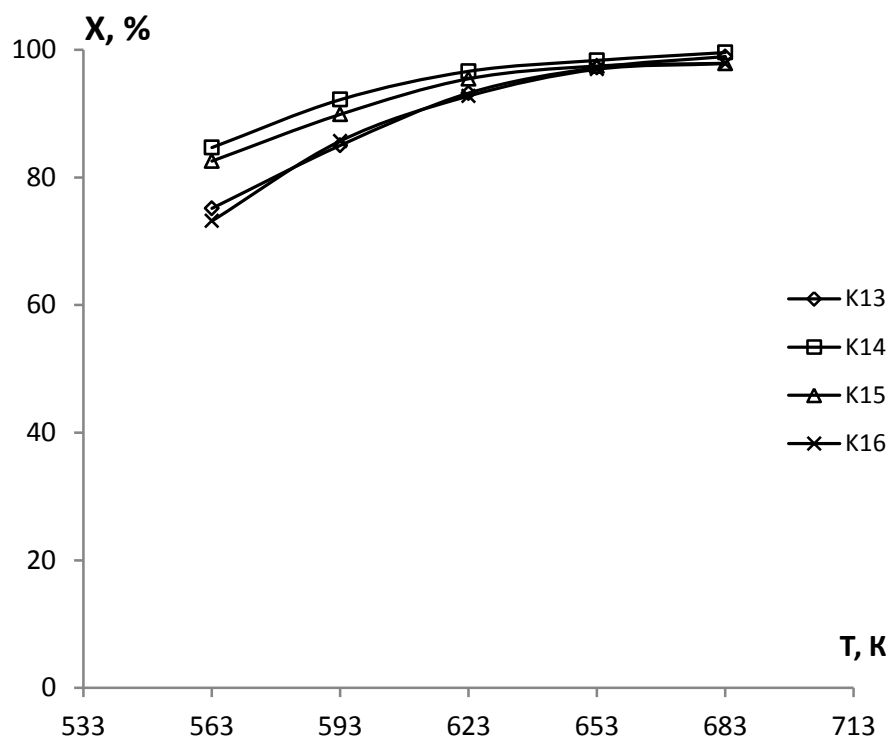


Рис. 4.12. Вплив температури на конверсію метилпропіонату у присутності каталізаторів із різним вмістом оксиду цирконію; час контакту 12 с.

Залежність сумарної селективності утворення ММА і МАК має максимум при вмісті оксиду цирконію  $Zr/P = 0,3$  у всьому дослідженому інтервалі температур (табл. 4.10). Найвища сумарна селективність утворення метакрилатів складає 65,4 % при температурі 623 К на каталізаторі  $K_{26}$ ; селективність утворення ДЕК при цьому становить 12,5 %. Найменше значення селективності (13,7 %) одержано при температурі 683 К в присутності каталітичної системи  $K_{26}$ .

Таблиця 4.10

Вплив вмісту оксиду цирконію на каталітичні властивості  $B-P-Zr-O_x/SiO_2$  каталізатора у процесі конденсації метилпропіонату і формальдегіду; температура 563 – 683 К, час контакту 12 с

T, К	Мольне співвідношення $ZrO_2:P_2O_5$	X, %	$S_{ПК}$ , %	$S_{ММА}$ , %	$S_{МАК}$ , %	$S_{ММА+МАК}$ , %	$S_{\Sigma}$ , %
683	0,1	98,9	18,4	2,6	12,4	15,0	33,4
	0,3	99,6	7,0	6,0	17,4	23,4	30,4
	0,6	97,9	17,9	3,1	13,5	16,6	34,5
	1	97,8	13,7	2,8	10,8	13,6	27,3
653	0,1	97,2	27,0	4,7	28,9	33,6	60,6
	0,3	98,3	20,7	10,9	38,0	48,9	69,6
	0,6	97,4	23,3	9,2	34,9	44,1	67,4
	1	96,9	24,1	4,5	31,3	35,8	59,9
623	0,1	93,2	33,3	9,9	46,6	56,5	89,8
	0,3	96,6	22,1	15,6	49,8	65,4	87,5
	0,6	95,5	25,2	12,1	47,2	59,3	84,5
	1	92,7	30,8	8,8	45,4	54,2	85,0
593	0,1	85,0	45,9	5,8	40,0	45,8	91,7
	0,3	92,2	38,6	8,4	44,9	53,3	91,9
	0,6	89,9	47,8	7,9	39,8	47,7	95,5
	1	85,7	52,7	5,6	34,3	39,9	92,6
563	0,1	75,1	69,7	4,3	21,2	25,5	95,2
	0,3	84,7	59,9	4,6	32,6	37,2	97,1
	0,6	82,5	66,7	3,9	26,6	30,5	97,2
	1	73,2	70,4	2,5	23,5	26,0	96,4

Примітка: Позначення див. табл. 4.1.



Сумарний вихід MMA і МАК при всіх температурах процесу зростає з підвищенням вмісту оксиду цирконію в каталітичній системі до досягнення атомного співвідношення  $Zr/P = 0,3$ , а далі дещо знижується (рис. 4.13). На всіх досліджених каталізаторах найвищий сумарний вихід ненасичених продуктів спостерігається при температурі 623 К. Максимальний вихід метакрилатів – 63,2 % одержано в присутності каталізатора  $K_{26}$  з атомним співвідношенням  $Zr/P = 0,3$  при температурі 623 К, а на каталізаторі  $K_{28}$  зі співвідношенням оксидів  $Zr/P = 1,0$  при цій же температурі сумарний вихід MMA і МАК становить 50,3 %.

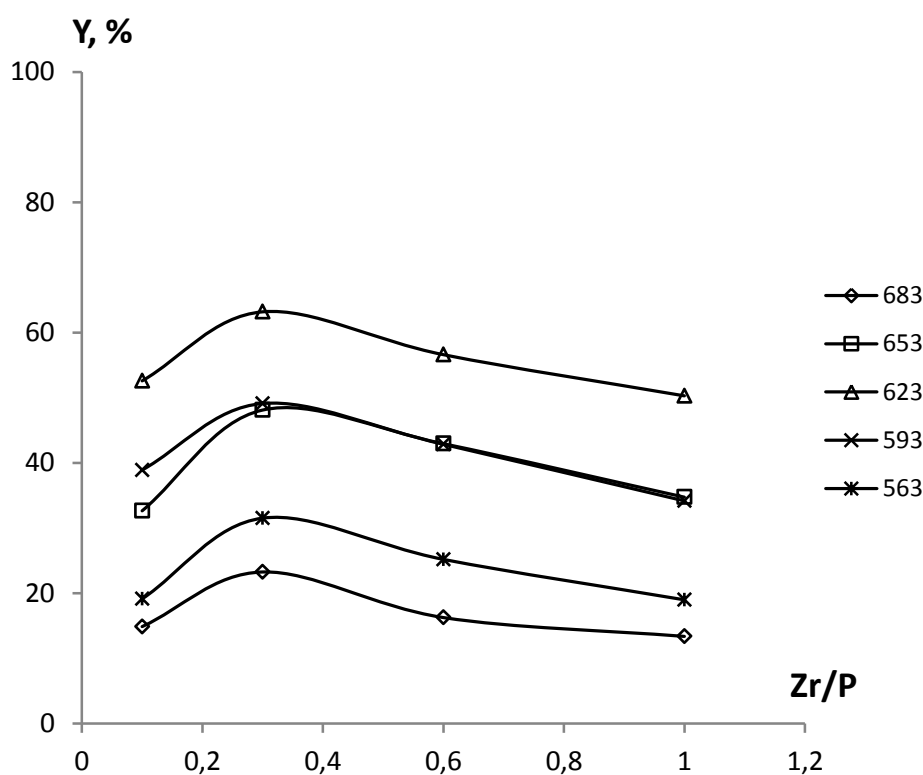


Рис. 4.13. Залежність сумарного виходу метилметакрилату і метакрилової кислоти від вмісту оксиду цирконію у каталізаторі при температурі 563 – 683 К

Таким чином, оптимальним за виходом MMA і МАК у процесі газофазної конденсації МП і ФА є каталізатор  $K_{26}$ , у якому атомне співвідношення  $Zr/P$  становить 0,3. Цей каталізатор при температурі 623 К забезпечує сумарний вихід метакрилатів 63,2 % за один прохід та селективність їх утворення 65,4 % при конверсії метилпропіонату 96,6 %. При рециркуляції пропіонової кислоти

та непрореагованого метилпропіонату сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти у технологічному процесі складатиме 87,5 %.

Отже, дослідження показали, що каталітичні системи В–Р–Zr–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> є активними та селективними у процесі газофазної альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом. Порівняно з каталізаторами, промотованими оксидами вольфраму, церію і основними оксидами, цирконійвмісні каталізатори забезпечують суттєво вищу селективність утворення цільових продуктів – метилметакрилату і метакрилової кислоти. Так, у присутності В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора максимальна селективність складала 49,1 % при температурі 653 К, а в присутності В–Р–Zr–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора одержано селективність 65,4 % при нижчій температурі – 623 К. Таким чином, введення оксиду цирконію в В–Р–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталітичну систему дозволило підвищити селективність утворення цільових продуктів на 16,3 і водночас знизити оптимальну температуру процесу на 30 К.

#### **4.4 Дослідження процесу газофазної конденсації метилацетату з формальдегідом на В–Р–Zr–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі**

Процес газофазної конденсації метилацетату (МАЦ) з формальдегідом досліджували на каталізаторі K<sub>26</sub> з атомним співвідношенням компонентів В:Р:Zr = 3:1:0,3, що показав найвищу активність у процесі конденсації МП і ФА. Дослідження здійснювали при температурі в межах 563 – 683 К та часі контакту 12 с. Використовували еквімолярне співвідношення вихідних реагентів. Крім цільових продуктів – метилакрилату (МА) та акрилової кислоти (АК), також утворювалися оцтова кислота (ОК) та ацетон (АЦ)

Порівняння результатів досліджень процесів конденсації метилацетату і метилпропіонату з формальдегідом показує, що при всіх температурах процесу конверсія МАЦ є дещо нижчою, ніж конверсія МП (рис. 4.14). Так, при температурі 563 К конверсія МП становить 84,7 %, а конверсія МАЦ – лише 62,6 %, а при 683 К отримано значення конверсій МП і МАЦ на рівні 99,6 % і 94,7 % відповідно.

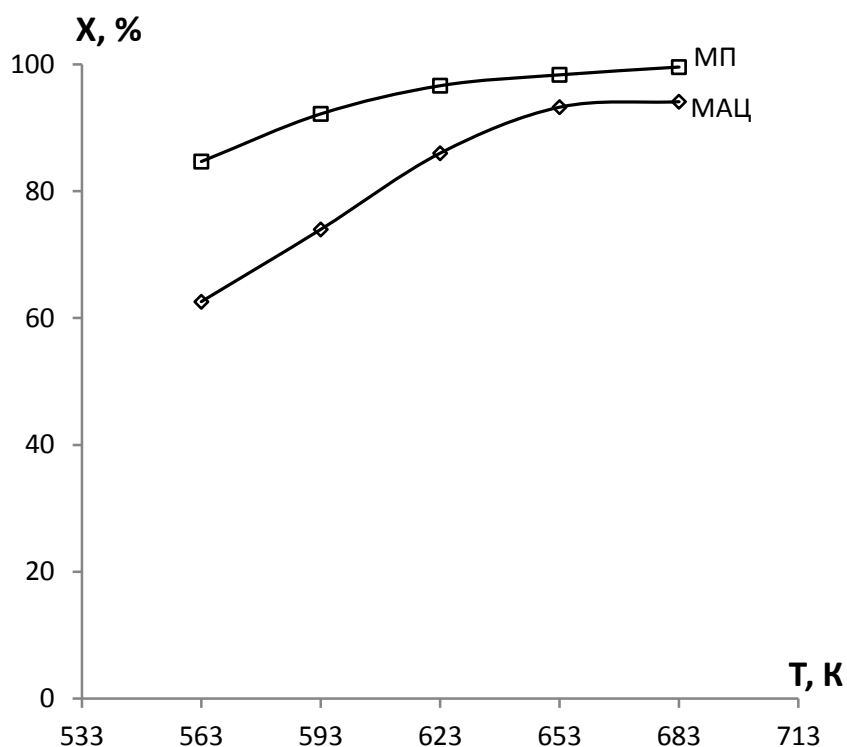


Рис. 4.14. Залежність конверсії метилацетату і метилпропіонату від температури у процесі їх конденсації з формальдегідом на каталізаторі  $K_{26}$

Щодо селективності утворення цільових акрилатних мономерів, то при нижчих температурах процесу (563 – 593 К) селективність утворення метакрилової кислоти є значно вищою, ніж акрилової, однак при 623 – 683 К навпаки селективність утворення АК стає більшою і досягає максимального значення 68,4 % при 653 К (табл. 4.11). Максимум сумарної селективності утворення метилметакрилату та метакрилової кислоти досягається при нижчій температурі (623 К), ніж максимум селективності утворення метилакрилату і акрилової кислоти (653 К).

Сумарний вихід акрилатів (МА і АК) одержано вищий, ніж метакрилатів (ММА і МАК) – 72,2 % порівняно з 63,4 % (рис. 4.15), однак для цього процес конденсації необхідно здійснювати при на 30 К вищій температурі (623 К для конденсації МП з ФА та 653 К для конденсації МАЦ з ФА).

На цьому ж каталізаторі встановлено оптимальні умови здійснення процесу газозфазної конденсації МАЦ з ФА, а саме температуру і час контакту.

Таблица 4.11

Параметри процесу конденсації метилацетату і формальдегіду в присутності каталізатора  $B-P-Zr-O_x/SiO_2$ ; температура 563 – 683 К, час контакту 12 с

Реакційна суміш	T, К	$X_{МАЦ}$ , %	$S_{ОК}$ , %	$S_{МА}$ , %	$S_{АК}$ , %	$S_{МА+АК}$ , %
МАЦ:ФА = 1:1	683	94,1	18,9	8,3	52,8	61,1
	653	93,2	18,5	15,5	61,9	77,4
	623	86,0	31,0	16,1	50,8	66,9
	593	74,0	57,8	11,2	29,6	40,8
	563	62,6	84,3	3,7	11,1	14,8

Примітка:  $X_{МАЦ}$  – конверсія МАЦ, %;  $S_{МА}$  – селективність утворення МА, %;  $S_{АК}$  – селективність утворення АК, %;  $S_{ОК}$  – селективність утворення ОК, %;  $S_{МА+АК}$  – сумарна селективність утворення МА та АК, %

Встановлено, що при нижчій температурі (563 – 623 К) найвищу сумарну селективність утворення МА і АК одержано при найбільшому часі контакту – 16 с (рис. 4.16, табл. 4.12), однак при вищих температурах (653 – 683 К) селективність досягає максимуму при часі контакту 12 с.

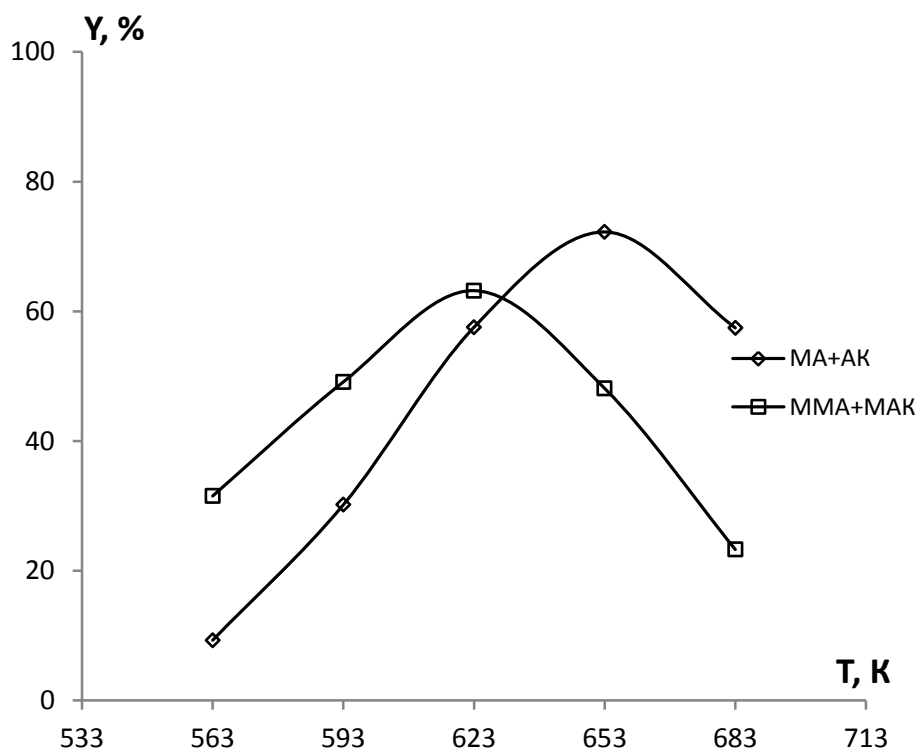


Рис. 4.15. Вплив температури на сумарний вихід акрилатів (МА і АК) та метакрилатів (ММА і МАК) в присутності каталізатора  $K_{26}$

Максимальне значення сумарної селективності утворення акрилатів – 77,4 % одержано при 653 К та 12 с. Селективність утворення ацетону в цих умовах не перевищує 4,1 %. При малому часі контакту (2-4 с) селективність утворення акрилатів є низькою (до 25,1 %), а основним продуктом є ОК, що утворюється внаслідок гідролізу МАЦ. Це свідчить про те, що гідроліз відбувається легше і швидше, ніж реакція альдольної конденсації, тому малий час контакту є недостатнім для утворення метилакрилату і акрилової кислоти у прийнятних кількостях.

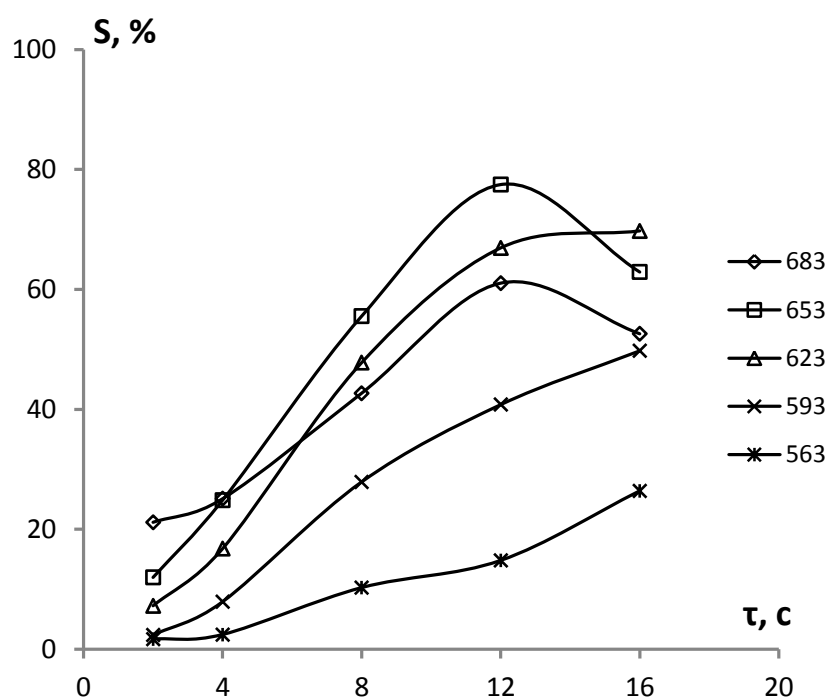


Рис. 4.16. Залежність сумарної селективності утворення метилакрилату і акрилової кислоти від часу контакту при температурі 563 – 683 К

Зі збільшенням часу контакту максимум виходу акрилатів зсувається в область нижчих температур. Зокрема, при часі контакту 2 с найбільший вихід одержано при температурі 683 К, а при 16 с найвище значення виходу досягається вже при 623 К. Максимальний сумарний вихід акрилатів (72,2 %) одержано при 653 К і 12 с (рис. 4.17).

Отже, оптимальними умовами процесу сумісного одержання метилакрилату і акрилової кислоти методом газофазної конденсації метилацетату і формальдегіду є температура 653 К і час контакту 12 с.

Таблиця 4.12

Вплив часу контакту на конверсію метилацетату і селективність процесу  
конденсації МАЦ і ФА при температурі 563 – 683 К

T, К	$\tau$ , с	$X_{\text{МАЦ}}$ , %	$S_{\text{ОК}}$ , %	$S_{\text{МА}}$ , %	$S_{\text{АК}}$ , %	$S_{\Sigma}$ , %
683	2	59,6	67,7	8	13,2	88,9
	4	78,3	60,4	6	19,1	85,5
	8	94	34,8	3,3	39,4	77,5
	12	94,1	18,9	6	55,1	80
	16	97	2,3	3,5	49,1	54,9
653	2	52,3	80,7	4,8	7,2	92,7
	4	74,1	66,5	5,9	19	91,4
	8	91,5	38,3	5,6	50	93,9
	12	93,2	18,5	9	68,4	95,9
	16	94,5	28,3	5,2	57,7	91,2
623	2	45,1	88,2	3	4,2	95,4
	4	66	76,3	4,2	12,6	93,1
	8	85,3	47,6	6,5	41,3	95,4
	12	86	31	10,9	56	97,9
	16	91,1	26,7	9	60,8	96,5
593	2	36	95,7	0,8	1,6	98,1
	4	59,8	87,9	1,5	6,4	95,8
	8	74	68	4,4	23,5	95,9
	12	74	57,8	8,2	32,6	98,6
	16	80,9	47,6	8,2	41,5	97,3
563	2	25	96,6	0,2	1,5	98,3
	4	47	95,1	0,4	2,1	97,6
	8	59,2	87,3	1,5	8,7	97,5
	12	62,6	84,3	3,7	11,1	99,1
	16	69,1	73,2	4,6	21,8	99,6

Примітка:  $S_{\Sigma}$  – сумарна селективність утворення МА, АК та ОК, %.

Таким чином, каталізатор В–Р–Zr–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> із атомним співвідношенням компонентів  $Zr/P = 0,3$  є активним і в процесі газофазної гетерогенно-

каталітичної конденсації метилацетату з формальдегідом, і забезпечує дещо вищий сумарний вихід акрилатів (МА і АК), ніж метакрилатів (ММА і МАК).

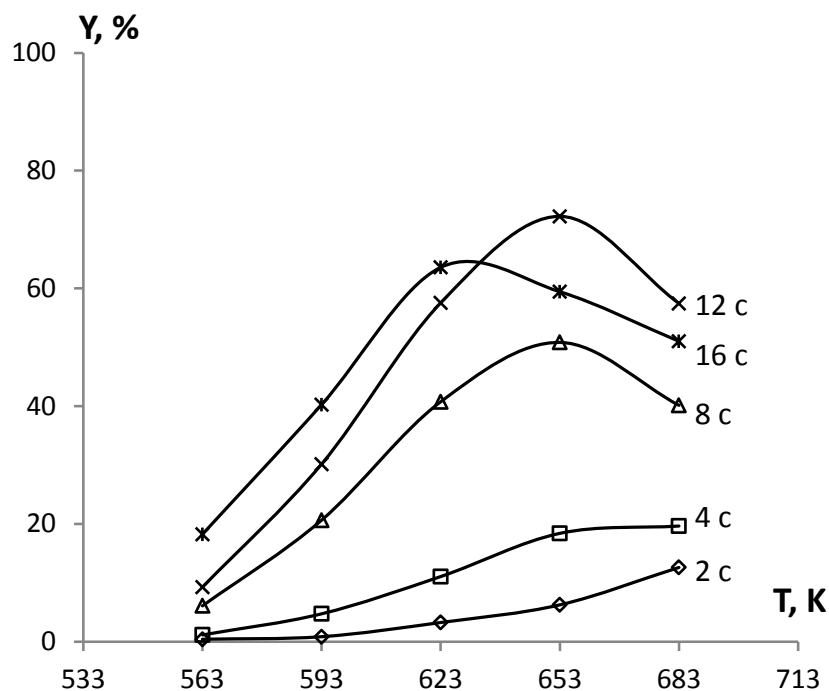


Рис. 4.17. Залежність сумарного виходу метилакрилату і акрилової кислоти від температури при часі контакту 2 – 16 с

При температурі 653 K та часі контакту 12 с цей каталізатор дозволяє досягнути сумарного виходу метилакрилату і акрилової кислоти 72,2 % за один прохід та сумарної селективності їх утворення 77,4 % при конверсії метилацетату 93,2 %.

#### 4.5. Взаємозв'язок між фізико-хімічними та каталітичними властивостями каталізаторів у процесах конденсації естерів насичених карбонових кислот з формальдегідом

##### *Визначення питомої поверхні каталізаторів*

Наступним етапом роботи було визначення фізико-хімічних характеристик поверхні каталізаторів і встановлення їх взаємозв'язку з активністю каталізаторів у процесі газофазної конденсації метилпропіонату і

формальдегіду. Для цього визначали питому поверхню, пористість та кислотні властивості поверхні каталізаторів.

Встановлено, що нанесення активної фази каталізатора зменшує питому площу поверхні носія (близько  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ ) внаслідок блокування дрібних пор, проте усі досліджені каталізатори характеризуються високою питомою поверхнею (табл. 4.13). При аналізі результатів досліджень каталізаторів, промотованих оксидами перехідних металів (цирконію та вольфраму), видно, що зі збільшенням вмісту промотора в складі каталізаторів їх питома поверхня змінюється незначно (рис. 4.18). Так, при зміні атомного співвідношення М/Р у каталізаторах від 0,1 до 1,0 питома поверхня вольфрамвмісних каталізаторів ( $K_{13} - K_{16}$ ) змінюється від 358 до  $417 \text{ м}^2/\text{г}$ , а цирконійвмісних ( $K_{25} - K_{28}$ ) – від 293 до  $268 \text{ м}^2/\text{г}$ . Отримані результати загалом корелюють із результатами досліджень каталітичної активності (табл. 4.2, 4.10), а саме: зміна вмісту оксиду перехідного металу мало впливає на конверсію метилпропіонату у процесі його конденсації з формальдегідом.

Таблиця 4.13

Характеристики поверхневої та пористої структури досліджених каталізаторів

Позначення	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:Ме	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$R_{\text{пор}}, \text{ нм}$
$K_{13}$	$\text{В-Р-W-O}_x/\text{SiO}_2$	3 : 1 : 0,1	358	0,607	3,30
$K_{14}$	$\text{В-Р-W-O}_x/\text{SiO}_2$	3 : 1 : 0,3	389	0,547	3,30
$K_{15}$	$\text{В-Р-W-O}_x/\text{SiO}_2$	3 : 1 : 0,6	412	0,636	3,31
$K_{16}$	$\text{В-Р-W-O}_x/\text{SiO}_2$	3 : 1 : 1,0	417	0,639	3,31
$K_{17}$	$\text{В-Р-Na-O}_x/\text{SiO}_2$	3 : 1 : 0,3	249	0,758	3,91
$K_{18}$	$\text{В-Р-Cs-O}_x/\text{SiO}_2$	3 : 1 : 0,3	254	0,635	3,95
$K_{19}$	$\text{В-Р-Ca-O}_x/\text{SiO}_2$	3 : 1 : 0,3	274	0,772	3,94
$K_{20}$	$\text{В-Р-Ce-O}_x/\text{SiO}_2$	3 : 1 : 0,3	284	0,782	3,94
$K_{21}$	$\text{В-Р-K-O}_x/\text{SiO}_2$	3 : 1 : 0,3	256	0,737	3,93
$K_{22}$	$\text{В-Р-K-O}_x/\text{SiO}_2$	3 : 1 : 1,0	239	0,736	4,85
$K_{23}$	$\text{В-Р-K-O}_x/\text{SiO}_2$	3 : 1 : 2,0	200	0,745	4,84
$K_{24}$	$\text{В-Р-K-O}_x/\text{SiO}_2$	3 : 1 : 3,0	191	0,81	3,94



K <sub>25</sub>	B-P-Zr-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3 : 1 : 0,1	293	0,73	3,94
K <sub>26</sub>	B-P-Zr-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3 : 1 : 0,3	286	0,792	3,93
K <sub>27</sub>	B-P-Zr-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3 : 1 : 0,6	280	0,761	3,94
K <sub>28</sub>	B-P-Zr-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3 : 1 : 1,0	268	0,729	3,93

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

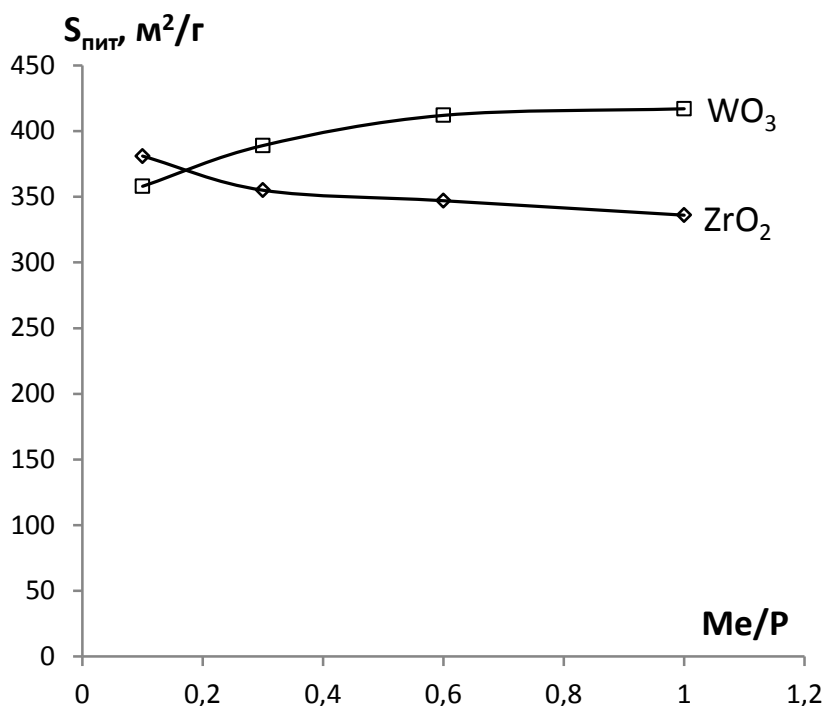


Рис. 4.18. Залежність питомої поверхні каталізаторів, промотованих оксидами вольфраму і цирконію, від вмісту промотора

При порівнянні значень питомої поверхні каталізаторів, промотованих основними оксидами (K<sub>17</sub>–K<sub>19</sub>, K<sub>21</sub>–K<sub>24</sub>, табл. 4.13), видно, що каталізатор K<sub>19</sub>, промотований CaO, має дещо вищу питому поверхню, ніж інші каталізатори з основними промоторами. Цей же каталізатор забезпечував дещо більшу конверсію МП. При збільшенні вмісту оксиду калію в каталізаторі питома поверхня дещо зменшується і досягає значень нижче  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ , при цьому знижується і конверсія МП. Таким чином, активність каталізаторів корелює з їх питомою поверхнею.

### Дослідження пористості каталізаторів

Результати досліджень пористої структури досліджених каталізаторів наведено в табл. 4.13. Виявлено, що середній радіус пор каталізаторів коливається в межах 3,3 – 4,85 нм. Порівнюючи значення об'єму пор та складу цирконійвмісних каталізаторів (K<sub>25</sub> – K<sub>28</sub>) видно, що залежності об'єму пор і селективності утворення цільових продуктів від вмісту ZrO<sub>2</sub> корелюють між собою. Так, каталізатор K<sub>26</sub>, у якому атомне співвідношення Zr/P складає 0,3, забезпечує найвищу селективність утворення MMA і МАК (табл. 4.10) та має найбільший об'єм пор у даній серії каталізаторів (табл. 4.13). Крім того, каталізатори K<sub>25</sub> – K<sub>28</sub> мають практично однаковий середній радіус пор, але залежно від вмісту промотора змінюється диференційний розподіл пор за розміром (рис. 4.19).

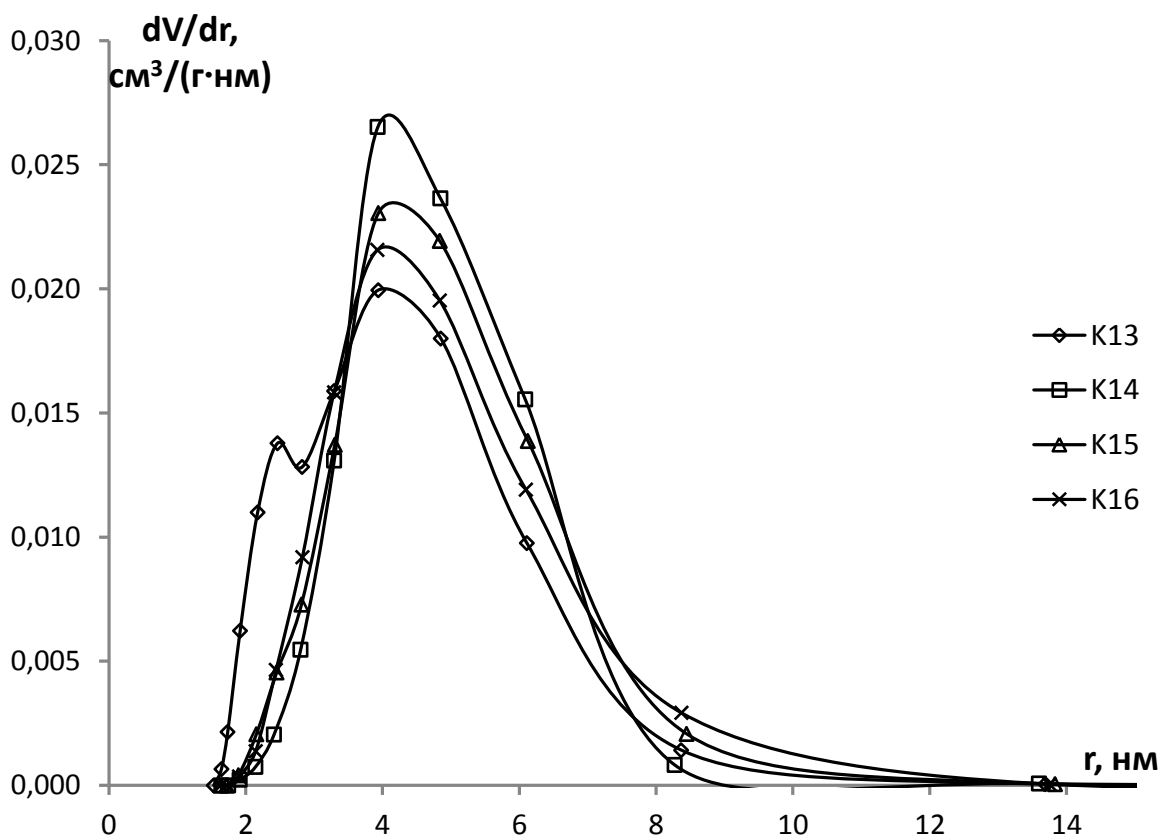


Рис. 4.19. Диференційний розподіл об'єму пор за радіусом для каталізаторів K<sub>25</sub> – K<sub>28</sub> з різним вмістом оксиду цирконію

Одержані результати показали, що існує чітка кореляція між селективністю за метакрилатами та часткою пор з радіусом 3,6 – 6 нм ( $n_{3,6-6}$ ) у каталізаторах (рис. 4.20). Каталізатор  $K_{26}$ , що має найбільшу частку пор з радіусом 3,6 – 6 нм, також забезпечує найвищу серед даної серії каталізаторів селективність утворення ММА і МАК. Отже, можна зробити висновок, що процес конденсації МП і ФА найбільш сприятливо відбувається саме у порах з радіусом 3,6 – 6 нм.

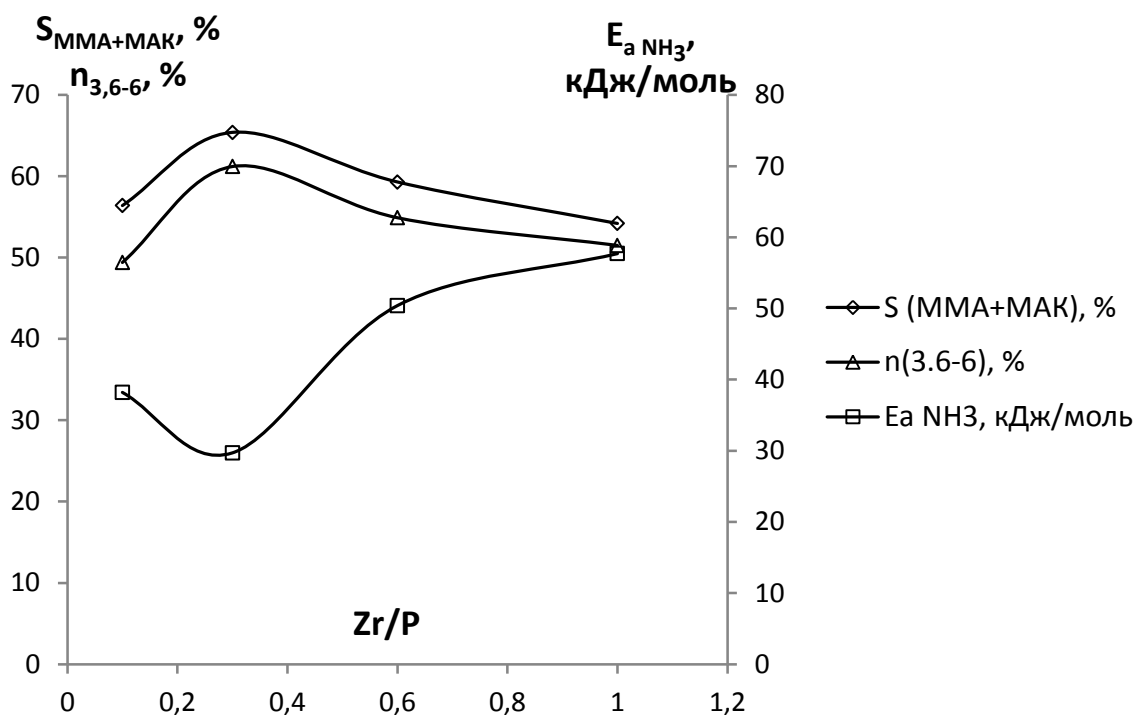


Рис. 4.20. Залежність сумарної селективності утворення ММА і МАК при температурі 623 К і часі контакту 12 с, частки пор радіусом 3,6 – 6 нм і енергії активації десорбції аміаку з поверхні каталізаторів від атомного співвідношення Zr/P в каталізаторі

### *Дослідження поверхневої кислотності каталізаторів*

Дослідження поверхневої кислотності каталітичних систем В–Р–Zr–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> та В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> здійснювали за методикою, описаною в розділі 2.

Як видно з результатів (табл. 4.14), поверхнева кислотність каталізаторів, промотованих оксидами цирконію та вольфраму, корелює з їх каталітичною активністю (табл. 4.2, 4.10). Каталізатори  $K_{13}$  –  $K_{16}$ , промотовані оксидом вольфраму, характеризуються збільшенням кислотності поверхні зі

збільшенням вмісту промотора і загалом мають вищу поверхневу кислотність порівняно із цирконійвмісними каталізаторами: найвищу кислотність серед каталізаторів  $K_{13} - K_{16} - 2,80$  мкмоль/м<sup>2</sup> має каталізатор  $K_{16}$  із атомним співвідношенням W/P 1,0, а серед каталізаторів, промотованих оксидом цирконію, найвища поверхнева кислотність складає 1,71 мкмоль/м<sup>2</sup> для каталізатора  $K_{25}$  з атомним співвідношенням Zr/P 0,1. Цим пояснюється дещо вища конверсія метилпропіонату в присутності B-P-W-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталітичних систем порівняно з B-P-Zr-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Таблиця 4.14

Кислотність каталізаторів  $K_{13} - K_{16}$  та  $K_{25} - K_{28}$ 

Позначення	Компоненти	Атомне співвідношення B:P:Me	Загальна кислотність поверхні, мкмоль/м <sup>2</sup>	$E_{a \text{ NH}_3}$ , кДж/моль
$K_{13}$	B-P-W-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3 : 1 : 0,1	1,73	38,0
$K_{14}$		3 : 1 : 0,3	1,95	34,8
$K_{15}$		3 : 1 : 0,6	2,41	38,3
$K_{16}$		3 : 1 : 1,0	2,79	44,8
$K_{25}$	B-P-Zr-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3 : 1 : 0,1	1,71	38,2
$K_{26}$		3 : 1 : 0,3	1,49	29,7
$K_{27}$		3 : 1 : 0,6	1,35	50,4
$K_{28}$		3 : 1 : 1,0	1,22	57,7

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

Зі збільшенням вмісту оксиду цирконію в каталізаторах B-P-Zr-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> їх поверхнева кислотність зменшується від 1,71 мкмоль/м<sup>2</sup> ( $K_{25}$ ) до 1,22 мкмоль/м<sup>2</sup> ( $K_{28}$ ). Це можна пояснити тим, що оксид цирконію має слабші кислотні властивості порівняно із оксидом фосфору. Разом з тим, збільшення вмісту оксиду цирконію в каталізаторі від атомного співвідношення Zr/P 0,3 до 1,0 та зниження поверхневої кислотності супроводжується зменшенням конверсії МП, що підтверджує кореляцію між кількістю кислотних центрів на поверхні каталізатора і його активністю. Каталізатор  $K_{25}$ , у якому атомне

співвідношення Zr/P становить 0,1, має найвищу поверхневу кислотність, але забезпечує дещо нижчу конверсію метилпропіонату. Це можна пояснити великою часткою дрібних пор з радіусом менше 3 нм у цьому катализаторі порівняно з іншими (рис. 4.19).

Окрім загальної кислотності поверхні, важливою характеристикою також є сила кислотних активних центрів, що впливає на міцність утримування та активацію молекул реагентів. Силу кислотних центрів катализаторів, промотованих оксидом цирконію ( $K_{25} - K_{28}$ ), оцінювали за значенням енергії активації десорбції аміаку з поверхні катализатора (табл. 4.14).

Встановлено, що катализатор  $K_{26}$  має найменшу  $E_{a, NH_3}$  та, відповідно, найслабші кислотні активні центри. На цьому ж катализаторі одержано найвищу сумарну селективність утворення ММА і МАК. З рис. 4.20 видно, що існує зворотна кореляція між селективністю за метакрилатами та силою кислотних активних центрів катализатора. Таким чином, оптимальними для процесу газофазної конденсації метилпропіонату і формальдегіду є відносно слабкі кислотні центри, що характеризуються  $E_{a, NH_3}$  не більше 30 кДж/моль.

#### 4.6. Висновки.

Розроблено нові високоефективні катализатори для процесу сумісного одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти методом конденсації метилпропіонату і формальдегіду на основі суміші оксидів цирконію, фосфору і бору. Встановлено оптимальний склад катализатора (атомне співвідношення компонентів В:Р:Zr = 3:1:0,3). У оптимальних умовах процесу (температура 623 К і час контакту 12 с) сумарний вихід метилметакрилату і метакрилової кислоти за один прохід складає 63,2 %.

Встановлено високу ефективність розробленого катализатора також у процесі сумісного одержання метилакрилату і акрилової кислоти конденсацією метилацетату і формальдегіду в газовій фазі. В оптимальних умовах процесу (температура 653 К і час контакту 12 с) сумарний вихід акрилатів складає 72,2 % за один прохід.

Встановлено, що активність розроблених каталітичних систем корелює з їх поверхневою кислотністю, а їх селективність за метакрилатами має зворотну кореляцію із силою кислотних активних центрів. Встановлено, що процес конденсації МП і ФА найбільш ефективно відбувається у порах радіусом 3,6 – 6 нм на відносно слабких кислотних активних центрах з енергією активації десорбції аміаку не вище 30 кДж/моль.

Особливістю перебігу конденсації метилпропіонату з формальдегідом на розроблених каталізаторах є частковий гідроліз метилпропіонату та метилметакрилату, що зумовлює зниження селективності за останнім, та утворення пропіонової кислоти як побічного продукту. Оскільки пропіонова кислота також вступає в реакцію конденсації з формальдегідом з утворенням метакрилової кислоти, доцільним є дослідити процес сумісної конденсації метилпропіонату та пропіонової кислоти з формальдегідом.

## РОЗДІЛ 5

### ВИВЧЕННЯ СУМІЩЕНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ НАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ЇХ ЕСТЕРІВ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ

З попередніх досліджень встановлено, що для процесу альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом активним є нанесений на силікагель бор-фосфор-оксидний каталізатор, промотований оксидом цирконію, однак внаслідок гідролізу частини метилпропіонату в пропіонову кислоту та метанол сумарна селективність утворення метакрилатів є невисокою – 65,4 % (розділ 4). Цей же каталізатор, промотований оксидом вольфраму, є ефективним у процесі альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом, забезпечуючи селективність утворення метакрилової кислоти 93,5 % (розділ 3). На даному етапі роботи вирішено дослідити процес сумісної конденсації метилпропіонату та пропіонової кислоти з формальдегідом, що з однієї сторони повинно зменшити гідроліз метилпропіонату за рахунок наявності пропіонової кислоти в реакційній суміші, а з іншого боку дозволить рециркулювати пропіонову кислоту, утворену в процесі гідролізу метилпропіонату. Також доцільно дослідити вплив метанолу на перебіг процесу, оскільки це також може зменшити гідроліз метилпропіонату та збільшити частку більш цінного метилметакрилату в продуктах реакції. Дані процеси досліджено на двох вищевказаних каталізаторах, промотованих оксидами вольфраму та цирконію, а також на бор-фосфор-оксидному каталізаторі, промотованому оксидом вісмуту, оскільки в літературі зустрічаються дані про те, що промотування каталізаторів альдольної конденсації сполуками вісмуту дозволяє підвищити селективність утворення цільових продуктів [111].

### 5.1 Дослідження суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом в присутності В–Р–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора, промотованого індивідуальними оксидами металів

Дослідження процесу газофазної конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду здійснювали з використанням трьох каталізаторів В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, В–Р–Zr–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> і В–Р–Bi–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (табл. 5.1). Загальний вміст активних компонентів у каталізаторі становив 20 % мас. Атомне співвідношення В:Р:Ме у каталізаторі становило 3:1:0,6. Дослідження здійснювали при температурі 503 – 683 К та часі контакту 8 с. Процес здійснювали при співвідношенні реагентів МП:ПК:ФА = 1:1:2 у реакційній суміші для забезпечення еквімолярного співвідношення ФА та суми МП і ПК. Як джерело ФА використовували формалін 37 %, який готували з параформу перед початком експериментів.

Таблиця 5.1

Склад каталізаторів

Позначення	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:Ме
K <sub>14</sub>	В–Р–W–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,3
K <sub>26</sub>	В–Р–Zr–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	
K <sub>29</sub>	В–Р–Bi–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	

В процесі утворюються метилметакрилат, метакрилова кислота, яку можна виділити і подати на естерифікацію метанолом з утворенням ММА, та побічний продукт – діетилкетон, який також можна виділити як товарний продукт.

При здійсненні процесу конденсації з використанням каталітичної системи, промотованої оксидом цирконію, були одержані наступні результати: сумарна конверсія МП і ПК є досить високою і зростає зі збільшенням температури, а при температурі вище 653 К складає понад 80 % (рис. 5.1).



Також досягнуто високої селективності утворення МАК, що при температурах 563-593 К складає понад 90 % (90,6 % при 593 К). Оскільки МАК утворюється внаслідок конденсації ПК і ФА, а також внаслідок гідролізу ММА, то селективність утворення останнього є досить низькою. При температурах понад 653 К селективність утворення як МАК, так і ММА суттєво знижується

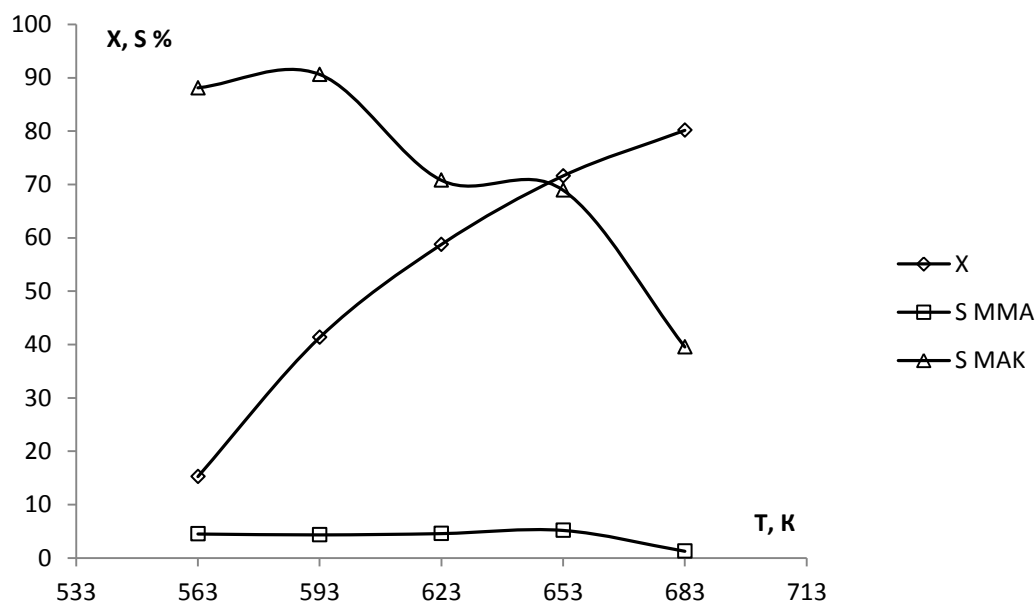


Рис. 5.1. Залежність параметрів процесу конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом від температури при часі контакту 12 с, промотор оксид цирконію, X – сумарна конверсія МП і ПК.

При використанні каталізатора  $B-P-Bi-O_x/SiO_2$  для процесу газофазної конденсації МП, ПК і ФА (рис. 5.2) встановлено, що сумарна конверсія МП та ПК зростає з підвищенням температури, але досягає меншого максимального значення (70 % при температурі 683 К) порівняно з каталізатором промотованим оксидом цирконію. Селективність утворення МАК на даному каталізаторі при температурах 563 – 593 К також досягає величини понад 90 %, тоді як селективність ММА не перевищує 6 %. ДЕК утворюється з селективністю до 15 % при температурі 683 К, що є меншою у порівнянні з каталізатором, промотованим оксидом цирконію, при цій же температурі.

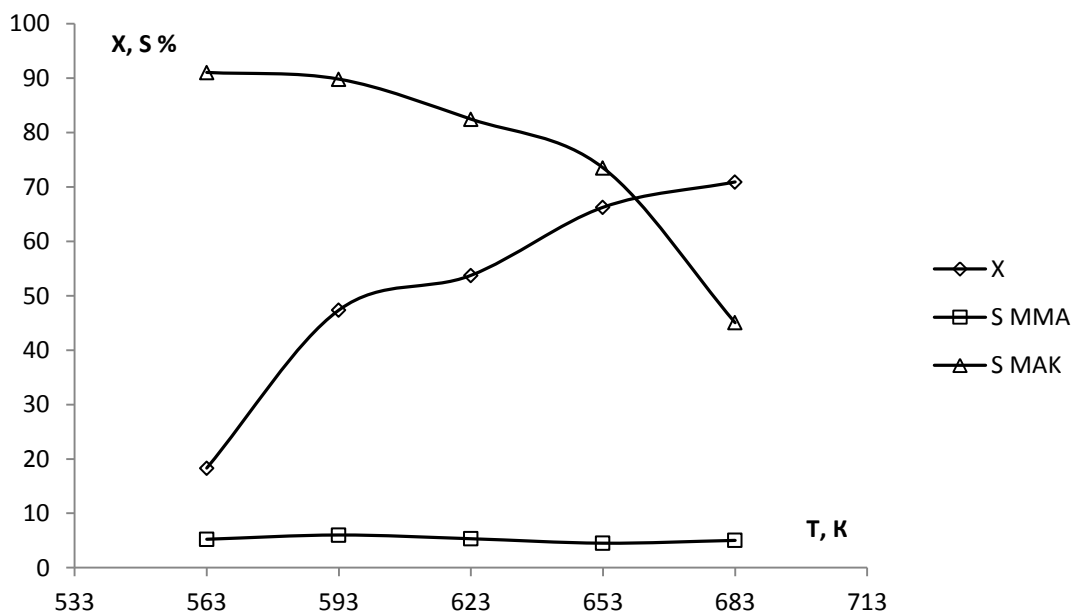


Рис. 5.2. Залежність параметрів процесу конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом від температури при часі контакту 12 с, промотор оксид вісмуту, X – сумарна конверсія МП і ПК.

В результаті дослідження процесу сумісної конденсації МП і ПК з ФА у присутності  $B-P-W-O_x/SiO_2$  каталізатора отримано наступні дані (рис. 5.3): сумарна конверсія МП та ПК також зростає з підвищенням температури та досягає найвищого значення, що становить 79 % при температурі 683 К, що є на 1 % меншим та на 9 % більшим у порівнянні з каталітичними системами промотованими оксидом цирконію і оксидом вісмуту відповідно. Селективність утворення МАК також є високою і складає 93 % при температурі 563 К. При температурі понад 593 К селективність утворення цільових продуктів знижується внаслідок утворення ДЕК. Селективність утворення ММА не перевищує 2,5 % при всіх досліджених температурах.

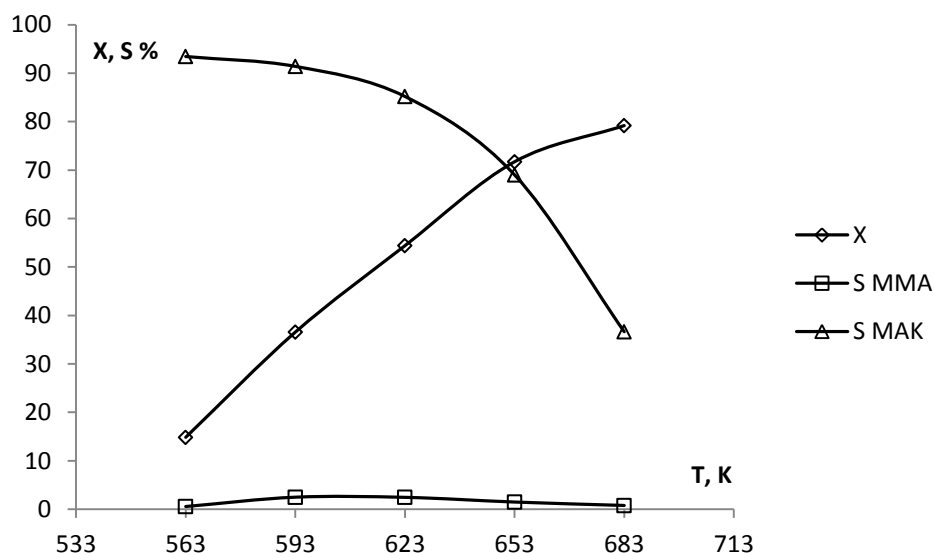


Рис. 5.3. Залежність параметрів процесу конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом від температури при часі контакту 12 с, промотор оксид вольфраму, X – сумарна конверсія МП і ПК.

Максимальне значення сумарної селективності утворення ММА та МАК – 96,3 % (рис. 5.4) одержано при температурі 563 К у присутності бор-фосфор-оксидного каталізатора, промотованого оксидом вісмуту, проте сумарний вихід цільових продуктів складає лише 17,6 % внаслідок низької конверсії реагентів. Найвищий сумарний вихід ММА та МАК – 53,1 % одержано при температурі 653 К у присутності бор-фосфор-оксидного каталізатора, промотованого оксидом цирконію, сумарна селективність при цій температурі становить 74,0 %. Необхідно зазначити що сумарна селективність утворення ММА та МАК при температурах 563 – 593 К досягає значень понад 90 % на всіх досліджених каталізаторах.

Оптимальні умови одержання ММА і МАК в залежності від технологічних потреб можна змінювати. Якщо потрібно досягнути максимального виходу цільових продуктів, то оптимальними умовами є температура 653 К і час контакту 12 с у присутності бор-фосфор-оксидного каталізатора, промотованого оксидом цирконію. За цих умов сумарна конверсія МП і ПК складає 71,6 %, а сумарний вихід ММА і МАК – 53,1 % при сумарній селективності їх утворення 74,1 %.

У випадку, коли потрібно досягнути максимальної селективності за метакрилатами, оптимальним є бор-фосфор-оксидний каталізатор, промотований оксидом вісмуту, на якому досягається сумарна селективність MMA і МАК 96,3 % при температурі 563 К і часі контакту 12 с, однак їх сумарний вихід складає всього 17,6 %.

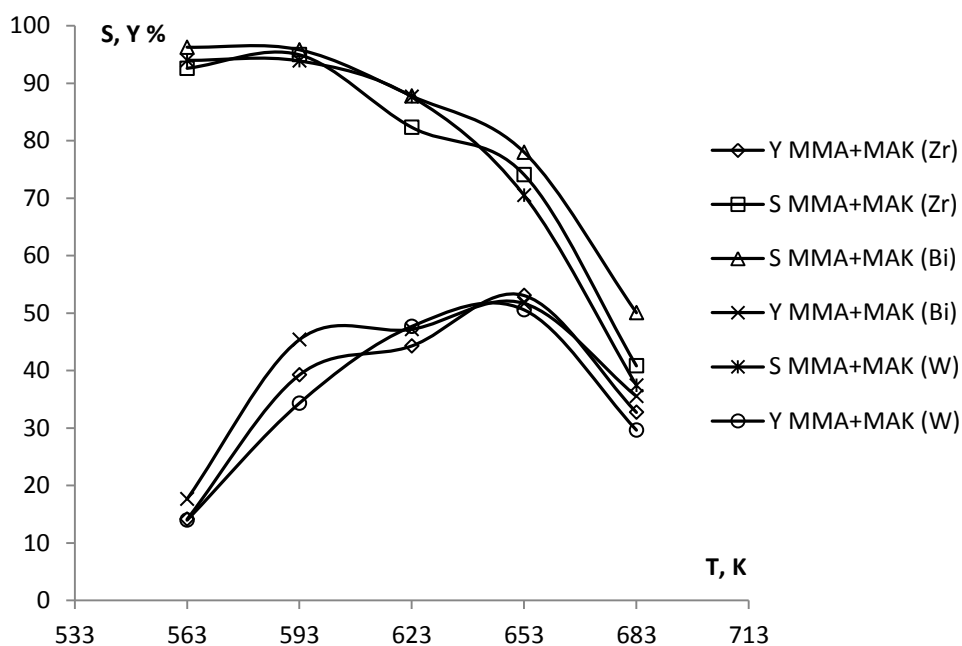


Рис. 5.4. Залежність сумарної селективності і сумарного виходу MMA і МАК від температури процесу на досліджених каталізаторах.

Для запобігання гідролізу MMA і збільшення його частки у продуктах реакції, було вирішено здійснити суміщений процес конденсації та естерифікації шляхом додавання метанолу в реакційну суміш, що теоретично повинно змістити рівновагу в сторону утворення естеру. Дослідження додавання метанолу до реакційної суміші на параметри процесу сумісної конденсації МП і ПК з ФА на даних каталізаторах здійснювали при температурах 563 – 683 К, часі контакту 12 с та мольному співвідношенні реагентів метанол:МП:ПК:ФА = 1:1:1:2.

Встановлено, що додавання метанолу до реакційної суміші помітно збільшує частку MMA в продуктах процесу у всьому інтервалі температур.

Особливо це помітно у присутності каталізатора, промотованого оксидом цирконію (рис 5.5), де селективність утворення ММА збільшується до 17,9 % при температурі 653 К, тоді як у процесі без додавання метанолу селективність утворення ММА складає всього 5,2 % при цій же температурі.

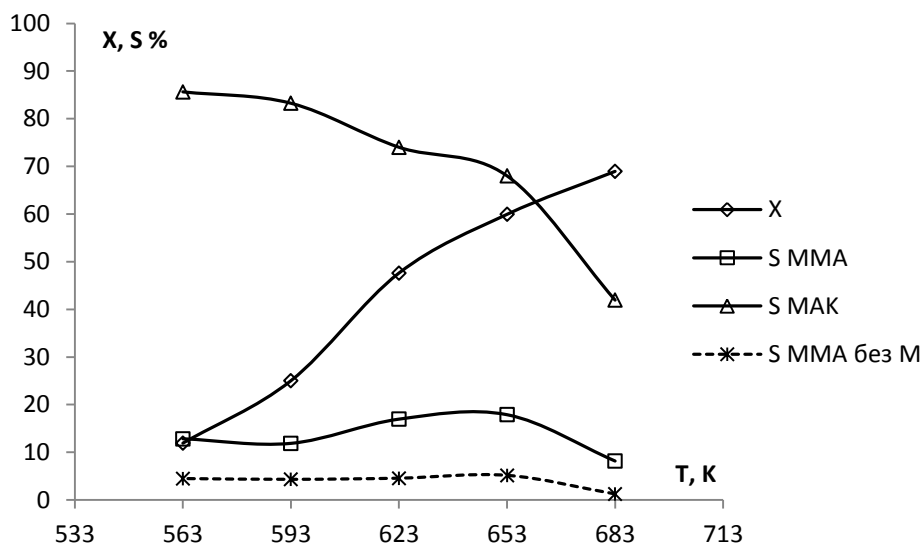


Рис. 5.5. Залежність параметрів процесу суміщеної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом від температури при часі контакту 12 с, промотор оксид цирконію, X – сумарна конверсія МП і ПК.

У присутності каталізатора, промотованого оксидом вісмуту, у процесі суміщених реакцій конденсації та естерифікації (рис 5.6.) додавання метанолу також збільшує частку ММА у всьому інтервалі температур, однак селективність його утворення зростає не так суттєво – лише до 10 % при температурі 623 К.

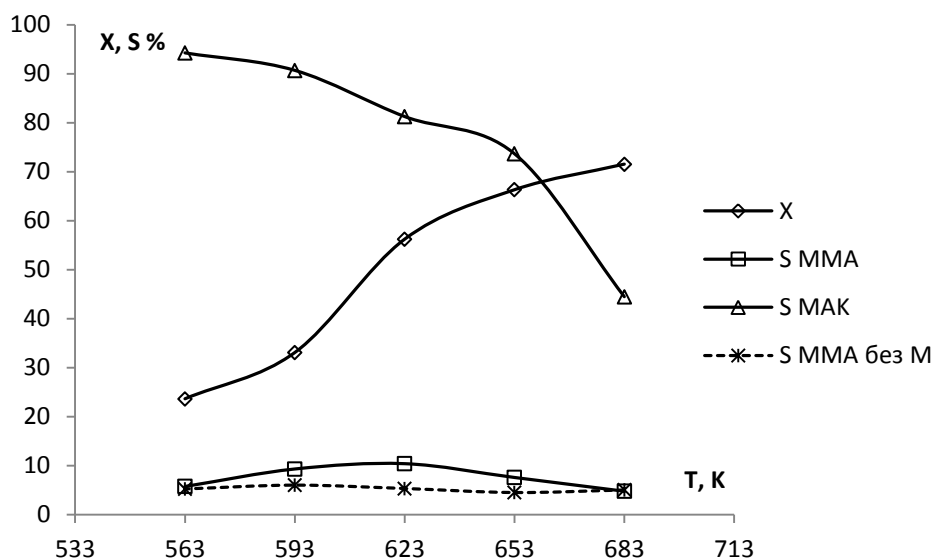


Рис. 5.6. Залежність параметрів процесу суміщеної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом від температури при часі контакту 12 с, промотор оксид вісмуту, X – сумарна конверсія МП і ПК.

Так само зростає частка MMA у продуктах процесу і на каталізаторі, промотованому оксидом вольфраму (рис 5.7.).

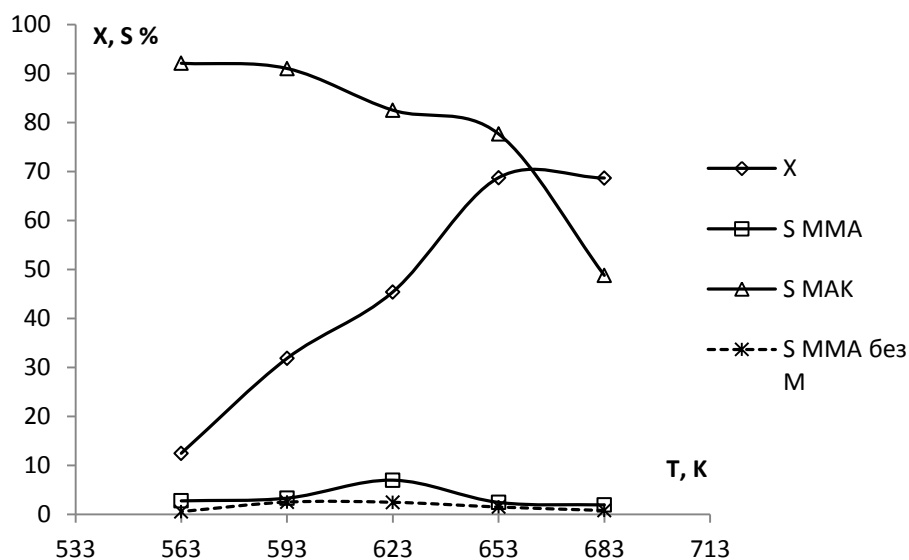


Рис. 5.7. Залежність параметрів процесу суміщеної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом від температури при часі контакту 12 с, промотор оксид вольфраму, X – сумарна конверсія МП і ПК.

Селективність утворення MMA зростає на 4 % (до 6,9 %). Також слід зазначити, що додавання метанолу зменшує сумарну конверсію метилпропіонату та пропіонової кислоти на всіх досліджених каталітичних системах.

Отже, збільшення селективності утворення MMA є найбільш суттєвим на каталізаторі, промотованому оксидом цирконію, тому саме цей каталізатор можна вважати оптимальним у процесі сумішених реакцій конденсації та естерифікації.

Також встановлено, що додавання метанолу до реакційної суміші, окрім збільшення частки MMA у продуктах процесу, також збільшує і сумарну селективність утворення MMA та МАК (рис 5.8.). Зокрема, на каталізаторі, промотованому оксидом вісмуту, вдалося досягнути сумарної селективності утворення MMA та МАК 100 % при температурах 563 К і 593 К, їх сумарний вихід за даних температур становить 23 % і 33 % відповідно. Збільшення сумарного виходу є незначним у порівнянні з результатами без додавання метанолу до реакційної суміші, що зумовлено зниженням конверсії реагентів.

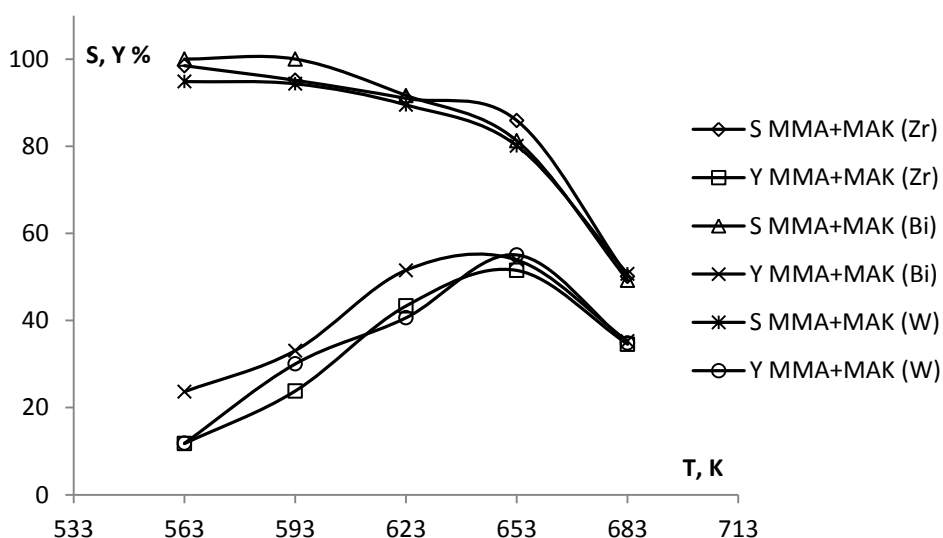


Рис. 5.8. Залежність сумарної селективності і сумарного виходу MMA і МАК від температури і процесу на досліджених каталізаторах.

Оптимальними умовами одержання MMA і МАК у процесі з додаванням метанолу до реакційної суміші є температура 653 К та час контакту 12 с. В цих

умовах найбільший сумарний вихід 55 % одержано на каталізаторі, промотованому оксидом вольфраму. Однак, на каталізаторі промотованому оксидом цирконію, сумарний вихід є всього на 3,5 % менший, селективність утворення ММА за вказаних умов є вищою.

Каталізатор, промотований оксидом вісмуту, є цікавим з точки зору створення безвідходного виробництва, оскільки за температури 593 К, яка є для нього оптимальною, одержано 100 % селективність утворення цільових продуктів. Однак, конверсія реагентів у цих умовах є доволі низькою, що зумовить низьку продуктивність процесу та додаткові витрати на розділення та рециркуляцію.

Отже, каталітичні системи  $B-P-O_x/SiO_2$ , промотовані оксидами вольфраму, цирконію та вісмуту, є активними і селективними у процесі суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом з утворенням метакрилатів. Однак селективність утворення більш цінного метилметакрилату є досить низькою, що зумовлено, зокрема, його гідролізом і утворенням внаслідок цього метакрилової кислоти.

## **5.2. Дослідження суміщених реакцій конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у присутності $B-P-O_x/SiO_2$ каталізатора, промотованого сумішшю оксидів металів**

З літературних даних відомо, що використання як промоторів сумішей оксидів металів має позитивний вплив на вихід акрилової кислоти в процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом [156]. Тому в подальших дослідженнях з метою збільшення виходу цільових продуктів процесу конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом були досліджені бор-фосфор-оксидні каталізатори, промотовані сумішами оксидів вольфраму, цирконію, вісмуту та стронцію. Сумарна кількість активних компонентів у каталізаторі становила 20 % мас. Вміст оксидних промоторів



обрано так, щоб атомне співвідношення компонентів В:Р:Х:У складало 3:1:0,15:0,15, де Х, У – метали з ряду Zr, Bi, Sr, W (співвідношення вказані відносно вмісту фосфору). Досліджували наступні пари промоторів  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{SrO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{SrO}$ ,  $\text{ZrO}_2:\text{WO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2:\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2:\text{SrO}$ . Склад досліджених каталізаторів наведено в табл. 5.2.

Для досліджень використовували суміш МП:ПК:ФА=1:1:2. Як джерело ФА використовували формалін 37 %, який готували з параформу перед початком експериментів. Температуру здійснення процесу конденсації МП і ПК з ФА змінювали в межах 563 – 683 К, час контакту 12 с.

Таблиця 5.2.

Склад каталізаторів, промотованих сумішами оксидів металів

Позна- чення	Компоненти	Мольне співвідношення $\text{B}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{Me}_x\text{O}_y:\text{Me}_x\text{O}_y$
K <sub>30</sub>	B–P–Zr–Bi–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,15:0,15
K <sub>31</sub>	B–P–Zr–Sr–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,15:0,15
K <sub>32</sub>	B–P–Bi–Sr–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,15:0,15
K <sub>33</sub>	B–P–Bi–W–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,15:0,15
K <sub>34</sub>	B–P–W–Sr–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,15:0,15
K <sub>35</sub>	B–P–Zr–W–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,15:0,15

Результати дослідження процесу конденсації МП і ПК з ФА у присутності бор-фосфор-оксидних каталізаторів, промотованих різними сумішами оксидів металів, показали, що конверсія вихідних реагентів зростає зі збільшенням температури в присутності усіх досліджених каталізаторів (рис. 5.9). В присутності каталізатора, промотованого  $\text{ZrO}_2:\text{Bi}_2\text{O}_3$ , сумарна конверсія МП і ПК досягає найбільшого значення 81,9 % при температурі 683 К, а найменше значення конверсії (16,4 %) одержано при температурі 563 К у присутності каталізатора, промотованого  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{SrO}$ . Оскільки оксид стронцію має основний характер, це також підтверджує те, що конверсія процесу на каталізаторах, промотованих основними оксидами є доволі низькою.

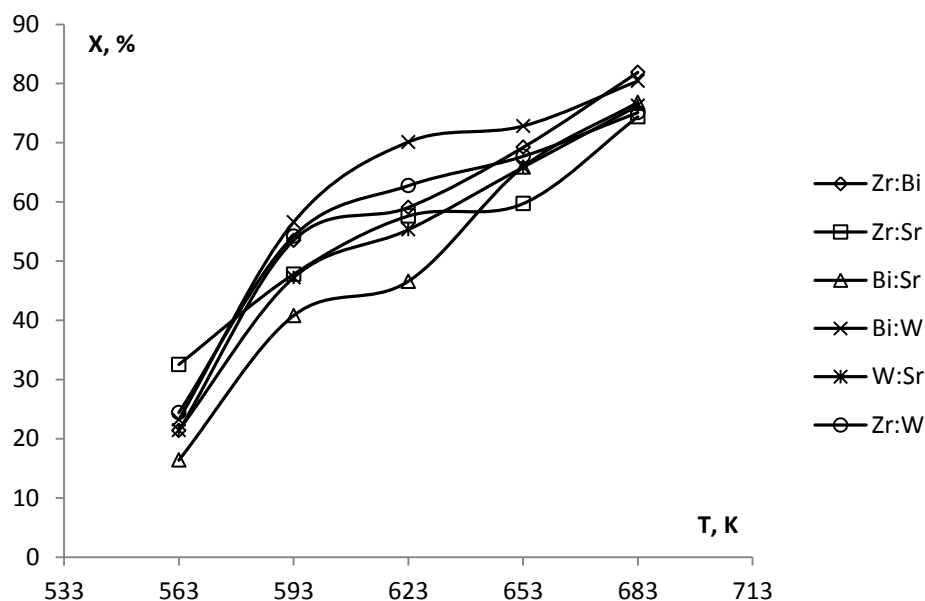


Рис. 5.9. Залежність сумарної конверсії метилпропіонату і пропіонової кислоти від температури при часі контакту 12 с.

Встановлено, що сумарна селективність утворення ММА і МАК спадає з ростом температури, що зумовлено активним утворенням ДЕК при температурах понад 623 К (рис. 5.10), аналогічно як і для каталізаторів з індивідуальними оксидними промоторами. У присутності каталізатора, промотованого оксидами  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{SrO}$  досягнуто найвищого значення сумарної селективності утворення ММА і МАК – 100 % при температурі 563 К. Слід зазначити, що на всіх досліджених каталізаторах сумарна селективність при температурах 563 – 593 К знаходиться в межах 94 – 98 %, тобто всі розроблені каталізатори є високоселективними. Порівнюючи результати з індивідуальними оксидами цирконію, вісмуту і вольфраму у процесі без метанолу, вдалося досягнути підвищення сумарної селективності процесу на усіх розроблених каталітичних системах, промотованих сумішами оксидів.

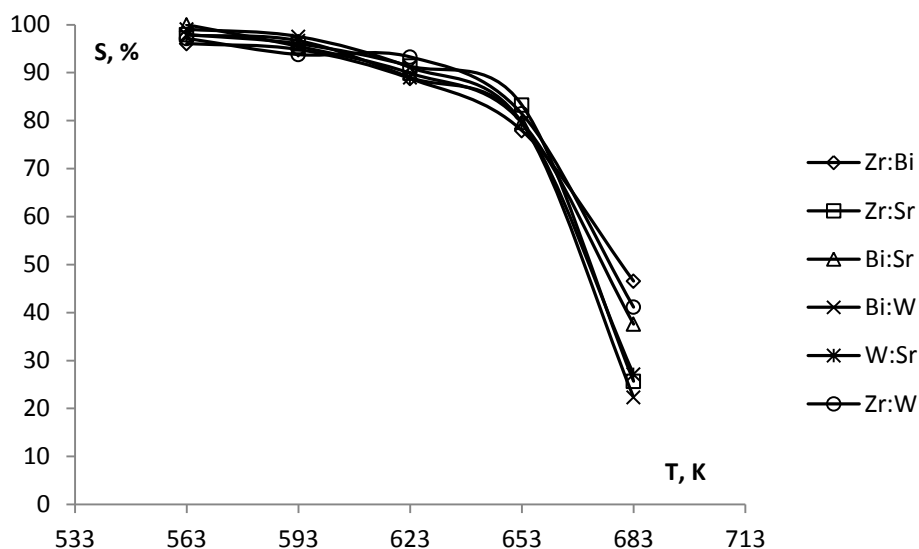


Рис. 5.10. Залежність сумарної селективності утворення метилметакрилату і метакрилової кислоти від температури при часі контакту 12 с.

Сумарний вихід МАК і ММА суттєво зростає при підвищенні температури до 623 К на всіх досліджених каталізаторах (рис. 5.11), що зумовлено суттєвим збільшенням конверсії вихідних реагентів МП і ПК при відносно незначному зниженні селективності в цих умовах.

При підвищенні температури більше 623 К сумарний вихід ММА і МАК зменшується внаслідок різкого зниження селективності утворення цільових продуктів при високих температурах. Найвищий вихід метакрилатів – 63,9 % при сумарній селективності утворення цільових продуктів 91,4 % одержано при температурі 623 К на каталізаторі, промотованому сумішшю оксидів  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$ . Таким чином, оптимальним за сумарним виходом ММА і МАК є бор-фосфор-оксидний каталізатор, промотований сумішшю оксидів  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$ .

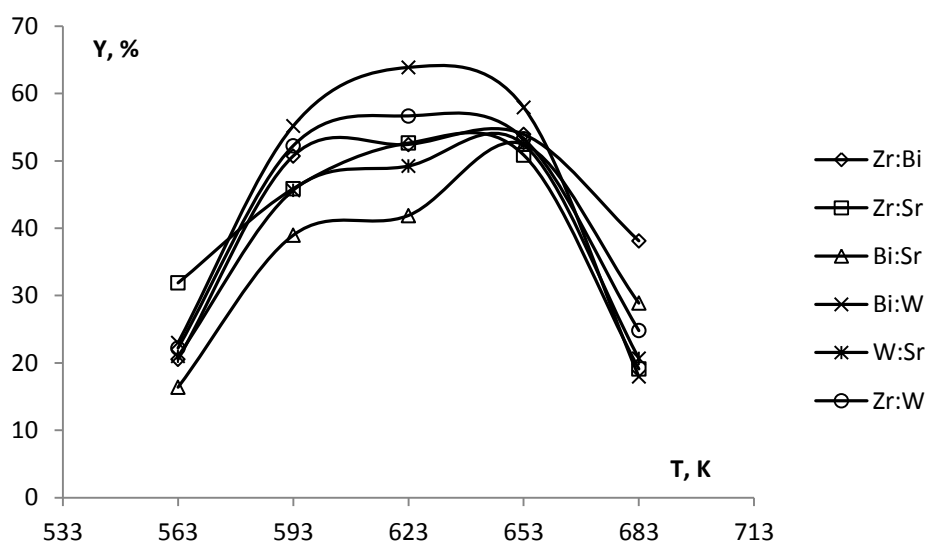


Рис. 5.11. Залежність сумарного виходу MMA і МАК від температури процесу при часі контакту 12 с.

Також встановлено, що сумарний вихід метакрилатів за один прохід на каталізаторі, промотованому сумішшю оксидів  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{SrO}$ , на якому одержано найвищу сумарну селективність 100 %, становить 16,3 % при температурі 563 К, що на 7 % менше порівняно з каталізатором, промотованому індивідуальним оксидом вісмуту, на якому також було досягнуто 100 % селективності, однак у процесі з додаванням метанолу

Також активним є каталізатор, промотований сумішшю оксидів  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$ . В присутності цього каталізатора одержано сумарний вихід MMA і МАК 55,2 % та сумарну селективність їх утворення 97,5 % при температурі 593 К і часі контакту 12 с.

Однак, як видно з табл. 5.3, найвищу селективність утворення MMA, що є більш цінним продуктом, одержано в присутності каталізатора, промотованого сумішшю оксидів  $\text{ZrO}_2:\text{WO}_3$ , отже саме цей каталізатор є оптимальним за виходом MMA з врахуванням рециркуляції непрореагованих реагентів.

Таблиця 5.3.

Вплив суміші оксидів металів на каталітичні властивості В-Р-О<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора у процесі конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом; температура 563 – 683 К

Каталізатор	T, К	X, %	S <sub>ММА</sub> , %	S <sub>МАК</sub> , %
K <sub>30</sub> В-Р-Zr-Bi-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	683	81,9	1,5	45,1
	653	69,2	3,6	74,4
	623	59,1	5,1	83,7
	593	53,5	2,3	92,5
	563	21,4	3	93,1
K <sub>31</sub> В-Р-Zr-Sr-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	683	74,4	1,4	24,3
	653	59,7	3,8	81,4
	623	57,6	4,8	86,6
	593	47,8	2,7	93,4
	563	32,6	4,4	93,6
K <sub>32</sub> В-Р-Bi-Sr-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	683	76,8	2,9	34,7
	653	65,9	2,6	77
	623	46,6	3	86,9
	593	40,8	3,1	92,4
	563	16,4	3,8	96,2
K <sub>33</sub> В-Р-Bi-W-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	683	80,4	0,8	21,5
	653	72,8	3	76,6
	623	70,1	2	89,1
	593	56,6	1,4	96,1
	563	23,2	3,8	95,3
K <sub>34</sub> В-Р-W-Sr-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	683	76,2	1,1	26
	653	65,9	2,1	77,5
	623	55,3	4,1	84,9
	593	47,2	3	93,6
	563	21,5	4,3	93,5
K <sub>35</sub> В-Р-Zr-W-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	683	75,1	3,1	29,9
	653	67,7	9,9	68,9
	623	62,7	13,6	76,7
	593	54,2	6,8	89,6
	563	24,4	6,7	84,3

Також цей каталізатор має найвищу селективність утворення ММА (рис. 5.12) та найвищий сумарний вихід ММА і МАК (рис. 5.13) порівняно з каталізаторами, промотованими індивідуальними оксидами металів, у процесі конденсації МП і ПК з ФА без метанолу. Максимальний сумарний вихід метакрилатів на цьому каталізаторі складає 56,6 % і одержаний при на 30 К нижчій температурі – 623 К порівняно з іншими найбільш селективними щодо утворення ММА каталітичними системами.

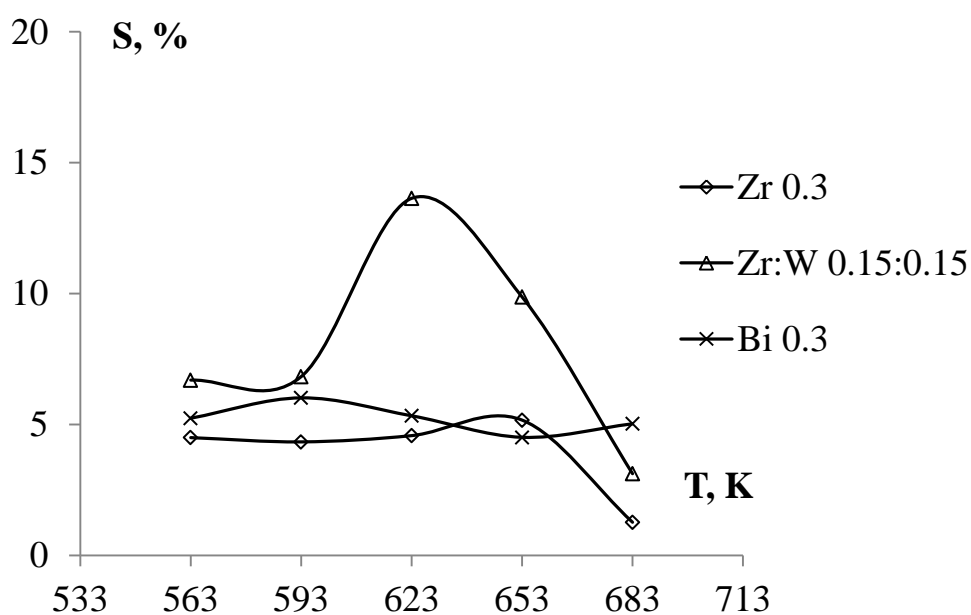


Рис. 5.12. Залежність селективності утворення ММА від температури процесу при часі контакту 12 с.

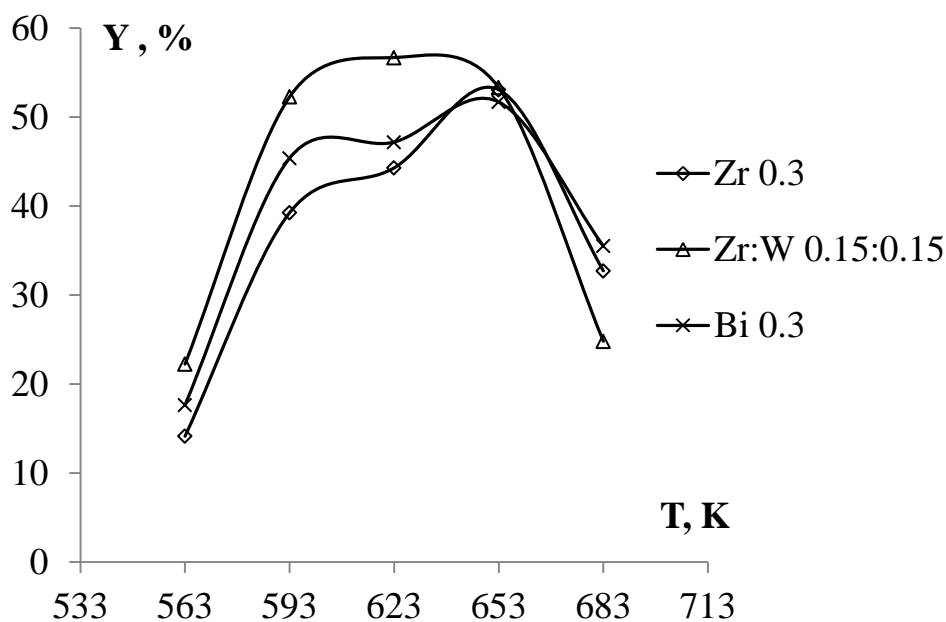


Рис. 5.13. Залежність сумарного виходу MMA і МАК від температури процесу при часі контакту 12 с.

З метою подальшого підвищення селективності утворення MMA каталізатор, промотований сумішшю оксидів цирконію та вольфраму, випробувано у процесі з додаванням метанолу до реакційної суміші. Також є доцільним порівняти одержані дані з результатами, отриманими у процесі з метанолом на каталізаторах, промотованих індивідуальними оксидами цирконію і вісмуту, що є оптимальними за селективністю утворення MMA та за сумарною селективністю утворення метакрилатів відповідно.

Встановлено, що додавання метанолу до реакційної суміші дозволяє збільшити співвідношення MMA/МАК в продуктах реакції (рис. 5.14), і найбільше підвищення селективності утворення MMA спостерігається саме в присутності каталізатора, промотованого сумішшю оксидів вольфраму і цирконію. На цьому ж каталізаторі, що був кращим у процесі без метанолу, одержано найбільше співвідношення MMA/МАК, отже цей каталізатор є оптимальним за селективністю утворення MMA і в процесі з метанолом. Найвище значення співвідношення MMA/МАК (0,27) досягнуто при температурі 623 К при якій одержано сумарну селективність утворення MMA і МАК 93,3 % та їх сумарний вихід 46,7 %. На каталізаторах, промотованих

індивідуальними оксидами цирконію та вісмуту, додавання метанолу також збільшує співвідношення MMA/МАК, однак менш суттєво.

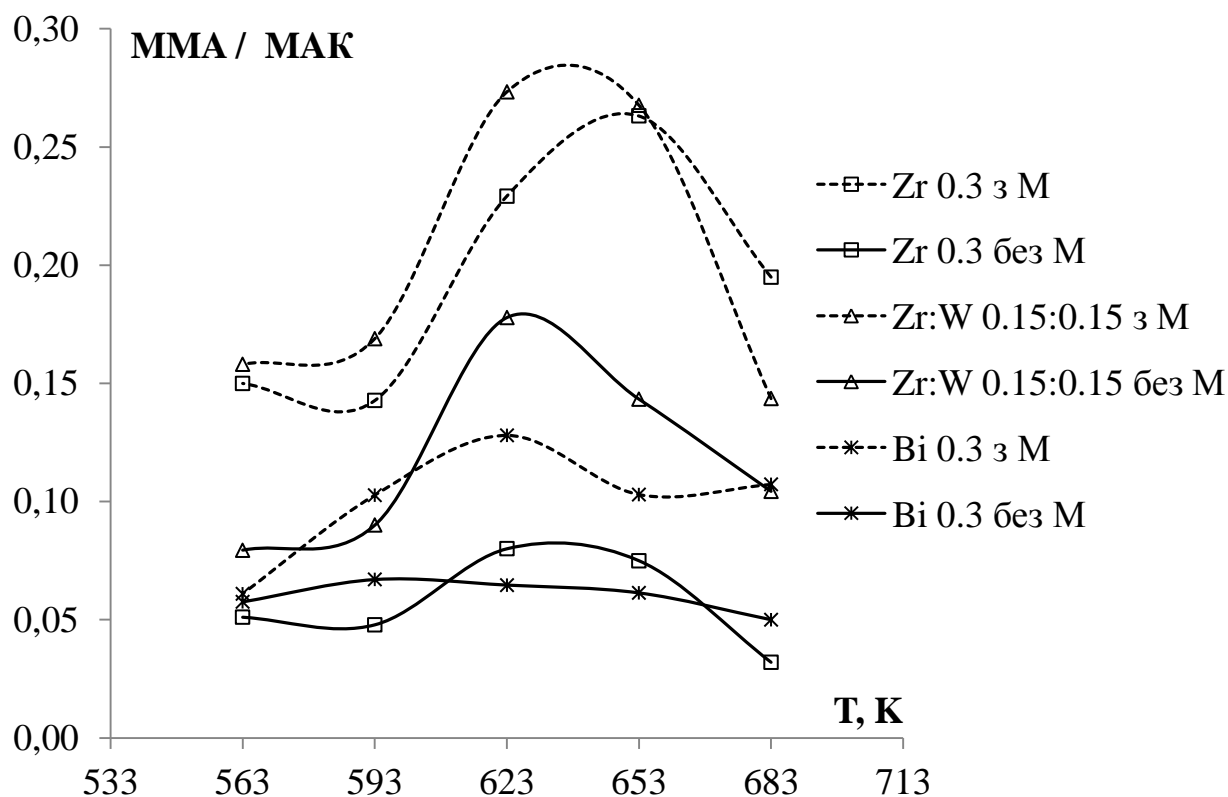


Рис. 5.14. Залежність співвідношення MMA/МАК від температури у процесі з додаванням метанолу та без нього

Сумарна селективність утворення цільових продуктів при оптимальній температурі 623 К також є найвищою на каталізаторі  $K_{35}$ , промотованому сумішшю оксидів вольфраму і цирконію. Хоча сумарний вихід MMA і МАК на каталізаторі  $K_{29}$ , промотованому оксидом вісмуту, є більшою на 4,8 %, однак як сумарна селективність утворення метакрилатів так і селективність утворення MMA є значно меншими (табл. 5.4).

Таким чином можна зробити висновок, що  $B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$  каталітична система є оптимальною для процесу суміщених реакцій конденсації МП і ПК з ФА та естерифікації метанолом. Подальші дослідження впливу часу контакту і зміни кількості промотора здійснювалися саме для цього каталізатора.



Таблиця 5.4.

Порівняльна таблиця сумарної селективності та сумарного виходу ММА і МАК в присутності метанолу

Каталізатор	T, K	X, %	S <sub>ММА+МАК</sub> , %	Y <sub>ММА+МАК</sub> , %
K <sub>26</sub> B-P-Zr-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	683	68,9	50,1	34,6
	653	60	85,9	51,5
	623	47,6	91	43,3
	593	25	95,1	23,8
	563	11,9	98,5	11,7
K <sub>29</sub> B-P-Bi-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	683	71,5	49,3	35,2
	653	66,3	81,2	53,9
	623	56,2	91,7	51,5
	593	33,1	100	33
	563	23,6	100	23,6
K <sub>35</sub> B-P-Zr-W-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	683	72	41,1	29,6
	653	63,6	81,4	51,8
	623	50,1	93,3	46,7
	593	44	93,8	41,3
	563	20	97,1	19,4

Дослідження впливу часу контакту на параметри процесу конденсації МП і ПК з ФА та естерифікації метанолом на каталізаторі K<sub>35</sub> були виконані при оптимальній температурі процесу 623 К. Як видно з рис. 5.15, при збільшенні часу контакту до 16 с спостерігається збільшення конверсії реагентів. Натомість, сумарна селективність та вихід ММА і МАК досягають максимуму при 12 с, і зменшуються при подальшому збільшенні часу контакту. Отже, час контакту 12 с є оптимальним для досліджуваного процесу на даному каталізаторі.

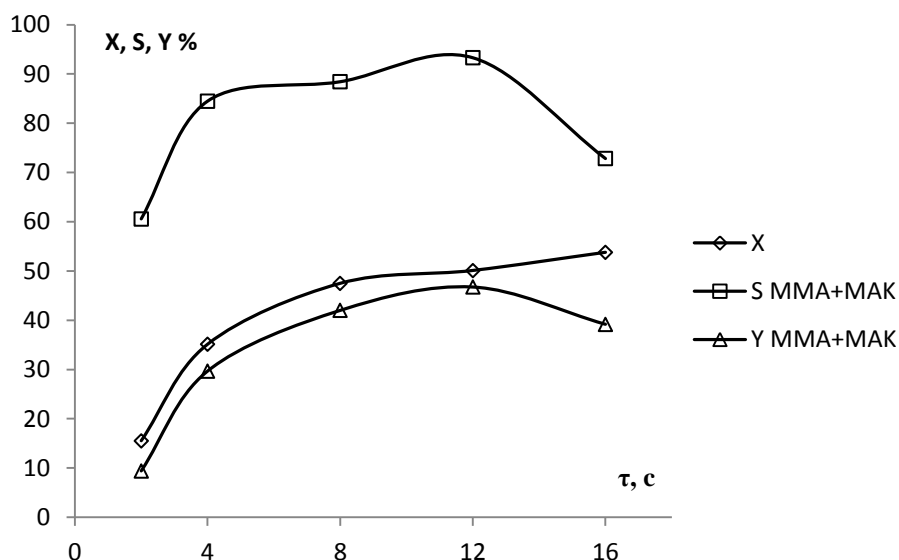


Рис. 5.15. Залежність параметрів процесу суміщеної конденсації МП і ПК з ФА та естерифікації метанолом від часу контакту при температурі 623 К, суміш промоторів оксиди вольфраму і цирконію, X – сумарна конверсія МП і ПК

Далі було вирішено збільшити вміст суміші оксидів вольфраму і цирконію в каталізаторі та встановити зміну параметрів процесу конденсації МП і ПК з ФА. Було приготовано каталізатор В–Р–Zr–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> з атомним співвідношенням компонентів 3:1:0.3:0.3 (K<sub>36</sub>). Отримані результати (табл. 5.5) показують, що збільшення вмісту вольфраму і цирконію призводить до зниження як конверсії реагентів, так і сумарної селективності утворення ММА і МАК. Це підтверджує попередньо одержані результати, що збільшення сумарного вмісту оксидних промоторів понад 0,3 негативно впливає на параметри процесу. Оскільки даний каталізатор показав гірші результати, ніж каталізатор зі співвідношенням 3:1:0,15:0,15 у процесі без додавання метанолу, то перебіг процесу в присутності метанолу на цьому каталізаторі не досліджували.

Таблиця 5.5.

Вплив підвищеного вмісту суміші оксидів вольфраму і цирконію на каталітичні властивості  $B-P-O_x/SiO_2$  каталізатора у процесі конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом; температура 563 – 683 К

Каталізатор	T, К	X, %	S <sub>ММА</sub> , %	S <sub>МАК</sub> , %	S <sub>ММА+МАК</sub> , %	Y <sub>ММА+МАК</sub> , %
K <sub>36</sub> B-P-Zr-W-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	683	83	2,1	33,3	35,4	29,4
	653	63,5	7,6	70,2	77,8	49,4
	623	57,4	8,6	75	83,6	48
	593	33,8	5,7	83,1	88,8	30
	563	14,1	4,2	85	87,2	12,3

Підсумовуючи отримані результати, можна зробити висновок, що оптимальними умовами процесу суміщених реакцій конденсації МП і ПК з ФА та естерифікації метанолом і без нього є температура 623 К і час контакту 12 с. За цих умов найбільш активною та селективною є каталітична система B-P-Zr-W-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> з атомним співвідношенням компонентів 3:1:0,15:0,15.

### 5.3. Дослідження процесу конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у присутності метанолу

Реалізація суміщеного процесу за реакціями конденсації ПК і ФА та естерифікації метанолом надає можливість об'єднати дві стадії виробництва ММА в одну, що значно спрощує промисловий процес. Було прийнято рішення дослідити газофазний процес конденсації ПК і ФА у присутності метанолу на каталізаторі K<sub>26</sub> (B:P:Zr = 3:1:0,3), що є активним у процесі конденсації МП та ФА, і на каталізаторі K<sub>35</sub> (B:P:Zr:W = 3:1:0,15:0,15), що проявив найвищу активність у суміщеному процесі за реакціями конденсації МП і ПК з ФА та естерифікації метанолом. Отримані результати проведених досліджень на обох каталізаторах порівняно між собою. Процес проводили при температурі в межах 563 – 683 К, часі контакту 12 с та еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів ПК:ФА:метанол = 1:1:1.

Як видно з рис. 5.16, на каталізаторі  $K_{26}$  при підвищенні температури зростають конверсія ПК та селективність утворення МАК, що утворюється у результаті конденсації ПК і ФА. Також внаслідок естерифікації ПК і метанолу утворюється МП, селективність за яким зі збільшенням температури знижується. Селективність утворення ММА практично не змінюється в дослідженому інтервалі температур. Конверсія ПК зростає до температур 653-683 К і складає 55, % при 653 К.

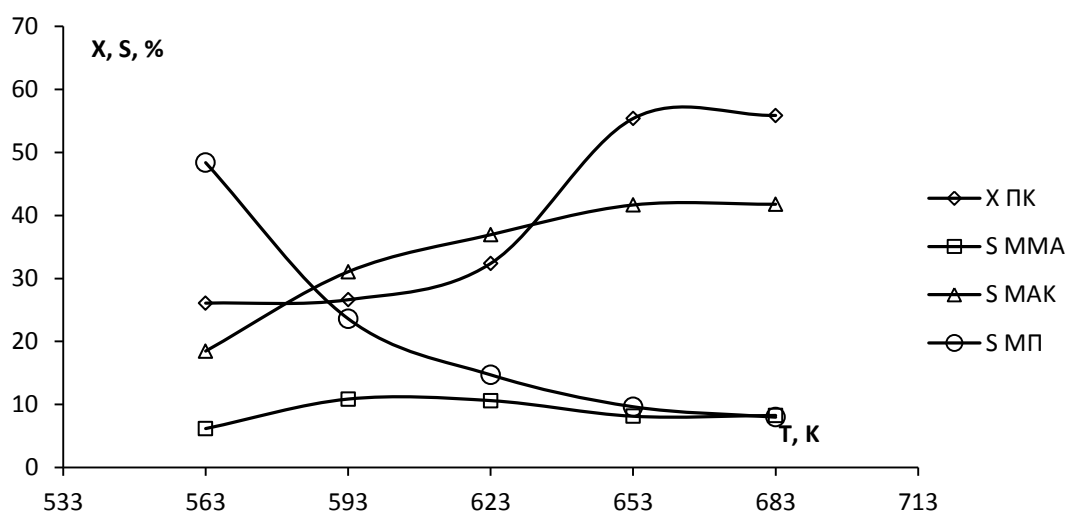


Рис. 5.16. – Залежність конверсії пропіонової кислоти та селективності утворення продуктів реакції від температури при часі контакту 12 с на каталізаторі  $K_{26}$

Залежність селективності утворення цільових продуктів ММА і МАК від часу контакту в температурних межах 563 – 683 К є екстремальною і досягає максимуму при часі контакту 12 с (рис. 5.17). Найбільше значення сумарної селективності – 50 % одержано при 683 К, але при 653 К селективність є лише трохи нижчою – 49,7 %, тому вважаємо цю температуру оптимальною.

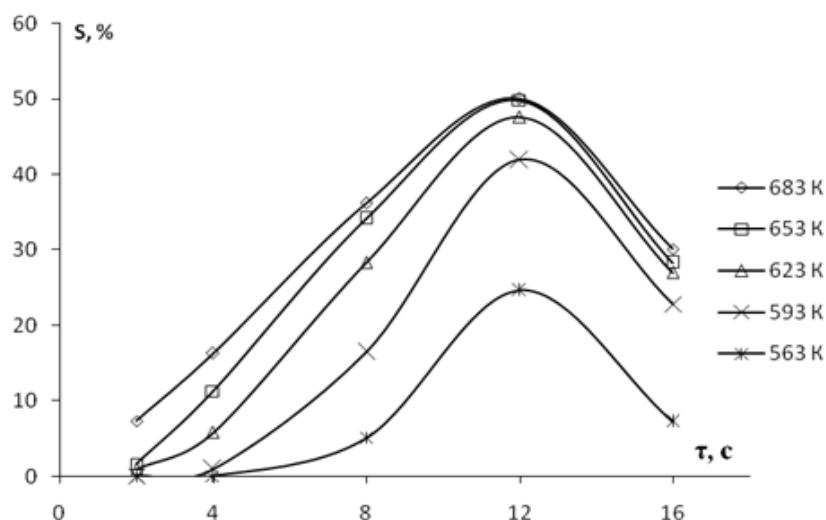


Рис. 5.17. – Залежність сумарної селективності утворення ММА та МАК від часу контакту при температурі 563-683 К на каталізаторі  $K_{26}$ .

Також встановлено залежність виходу метакрилатів від температури на досліджуваному каталізаторі (рис. 5.18). Найвищий сумарний вихід ММА і МАК – 27,6 % отримано при температурі 653 К та часі контакту 12 с. На досліджуваному каталізаторі  $K_{26}$ , в умовах перебігу процесу, побічним продуктом є МП з виходом до 10 %, котрий можна виділити як товарний продукт.

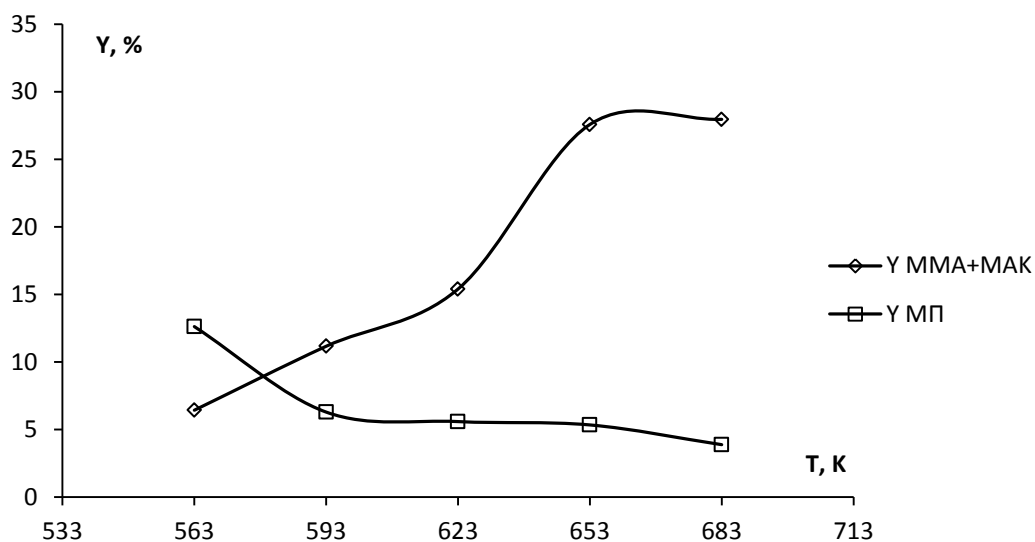


Рис. 5.18. – Залежність виходу продуктів від температури процесу при часі контакту 12 с на каталізаторі  $K_{26}$ .

Отже, оптимальними умовами можна обрати час контакту 12 с та температуру 653 К, при яких було одержано конверсію ПК 55,4 % і сумарну селективність утворення MMA та МАК 27,6 %. При використанні в даному процесі рециркуляції непрореагованих реагентів, то вихід метакрилатів складатиме 49,7 %. Також в обраних оптимальних умовах вихід метилпропіонату складає 5 %. Недоліком даного катализатора в цьому процесі можна вважати низьку селективність утворення цільових продуктів.

В присутності катализатора  $K_{35}$ , промотованого сумішшю оксидів вольфраму і цирконію, конверсія ПК із ростом температури збільшується, досягаючи максимального значення 60,2 % при температурі 683 К (рис. 5.19).

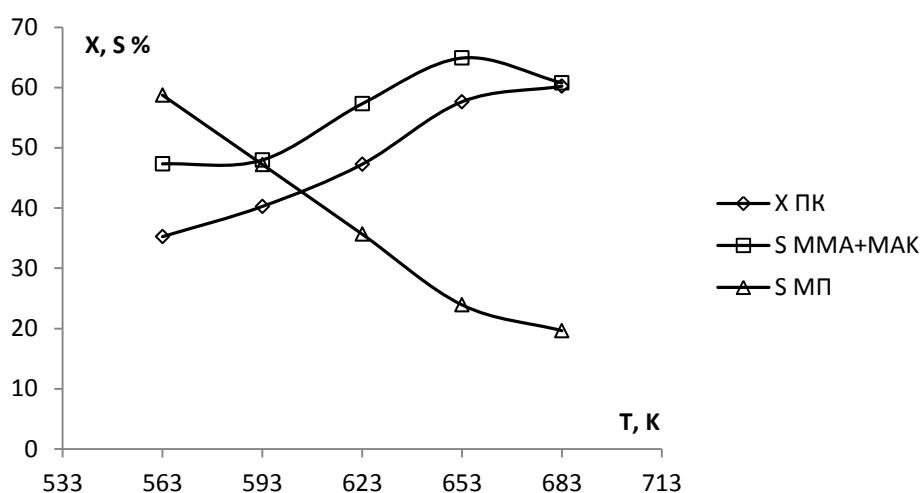


Рис. 5.19. Залежність конверсії пропіонової кислоти, сумарної селективності утворення MMA та МАК і селективності утворення МП від температури при часі контакту 12 с на катализаторі  $K_{35}$

Сумарна селективність утворення MMA і МАК збільшується до температури 653 К і складає 64,9 %. При вищих температурах відбувається незначне її зниження. На відміну від селективності утворення метакрилатів, селективність утворення МП спадає при підвищенні температури процесу. Максимальне її значення складає 58,7 % при температурі 563 К.

При порівнянні з результатами, одержаними у присутності катализатора, промотованого індивідуальним оксидом цирконію (при оптимальній

температурі 653 К) конверсія ПК на каталізаторі  $K_{35}$  є дещо вищою (на 2,3 %), а сумарна селективність утворення ММА і МАК є вищою на 15 %.

Стосовно виходу продуктів реакції, то при збільшенні температури вихід МП знижується, вихід діетилкетону збільшується, сумарний вихід ММА і МАК має максимум при 653 К (рис 5.20). Найбільший вихід цільових ММА і МАК при цій температурі складає 37,4 %, а виходи МП і ДЕК – 13,8 % і 6,4 % відповідно. В порівнянні з результатами на каталізаторі  $K_1$ , сумарний вихід цільових продуктів зростає на 9,8 %.

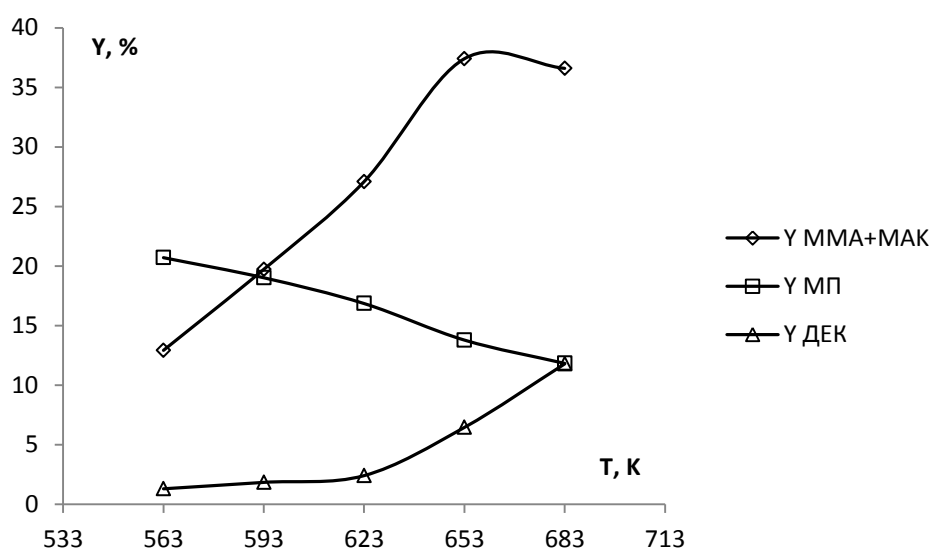


Рис. 5.20. Залежність виходу продуктів реакції від температури при часі контакту 12 с на каталізаторі  $K_{35}$

Отже, оптимальними умовами суміщеного процесу за реакціями конденсації ПК з ФА та естерифікації метанолом є температура 653 К та час контакту 12 с, а більш активним, як і у випадку конденсації МП і ПК з ФА та естерифікації метанолом – є каталізатор  $B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$ , що забезпечує високий сумарний вихід метакрилатів і для даного процесу. У випадку рециркуляції непрореагованих реагентів, сумарний вихід ММА і МАК складатиме 64,9 %.

#### 5.4. Дослідження впливу фізико-хімічних характеристик каталізаторів на параметри процесу суміщеної конденсації насичених карбонових кислот та їх естерів з формальдегідом.

##### Визначення питомої поверхні каталізаторів

Далі було визначено фізико-хімічні характеристики поверхні каталізаторів і встановлено їх взаємозв'язок з активністю каталізаторів у процесі суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом. Визначено питому площу поверхні каталізаторів, кислотні властивості їх поверхні та пористість (табл. 5.6, 5.7).

Таблиця 5.6

Характеристики поверхневої та пористої структури досліджених каталізаторів

Позначення	Компоненти	Атомне	$S_{\text{пит}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$R_{\text{пор}},$ нм
		співвідношення В:Р:Ме			
K <sub>26</sub>	B-P-Zr-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,3	286	0,792	3,93
K <sub>29</sub>	B-P-Bi-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,3	318	0,634	3,51
K <sub>14</sub>	B-P-W-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,3	389	0,547	3,30
K <sub>30</sub>	B-P-Zr-Bi-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,15:0,15	284	0,782	3,94
K <sub>31</sub>	B-P-Zr-Sr-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,15:0,15	317	0,737	3,93
K <sub>32</sub>	B-P-Bi-Sr-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,15:0,15	239	0,736	4,85
K <sub>33</sub>	B-P-Bi-W-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,15:0,15	274	0,745	4,84
K <sub>34</sub>	B-P-W-Sr-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,15:0,15	256	0,810	3,94
K <sub>35</sub>	B-P-Zr-W-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,15:0,15	348	0,691	3,61
K <sub>36</sub>	B-P-Zr-W-O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3:1:0,3:0,3	280	0,761	3,94

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

Серед розроблених каталізаторів, промотованих індивідуальними оксидами цирконію, вольфраму та їх сумішшю, їх питома поверхня загалом корелює з каталітичною активністю у процесі суміщеної конденсації МП і ПК з



ФА та естерифікації метанолом. Каталізатор  $K_{14}$ , промотований оксидом вольфраму, характеризується найвищою конверсією вихідних реагентів (68,7 % при 653 К) та питомою поверхнею серед розглянутих каталізаторів, що складає  $389 \text{ м}^2/\text{г}$ , тоді як каталізатор  $K_{26}$ , промотований оксидом цирконію, має найменшу питому поверхню –  $286 \text{ м}^2/\text{г}$  і є менш активним у даному процесі (конверсія 59,9 % при 653 К). Каталізатор  $K_{35}$ , промотований сумішшю оксидів, має середні значення конверсії (63,6 % при 653 К) та питомої поверхні ( $348 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

### Дослідження пористості каталізаторів

Результати досліджень пористої структури каталізаторів наведено в табл.

5.6. Встановлено, що середній радіус пор досліджених каталізаторів знаходиться у межах 3,3 – 3,93 нм.

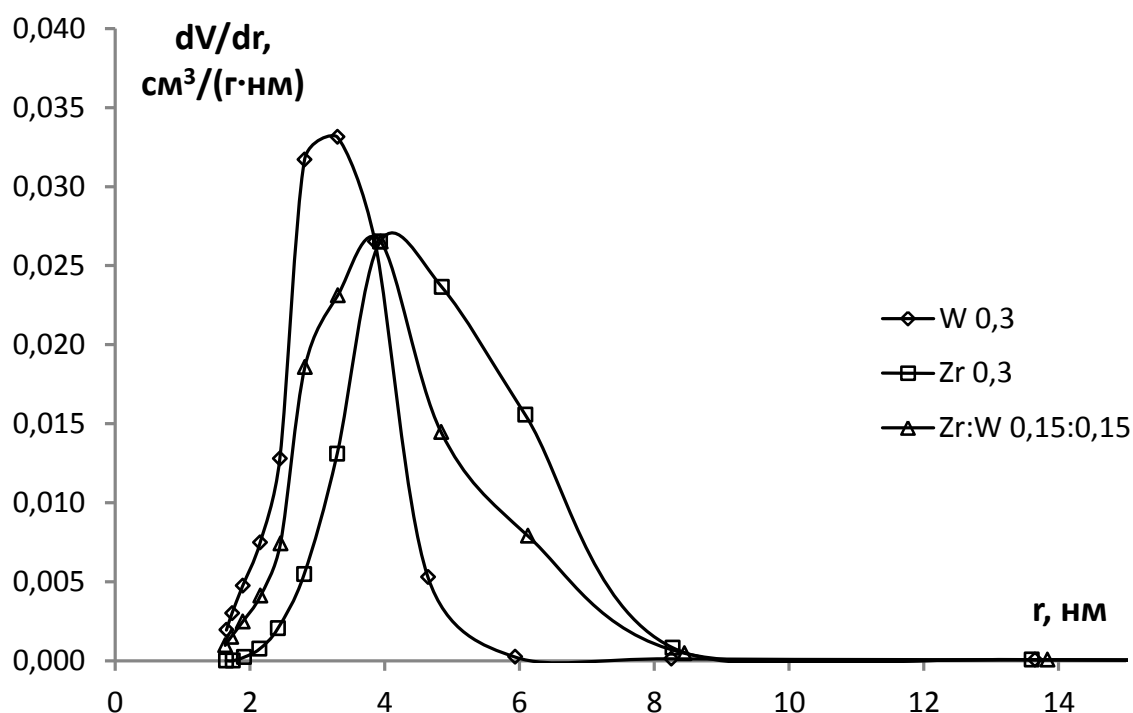


Рис. 5.21. Диференційний розподіл об'єму пор за радіусом каталізаторів  $K_{14}$ ,  $K_{26}$  та  $K_{35}$  із різним складом промоторів

Каталізатори  $K_{26}$ ,  $K_{14}$  та  $K_{35}$ , промотовані індивідуальними оксидами цирконію, вольфраму та їх сумішшю відповідно, мають практично однаковий середній радіус пор, але залежно від промотора змінюється розподіл пор за розміром (рис. 5.21). Одержані результати показали, що, як і у випадку

конденсації МП з ФА (розділ 4.5), існує кореляція між селективністю за метакрилатами та часткою пор з радіусом 3,6 – 6 нм ( $n_{3,6-6}$ ) у каталізаторах (рис. 5.22). Каталізатор  $K_{35}$ , що має найбільшу частку пор з радіусом 3,6 – 6 нм, також забезпечує найвищу сумарну селективність утворення метилметакрилату та метакрилової кислоти. Каталізатор  $K_{14}$ , промотований оксидом вольфраму, найбільшу частку дрібних пор (менше 3 нм), тому селективність утворення метакрилатів на ньому є дещо нижчою.

Отже, процес суміщеної конденсації МП і ПК з ФА також найбільш сприятливо відбувається саме у порах з радіусом 3,6 – 6 нм.

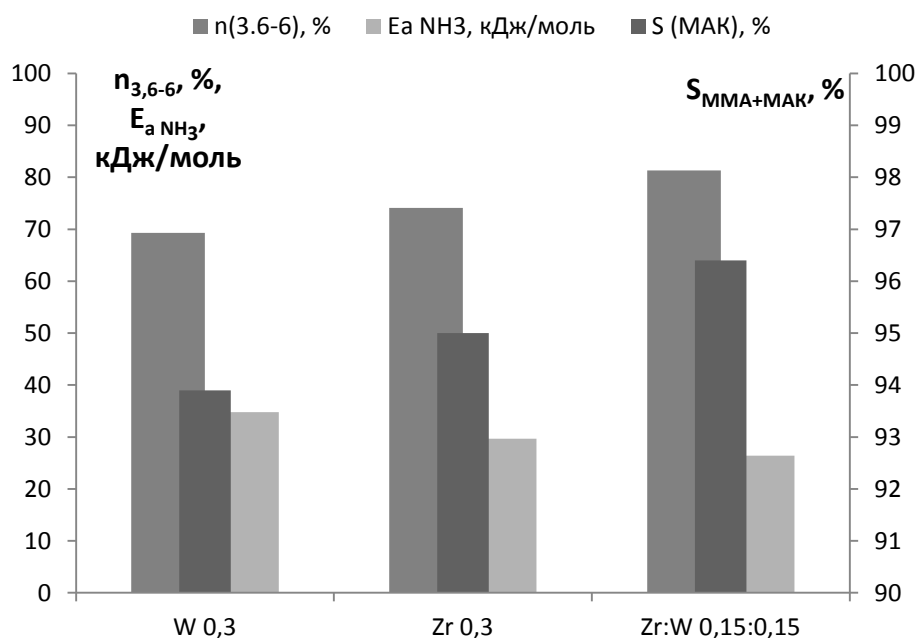


Рис. 5.22. Сумарна селективність утворення ММА та МАК при температурі 623 К та часі контакту 12 с, частка пор радіусом 3,6 – 6 нм та енергія активації десорбції аміаку з поверхні каталізаторів  $K_{14}$ ,  $K_{26}$  та  $K_{35}$

### Поверхнева кислотність каталізаторів

Виходячи з результатів досліджень (табл. 5.7), поверхнева кислотність розроблених каталізаторів, промотованих індивідуальними оксидами цирконію, вольфраму та їх сумішшю, корелює з їх каталітичною активністю у процесі суміщеної конденсації МП і ПК з ФА та естерифікації метанолом. Каталізатор  $K_{14}$ , промотований оксидом вольфраму, характеризується найвищою

конверсією вихідних реагентів та найвищою кислотністю поверхні серед розглянутих каталізаторів, що складає  $1,95 \text{ мкмоль/м}^2$ , тоді як каталізатор  $K_{26}$ , промотований оксидом цирконію, має найменшу поверхневу кислотність –  $1,48 \text{ мкмоль/м}^2$  і є найменш активним у даному процесі. Каталізатор  $K_{35}$ , промотований сумішшю оксидів, має середні значення поверхневої кислотності та конверсії.

Таблиця 5.7

Кислотність каталізаторів  $K_{14}$ ,  $K_{26}$  та  $K_{35}$ 

Позначення	Компоненти	Атомне співвідношення	Загальна кислотність поверхні, $\text{мкмоль/м}^2$	$E_{a \text{ NH}_3}$ , кДж/моль	$X_{\text{МП+ПК}}$ , %
		В:Р:Ме			
$K_{14}$	$\text{В-P-W-O}_x/\text{SiO}_2$	3:1:0,3	1,95	34,8	68,7
$K_{26}$	$\text{В-P-Zr-O}_x/\text{SiO}_2$	3:1:0,3	1,49	29,7	59,9
$K_{35}$	$\text{В-P-Zr-W-O}_x/\text{SiO}_2$	3:1:0,15:0,15	1,78	26,4	63,6

Примітка:  $E_{a \text{ NH}_3}$  – енергія активації десорбції аміаку з поверхні каталізатора, кДж/моль;  $X_{\text{МП+ПК}}$  – сумарна конверсія метилпропіонату і пропіонової кислоти в процесі їх суміщеної конденсації з формальдегідом та естерифікації метанолом при 653 К та 12 с.

Також визначено силу кислотних центрів каталізаторів  $K_{14}$ ,  $K_{26}$  та  $K_{35}$  за енергією активації десорбції аміаку з їх поверхні (табл. 5.7). Встановлено, що каталізатор  $K_{13}$ , що забезпечує найбільшу сумарну селективність утворення метакрилатів, має найменшу  $E_{a \text{ NH}_3}$ , а, отже, і найслабші кислотні активні центри. З рис. 5.22 видно, що, аналогічно до процесу конденсації МП з ФА (розділ 4.5), існує зворотна кореляція між селективністю за метакрилатами та силою кислотних активних центрів каталізатора. Таким чином, для процесу суміщеної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом оптимальними також є слабкі кислотні центри, що характеризуються  $E_{a \text{ NH}_3}$  не більше 30 кДж/моль.

### 5.5. Висновки.

Розроблено нові високоефективні каталітичні системи для процесу суміщеної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом на основі оксидів фосфору і бору, промотованих оксидами металів та їх сумішами. Встановлено оптимальний за виходом і селективністю утворення метилметакрилату та метакрилової кислоти каталізатор  $V-P-Zr-W-O_x/SiO_2$  з атомним співвідношенням компонентів 3:1:0,15:0,15. У оптимальних умовах процесу при температурі 623 К і часі контакту 12 с сумарний вихід метилметакрилату і метакрилової кислоти складає 46,7 % за один прохід, і 93,3 % з урахуванням рециркуляції, що на 9,5 % вище порівняно з процесом конденсації метилпропіонату і формальдегіду.

Встановлено, що каталізатор  $V-P-Bi-O_x/SiO_2$ , при температурі 593 К дозволяє одержувати метилметакрилат і метакрилову кислоту із селективністю 100 %, що є перспективним з точки зору створення безвідходного виробництва. Однак вихід продуктів складає всього 33,1 %, що зумовить додаткові витрати на розділення та рециркуляцію.

Встановлено високу ефективність і активність розробленого каталізатора  $V-P-Zr-W-O_x/SiO_2$  з атомним співвідношенням компонентів 3:1:0,15:0,15 і у процесі суміщеної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у газовій фазі з одержанням метилметакрилату і метакрилової кислоти. В оптимальних умовах процесу (температура 653 К і час контакту 12 с) сумарний вихід метакрилатів складає 37,4 % за один прохід, і 64,9 % з врахуванням рециркуляції непрореагованих реагентів.

Встановлено і підтверджено пряму залежність між активністю каталізаторів та кислотністю їх поверхні, а також зворотну залежність між селективністю за акрилатами та силою кислотних активних центрів. Показано, що процеси конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду найбільш ефективно відбуваються у порах радіусом 3,6 – 6 нм на відносно

слабких кислотних активних центрах з енергією активації десорбції аміаку не вище 30 кДж/моль.

В табл. 5.8, 5.9 наведено порівняння ефективності найкращих розроблених каталітичних систем ( $K_{14}$ ,  $K_{26}$  та  $K_{35}$ ) за сумарним виходом та селективністю утворення метакрилової кислоти і метилметакрилату у всіх досліджених процесах одержання метакрилатів в оптимальних для кожного процесу умовах.

Таблиця 5.8.

Сумарний вихід метакрилової кислоти і метилметакрилату, %

Позначення	Каталізатор	ПК+ФА	МП+ФА	МП+ПК+ФА	МП+ПК+ФА+М
		593 К	653 К	653 К	623 К
$K_{14}$	$B-P-W-O_x/SiO_2$	<b>44,1</b>	48,8	53,1	40,6
$K_{26}$	$B-P-Zr-O_x/SiO_2$	39,7	<b>63,2</b>	50,5	43,3
$K_{35}$	$B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$	42,4	57,3	<b>56,6</b>	<b>46,7</b>

Таблиця 5.9.

Сумарна селективність утворення метакрилової кислоти і метилметакрилату, %

Позначення	Каталізатор	ПК+ФА	МП+ФА	МП+ПК+ФА	МП+ПК+ФА+М
		593 К	653 К	653 К	623 К
$K_{14}$	$B-P-W-O_x/SiO_2$	<b>93,7</b>	49,1	74,2	89,5
$K_{26}$	$B-P-Zr-O_x/SiO_2$	88,4	<b>65,4</b>	70,5	91,0
$K_{35}$	$B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$	90,2	59,8	<b>90,3</b>	<b>93,3</b>

Виходячи з наведених даних, обрано наступні оптимальні каталітичні системи:

- $B-P-W-O_x/SiO_2$  (3:1:0,3) для конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом (ПК+ФА)

- **B-P-Zr-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>** (3:1:0,3) для конденсації метилпропіонату з формальдегідом (МП+ФА)
- **B-P-Zr-W-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>** (3:1:0,15:0,15) для суміщеної конденсації пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом (ПК+МП+ФА)
- **B-P-Zr-W-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>** (3:1:0,15:0,15) для суміщеної конденсації пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом та естерифікації метанолом (ПК+МП+ФА+М)

Дані каталізатори були використані в подальших дослідженнях з метою встановлення кінетики процесів.

Слід зазначити, що **B-P-Zr-W-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>** каталізатор є високоефективним у всіх досліджених процесах, і може бути використаний також у процесах конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом та конденсації метилпропіонату з формальдегідом лише з дещо нижчими виходами і селективностями.

## РОЗДІЛ 6

### КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОГО ОДЕРЖАННЯ АКРИЛАТНИХ МОНОМЕРІВ

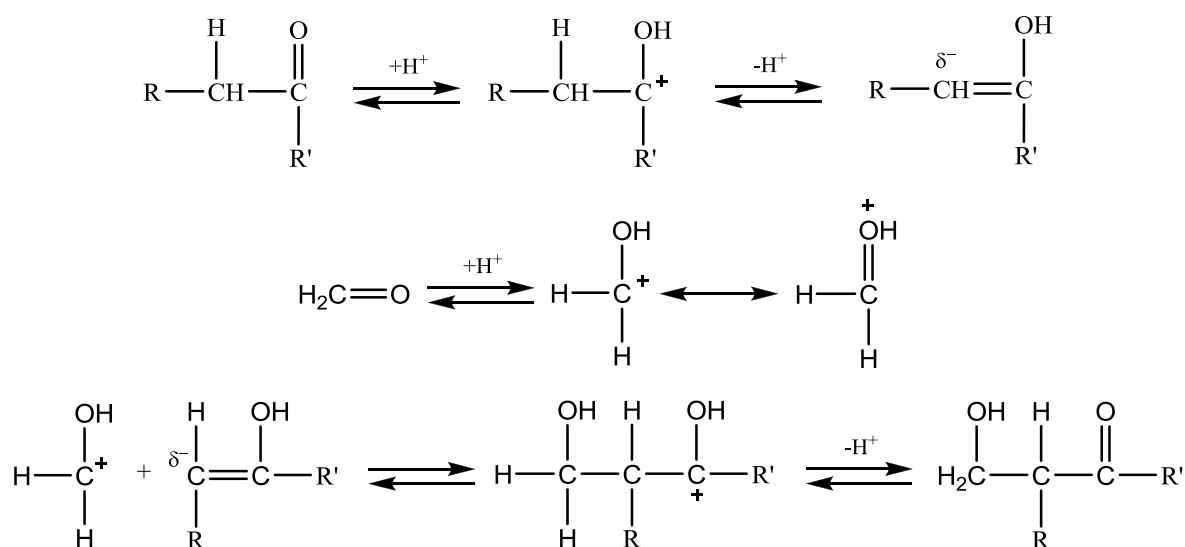
#### 6.1. Кінетичні закономірності гетерогенно-каталітичної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом

Кінетичні дослідження реакції конденсації ПК з ФА виконано на В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталітичній системі K<sub>14</sub> з атомним співвідношенням компонентів В:Р:W = 3:1:0,3. Як було встановлено в розділі 3, дана каталітична система є оптимальною за виходом МАК. Дослідження здійснювали в проточному реакторі з імпульсною подачею реакційної суміші [120] за низької конверсії реагентів в кінетичній області перебігу реакції. Встановлено вплив концентрації реагентів (ПК та ФА), а також води на швидкість їх перетворення і швидкість утворення продуктів реакції. Концентрацію ПК та ФА змінювали в інтервалі  $1,78 \cdot 10^{-3} - 8,92 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, води в інтервалі  $6 \cdot 10^{-3} - 40 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Змінюючи концентрацію одного з реагентів, концентрації інших підтримували постійними. Кінетичні дослідження здійснено при чотирьох температурах: 563, 593, 623, 653 К (табл. А. 1, А. 2).

Конденсація карбонільних сполук може здійснюватись в умовах як лужного, так і кислотного каталізу. Крім того, різні карбонільні сполуки мають різну реакційну здатність в реакціях конденсації. Це зумовлює суттєві відмінності механізму, а отже, і кінетики цих реакцій. Так, добре відомі реакції альдольної конденсації альдегідів у рідкій фазі в присутності лужного каталізатора є реакціями першого порядку, а кетонів другого порядку [78]. Потрібно наголосити на тому, що здійснити реакції конденсації карбонових кислот з ФА в рідкій фазі в умовах гомогенного лужного каталізу є неможливим, оскільки каталізатор (луг) буде незворотно взаємодіяти з кислотою. В рідкофазних процесах гомогенний лужний каталізатор можна застосовувати тільки для конденсації альдегідів та кетонів. Отже, конденсацію карбонових кислот з ФА можна здійснювати в рідкій фазі в умовах гетерогенного каталізу, або з використанням гомогенного каталізатора

кислотного типу.

Реакції конденсації карбонільних сполук ґрунтуються на підвищеній реакційній здатності атомів водню в  $\alpha$ -положенні відносно карбонільної групи [4, 78]. За характером взаємодії вихідних сполук між собою в процесах конденсації вони поділяються на карбонільні та метиленові компоненти. Карбонільні компоненти – сполуки, які містять у молекулі карбонільну  $C=O$  групу, а метиленові компоненти – сполуки, які містять в  $\alpha$ -положенні до карбонільної або іншої групи електроноакцепторного характеру атом водню. Таким чином, при конденсації ПК з ФА, молекули ПК можуть виступати в ролі як карбонільної, так і метиленової компоненти, а молекули ФА взаємодіють виключно як карбонільні компоненти. В загальному випадку механізм реакцій альдольної конденсації карбонільних сполук у рідкій фазі в присутності каталізатора кислотного типу виглядає наступним чином [78]:



У випадку гетерогенного кислотного каталізу в газовій фазі можливі два варіанти механізму. У першому варіанті відбувається взаємодія між собою активованих метиленової та карбонільної компонент, що утворюються на першій стадії процесу при їх адсорбції на сусідні активні центри. У другому варіанті активовані метиленові компоненти, утворені на першій стадії реакції, атакуються вільними молекулами карбонільної компоненти з об'єму. Варто зазначити, що неактивована метиленова компонента не може атакувати з об'єму активовану карбонільну компоненту на поверхні каталізатора. Це



пов'язано відсутністю часткового негативного заряду  $\alpha$ -атома вуглецю відносно карбонільної групи в неактивованій молекулі ПК. Таким чином, реакція відбуватиметься тільки при взаємодії активованої молекули ПК (метиленова компонента) з вільною молекулою ФА або ПК (карбонільна компонента). Карбонільні компоненти вступають в реакцію з активованими метиленовими компонентами за рахунок наявності часткового позитивного заряду на атомі вуглецю карбонільної групи. З метою встановлення актуального механізму реакції визначено залежності швидкостей утворення продуктів від концентрацій реагентів.

З експериментальних даних розраховано, що реакція утворення МАК в присутності В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталітичної системи має порядок за ПК близько одиниці ( $0,95 \pm 0,04$ ) (рис 6.1). Порядок реакції утворення МАК за ФА є меншим одиниці і становить 0,56 – 0,65 (рис. 6.2). Дробовий порядок за ФА при гетерогенно-каталітичній конденсації ПК з ФА в газовій фазі свідчить про гальмування реакції формальдегідом за рахунок його адсорбції на вільних активних центрах каталізатора, що знижує їх ефективну концентрацію.

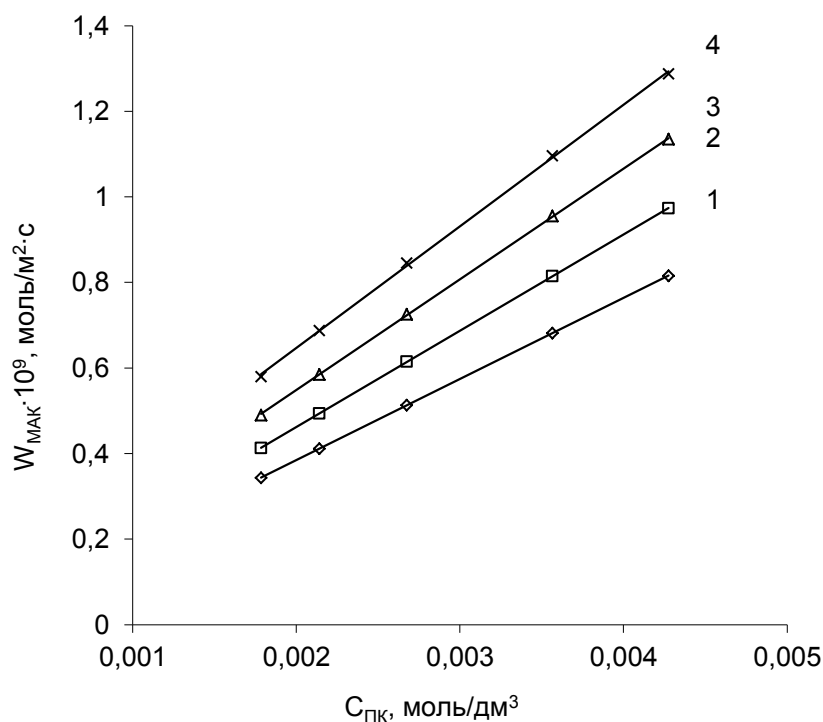


Рис. 6.1. Вплив концентрації ПК на швидкість утворення МАК (1-4) при 563, 593, 623 та 653 К відповідно.  $\tau_k = 6$  с,  $C_{ФА} = 0,0892$  моль/дм<sup>3</sup>.

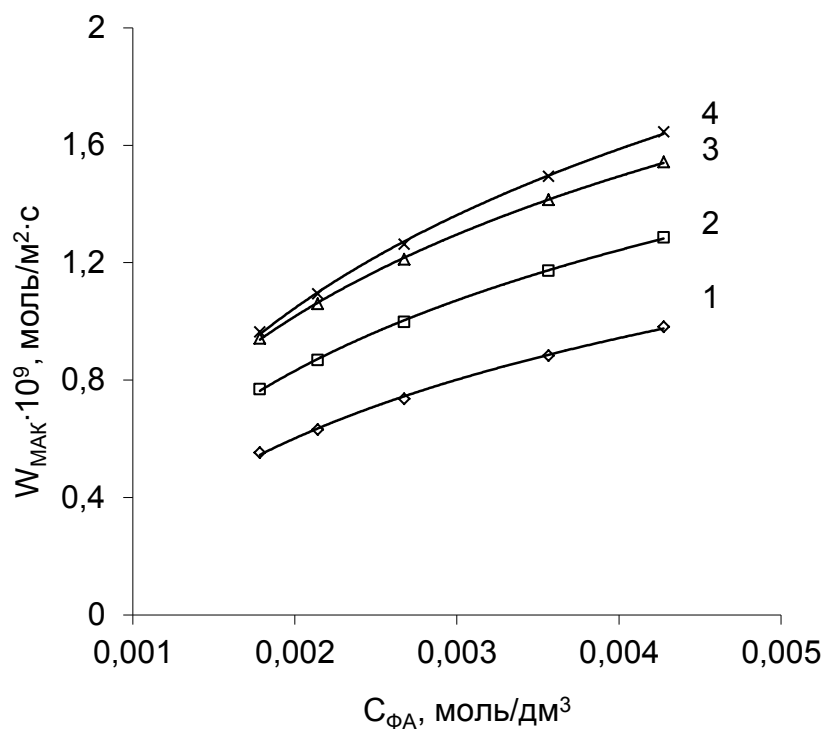


Рис. 6.2. Вплив концентрації ФА на швидкість утворення МАК (1-4) при 563, 593, 623 та 653 К відповідно.  $\tau_k = 6$  с,  $C_{\text{ПК}} = 0,0892$  моль/дм<sup>3</sup>.

Реакція утворення ДЕК за ПК має порядок приблизно 2 (1,91 – 1,99) (рис. 6.3). Це свідчить про лімітування даної реакції швидкістю взаємодії між вільною та адсорбованою молекулами ПК (теоретичний другий порядок), а не стадією адсорбції ПК, як в реакції утворення МАК. Відносно низька швидкість взаємодії адсорбованих молекул ПК з вільними молекулами ПК з об'єму (порівняно з формальдегідом) пов'язана з тим, що у процесах конденсації здатність карбонільних сполук взаємодіяти з метиленовою компонентою зменшується у ряді:  $R\text{-CHO} < R\text{-C(O)-R} < R\text{-C(O)-OH} < R\text{-C(O)-O-R}$  [78].

Щодо швидкості утворення ДЕК за ФА, то вона має порядок дещо менший нуля  $-0,39 \pm 0,05$  (рис. 6.4). Звідси можна зробити висновок, що ФА не лише не приймає участі у формуванні ДЕК, але і гальмує цей процес так само як утворення МАК. З табл. А.3, А.4 видно, що швидкість витрати ПК дорівнює сумі швидкості утворення МАК і двох швидкостей утворення ДЕК, тоді як швидкість витрати ФА дорівнює швидкості утворення МАК. Це підтверджує

те, що в утворенні побічного продукту бере участь лише ПК, тобто ДЕК є продуктом конденсації двох молекул ПК між собою.

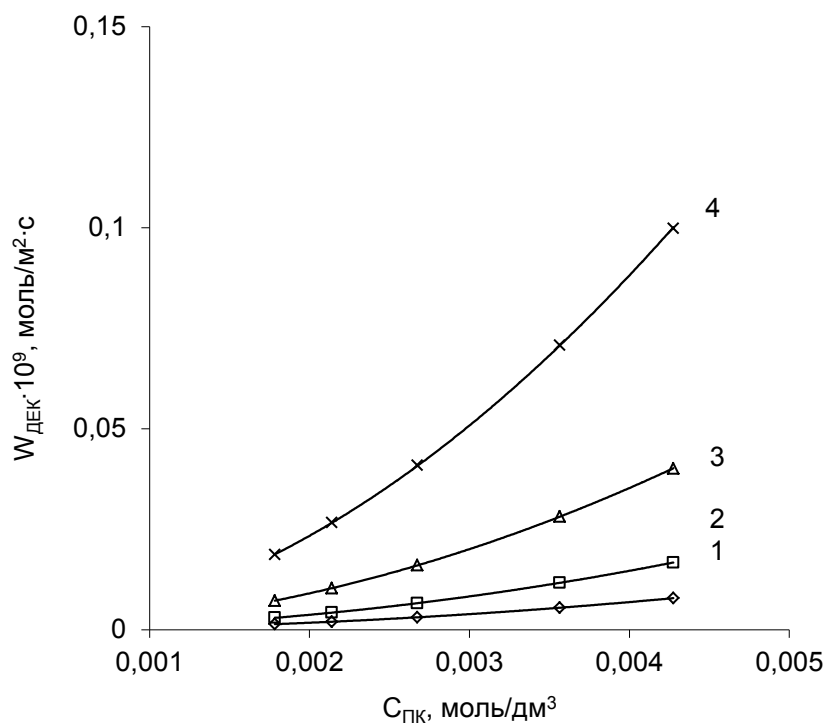


Рис. 6.3. Вплив концентрації ПК на швидкість утворення ДЕК (1-4) при 563, 593, 623 та 653 К відповідно.  $\tau_k = 6$  с,  $C_{\text{ФА}} = 0,0892$  моль/дм<sup>3</sup>.

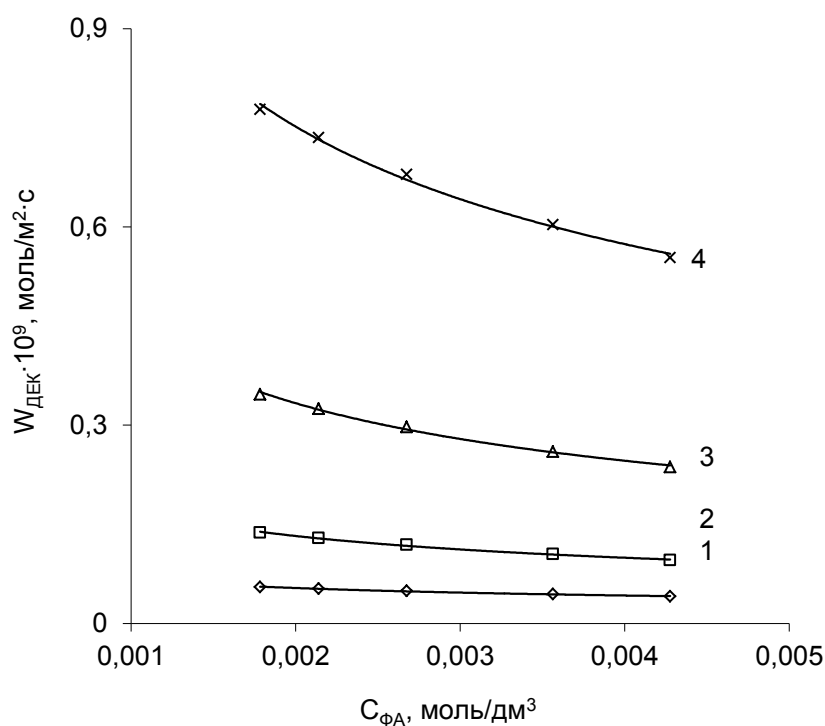
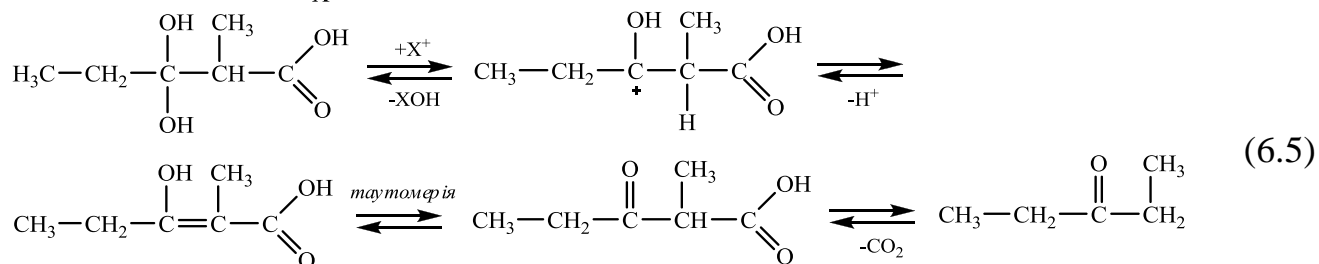
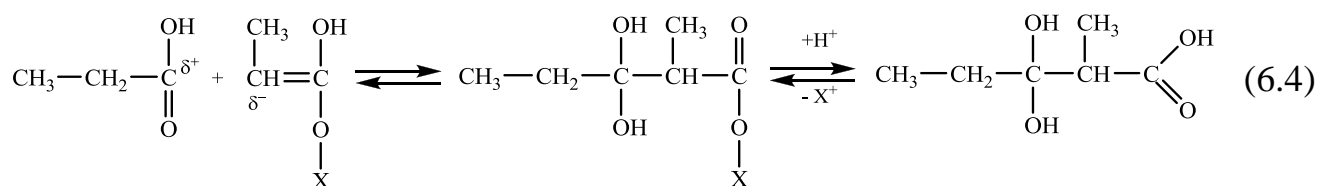
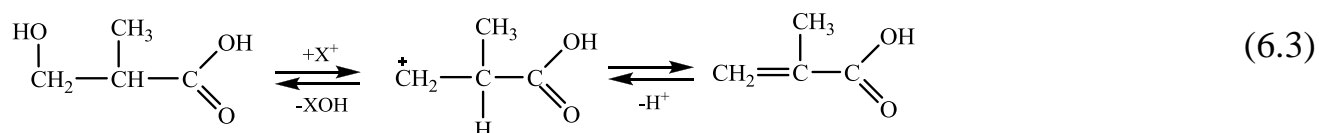
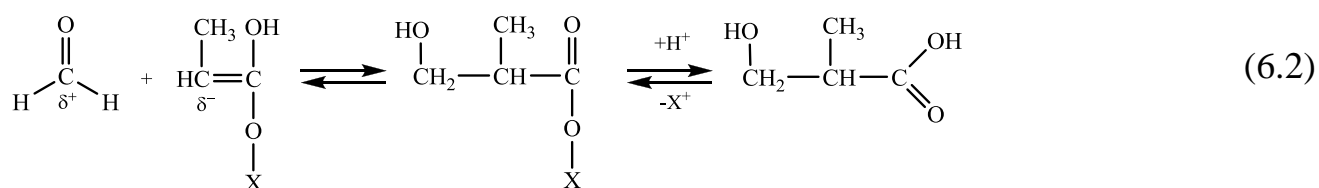
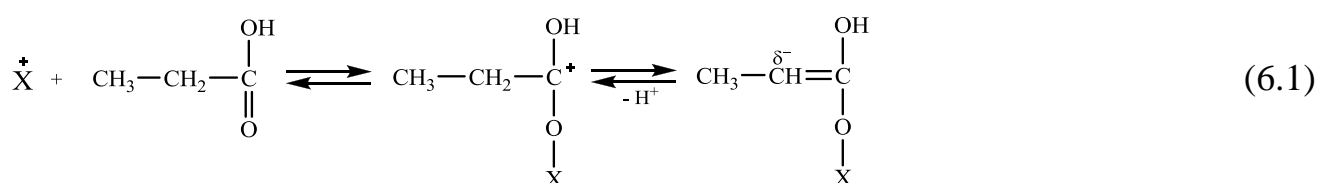


Рис. 6.4. Вплив концентрації ФА на швидкість утворення ДЕК (1-4) при 563, 593, 623 та 653 К відповідно.  $\tau_k = 6$  с,  $C_{\text{ПК}} = 0,0892$  моль/дм<sup>3</sup>.

Опираючись на отримані дані, можна вважати, що першою стадією реакції конденсації ПК і ФА є адсорбція молекул ПК вільними активними центрами поверхні каталізатора ( $X^+$ ). В результаті утворюються активовані метиленові компоненти (6.1), що на другій стадії реакції атакуються з об'єму карбонільними компонентами (молекулами ФА). Наслідком такої взаємодії є формування адсорбованої 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти (6.2), від якої відразу ж відщеплюється вода з утворенням МАК (6.3). У випадку атаки активованої метиленової компоненти вільною молекулою ПК з об'єму утворюється ДЕК через проміжне формування адсорбованої 3-гідрокси-2-метилпентанової кислоти (6.4), від якої відщеплюються вода ( $XOH + H^+ = X^+ + H_2O$ ) і  $CO_2$  (6.5):



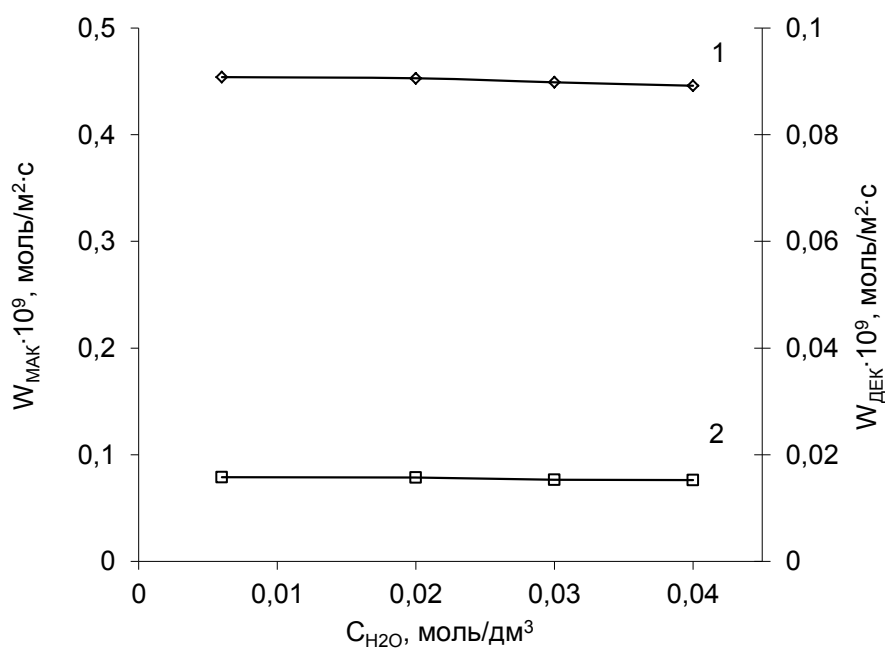
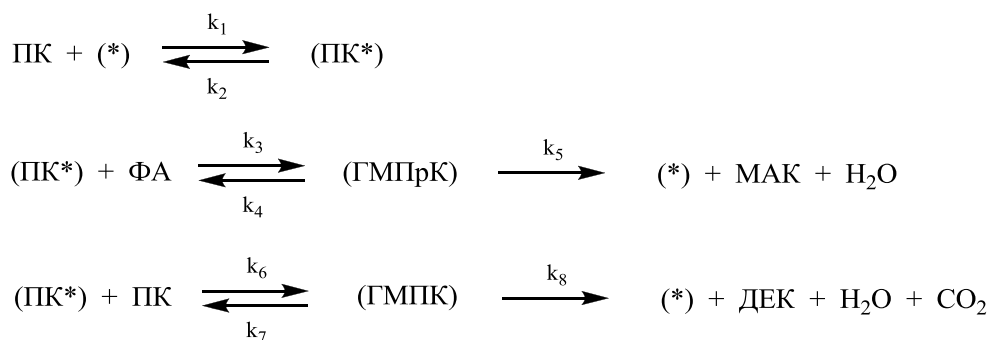


Рис. 6.5. Вплив концентрації води на швидкість утворення МАК (1) та ДЕК (2).

$$T = 593 \text{ K}, \tau_k = 6 \text{ c}, C_{ПК} = 0,002 \text{ моль/дм}^3, C_{ФА} = 0,002 \text{ моль/дм}^3.$$

Як видно з рис. 6.5 та табл. А3, концентрація води на швидкість утворення МАК і ДЕК впливає мало. Це пов'язано з тим, що в присутності кислотного каталізатора дуже легко відбувається відщеплення води від утворюваної у процесі гідроксикислоти з утворенням кінцевого продукту конденсації, і в умовах реакції стадія дегідратації є практично незворотною. Так, рівноважна конверсія в процесі конденсації ПК з ФА, розрахована на основі термодинамічних даних, складає понад 97 %. Виходячи з цього, а також враховуючи те, що кінетичні дослідження здійснювали при невеликій конверсії вихідних реагентів, то для спрощення кінетичної моделі досліджуваного процесу впливом води та зворотністю стадій дегідратації можна знехтувати. Отже, для виведення кінетичної моделі була використана наступна схема:



де (\*) – вільний активний центр поверхні каталізатора, (ПК\*) – адсорбована активована молекула ПК (метилена компонента), (ГМПрК) – адсорбована 3-гідрокси-2-метилпропанова кислота, (ГМПК) – адсорбована 3-гідрокси-2-метилпентанова кислота.

На основі наведеної схеми газозфазно-каталітичної конденсації ПК з ФА запишемо за методом стаціонарних концентрацій:

$$d\Theta_1/dt = k_1 \cdot C_{\text{ПК}} \cdot (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3) - k_2 \cdot \Theta_1 - k_3 \cdot C_{\text{ФА}} \cdot \Theta_1 + k_4 \cdot \Theta_2 - k_6 \cdot C_{\text{ПК}} \cdot \Theta_1 + k_7 \cdot \Theta_3 = 0$$

$$d\Theta_2/dt = k_3 \cdot C_{\text{ФА}} \cdot \Theta_1 - k_4 \cdot \Theta_2 - k_5 \cdot \Theta_2 = 0$$

$$d\Theta_3/dt = k_6 \cdot C_{\text{ПК}} \cdot \Theta_1 - k_7 \cdot \Theta_3 - k_5 \cdot \Theta_2 + k_8 \cdot \Theta_3 = 0$$

де  $\Theta_1$  – поверхнева концентрація активованих молекул пропіонової кислоти;  
 $\Theta_2$  – поверхнева концентрація 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти;  
 $\Theta_3$  – поверхнева концентрація 3-гідрокси-2-метилпентанової кислоти;  
 $(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3)$  – концентрація вільних активних центрів поверхні каталізатора;

$C_{\text{ПК}}$  – концентрація пропіонової кислоти;

$C_{\text{ФА}}$  – концентрація формальдегіду.

Враховуючи, що концентрація (кількість) активних центрів поверхні каталізатора є постійною, та припустивши, що  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3 \ll 1$ , одержана система рівнянь спрощується:

$$d\Theta_1/dt = k_1 \cdot C_{\text{ПК}} - k_2 \cdot \Theta_1 - k_3 \cdot C_{\text{ФА}} \cdot \Theta_1 + k_4 \cdot \Theta_2 - k_6 \cdot C_{\text{ПК}} \cdot \Theta_1 + k_7 \cdot \Theta_3 = 0$$

$$d\Theta_2/dt = k_3 \cdot C_{\text{ФА}} \cdot \Theta_1 - k_4 \cdot \Theta_2 - k_5 \cdot \Theta_2 = 0$$

$$d\Theta_3/dt = k_6 \cdot C_{\text{ПК}} \cdot \Theta_1 - k_7 \cdot \Theta_3 - k_5 \cdot \Theta_2 + k_8 \cdot \Theta_3 = 0$$

Звідси отримуємо:

$$\Theta_1 = \frac{k_1 \cdot C_{\text{ПК}} \cdot (k_7 + k_8) \cdot (k_4 + k_5)}{k_5 \cdot k_3 \cdot (k_7 \cdot C_{\text{ФА}} + k_8 \cdot C_{\text{ФА}}) + k_8 \cdot k_6 \cdot (k_4 \cdot C_{\text{ПК}} + k_5 \cdot C_{\text{ПК}}) + (k_7 \cdot k_4 \cdot k_2 + k_7 \cdot k_2 \cdot k_5 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_4 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_5)}$$

$$\Theta_2 = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_{\text{ПК}} \cdot C_{\text{ФА}} \cdot (k_7 + k_8)}{k_5 \cdot k_3 \cdot (k_7 \cdot C_{\text{ФА}} + k_8 \cdot C_{\text{ФА}}) + k_8 \cdot k_6 \cdot (k_4 \cdot C_{\text{ПК}} + k_5 \cdot C_{\text{ПК}}) + (k_7 \cdot k_4 \cdot k_2 + k_7 \cdot k_2 \cdot k_5 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_4 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_5)}$$

$$\Theta_3 = \frac{k_1 \cdot k_6 \cdot C_{\text{ПК}}^2 \cdot (k_4 + k_5)}{k_5 \cdot k_3 \cdot (k_7 \cdot C_{\text{ФА}} + k_8 \cdot C_{\text{ФА}}) + k_8 \cdot k_6 \cdot (k_4 \cdot C_{\text{ПК}} + k_5 \cdot C_{\text{ПК}}) + (k_7 \cdot k_4 \cdot k_2 + k_7 \cdot k_2 \cdot k_5 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_4 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_5)}$$

Запишемо рівняння швидкостей утворення МАК і ДЕК та витрати ПК і ФА у вигляді:

$$W_{\text{МАК}} = k_5 \cdot \Theta_2;$$

$$W_{\text{ДЕК}} = k_8 \cdot \Theta_3;$$

$$W_{\text{ПК}} = k_1 \cdot C_{\text{ПК}} - k_2 \cdot \Theta_1 + k_6 \cdot C_{\text{ПК}} \cdot \Theta_1 - k_7 \cdot \Theta_3;$$

$$W_{\text{ФА}} = k_3 \cdot C_{\text{ФА}} \cdot \Theta_1 - k_4 \cdot \Theta_2.$$

Підставивши в рівняння швидкостей одержані значення  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$ ,  $\Theta_3$ , спростивши отриманий вираз та ввівши позначення:

$$\frac{k_5 \cdot k_3 \cdot (k_7 + k_8)}{k_7 \cdot k_4 \cdot k_2 + k_7 \cdot k_2 \cdot k_5 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_4 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_5} = K_1^{ef}$$

$$\frac{k_8 \cdot k_6 \cdot (k_4 + k_5)}{k_7 \cdot k_4 \cdot k_2 + k_7 \cdot k_2 \cdot k_5 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_4 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_5} = K_2^{ef}$$

отримуємо кінетичну модель реакції альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у газовій фазі:

$$W_{\text{МАК}} = \frac{k_1 \cdot K_1^{ef} \cdot C_{\text{ПК}} \cdot C_{\text{ФА}}}{1 + K_1^{ef} \cdot C_{\text{ФА}} + K_2^{ef} \cdot C_{\text{ПК}}} \quad (6.6)$$

$$W_{\text{ДЕК}} = \frac{k_1 \cdot K_2^{ef} \cdot C_{\text{ПК}}^2}{1 + K_1^{ef} \cdot C_{\text{ФА}} + K_2^{ef} \cdot C_{\text{ПК}}} \quad (6.7)$$

$$W_{ПК} = k_1 \cdot \frac{K_1^{ef} \cdot C_{ПК} \cdot C_{\Phi A} + 2 \cdot K_2^{ef} \cdot C_{ПК}^2}{1 + K_1^{ef} \cdot C_{\Phi A} + K_2^{ef} \cdot C_{ПК}} \quad (6.8)$$

$$W_{\Phi A} = \frac{k_1 \cdot K_1^{ef} \cdot C_{ПК} \cdot C_{\Phi A}}{1 + K_1^{ef} \cdot C_{\Phi A} + K_2^{ef} \cdot C_{ПК}} \quad (6.9)$$

Константи  $k_1$ ,  $K_1^{ef}$  і  $K_2^{ef}$  розраховано лінеаризацією рівняння (6.6) в координатах  $1/W_{\Phi A} - 1/C_{\Phi A}$  при стаціонарній концентрації  $\Phi A$  (рис. 6.6):

$$\frac{1}{W_{МАК}} = \frac{K_1^{ef} \cdot C_{\Phi A} + 1}{k_1 \cdot K_1^{ef} \cdot C_{\Phi A}} \cdot \frac{1}{C_{ПК}} + \frac{K_2^{ef}}{k_1 \cdot K_1^{ef} \cdot C_{\Phi A}}$$

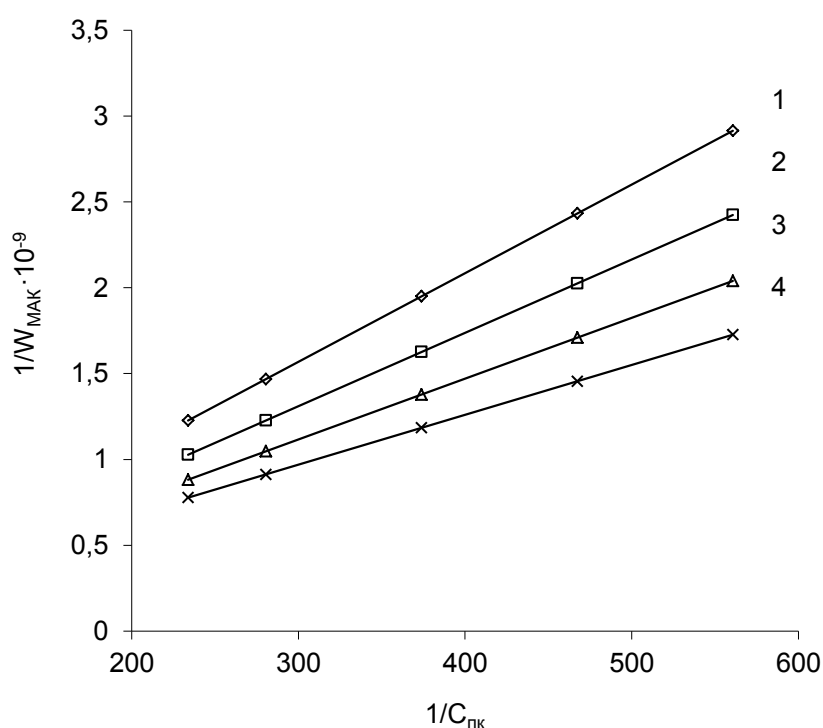


Рис. 6.6. Залежність  $1/W_{МАК}$  (1–4) від  $1/C_{ПК}$  при 563, 593, 623 та 653 К відповідно.

та лінеаризацією рівняння (6.7) при стаціонарній концентрації  $ПК$  (рис. 6.7):

$$\frac{1}{W_{ДЕК}} = \frac{K_1^{ef}}{k_1 \cdot K_2^{ef} \cdot C_{ПК}^2} \cdot C_{\Phi A} + \frac{K_2^{ef} \cdot C_{ПК} + 1}{k_1 \cdot K_2^{ef} \cdot C_{ПК}^2}$$



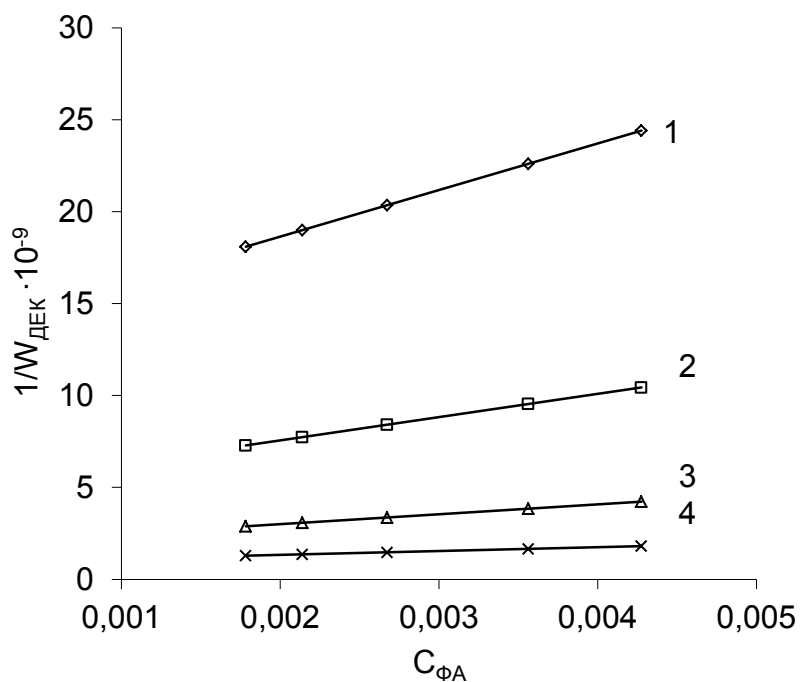


Рис. 6.7. Залежність  $1/W_{\text{ДЕК}}$  (1–4) від  $C_{\text{ФА}}$   
при 563, 593, 623 та 653 К відповідно.

Значення енергій активації констант швидкості реакцій визначено з графічної залежності  $\ln k_i$  від  $1/T$  (рис. 6.8.).

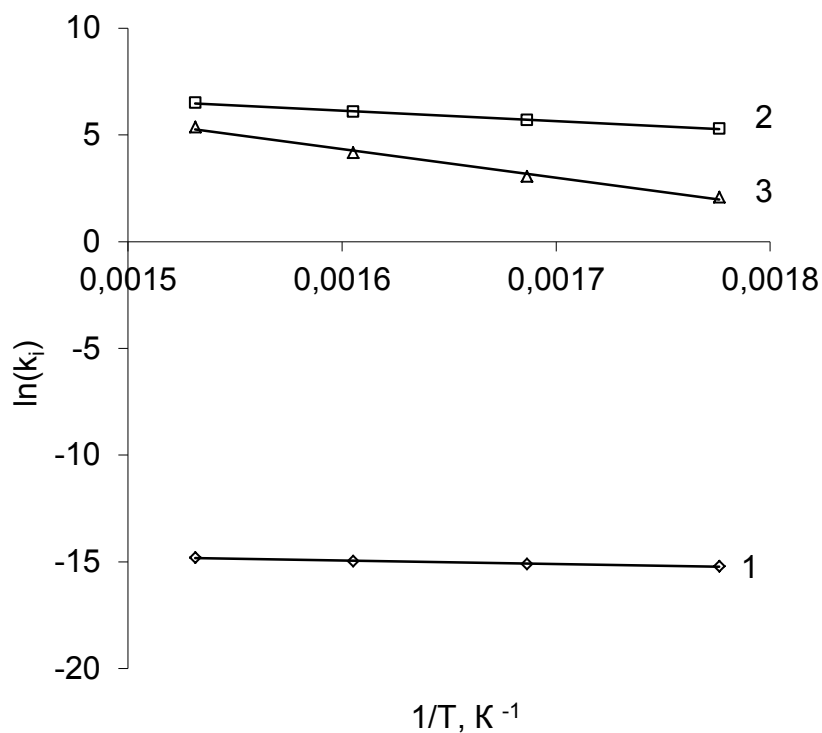


Рис. 6.8. Залежність  $\ln k_i$  (1–3) від  $1/T$ .  
Позначення: 1 –  $\ln(k_1)$ , 2 –  $\ln(K^{\text{эф}}_1)$ , 3 –  $\ln(K^{\text{эф}}_2)$ .

З табл. 6.1 видно, що енергія активації реакції утворення ДЕК є значно вищою, ніж енергія активації реакції утворення МАК, саме тому згідно з розробленою кінетичною моделлю при підвищенні температури здійснення реакції селективність за МАК буде зменшуватись. Це і підтверджується отриманими експериментальними даними.

Таблиця 6.1.

Константи швидкості кінетичних рівнянь (6.6) – (6.9) та їх енергії активації

T, K	$k_1 \cdot 10^7$ , дм <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·с	$K^{эф}_1 \cdot 10^{-2}$ , дм <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·с	$K^{эф}_2 \cdot 10^{-2}$ , дм <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·с
563	2,44	1,96	0,072
593	2,83	3,05	0,241
623	3,24	4,54	0,716
653	3,66	6,52	1,93
$E_a$ , кДж/моль	13,8	40,8	111,6

Отже, результати виконаних кінетичних досліджень показують, що кінетика реакції конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом в метакрилову кислоту в газовій фазі в присутності В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталітичної системи описується рівняннями (6.6) – (6.9). Коефіцієнт кореляції теоретично виведених кінетичних рівнянь із експериментальними даними залежностей швидкостей реакцій від концентрацій реагентів знаходиться в межах 0,95-0,99. Таким чином, розроблена кінетична модель достатньо добре описує досліджений процес, і її можна використовувати для технологічного розрахунку.

## 6.2. Створення кінетичної моделі процесу гетерогенно-каталітичної конденсації метилпропіонату з формальдегідом

Кінетичні дослідження реакції конденсації метилпропіонату з формальдегідом виконано в присутності В–Р–Zr–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора K<sub>26</sub> з атомним співвідношенням компонентів В:Р:Zr = 3:1:0,3, що є оптимальним за

виходом та селективністю утворення метакрилатів. Дослідження здійснювали в проточному реакторі з імпульсною подачею реакційної суміші [157] за низької конверсії реагентів у кінетичній області перебігу реакції. Визначено вплив концентрації реагентів (метилпропіонату і формальдегіду), а також води в реакційній суміші на швидкість їх перетворення і швидкість утворення продуктів реакції. Концентрацію МП і ФА змінювали в межах  $7,18 \cdot 10^{-3}$  –  $14,3 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, а води – в межах  $6 \cdot 10^{-3}$  –  $47 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. При зміні концентрації одного з реагентів концентрації інших підтримували постійними. Кінетичні дослідження здійснено при температурах 593, 623, 653, 683 К. Результати наведено в таблицях А.4 – А.6.

З експериментальних даних встановлено, що реакція утворення ММА в присутності В–Р–Zr–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталітичної системи має порядок за МП близький до одиниці ( $0,95 \pm 0,04$ ) (рис 6.9).

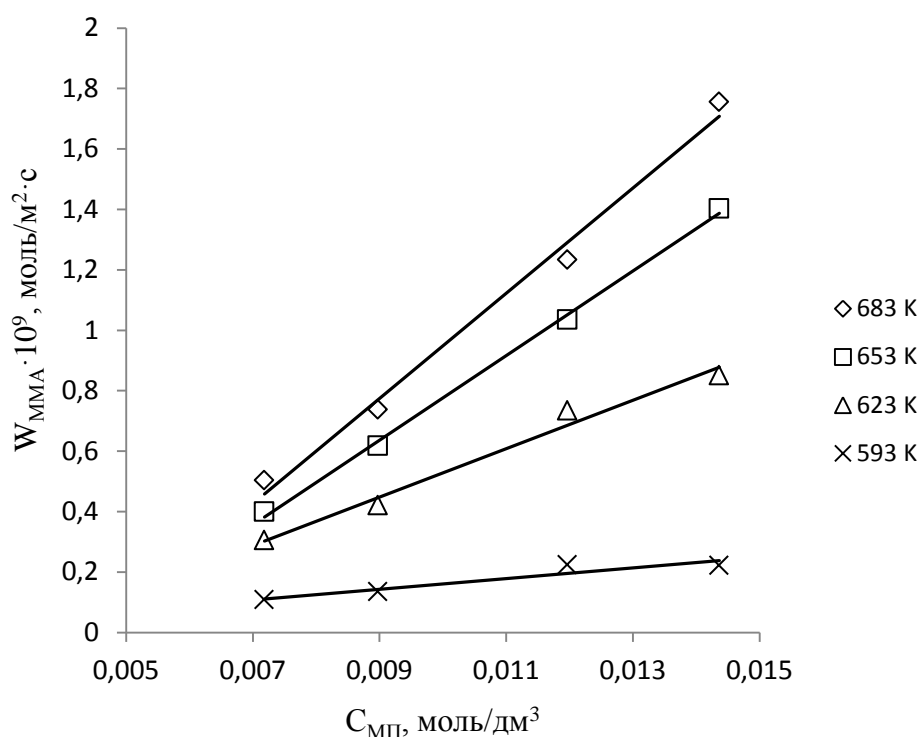


Рис. 6.9. Вплив концентрації МП на швидкість утворення ММА.  
час контакту 4 с,  $C_{ФА} = 0,0359$  моль/дм<sup>3</sup>.

Порядок реакції утворення ММА за ФА є значно меншим одиниці і становить 0,1 – 0,4 (рис. 6.10). Такий низький порядок за ФА свідчить не лише

про гальмування реакції формальдегідом, але і про те, що лімітуючою стадією в даному випадку імовірно є адсорбція молекул МП на поверхні каталізатора (теоретичний нульовий порядок за ФА), а не взаємодія активованого МП з ФА (теоретичний перший порядок за ФА).

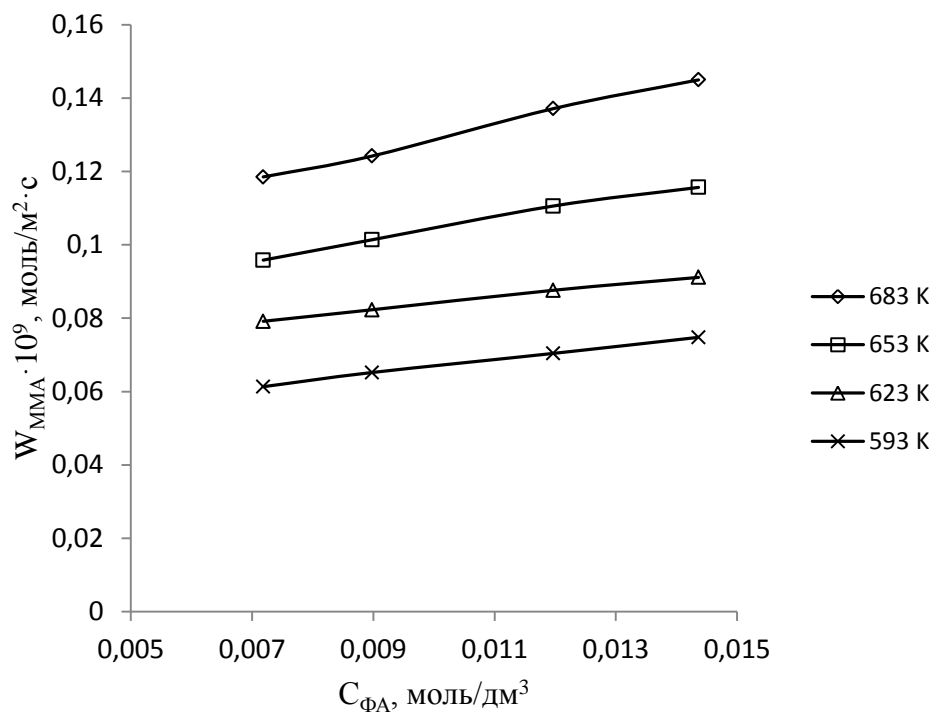


Рис. 6.10. Вплив концентрації ФА на швидкість утворення ММА.  
час контакту 4 с,  $C_{\text{МП}} = 0,0359$  моль/дм<sup>3</sup>.

Реакція утворення ПК має перший порядок за МП, тоді як порядок за ФА є дещо менший нуля і складає  $-0,1 \pm 0,05$  (рис. 6.11, 6.12). Таким чином, утворення ПК з МП незначно гальмується адсорбованим на поверхні каталізатора формальдегідом.

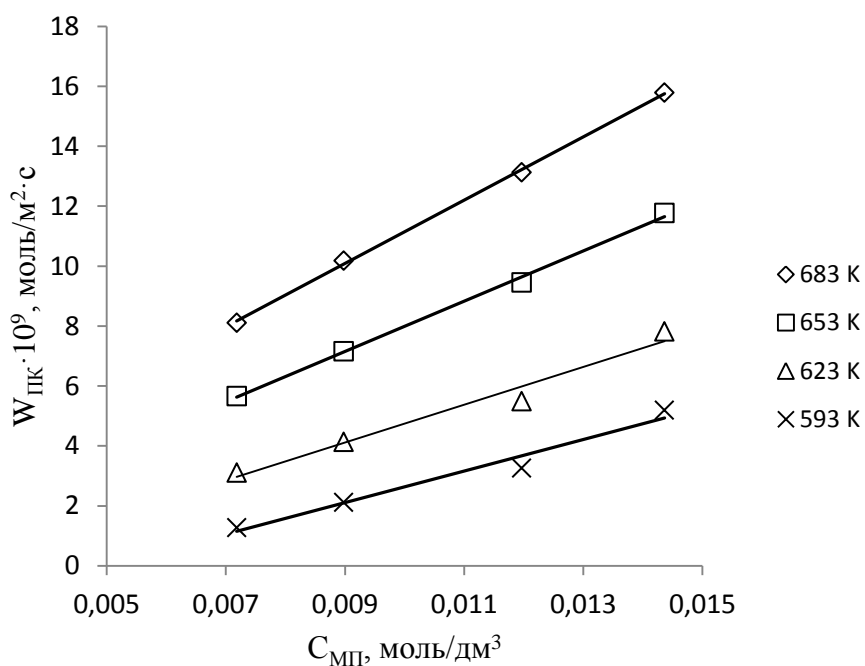


Рис. 6.11. Вплив концентрації МП на швидкість утворення ПК.  
час контакту 4 с,  $C_{ФА} = 0,0359$  моль/дм<sup>3</sup>.

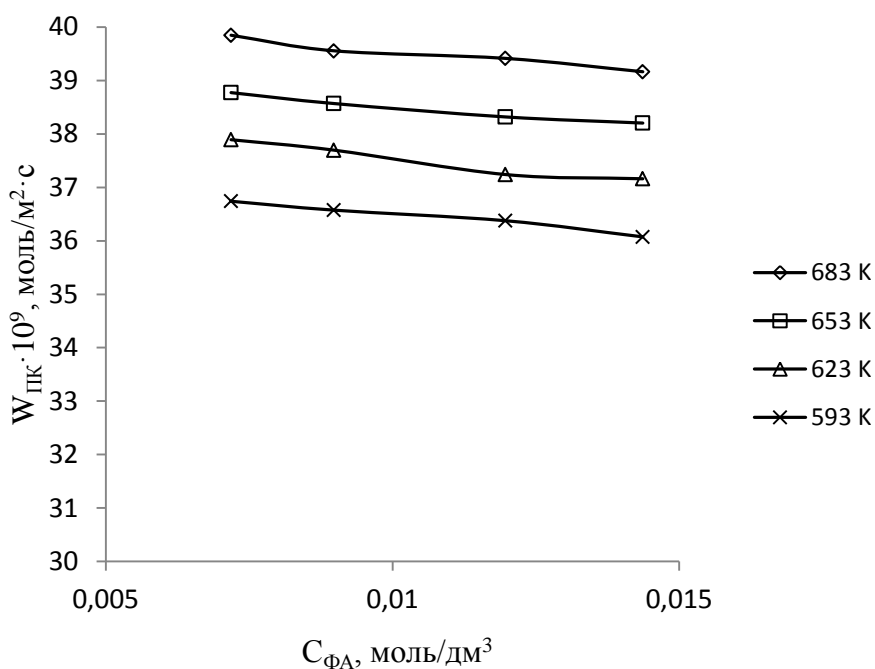


Рис. 6.12. Вплив концентрації ФА на швидкість утворення ПК.  
час контакту 4 с,  $C_{МП} = 0,0359$  моль/дм<sup>3</sup>.

Реакція утворення МАК має порядок 0,7 – 0,8 за МП та 0,6 – 0,9 за ФА (рис. 6.13, 6.14). В контексті досліджуваного процесу МАК може утворюватися за двома шляхами: гідролізом ММА та конденсацією ПК з ФА. Беручи до уваги

те, що підвищення концентрації ФА гальмує утворення ММА, але збільшує швидкість утворення МАК, можна припустити, що перший варіант відбувається в меншій мірі, і МАК утворюється переважно шляхом конденсації утвореної ПК з ФА.

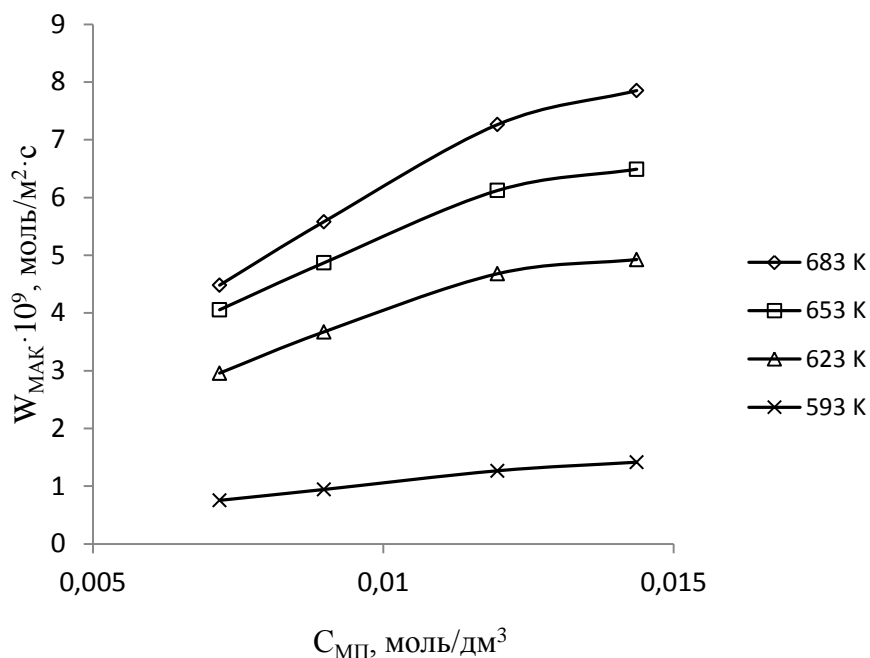


Рис. 6.13. Вплив концентрації МП на швидкість утворення МАК.

час контакту 4 с,  $C_{\text{ФА}} = 0,0359$  моль/дм<sup>3</sup>.

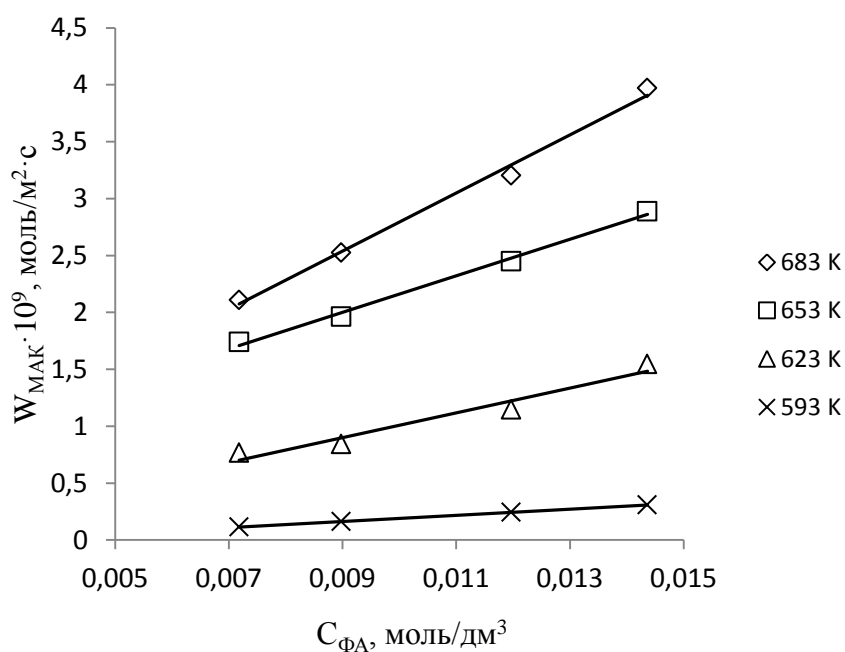


Рис. 6.14. Вплив концентрації ФА на швидкість утворення МАК.

час контакту 4 с,  $C_{\text{МП}} = 0,0359$  моль/дм<sup>3</sup>.

Порядок реакції утворення ДЕК за МП є дещо менше 2 (1,5 – 1,8) (рис. 6.15). Враховуючи, що ДЕК утворюється з МП через проміжне утворення ПК, такий порядок свідчить про те, що дана реакція, як і при конденсаціях ПК з ФА (розділ 6.1), лімітується швидкістю взаємодії адсорбованих на поверхні каталізатора молекул ПК з вільними молекулами ПК з об'єму, однак додатково дещо гальмується метилпропіонатом за рахунок його адсорбції на поверхні каталізатора.

Реакція утворення ДЕК за ФА має порядок трохи менший нуля  $-0,1 \pm 0,05$  (рис. 6.16). Отже, ФА не лише не бере участі в утворенні ДЕК, але й гальмує цей процес.

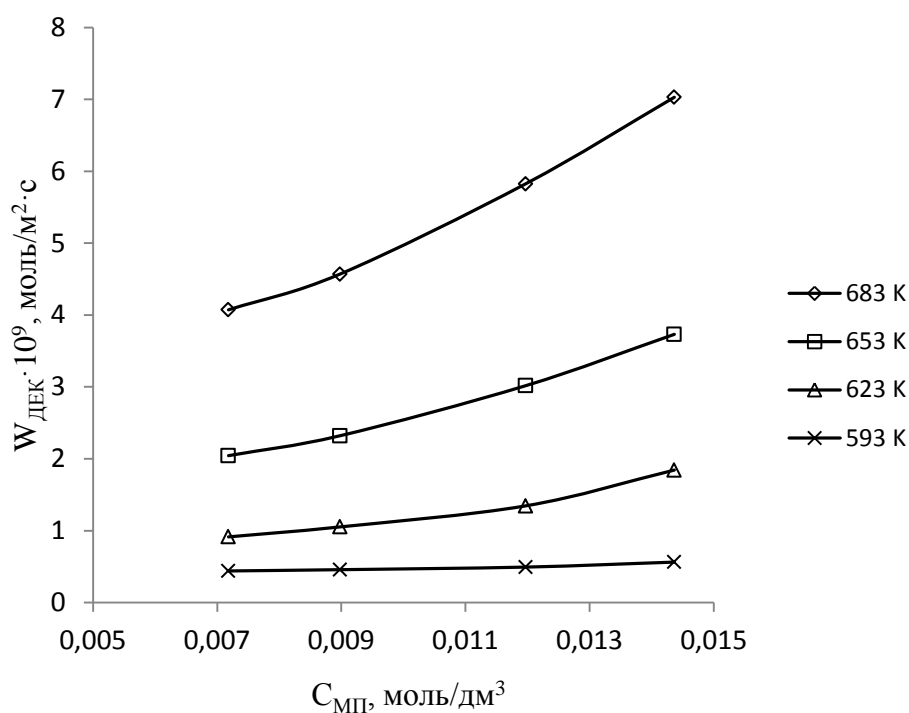


Рис. 6.15. Вплив концентрації МП на швидкість утворення ДЕК.

час контакту 4 с,  $C_{ФА} = 0,0359$  моль/дм<sup>3</sup>.

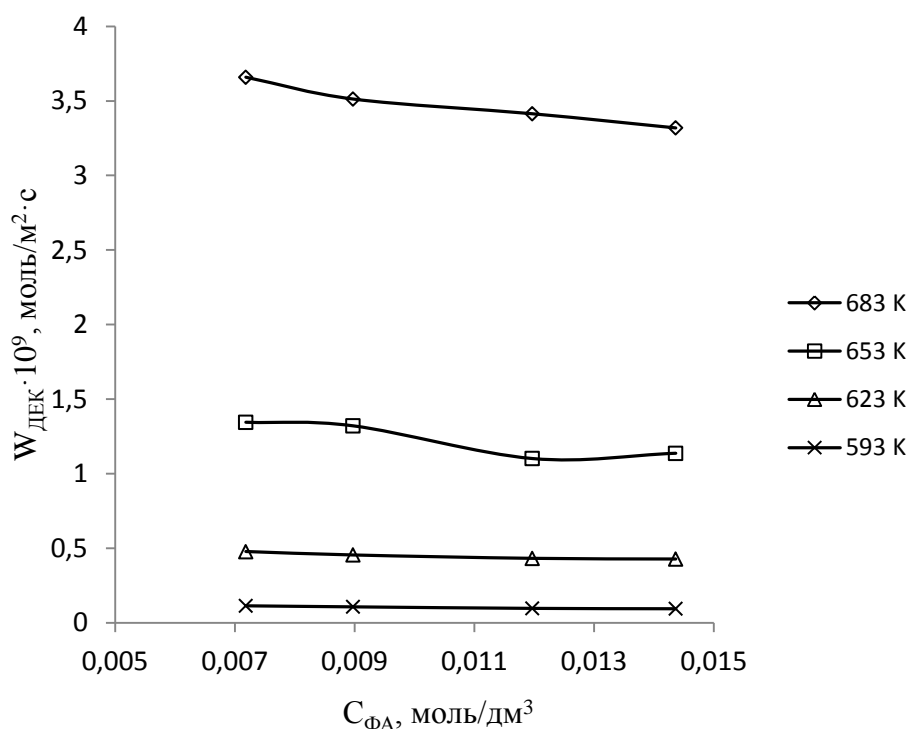
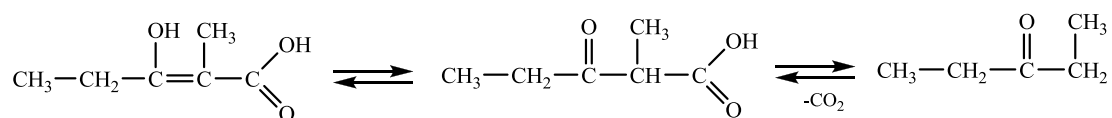
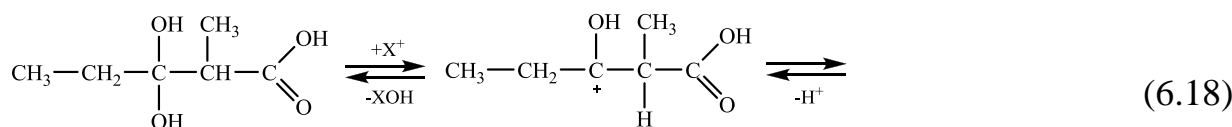
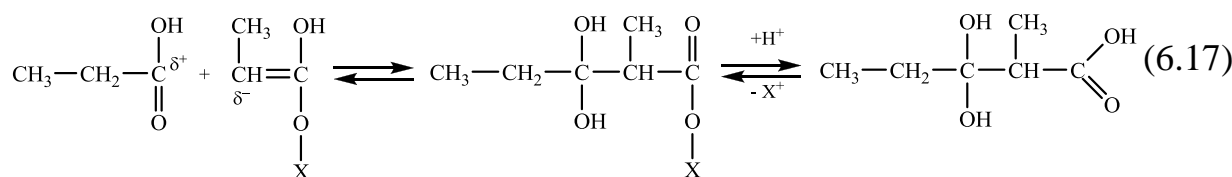
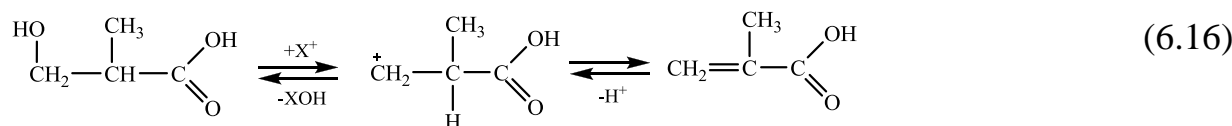
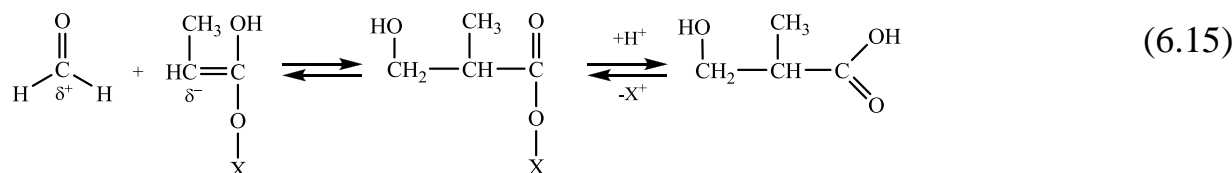
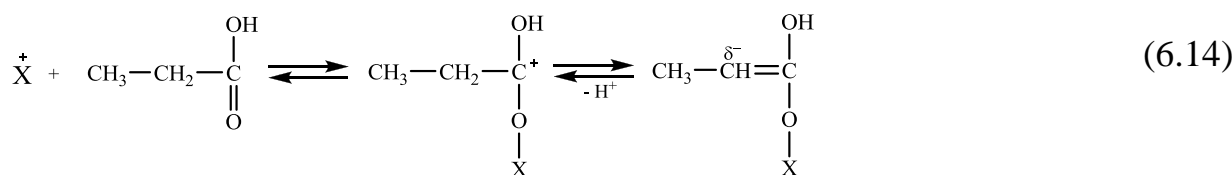
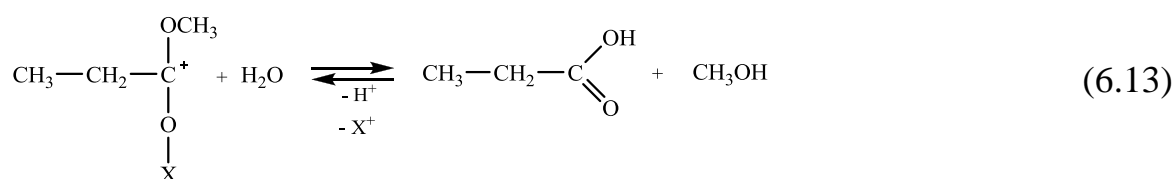
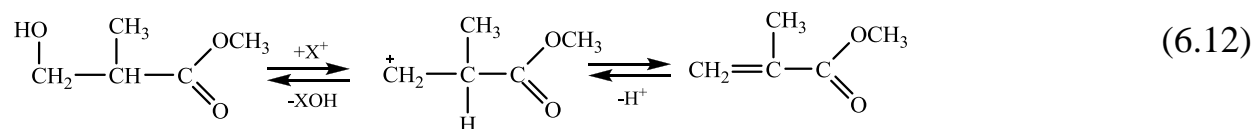
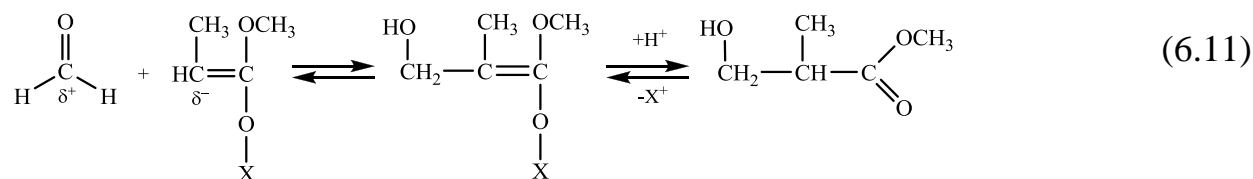
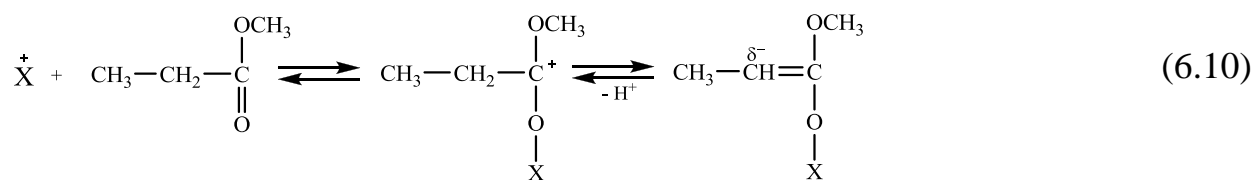


Рис. 6.16. Вплив концентрації ФА на швидкість утворення ДЕК.  
 час контакту 4 с,  $C_{\text{МП}} = 0,0359$  моль/дм<sup>3</sup>.

На основі одержаних даних можна вважати, що першою стадією процесу є адсорбція молекул МП на вільних активних центрах поверхні каталізатора з утворенням активованих метиленових компонент (6.10). На другій стадії процесу молекули ФА з об'єму (карбонільні компоненти) атакують активовані метиленові компоненти, при цьому утворюється метиловий естер 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти (6.11), який далі внаслідок дегідратації перетворюється в ММА (6.12). При взаємодії активованих молекул МП з водою відбувається утворення ПК і метанолу (6.13). Молекули ПК також адсорбуються на активних центрах поверхні каталізатора з утворенням активованих метиленових компонент (6.14), що далі атакуються молекулами ФА з об'єму з утворенням 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти (6.15), яка далі дегідратується до МАК (6.16). У випадку взаємодії адсорбованої молекули ПК з іншою молекулою ПК з об'єму формується 3,3-дигідрокси-2-метилпентанова кислота (6.17), що далі перетворюється в ДЕК за рахунок відщеплення  $\text{CO}_2$  і води (6.18):





Як і у випадку конденсації ПК з ФА, зміна концентрації води незначно впливає на швидкість утворення продуктів конденсації МП з ФА (рис. 6.17, табл. А.6). Рівноважна конверсія вихідних реагентів в процесі конденсації МП з ФА, розрахована з термодинамічних даних, складає понад 97 %, отже в умовах реакції стадія дегідратації є практично незворотною. Також рівноважна конверсія гідролізу метилпропіонату в досліджуваних умовах перевищує 95 %. Враховуючи ці дані, для спрощення кінетичної моделі досліджуваного процесу впливом концентрацій води і метанолу та зворотністю стадій дегідратації і гідролізу можна знехтувати

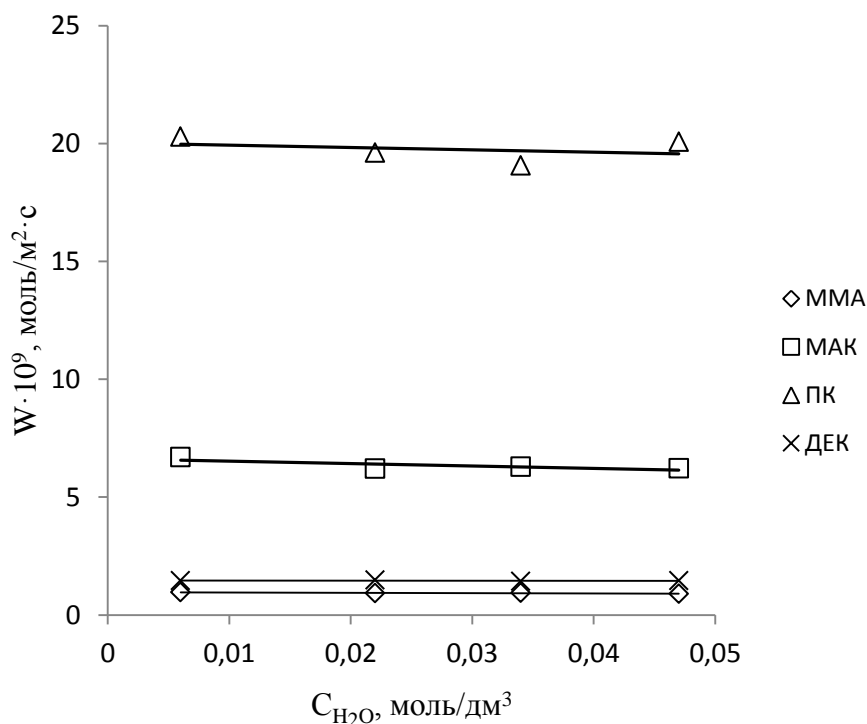
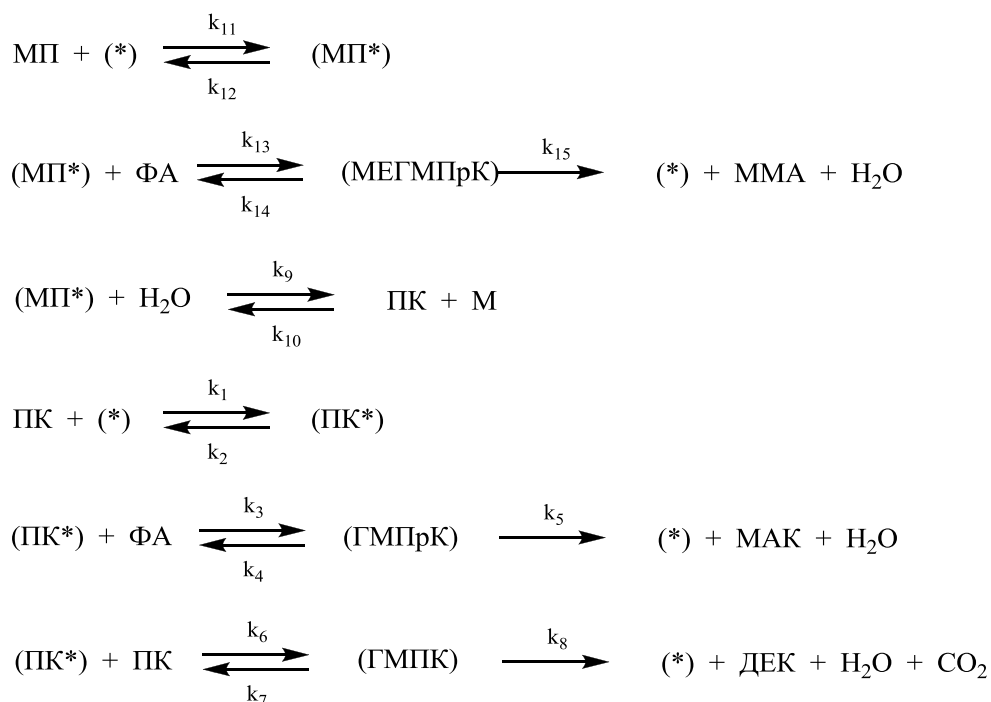


Рис. 6.17. Вплив концентрації води на швидкості утворення продуктів реакції.

$$T = 593 \text{ K}, \tau_k = 4 \text{ с}, C_{МП} = 0,0047 \text{ моль/дм}^3, C_{ФА} = 0,0047 \text{ моль/дм}^3.$$

Таким чином, для виведення кінетичної моделі була використана наступна схема:



де (\*) – вільний активний центр на поверхні каталізатора, (МП\*) – адсорбована активована молекула МП, (ПК\*) – адсорбована активована молекула ПК, (МЕГМПрК) – адсорбований метиловий естер 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти, (ГМПрК) – адсорбована 3-гідрокси-2-метилпропанова кислота, М – метанол, (ГМПК) – адсорбована 3,3-дигідрокси-2-метилпентанова кислота.

Виходячи з наведеної схеми гетерогенно-каталітичної конденсації МП з ФА, за методом стаціонарних концентрацій можна записати:

$$d\Theta_1/dt = k_1 \cdot C_{ПК} \cdot (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) - k_2 \cdot \Theta_1 - k_3 \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_1 + k_4 \cdot \Theta_2 - k_6 \cdot C_{ПК} \cdot \Theta_1 + k_7 \cdot \Theta_3 = 0$$

$$d\Theta_2/dt = k_3 \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_1 - k_4 \cdot \Theta_2 - k_5 \cdot \Theta_2 = 0$$

$$d\Theta_3/dt = k_6 \cdot C_{ПК} \cdot \Theta_1 - k_7 \cdot \Theta_3 - k_8 \cdot \Theta_3 = 0$$

$$d\Theta_4/dt = k_{11} \cdot C_{МП} \cdot (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) - k_{12} \cdot \Theta_4 - k_{13} \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_4 + k_{14} \cdot \Theta_5 - k_9 \cdot \Theta_4 = 0$$

$$d\Theta_5/dt = k_{13} \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_4 - k_{14} \cdot \Theta_5 - k_{15} \cdot \Theta_5 = 0$$

де  $\Theta_1$  – поверхнева концентрація активованих молекул пропіонової кислоти;  
 $\Theta_2$  – поверхнева концентрація 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти;  
 $\Theta_3$  – поверхнева концентрація 3,3-дигідрокси-2-метилпентанової кислоти;  
 $\Theta_4$  – поверхнева концентрація активованих молекул метилпропіонату;

$\Theta_5$  – поверхнева концентрація метилового естеру 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти;

$(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5)$  – концентрація вільних активних центрів поверхні каталізатора;

$C_{МП}$  – концентрація метилпропіонату;

$C_{ПК}$  – концентрація пропіонової кислоти;

$C_{ФА}$  – концентрація формальдегіду.

Враховуючи, що концентрація (кількість) активних центрів поверхні каталізатора є постійною, та припустивши, що  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_4, \Theta_5 \ll 1$ , одержана система рівнянь спрощується:

$$d\Theta_1/dt = k_1 \cdot C_{ПК} - k_2 \cdot \Theta_1 - k_3 \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_1 + k_4 \cdot \Theta_2 - k_6 \cdot C_{ПК} \cdot \Theta_1 + k_7 \cdot \Theta_3 = 0$$

$$d\Theta_2/dt = k_3 \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_1 - k_4 \cdot \Theta_2 - k_5 \cdot \Theta_2 = 0$$

$$d\Theta_3/dt = k_6 \cdot C_{ПК} \cdot \Theta_1 - k_7 \cdot \Theta_3 - k_8 \cdot \Theta_3 = 0$$

$$d\Theta_4/dt = k_{11} \cdot C_{МП} - k_{12} \cdot \Theta_4 - k_{13} \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_4 + k_{14} \cdot \Theta_5 - k_9 \cdot \Theta_4 = 0$$

$$d\Theta_5/dt = k_{13} \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_4 - k_{14} \cdot \Theta_5 - k_{15} \cdot \Theta_5 = 0$$

Звідси отримуємо:

$$\Theta_1 = \frac{k_1 \cdot C_{ПК} \cdot (k_7 + k_8) \cdot (k_4 + k_5)}{k_5 \cdot k_3 \cdot (k_7 \cdot C_{ФА} + k_8 \cdot C_{ФА}) + k_8 \cdot k_6 \cdot (k_4 \cdot C_{ПК} + k_5 \cdot C_{ПК}) + (k_7 \cdot k_4 \cdot k_2 + k_7 \cdot k_2 \cdot k_5 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_4 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_5)}$$

$$\Theta_2 = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_{ПК} \cdot C_{ФА} \cdot (k_7 + k_8)}{k_5 \cdot k_3 \cdot (k_7 \cdot C_{ФА} + k_8 \cdot C_{ФА}) + k_8 \cdot k_6 \cdot (k_4 \cdot C_{ПК} + k_5 \cdot C_{ПК}) + (k_7 \cdot k_4 \cdot k_2 + k_7 \cdot k_2 \cdot k_5 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_4 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_5)}$$

$$\Theta_3 = \frac{k_1 \cdot k_6 \cdot C_{ПК}^2 \cdot (k_4 + k_5)}{k_5 \cdot k_3 \cdot (k_7 \cdot C_{ФА} + k_8 \cdot C_{ФА}) + k_8 \cdot k_6 \cdot (k_4 \cdot C_{ПК} + k_5 \cdot C_{ПК}) + (k_7 \cdot k_4 \cdot k_2 + k_7 \cdot k_2 \cdot k_5 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_4 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_5)}$$

$$\Theta_4 = \frac{k_{11} \cdot C_{МП} \cdot (k_{14} + k_{15})}{k_{13} \cdot k_{15} \cdot C_{ФА} + (k_9 + k_{12}) \cdot (k_{14} + k_{15})}$$

$$\Theta_5 = \frac{k_{11} \cdot k_{13} \cdot C_{МП} \cdot C_{ФА}}{k_{13} \cdot k_{15} \cdot C_{ФА} + (k_9 + k_{12}) \cdot (k_{14} + k_{15})}$$

Запишемо рівняння швидкостей утворення ММА, МАК, ПК та ДЕК:

$$W_{ММА} = k_{15} \cdot \Theta_5;$$

$$W_{МАК} = k_5 \cdot \Theta_2;$$

$$W_{ПК} = k_9 \cdot \Theta_4 - k_1 \cdot C_{ПК} + k_2 \cdot \Theta_1;$$

$$W_{ДЕК} = k_8 \cdot \Theta_3.$$

Підставивши в рівняння швидкостей одержані значення  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_4, \Theta_5$ , отримані вирази можна спростити. Вводимо позначення ефективних констант швидкості  $K^{ef}$ , що враховують різні напрямки протікання реакції:

$$\frac{k_3 \cdot k_5}{k_2 \cdot (k_4 + k_5)} = K_1^{ef}$$

$$\frac{k_6 \cdot k_8}{k_2 \cdot (k_7 + k_8)} = K_2^{ef}$$

$$\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_5}{k_2 \cdot (k_4 + k_5)} = K_3^{ef}$$

$$\frac{k_1 \cdot k_6 \cdot k_8}{k_2 \cdot (k_7 + k_8)} = K_4^{ef}$$

$$\frac{k_{11} \cdot k_{13} \cdot k_{15}}{(k_9 + k_{12}) \cdot (k_{14} + k_{15})} = K_5^{ef}$$

$$\frac{k_{13} \cdot k_{15}}{(k_9 + k_{12}) \cdot (k_{14} + k_{15})} = K_6^{ef}$$

$$\frac{k_9 \cdot k_{11}}{k_9 + k_{12}} = K_7^{ef}$$

$$k_1 = K_8^{ef},$$

В результаті отримуємо кінетичну модель процесу конденсації метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі:

$$W_{ММА} = \frac{K_5^{ef} \cdot C_{МП} \cdot C_{\Phi A}}{1 + K_6^{ef} \cdot C_{\Phi A}} \quad (6.19)$$

$$W_{МАК} = \frac{K_3^{ef} \cdot C_{ПК} \cdot C_{\Phi A}}{1 + K_1^{ef} \cdot C_{\Phi A} + K_2^{ef} \cdot C_{ПК}} \quad (6.20)$$

$$W_{ДЕК} = \frac{K_4^{ef} \cdot C_{ПК}^2}{1 + K_1^{ef} \cdot C_{\Phi A} + K_2^{ef} \cdot C_{ПК}} \quad (6.21)$$

$$W_{ПК} = \frac{K_7^{ef} \cdot C_{МП}}{1 + K_6^{ef} \cdot C_{\Phi A}} - K_8^{ef} \cdot C_{ПК} + \frac{K_8^{ef} \cdot C_{ПК}}{1 + K_1^{ef} \cdot C_{\Phi A} + K_2^{ef} \cdot C_{ПК}} \quad (6.22)$$

$$W_{ПК} = W_{ММА} + W_{МАК} + W_{ПК} + 2 \cdot W_{ДЕК} \quad (6.23)$$

$$W_{\Phi A} = W_{ММА} + W_{МАК} \quad (6.24)$$

Константи  $K_1^{ef}$ ,  $K_2^{ef}$ ,  $K_3^{ef}$  та  $K_4^{ef}$  розраховано лінеаризацією рівняння (6.20) в координатах  $1/W_{МАК} - 1/C_{ПК}$  при стаціонарній концентрації ФА (рис. 6.18):

$$\frac{1}{W_{МАК}} = \frac{K_1^{ef} \cdot C_{ФА} + 1}{K_3^{ef} \cdot C_{ФА}} \cdot \frac{1}{C_{ПК}} + \frac{K_2^{ef}}{K_3^{ef} \cdot C_{ФА}}$$

та лінеаризацією рівняння (6.21) в координатах  $1/W_{ДЕК} - C_{ФА}$  при стаціонарній концентрації ПК (рис. 6.19):

$$\frac{1}{W_{ДЕК}} = \frac{K_1^{ef}}{K_4^{ef} \cdot C_{ПК}^2} \cdot C_{ФА} + \frac{K_2^{ef} \cdot C_{ПК} + 1}{K_4^{ef} \cdot C_{ПК}^2}$$

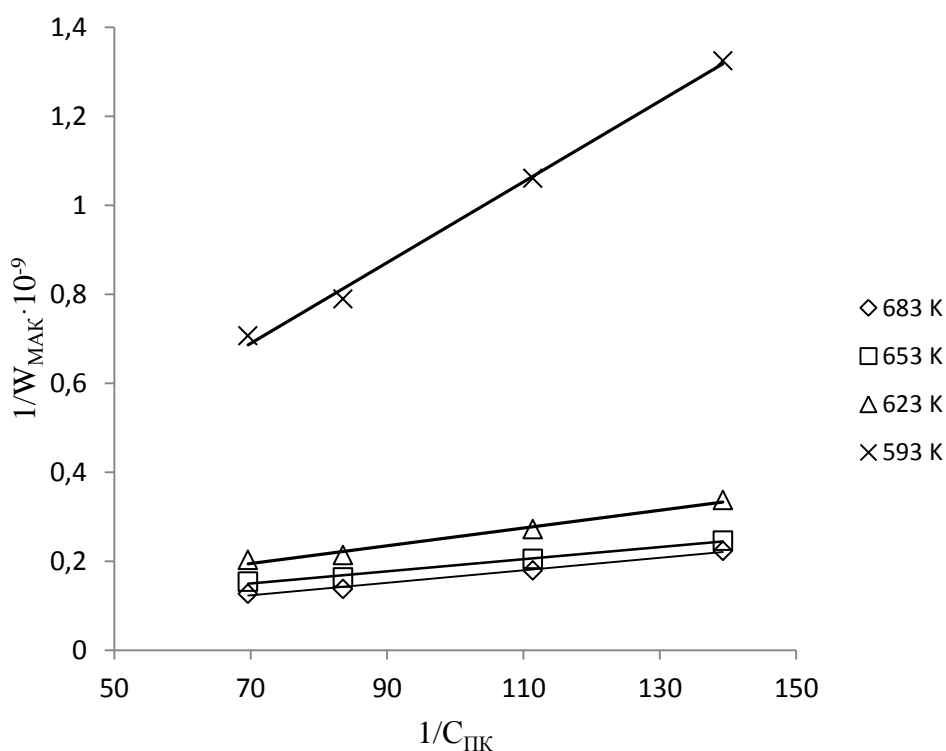


Рис. 6.18. Залежність  $1/W_{МАК}$  від  $1/C_{ПК}$ .

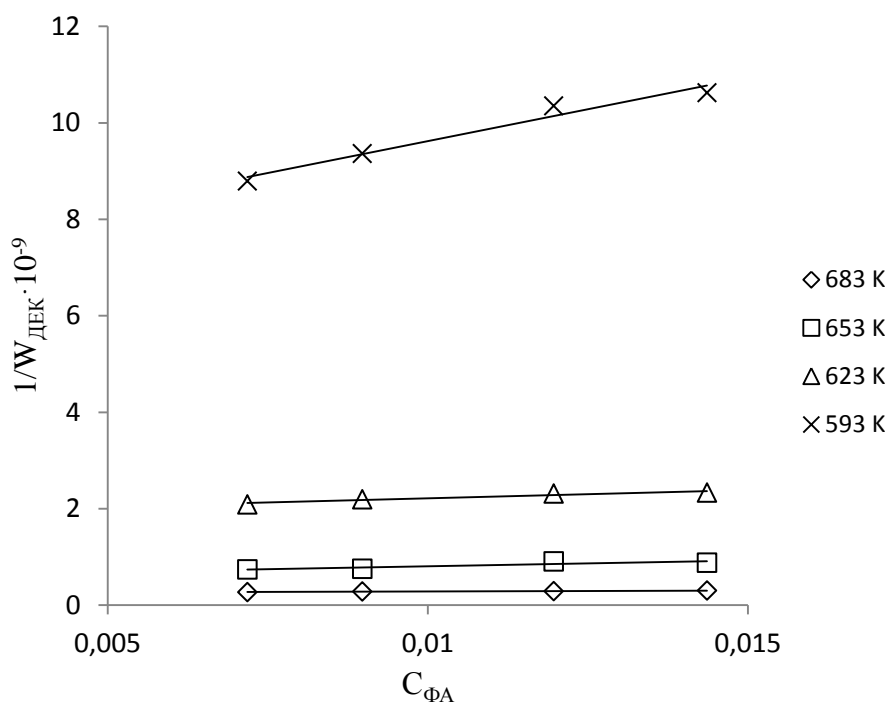


Рис. 6.19. Залежність  $1/W_{ДЕК}$  від  $C_{ФА}$ .

Константи  $K_5^{ef}$  та  $K_6^{ef}$  розраховано лінеаризацією рівняння (6.19) в координатах  $1/W_{ММА} - 1/C_{ФА}$  при стаціонарній концентрації МП (рис. 6.20):

$$\frac{1}{W_{ММА}} = \frac{1}{K_5^{ef} \cdot C_{МП}} \cdot \frac{1}{C_{ФА}} + \frac{K_6^{ef}}{K_5^{ef} \cdot C_{МП}}$$

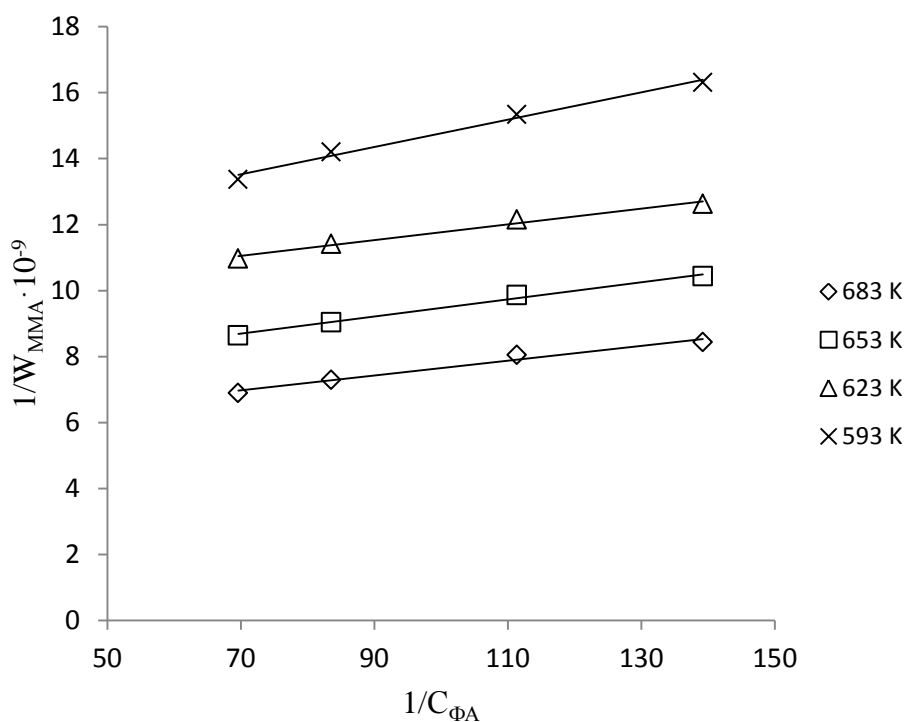


Рис. 6.20. Залежність  $1/W_{ММА}$  від  $1/C_{МП}$ .

Константи  $K^{ef}_7$  та  $K^{ef}_8$  розраховано з рівняння (6.22) методом найменших квадратів.

Значення енергій активації констант швидкості реакцій (табл. 6.2) визначено із залежності  $\ln k_i$  від  $1/T$  (рис. 6.21).

Найвищу та найнижчу енергію активації мають константи швидкості реакцій утворення ДЕК ( $K^{ef}_4$ ) і ПК ( $K^{ef}_7$ ) відповідно, що пояснює експериментально спостережуване зростання селективності утворення ДЕК і зниження селективності утворення ПК при збільшенні температури процесу.

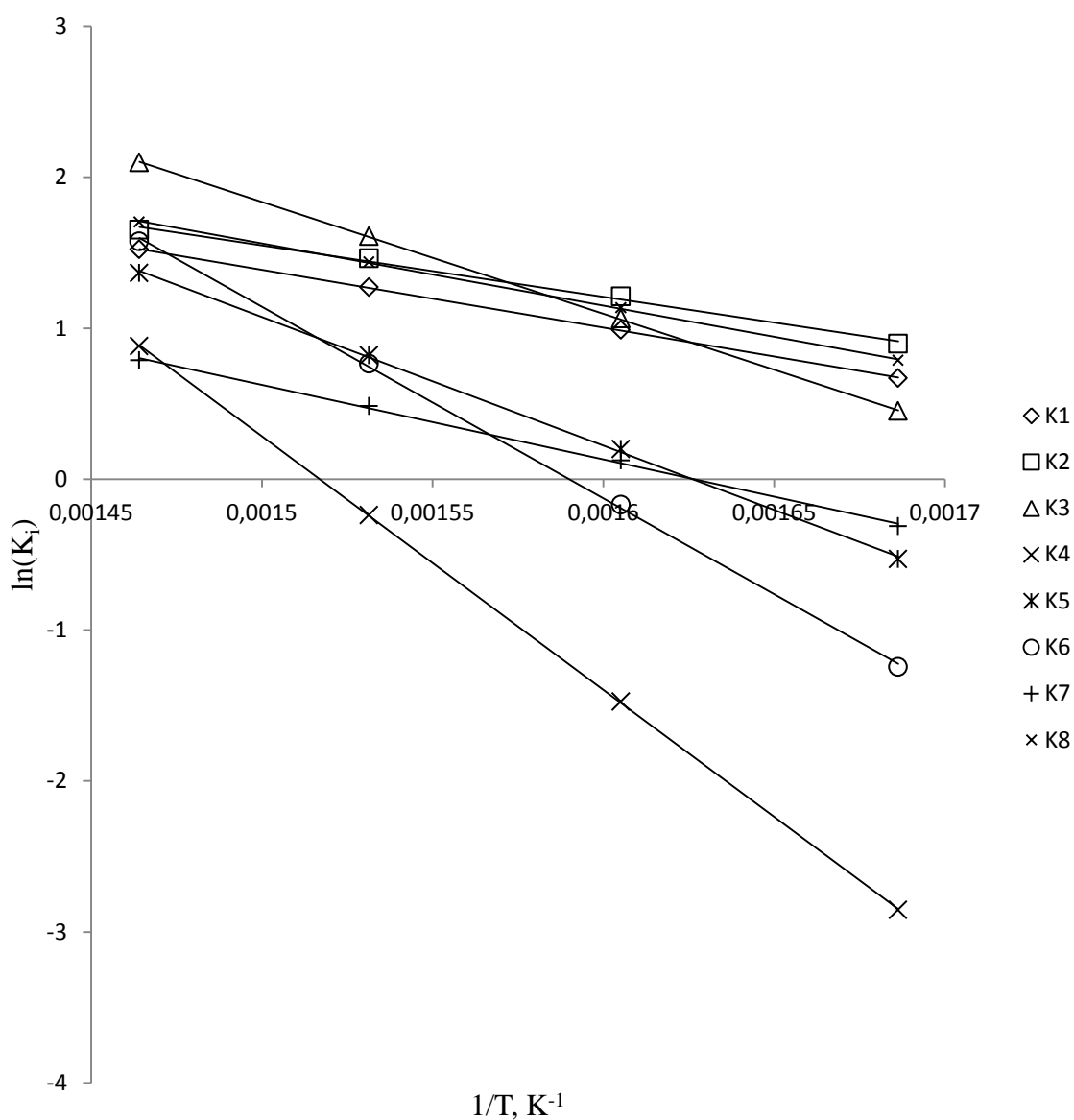


Рис. 6.21. Залежність  $\ln k_i$  від  $1/T$ .



Таблиця 6.2.

Константи швидкості кінетичних рівнянь (6.19) – (6.24) та їх енергії активації

T, K	$K^{эф}_1 \cdot 10^{-2}$	$K^{эф}_2 \cdot 10^{-2}$	$K^{эф}_3 \cdot 10^6$	$K^{эф}_4 \cdot 10^5$	$K^{эф}_5 \cdot 10^5$	$K^{эф}_6 \cdot 10^{-2}$	$K^{эф}_7 \cdot 10^{-2}$	$K^{эф}_8 \cdot 10^{-3}$
	$\frac{дм^3}{моль}$	$\frac{дм^3}{моль}$	$\frac{дм^6}{моль \cdot м^2 \cdot с}$	$\frac{дм^6}{моль \cdot м^2 \cdot с}$	$\frac{дм^6}{моль \cdot м^2 \cdot с}$	$\frac{дм^3}{моль}$	$\frac{дм^3}{м^2 \cdot с}$	$\frac{дм^3}{м^2 \cdot с}$
593	1,952	2,45	1,568	0,0576	0,588	0,288	0,732	2,196
623	2,6885	3,355	2,8975	0,22895	1,22	0,8435	1,132	3,113
653	3,564	4,313	4,994	0,7876	2,27	2,148	1,62	4,212
683	4,575	5,216	8,15	2,4125	3,912	4,825	2,196	5,49
$E_a,$ кДж/ моль	31,8	28,4	61,7	139,5	70,9	105,5	41,2	34,3

Коефіцієнт кореляції між експериментальними даними залежностей швидкостей реакцій від концентрацій реагентів та теоретично розрахованими з кінетичних рівнянь (6.19) – (6.24) становить 0,95-0,99. Таким чином, розроблена кінетична модель добре описує процес газофазної конденсації МП і ФА з сумісним одержанням ММА і МАК в присутності каталізатора В–Р–Zr–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, і її можна використовувати для технологічного розрахунку.

### 6.3. Визначення кінетичних параметрів процесів суміщеної конденсації пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом та естерифікації метанолом.

Кінетичні дослідження процесу суміщених реакцій конденсації МП і ПК з ФА та естерифікації метанолом виконано на В–Р–Zr–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі K<sub>35</sub> з атомним співвідношенням компонентів В:Р:Zr:W = 3:1:0,15:0,15, що є оптимальним за селективністю та виходом цільових продуктів. Дослідження здійснювали в проточному реакторі з імпульсною подачею реакційної суміші за низької конверсії реагентів у кінетичній області перебігу реакції. Визначено вплив концентрації реагентів (метилпропіонату, пропіонової кислоти, метанолу

і формальдегіду) на швидкість їх перетворення і швидкість утворення продуктів реакції. Концентрацію МП, ПК і М змінювали в межах  $3,74 \cdot 10^{-3} - 7,48 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, а ФА  $1,25 \cdot 10^{-2} - 2,49 \cdot 10^{-2}$ . При зміні концентрації одного з реагентів концентрації інших підтримували постійними. Кінетичні дослідження здійснено при температурах 593, 623, 653, 683 К. Результати наведено в таблицях А.7 – А.10.

З експериментальних даних встановлено, що реакція утворення ММА в присутності В–Р–Zr–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталітичної системи має порядок за МП близький до одиниці (0,93 – 0,1) (рис 6.22).

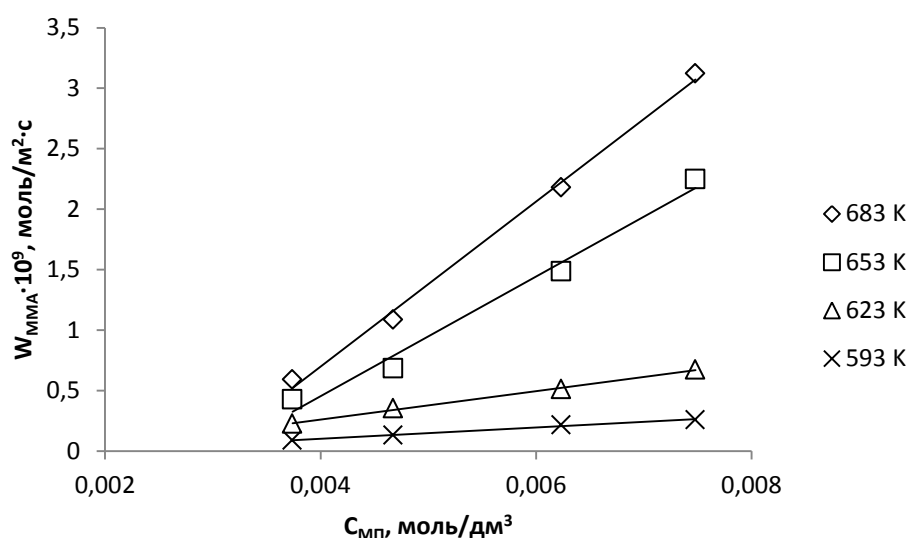


Рис. 6.22. Вплив концентрації МП на швидкість реакції утворення ММА.

$\tau_k = 4$  с,  $C_{ФА} = 0,0374$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_M = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{ПК} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>.

Порядок реакції утворення ММА за ПК є дещо меншим одиниці і складає 0,8 – 0,9 (рис. 6.23).

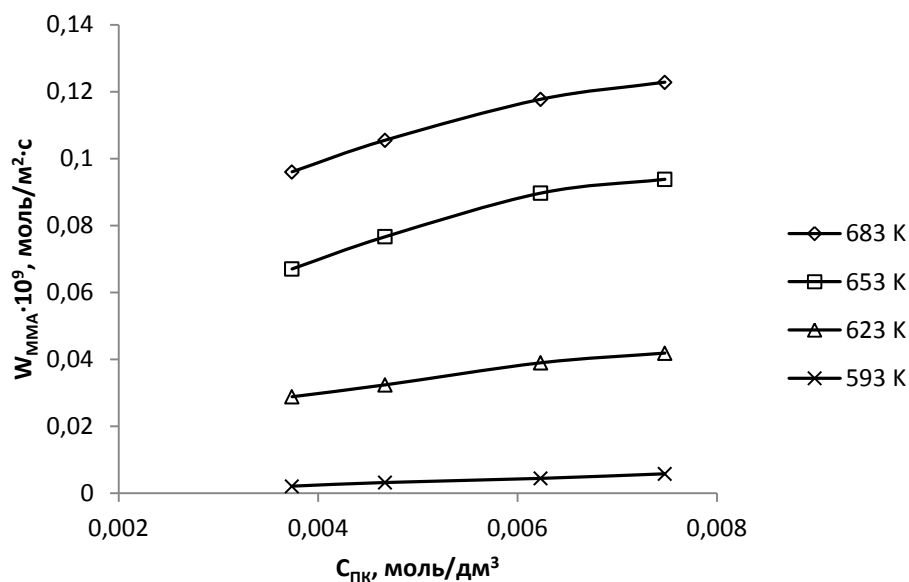


Рис. 6.23. Вплив концентрації ПК на швидкість реакції утворення ММА.

$\tau_{\text{к}} = 4$  с,  $C_{\text{МП}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{ФА}} = 0,0374$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{М}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>.

Порядок реакції утворення ММА за ФА є суттєво меншим за одиницю і складає 0,3 – 0,5 (рис. 6.24), що, як і випадку процесу коденсації МП з ФА (розділ 6.2), свідчить про лімітування швидкості реакції утворення ММА швидкістю адсорбції молекул МП на поверхні каталізатора.

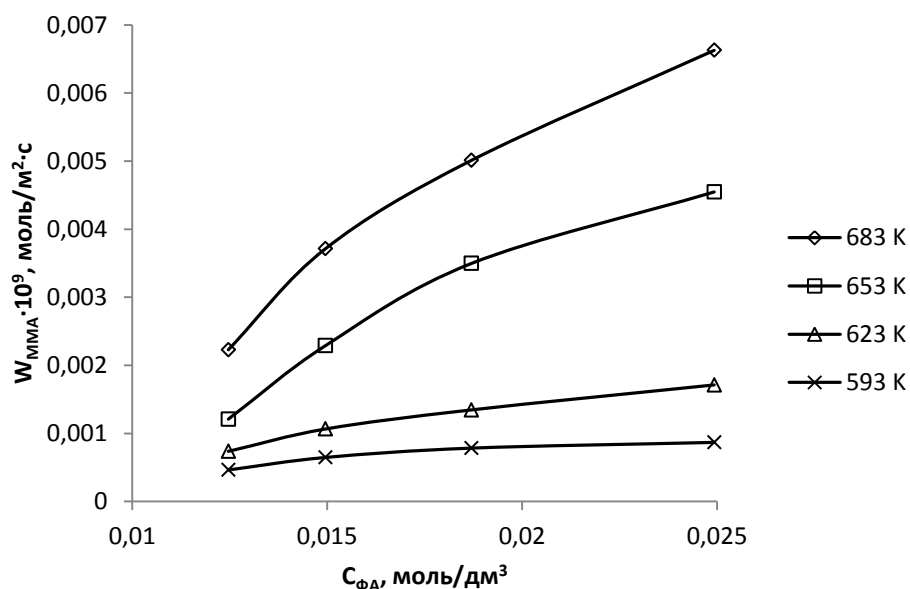


Рис. 6.24. Вплив концентрації ФА на швидкість реакції утворення ММА.

$\tau_{\text{к}} = 8$  с,  $C_{\text{МП}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{ПК}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{М}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>.

Порядок реакції утворення ММА за М також є суттєво меншим за одиницю та складає 0,2 – 0,4 (рис. 6.25).

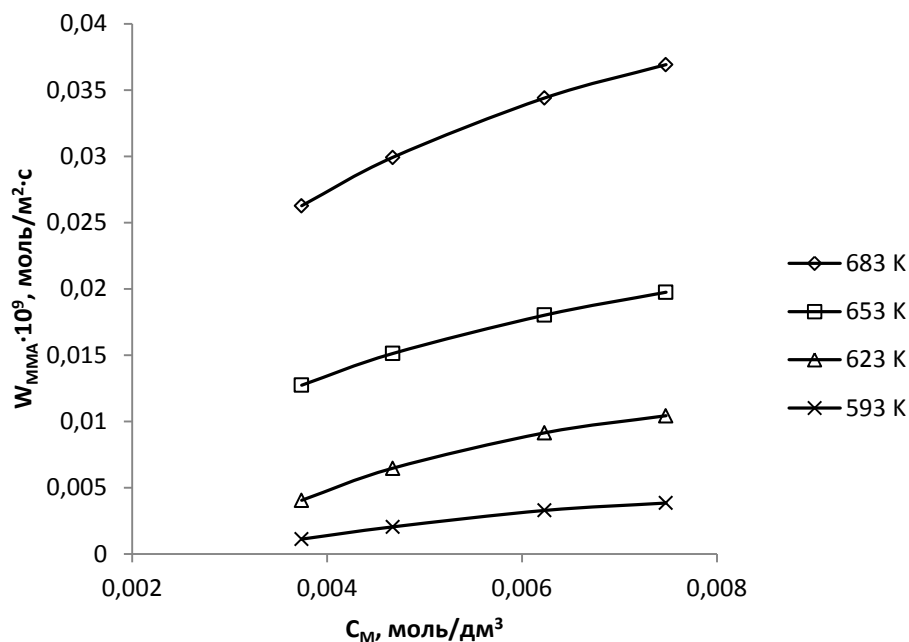


Рис. 6.25. Вплив концентрації М на швидкість реакції утворення ММА.

$\tau_k = 4$  с,  $C_{\text{МП}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{ФА}} = 0,0374$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{ПК}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>.

Реакція утворення МАК має порядок 0,7 – 0,95 за МП і 0,9 – 0,97 за ПК (рис. 6.26, 6.27).

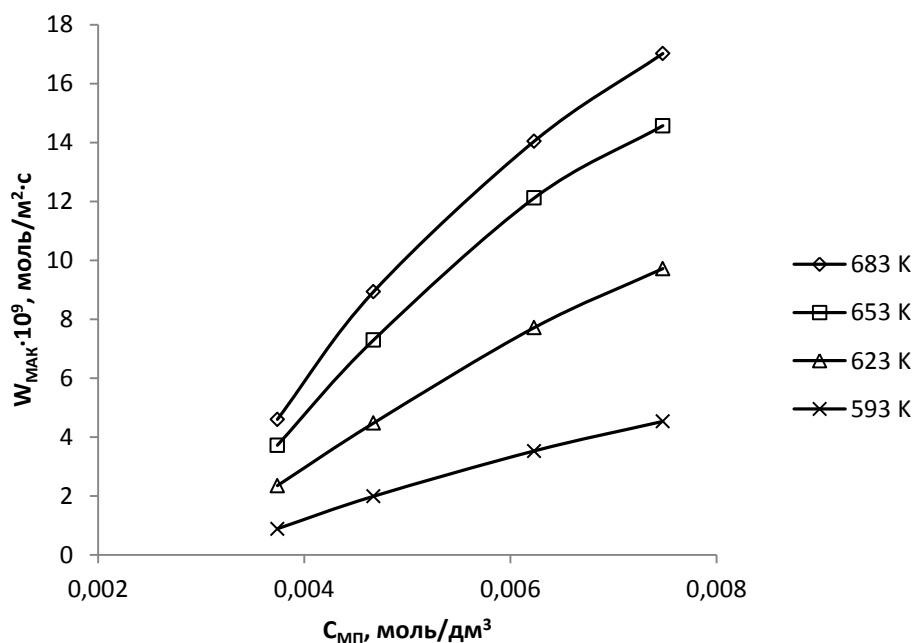


Рис. 6.27. Вплив концентрації МП на швидкість реакції утворення МАК.

$\tau_k = 4$  с,  $C_{\text{ФА}} = 0,0374$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_M = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{ПК}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>.

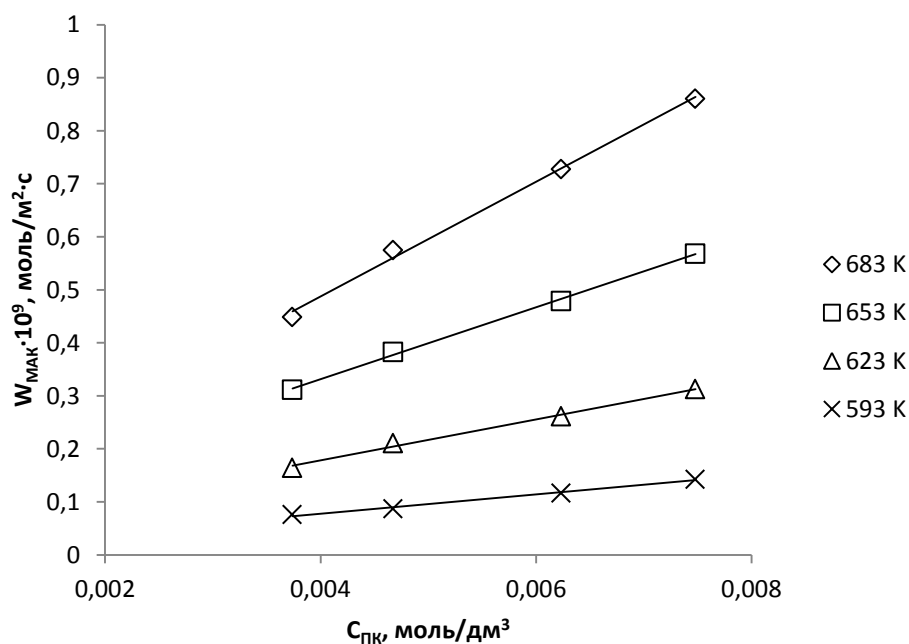


Рис. 6.27. Вплив концентрації ПК на швидкість реакції утворення МАК.  
 $\tau_{\text{к}} = 4$  с,  $C_{\text{МП}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{ФА}} = 0,0374$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{М}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>.

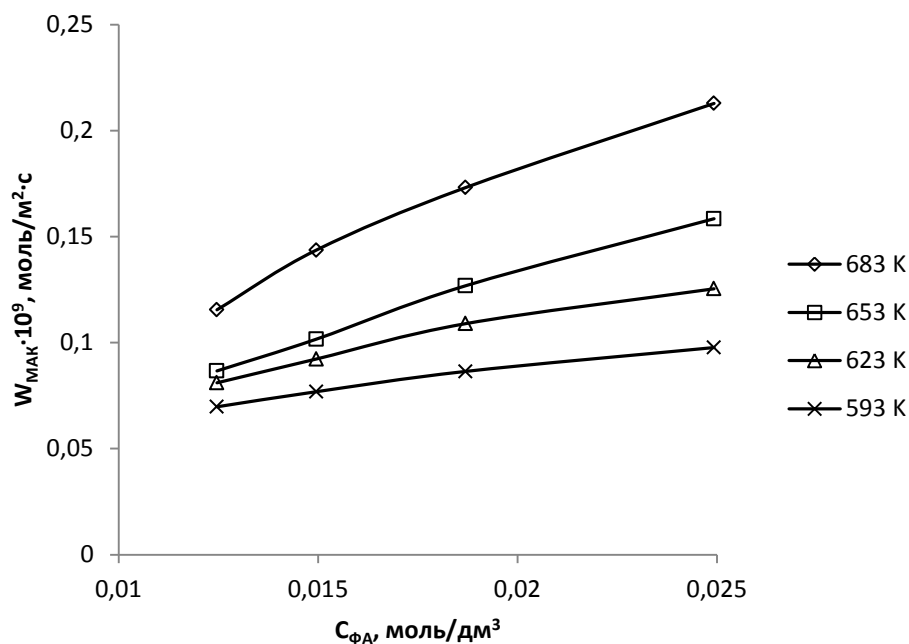


Рис. 6.28. Вплив концентрації ФА на швидкість реакції утворення МАК.  
 $\tau_{\text{к}} = 8$  с,  $C_{\text{МП}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{ПК}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{М}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>.

Реакція утворення МАК за ФА має порядок 0,7 – 0,8 (рис. 6.28). Аналогічно, як і в процесі конденсації МП з ФА (розділ 6.2), підвищення концентрації ФА гальмує утворення ММА, але збільшує швидкість утворення

МАК, тому можна вважати, що МАК утворюється переважно шляхом конденсації ПК з ФА, а гідроліз ММА до МАК є незначним.

Реакція утворення МАК за М має порядок дещо менший нуля і складає  $-0,1 - -0,2$  (рис. 6.29), оскільки метанол не приймає участь в утворенні МАК та гальмує дану реакцію.

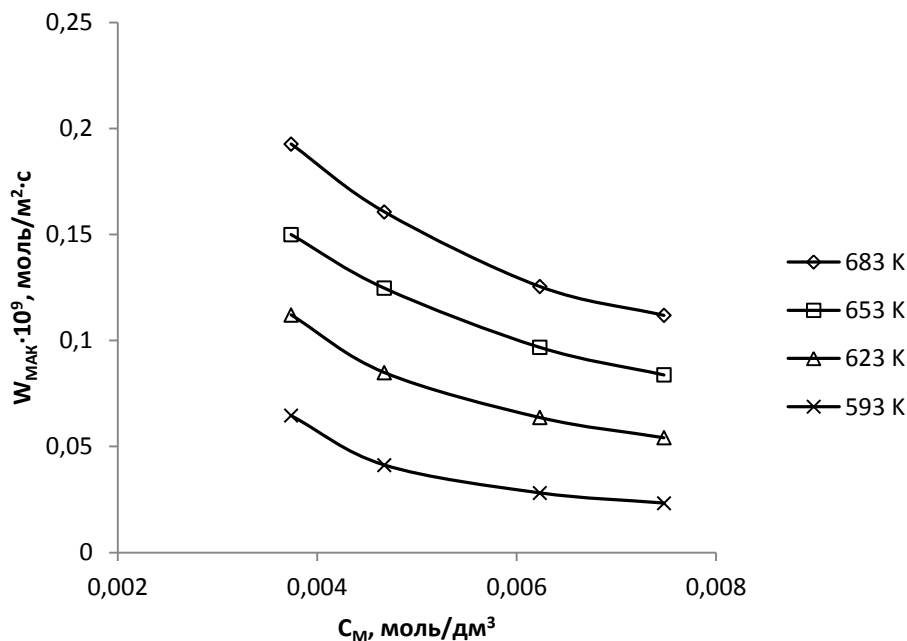


Рис. 6.29. Вплив концентрації М на швидкість реакції утворення МАК.

$\tau_k = 4$  с,  $C_{МП} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{ФА} = 0,0374$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{ПК} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>.

Слід зазначити, що реакції утворення ММА і МАК гальмуються за рахунок адсорбції ФА, М і ПК на поверхні каталізатора.

Реакція утворення ДЕК має порядок дещо менше 2 як за МП (1,4 – 1,8) так і за ПК (1,8 – 1,94) (рис. 6.30, 6.31), що підтверджує зроблений в розділі 6.2 висновок про те, що швидкість утворення ДЕК лімітується швидкістю взаємодії адсорбованих на поверхні каталізатора молекул ПК з вільними молекулами ПК з об'єму, та додатково дещо гальмується метилпропіонатом за рахунок його адсорбції на поверхні каталізатора.

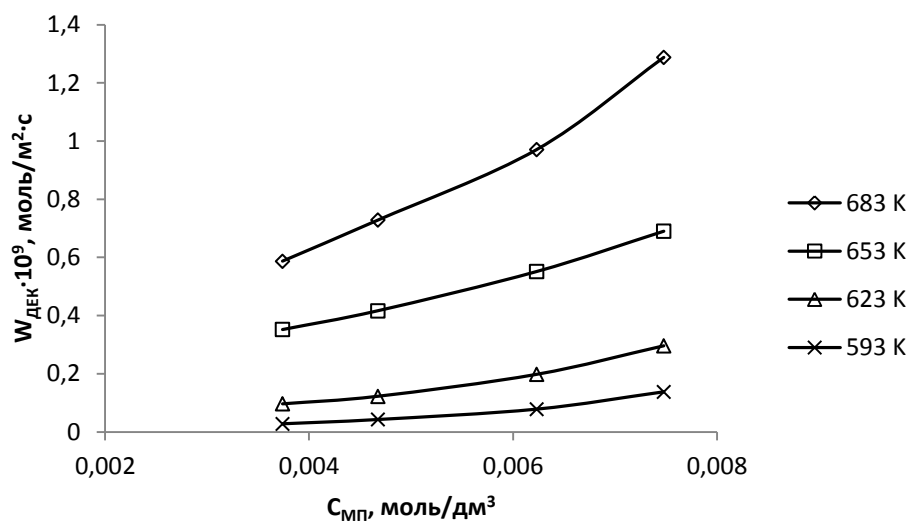


Рис. 6.30. Вплив концентрації МП на швидкість реакції утворення ДЕК.

$\tau_k = 4$  с,  $C_{ФА} = 0,0374$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_M = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{ПК} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>.

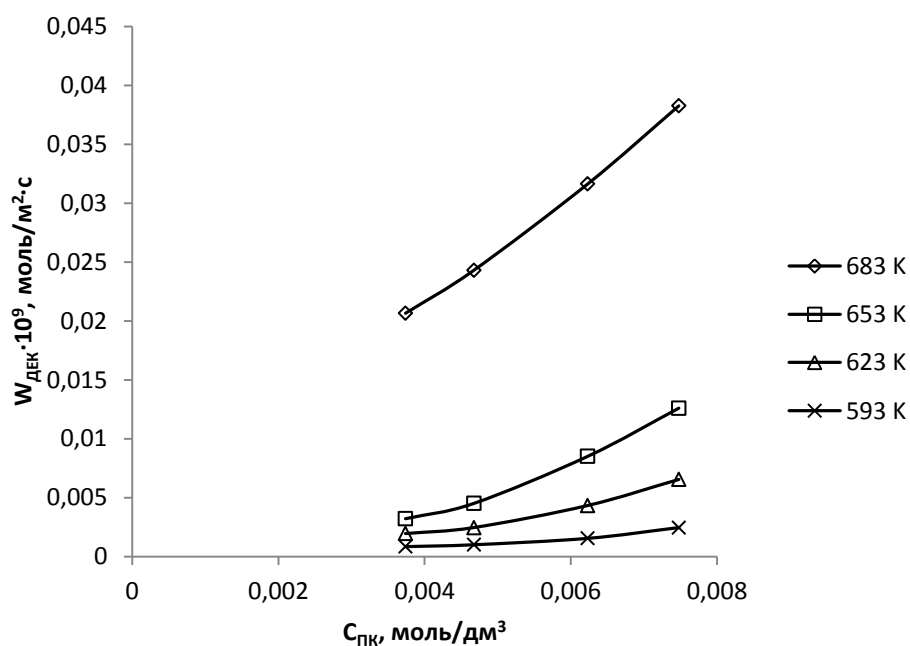


Рис. 6.31. Вплив концентрації ПК на швидкість реакції утворення ДЕК.

$\tau_k = 4$  с,  $C_{МП} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{ФА} = 0,0374$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_M = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>.

Реакція утворення ДЕК має порядок дещо менший нуля:  $-0,05$  –  $-0,015$  за ФА та  $-0,1$  –  $-0,2$  за метанолом (рис. 6.32, 6.33), отже гальмується обома реагентами.

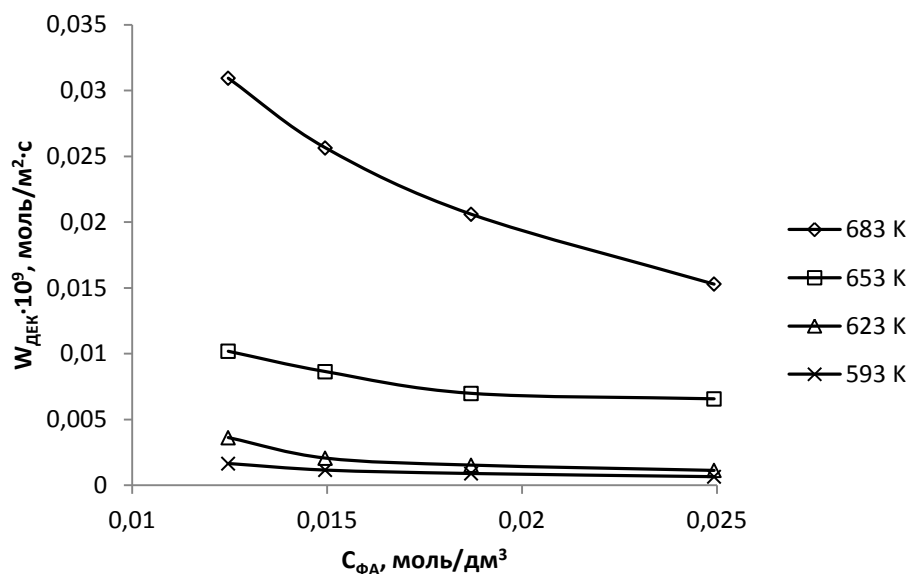


Рис. 6.32. Вплив концентрації ФА на швидкість реакції утворення ДЕК.

$\tau_k = 8$  с,  $C_{\text{МП}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{ПК}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{М}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>.

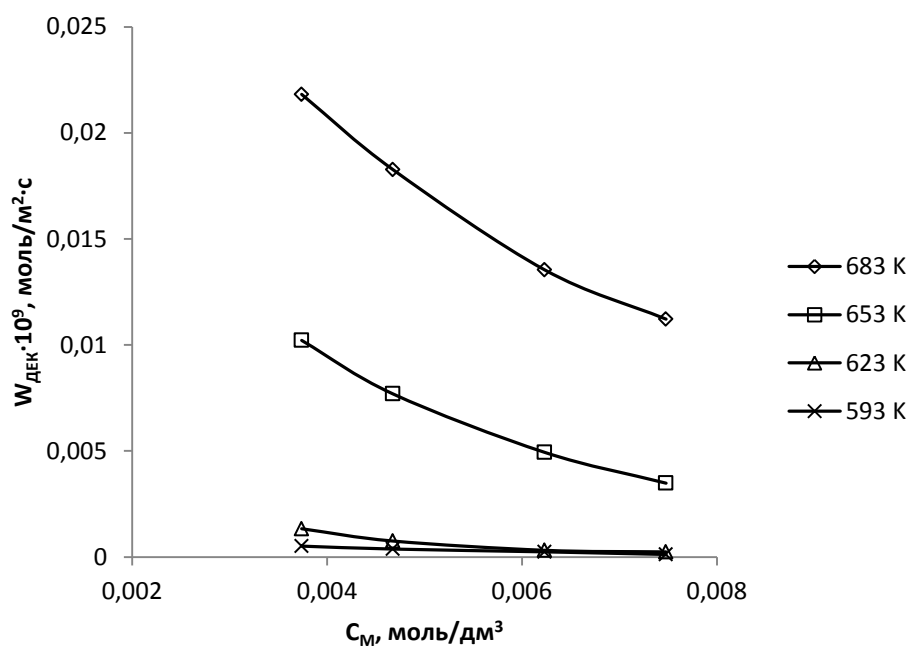


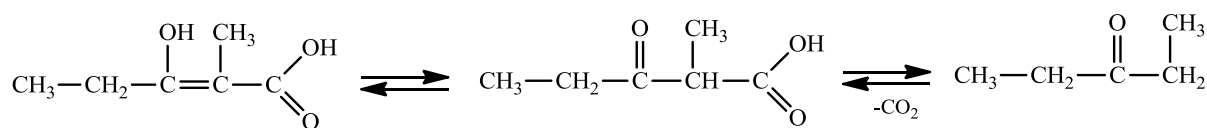
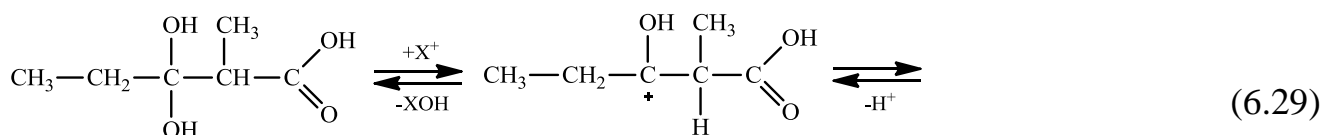
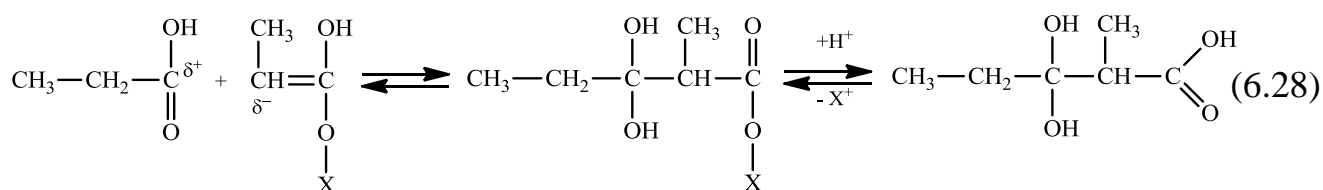
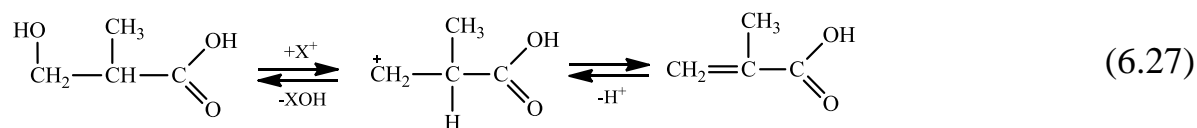
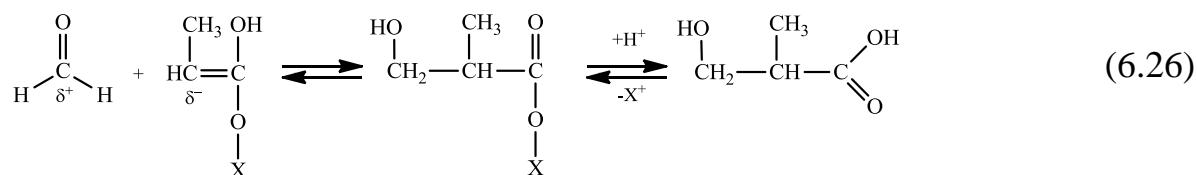
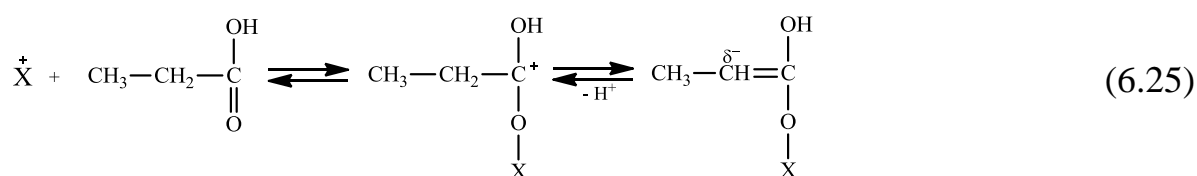
Рис. 6.33. Вплив концентрації М на швидкість реакції утворення ДЕК.

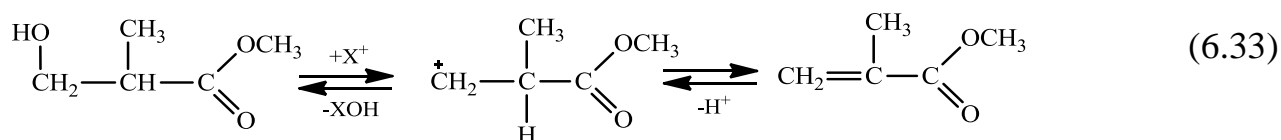
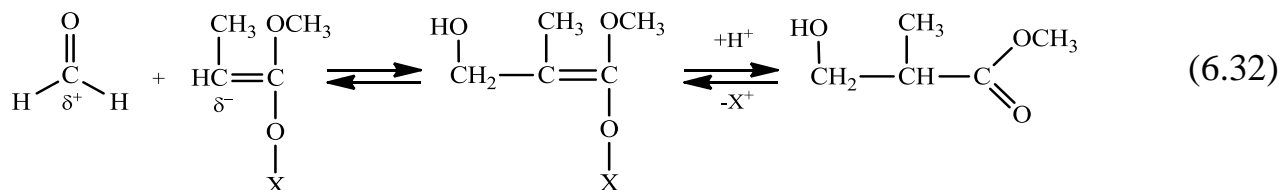
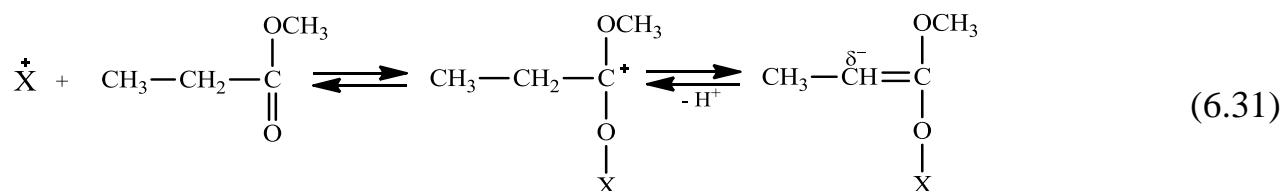
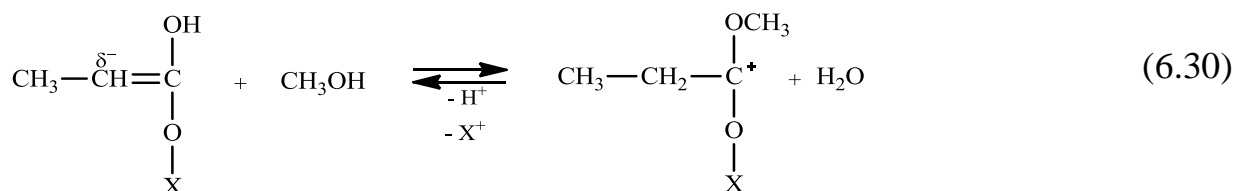
$\tau_k = 4$  с,  $C_{\text{МП}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{ФА}} = 0,0374$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{ПК}} = 0,0187$  моль/дм<sup>3</sup>.

На основі отриманих даних можна запропонувати наступну схему перетворень процесу суміщеної конденсації МП і ПК з ФА та естерифікації метанолом. Молекули ПК адсорбуються на активних центрах поверхні каталізатора з утворенням активованих метиленових компонент (6.25), що далі

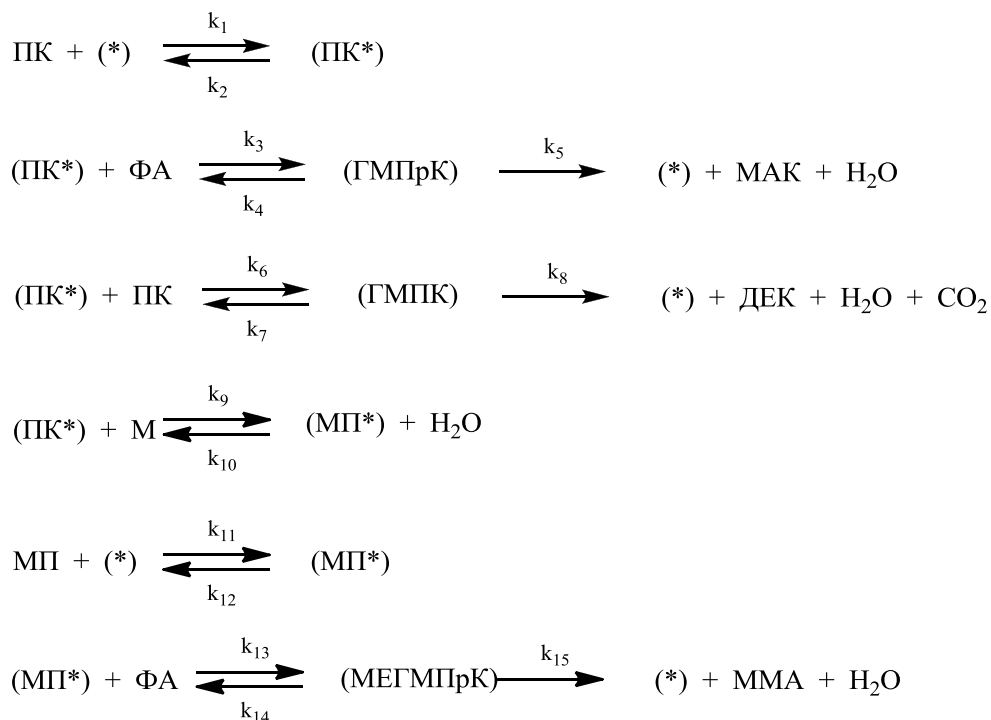


атакуються молекулами ФА з об'єму з утворенням адсорбованої 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти (6.26), яка далі дегідратується до МАК (6.27). У випадку взаємодії адсорбованої молекули ПК з іншою молекулою ПК з об'єму формується 3,3-дигідрокси-2-метилпентанова кислота (6.28), що далі перетворюється в ДЕК за рахунок відщеплення  $\text{CO}_2$  і води (6.29). При взаємодії адсорбованої молекули ПК і метанолу відбувається утворення активованої молекули МП і води (6.30). Також активовані молекули МП утворюються внаслідок адсорбції МП з об'єму на вільних активних центрах поверхні каталізатора (6.31). При взаємодії активованих молекул МП з молекулами ФА з об'єму утворюється адсорбований метиловий естер 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти (6.32), що далі внаслідок дегідратації перетворюється в ММА (6.33):





Таким чином, враховуючи практичну незворотність реакцій дегідратації (розділ 6.2), для виведення кінетичної моделі була використана наступна схема:



де (\*) – вільний активний центр на поверхні каталізатора, (МП\*) – адсорбована активована молекула МП, (ПК\*) – адсорбована активована молекула ПК, (МЕГМПрК) – адсорбований метиловий естер 3-гідрокси-2-метилпропанової

кислоти, (ГМПРК) – адсорбована 3-гідрокси-2-метилпропанова кислота, М – метанол, (ГМПК) – адсорбована 3,3-дигідрокси-2-метилпентанова кислота.

Виходячи з наведеної схеми гетерогенно-каталітичної конденсації МП і ПК з ФА, за методом стаціонарних концентрацій можна записати:

$$d\Theta_1/dt = k_1 \cdot C_{ПК} (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) - k_2 \cdot \Theta_1 - k_3 \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_1 + k_4 \cdot \Theta_2 - k_6 \cdot C_{ПК} \cdot \Theta_1 + k_7 \cdot \Theta_3 + k_{10} \cdot \Theta_4 - k_9 \cdot \Theta_1 \cdot C_M = 0$$

$$d\Theta_2/dt = k_3 \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_1 - k_4 \cdot \Theta_2 - k_5 \cdot \Theta_2 = 0$$

$$d\Theta_3/dt = k_6 \cdot C_{ПК} \cdot \Theta_1 - k_7 \cdot \Theta_3 - k_8 \cdot \Theta_3 = 0$$

$$d\Theta_4/dt = k_{11} \cdot C_{МП} (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) - k_{12} \cdot \Theta_4 - k_{13} \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_4 + k_{14} \cdot \Theta_5 - k_{10} \cdot \Theta_4 + k_9 \cdot \Theta_1 \cdot C_M = 0$$

$$d\Theta_5/dt = k_{13} \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_4 - k_{14} \cdot \Theta_5 - k_{15} \cdot \Theta_5 = 0$$

де  $\Theta_1$  – поверхнева концентрація активованих молекул пропіонової кислоти;

$\Theta_2$  – поверхнева концентрація 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти;

$\Theta_3$  – поверхнева концентрація 3,3-дигідрокси-2-метилпентанової кислоти;

$\Theta_4$  – поверхнева концентрація активованих молекул метилпропіонату;

$\Theta_5$  – поверхнева концентрація метилового естеру 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти;

$(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5)$  – концентрація вільних активних центрів поверхні каталізатора;

$C_{МП}$  – концентрація метилпропіонату;

$C_{ПК}$  – концентрація пропіонової кислоти;

$C_{ФА}$  – концентрація формальдегіду.

Враховуючи, що концентрація (кількість) активних центрів поверхні каталізатора є постійною, та припустивши, що  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_4, \Theta_5 \ll 1$ , одержана система рівнянь спрощується:

$$d\Theta_1/dt = k_1 \cdot C_{ПК} - k_2 \cdot \Theta_1 - k_3 \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_1 + k_4 \cdot \Theta_2 - k_6 \cdot C_{ПК} \cdot \Theta_1 + k_7 \cdot \Theta_3 + k_9 \cdot C_{МП} - k_{10} \cdot \Theta_1 \cdot C_M = 0$$

$$d\Theta_2/dt = k_3 \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_1 - k_4 \cdot \Theta_2 - k_5 \cdot \Theta_2 = 0$$

$$d\Theta_3/dt = k_6 \cdot C_{ПК} \cdot \Theta_1 - k_7 \cdot \Theta_3 - k_8 \cdot \Theta_3 = 0$$

$$d\Theta_4/dt = k_{11} \cdot C_{МП} - k_{12} \cdot \Theta_4 - k_{13} \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_4 + k_{14} \cdot \Theta_5 - k_9 \cdot \Theta_4 + k_{10} \cdot \Theta_1 \cdot C_M = 0$$

$$d\Theta_5/dt = k_{13} \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_4 - k_{14} \cdot \Theta_5 - k_{15} \cdot \Theta_5 = 0$$

звідки можна виразити  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_4, \Theta_5$  через концентрації реагентів та константи швидкості.

Запишемо рівняння швидкостей утворення ММА, МАК, ПК і ДЕК:

$$W_{ММА} = k_{15} \cdot \Theta_5;$$

$$W_{МАК} = k_5 \cdot \Theta_2;$$

$$W_{ПК} = k_1 \cdot C_{ПК} - k_2 \cdot \Theta_1 + k_6 \cdot C_{ПК} \cdot \Theta_1 - k_7 \cdot \Theta_3;$$

$$W_{ДЕК} = k_8 \cdot \Theta_3.$$

Підставивши в рівняння швидкостей одержані значення  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_4, \Theta_5$ , отримані вирази можна спростити. Вводимо позначення ефективних констант швидкості  $K^{ef}_1 - K^{ef}_{10}$ , що є комбінаціями істинних констант швидкості  $k_1 - k_{15}$ . В результаті отримуємо кінетичну модель процесу конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом у газовій фазі:

$$W_{ММА} = \frac{K_5^{ef} \cdot C_{МП} \cdot C_{ФА} + K_7^{ef} \cdot C_{ПК} \cdot C_{ФА} \cdot C_M}{1 + K_6^{ef} \cdot C_{ФА} + K_2^{ef} \cdot C_{ПК} + K_8^{ef} \cdot C_M} \quad (6.34)$$

$$W_{МАК} = \frac{K_3^{ef} \cdot C_{ПК} \cdot C_{ФА}}{1 + K_1^{ef} \cdot C_{ФА} + K_2^{ef} \cdot C_{ПК} + K_8^{ef} \cdot C_M} \quad (6.35)$$

$$W_{ДЕК} = \frac{K_4^{ef} \cdot C_{ПК}^2}{1 + K_1^{ef} \cdot C_{ФА} + K_2^{ef} \cdot C_{ПК} + K_8^{ef} \cdot C_M} \quad (6.36)$$

$$W_{МП} = K_9^{ef} \cdot C_{МП} - K_{10}^{ef} \cdot \frac{W_{ММА}}{C_{ФА}} \quad (6.37)$$

$$W_{ПК} = W_{ММА} + W_{МАК} + 2 \cdot W_{ДЕК} - W_{МП} \quad (6.38)$$

$$W_{ФА} = W_{ММА} + W_{МАК} \quad (6.39)$$

$$W_M = W_{ММА} - W_{МП} \quad (6.40)$$

Константи  $K^{ef}_1, K^{ef}_2, K^{ef}_3$  та  $K^{ef}_4$  розраховано лінеаризацією рівняння (6.35) в координатах  $1/W_{МАК} - 1/C_{ПК}$  при стаціонарній концентрації ФА і метанолу (рис. 6.34):

$$\frac{1}{W_{МАК}} = \frac{K_1^{ef} \cdot C_{\Phi A} + K_8^{ef} \cdot C_M + 1}{K_3^{ef} \cdot C_{\Phi A}} \cdot \frac{1}{C_{ПК}} + \frac{K_2^{ef}}{K_3^{ef} \cdot C_{\Phi A}}$$

та лінеаризацією рівняння (6.36) в координатах  $1/W_{ДЕК} - C_{\Phi A}$  при стаціонарній концентрації ПК і метанолу (рис. 6.35):

$$\frac{1}{W_{ДЕК}} = \frac{K_1^{ef}}{K_4^{ef} \cdot C_{ПК}^2} \cdot C_{\Phi A} + \frac{K_2^{ef} \cdot C_{ПК} + K_8^{ef} \cdot C_M + 1}{K_4^{ef} \cdot C_{ПК}^2}$$

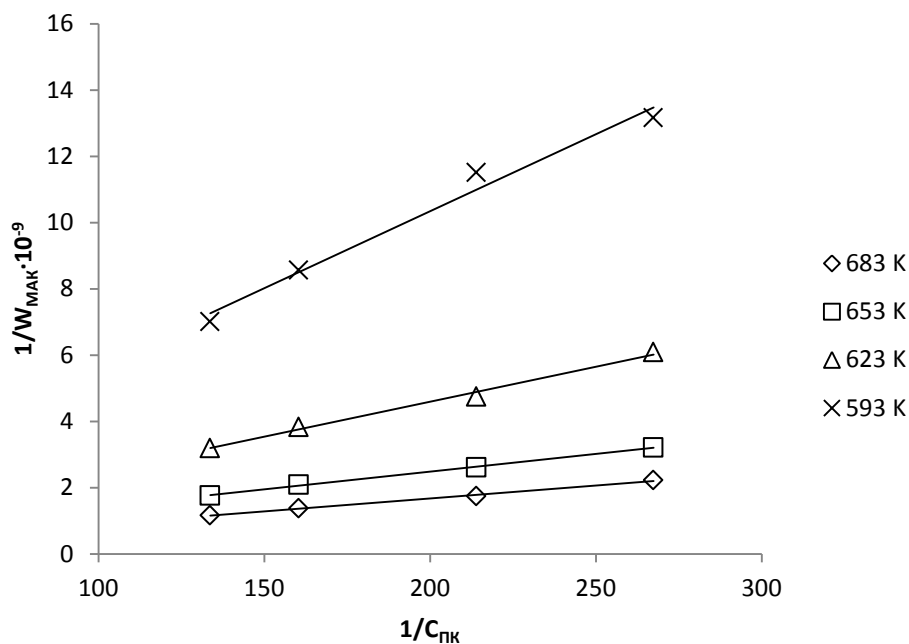


Рис. 6.34. Залежність  $1/W_{МАК}$  від  $1/C_{ПК}$ .

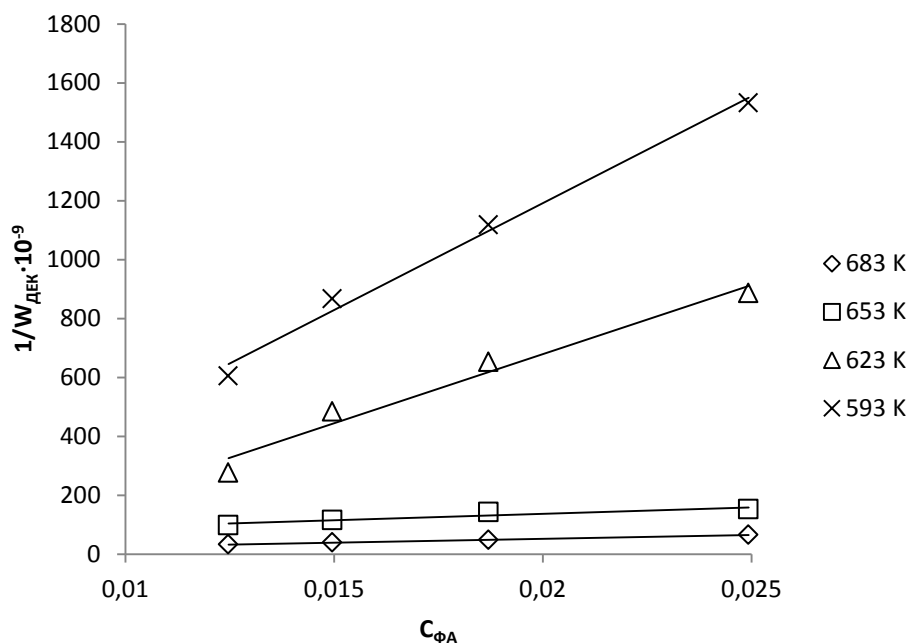


Рис. 6.35. Залежність  $1/W_{ДЕК}$  від  $C_{\Phi A}$ .

Константи  $K^{ef}_5$ ,  $K^{ef}_6$ ,  $K^{ef}_7$  та  $K^{ef}_8$  розраховано з рівняння (6.34), а константи  $K^{ef}_9$  та  $K^{ef}_{10}$  – з рівняння (6.37) методом найменших квадратів.

Енергії активації констант швидкості реакцій (табл. 6.3) визначено з графічної залежності  $\ln k_i$  від  $1/T$  (рис. 6.36).

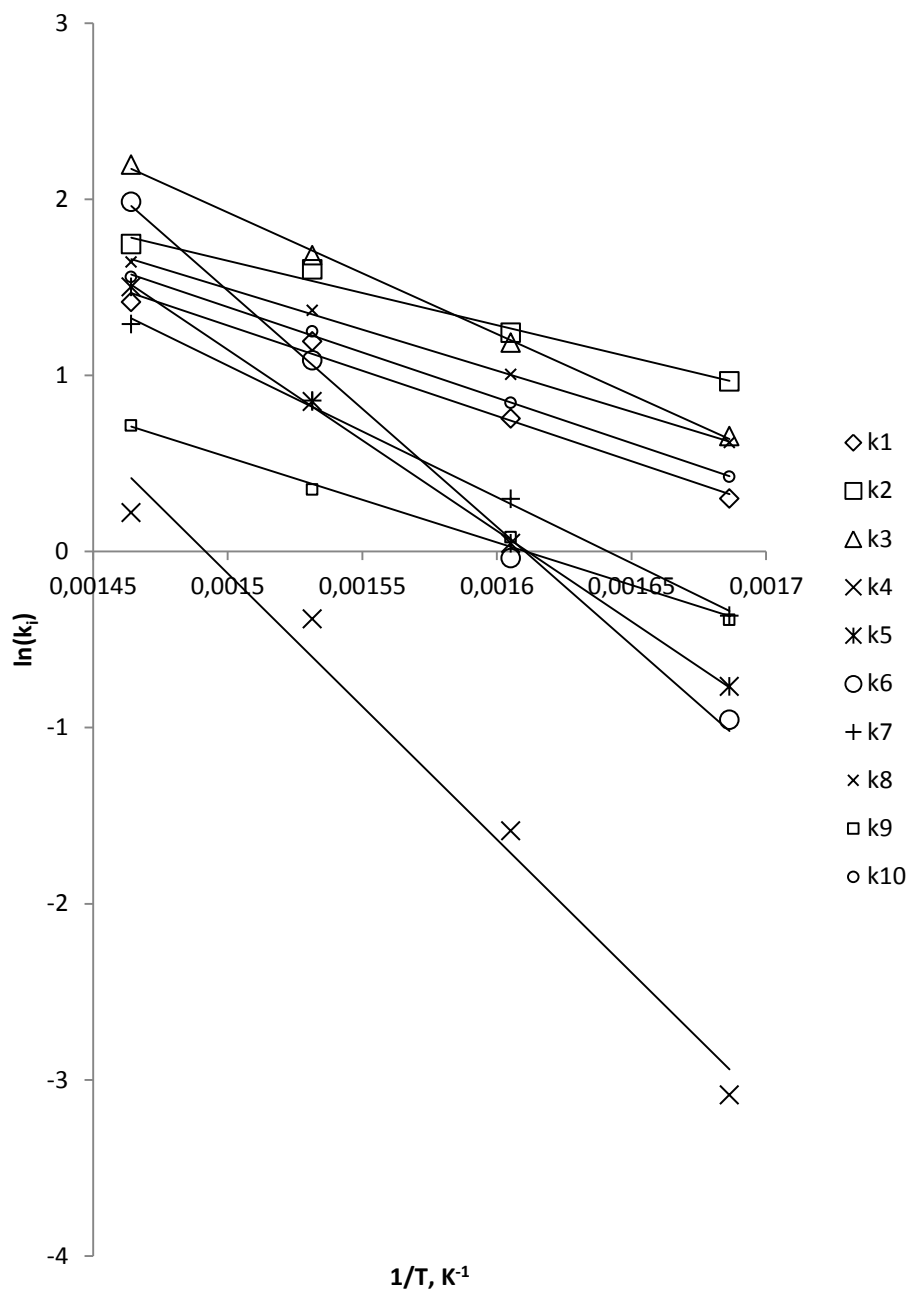


Рис. 6.36. Залежність  $\ln k_i$  від  $1/T$ .

Таблиця 6.3.

Константи швидкості кінетичних рівнянь (6.34) – (6.40) та їх енергії активації

T, K	$K_1^{ef} \cdot 10^{-2}$ , $\frac{DM^3}{\text{МОЛЬ}}$	$K_2^{ef} \cdot 10^{-2}$ , $\frac{DM^3}{\text{МОЛЬ}}$	$K_3^{ef} \cdot 10^6$ , $\frac{DM^6}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$K_4^{ef} \cdot 10^5$ , $\frac{DM^6}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$K_5^{ef} \cdot 10^5$ , $\frac{DM^6}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$K_6^{ef} \cdot 10^{-2}$ , $\frac{DM^3}{\text{МОЛЬ}}$	$K_7^{ef} \cdot 10^7$ , $\frac{DM^9}{\text{МОЛЬ}^2 \cdot \text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$K_8^{ef} \cdot 10^{-3}$ , $\frac{DM^3}{\text{МОЛЬ}}$	$K_9^{ef} \cdot 10^{-2}$ , $\frac{DM^3}{\text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$K_{10}^{ef} \cdot 10^{-3}$ , $\frac{\text{МОЛЬ}}{DM^3}$
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	30,3	57,4	125,6	85,5	111,4	62,1	38,7	40,2	42,7

Коефіцієнт кореляції між експериментальними даними залежностей швидкостей реакцій від концентрацій реагентів та теоретично розрахованими з кінетичних рівнянь (6.34) – (6.40) становить 0,95-0,99. Таким чином, розроблена кінетична модель добре описує процес газофазної конденсації МП і ПК з ФА з сумісним одержанням ММА і МАК в присутності каталізатора В-Р-Zr-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, і її можна використовувати для технологічного розрахунку.

Якщо в кінетичній моделі (6.34) – (6.40) прийняти  $C_M = 0$  і  $C_{МП} = 0$ , то вона перетворюється в модель (6.6) – (6.9) для процесу конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом. Аналогічно, якщо прийняти лише  $C_M = 0$ , то вона перетворюється в модель (6.19) – (6.24) для процесу конденсації метилпропіонату з формальдегідом. Таким чином, кінетичну модель (5.10) – (5.16) можна розглядати як універсальну для всіх досліджених процесів одержання метакрилатів.

#### 6.4. Висновки.

Встановлено залежності швидкостей реакцій від концентрацій реагентів та розраховано умовні порядки реакцій за реагентами для процесів конденсації

пропіонової кислоти з формальдегідом, конденсації метилпропіонату з формальдегідом та суміщеного процесу конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у присутності бор-фосфор-оксидних каталізаторів, промотованих оксидами вольфраму, цирконію та їх сумішшю.

Виходячи із встановлених закономірностей запропоновано схему перебігу реакцій, на основі якої методом стаціонарних концентрацій розроблено кінетичні моделі даних процесів.

На основі встановлених експериментальних кінетичних залежностей розраховано константи швидкості та енергії активації даних процесів для розроблених кінетичних моделей.

Експериментально підтверджено, що створені кінетичні моделі добре (з коефіцієнтом кореляції більше 0,95) описують досліджені процеси одержання акрилатних мономерів методами конденсації карбонільних сполук з формальдегідом в присутності розроблених каталізаторів.



## РОЗДІЛ 7

### ОПТИМІЗАЦІЯ ТА РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ ПРОЦЕСІВ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОГО ОДЕРЖАННЯ АКРИЛАТНИХ МОНОМЕРІВ

Для промислової реалізації процесу одержання акрилатних мономерів методами конденсації карбонільних сполук з формальдегідом потрібно визначити оптимальні умови процесу, а саме температуру, час контакту і початкові концентрації ПК і ФА.

Для оптимізації досліджуваних процесів на розроблених катализаторах використано кінетичні моделі, наведені в розділі 6.

**7.1. Встановлення оптимальних параметрів процесів гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів з використанням кінетичних моделей.**

**7.1.1. Оптимізація процесу одержання метакрилової кислоти конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом.**

Цільовим продуктом реакції газофазно-каталітичної конденсації ПК з ФА є МАК. Швидкості утворення продуктів реакції і швидкості витрати реагентів (ПК та ФА) описуються виведеними кінетичними рівняннями (6.6) – (6.9). Оптимізацію процесу розраховували при температурах 573, 583, 593, 603 та 613 К. Інтегрування рівнянь (6.6) – (6.9) здійснено за допомогою програмного пакету математичної обробки даних Mathcad 13.

На основі даних оптимізації з умов максимізації виходу та селективності утворення МАК прийнято наступні параметри технологічного режиму конденсації ПК з ФА у газовій фазі на В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторі:

- температура – 593 К
- час контакту – 12,3 с

- концентрація ПК і ФА у реакційній суміші  $9,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

В даних умовах конверсія ПК становить 47,7 %, вихід МАК 44,6 % при селективності її утворення 93,5 %, що підтверджено додатковими експериментальними дослідженнями (рис. 7.1). Як видно з наведених даних, співпадіння теоретично розрахованих і експериментальних даних є задовільним. Таким чином, обрані умови приймаємо за оптимальні для проектування технології виробництва МАК методом конденсації ПК і ФА в газовій фазі на В–Р–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі.

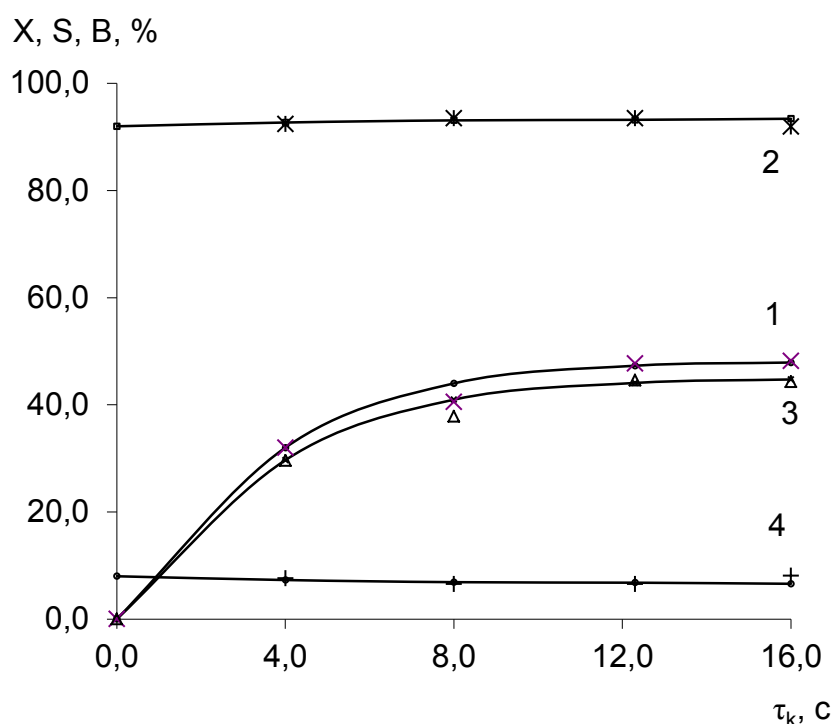


Рис. 7.1. Теоретично розраховані (суцільні лінії) і експериментальні (точки) залежності конверсії ПК (1) і ФА (3) та селективності утворення МАК (2) і ДЕК (4) від часу контакту.  $T=593$  К,  $C_{ПК} = C_{ФА} = 9,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Розраховані витратні коефіцієнти процесу у вказаних умовах наведено в табл. 7.1.

Таблиця 7.1.

## Витратні коефіцієнти одержання МАК

Сировина	Витрата на одиницю готового продукту, т/т
ПК	0,9295
Формалін	0,9787
ФА в тому числі	0,3523

Витратні коефіцієнти розраховано з врахуванням рециркуляції непрореагованих ПК і ФА. При цьому вихід МАК складає 93,5 %.

### 7.1.2 Оптимізація процесу одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти конденсацією метилпропіонату з формальдегідом

Цільовими продуктами реакції газозфазно-каталітичної альдольної конденсації МП і ФА є ММА і МАК. Швидкості утворення продуктів реакції і швидкості витрати реагентів (МП і ФА) описуються виведеними кінетичними рівняннями (6.19) – (6.24). Оптимізацію процесу розраховували при температурах 603, 613, 623, 633 та 643 К. Інтегрування рівнянь (6.19) – (6.24) здійснено за допомогою програмного пакету математичної обробки даних Mathcad 13.

На основі даних оптимізації з умов максимізації виходу та селективності утворення ММА і МАК прийнято наступні параметри технологічного режиму газозфазної конденсації МП з ФА на В–Р–Zr–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі:

- температура – 623 К
- час контакту – 13,0 с
- концентрація МП та ФА у реакційній суміші  $9,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

В даних умовах конверсія МП складає 98,1 %, сумарний вихід ММА і МАК 64,7 % при сумарній селективності їх утворення 66,0 %, що підтверджено додатковими експериментальними дослідженнями (рис. 7.2). Як

видно з наведених даних, співпадіння теоретично розрахованих і експериментальних даних є задовільним. Таким чином, вибрані умови приймаємо за оптимальні для проектування технології виробництва ММА і МАК методом конденсації МП і ФА в газовій фазі на В–Р–Zr–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі.

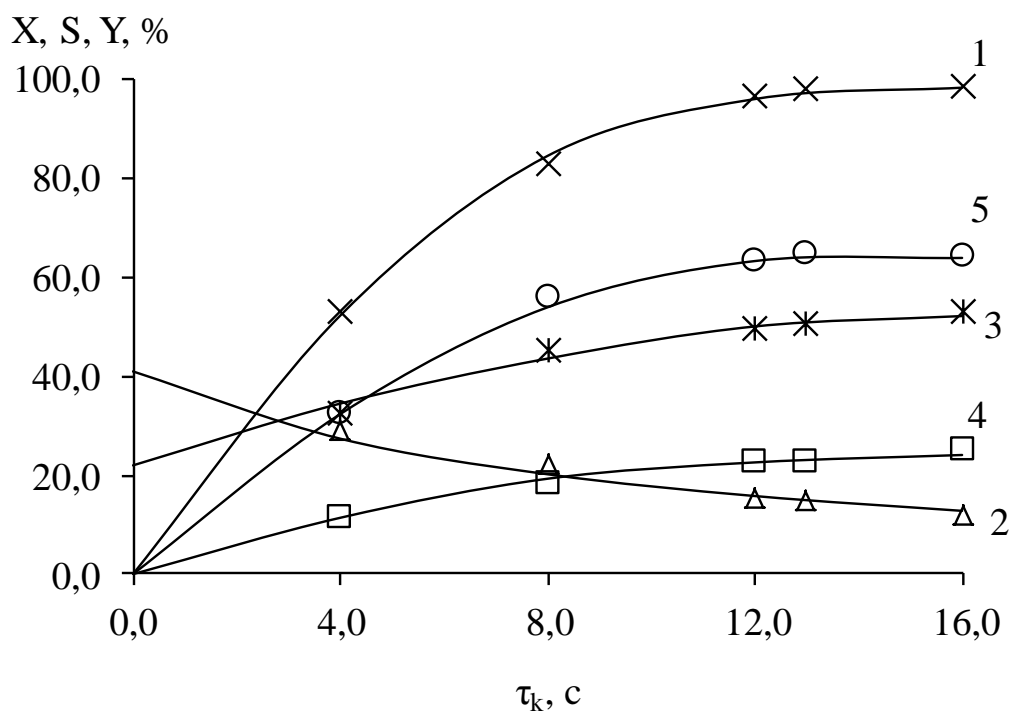


Рис. 7.2. Теоретично розраховані (суцільні лінії) і експериментальні (точки) залежності конверсії МП (1), селективності ММА (2), МАК (3), ПК (4) і сумарного виходу ММА та МАК (5) від часу контакту.

$$T = 623 \text{ K}, C_{\text{МП}} = C_{\text{ФА}} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Розраховані витратні коефіцієнти процесу у вказаних умовах наведено в табл. 7.2.

Таблиця 7.2

## Витратні коефіцієнти сумісного одержання ММА та МАК

Сировина	Витрата на одиницю готового продукту, т/т
МП	1,6027
Формалін	0,9369
ФА в тому числі	0,3373

Витратні коефіцієнти розраховано з врахуванням рециркуляції непрореагованих МП і ФА. При цьому вихід ММА і МАК складає 87,6 %.

### 7.1.3. Оптимізація процесу одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти суміщеною конденсацією метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом

Цільовими продуктами процесу є ММА і МАК. Швидкості утворення продуктів реакції і швидкості витрати реагентів (МП, ПК і ФА) описуються виведеними кінетичними рівняннями (6.34) – (6.40). Оптимізацію процесу розраховано в температурному інтервалі 603 – 653 К. Інтегрування рівнянь (6.34) – (6.40) здійснено за допомогою програмного пакету математичної обробки даних Mathcad 13.

На основі даних оптимізації з умов максимізації виходу та селективності утворення ММА і МАК прийнято наступні параметри технологічного режиму газофазної конденсації МП, ПК і ФА на В–Р–Zr–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі:

- температура – 623 К
- час контакту – 13,2 с
- концентрація МП і ПК у реакційній суміші  $4,5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.
- концентрація ФА у реакційній суміші  $9,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

В даних умовах сумарна конверсія МП і ПК становить 54,4 %, сумарний вихід ММА і МАК 51,1 % при сумарній селективності їх утворення 94,1 %, що підтверджено додатковими експериментальними

дослідженнями (рис. 7.3). Як видно з наведених даних, співпадіння теоретично розрахованих і експериментальних даних є задовільним. Отже, вибрані умови приймаємо за оптимальні для проектування технології виробництва ММА і МАК методом конденсації МП і ПК з ФА на В–Р–Zr–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі.

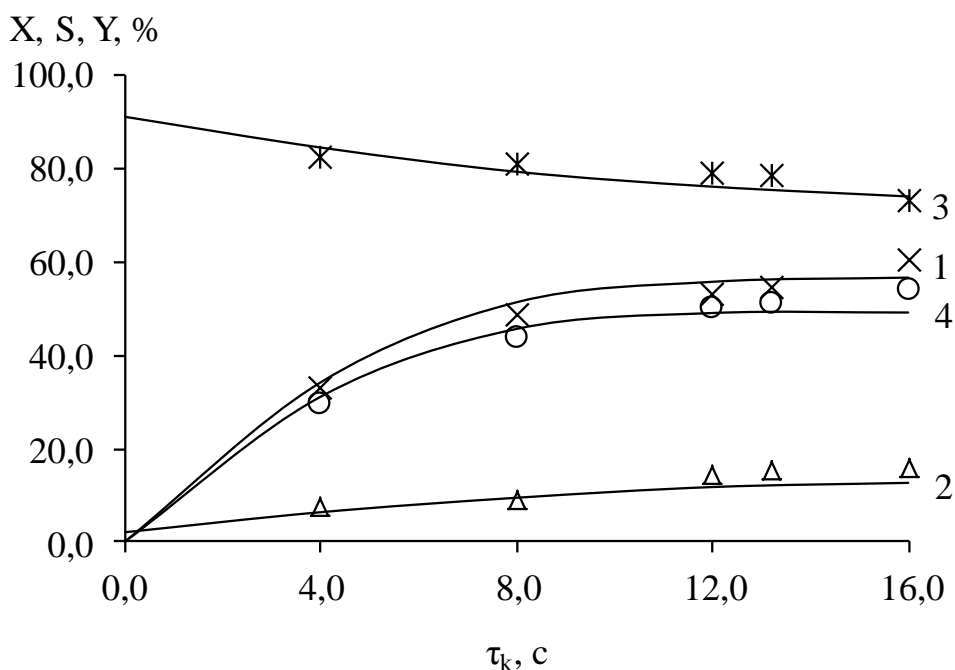


Рис 7.3. Теоретично розраховані (суцільні лінії) і експериментальні (точки) залежності сумарної конверсії МП і ПК (1), селективності ММА (2), МАК (3) і сумарного виходу ММА та МАК (4) від часу контакту.

$$T = 623 \text{ K}, C_{\text{МП}} = C_{\text{ПК}} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3, C_{\text{ФА}} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

Розраховані витратні коефіцієнти процесу у вказаних умовах наведено в табл. 7.3.

Таблиця 7.3

Витратні коефіцієнти сумісного одержання ММА та МАК

Сировина	Витрата на одиницю готового продукту, т/т
МП	0,7460
ПК	0,6273
Формалін	0,8722
ФА в тому числі	0,3140

Витратні коефіцієнти розраховано з урахуванням рециркуляції непрореагованих МП, ПК і ФА. При цьому вихід ММА і МАК складає 94,1 %.

#### **7.1.4. Оптимізація процесу одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти суміщеною конденсацією метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікацією метанолом**

Цільовими продуктами процесу є ММА і МАК. Швидкості утворення продуктів реакції і швидкості витрати реагентів (МП, ПК і ФА) описуються виведеними кінетичними рівняннями (6.34) – (6.40). Оптимізацію процесу розраховано в температурному інтервалі 603 – 653 К. Інтегрування рівнянь (6.34) – (6.40) здійснено за допомогою програмного пакету математичної обробки даних Mathcad 13.

На основі даних оптимізації з умов максимізації виходу та селективності утворення ММА і МАК прийнято наступні параметри технологічного режиму газофазної конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом у газовій фазі на В–Р–Zr–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі:

- температура – 613 К
- умовний час контакту – 11,2 с
- концентрація МП, ПК і метанолу –  $4,5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.
- концентрація ФА –  $9,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

В даних умовах конверсія МП і ПК становить 49,3 %, сумарний вихід ММА та МАК 47,5 % при сумарній селективності їх утворення 96,3 %, що підтверджено додатковими експериментальними дослідженнями (рис. 7.4). Як видно з наведених даних, співпадіння теоретично розрахованих і експериментальних даних є задовільним. Таким чином, вибрані умови приймаємо за оптимальні для проектування технології виробництва ММА і МАК методом суміщеної конденсації МП і ПК з ФА та естерифікації метанолом у газовій фазі на В–Р–Zr–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі.

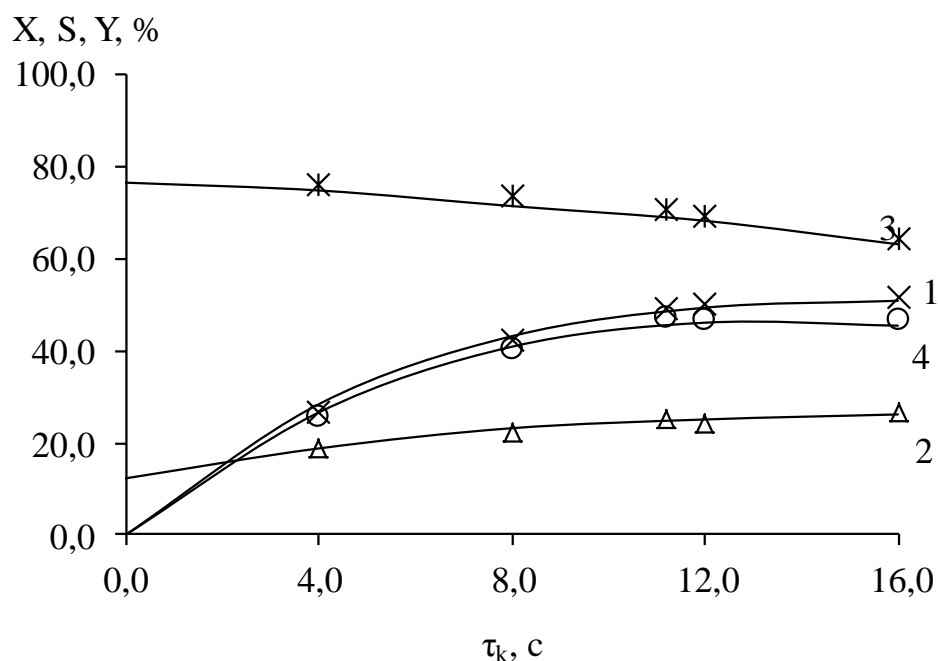


Рис. 7.4. Теоретично розраховані (суцільні лінії) і експериментальні (точки) залежності сумарної конверсії МП і ПК (1), селективності ММА (2), МАК (3) і сумарного виходу ММА та МАК (4) від часу контакту.

$$T = 623 \text{ K}, C_{МП} = C_{ПК} = C_M = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3, C_{ФА} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

Розраховані витратні коефіцієнти процесу у вказаних умовах наведено в табл. 7.4.

Таблиця 7.4.

Витратні коефіцієнти сумісного одержання ММА та МАК

Сировина	Витрата на одиницю готового продукту, т/т
МП	0,7289
ПК	0,6130
Метанол	0,0981
Формалін	0,5967
ФА в тому числі	0,2148

Витратні коефіцієнти розраховано з урахуванням рециркуляції непрореагованих МП, ПК, ФА і метанолу. При цьому вихід ММА та МАК складає 96,3 %.



## **7.2. Принципові технологічні схеми гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів.**

### **7.2.1 Принципова технологічна схема процесу одержання метакрилової кислоти конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом.**

При створенні принципової технологічної схеми процесу одержання МАК методом конденсації ПК з ФА в газовій фазі потрібно вирішити такі основні завдання:

1) Виділяти МАК та ДЕК як товарні продукти.

2) Рециркулювати непрореаговані вихідні речовини. Оскільки конверсія вихідних реагентів – ПК і ФА – становить 47,7 % та 44,6 % відповідно, то потік на виході з реактора містить значну кількість непрореагованих речовин. З метою повнішого використання сировини доцільно виділяти та рециркулювати на стадію конденсації непрореаговані ПК та ФА.

3) Виводити з системи воду в такій кількості, яка утворюється в результаті хімічних перетворень. Продуктами досліджуваного процесу, крім МАК та ДЕК, є вода. Для того, щоб на рецикл подавати формалін з масовою часткою ФА 35 – 40 %, водний розчин ФА необхідно доконцентрувати шляхом виділення з нього частини води.

Виконати поставлені завдання звичайною ректифікацією неможливо, оскільки:

1) Продукти реакції (МАК та ДЕК), а також ПК утворюють з водою азеотропні суміші з близькими температурами кипіння (табл. 7.5) [158].

2) ФА та МАК здатні до полімеризації в умовах ректифікації за нормальних умов.

Таблиця 7.5.

## Властивості азеотропних сумішей

Азеотроп	$T_k^1$ , К	$T_k^2$ , К	$T_k$ , К	$K^1$ , % мас.
Вода – ММА	373	373	356	14
Вода – МАК	373	434	372	76,9
Вода – ПК	373	414	372	82,2
Вода – ДЕК	373	375	356	14
Вода – п-ксилол	373	411	363	68,2
ПК – п-ксилол	414	411	405	34 – 36

Позначення:  $T_k^1$  і  $T_k^2$  – температури кипіння першого і другого компоненту;  $T_k$  – температура кипіння азеотропної суміші;  $K^1$  – масова концентрація першого компоненту в азеотропній суміші.

Зважаючи на специфіку розділення суміші води, альдегідів, кетонів, насичених та ненасичених карбонових кислот, ми опрацювали наведені в літературних джерелах [159 – 161] шляхи вирішення поставлених завдань. Переносючи описані в літературі методи розділення на досліджувану систему, пропонуємо включити в технологічну схему такі основні вузли:

– відділення утвореної в процесі води методом азеотропної ректифікації. Як азеотропоутворювачі зручно використовувати речовини, що утворюють низькокиплячий гетерогенний азеотроп [159, 162]. Придатними для цього речовинами є насичені карбонові кислоти  $C_4 - C_8$ , їхні нижчі естери  $C_1 - C_8$  та кетони починаючи з  $C_4$ . Азеотропоутворювач потрібно додавати в такій кількості, яка достатня для утворення необхідної кількості азеотропної суміші. Одним із продуктів реакції конденсації ПК з ФА є ДЕК, який відповідає потрібним вимогам. Таким чином, першою ланкою стадії розділення продуктів є азеотропна ректифікація води з ДЕК, в результаті якої ми виділяємо потрібну кількість води і побічний продукт конденсації – ДЕК. Використання для

виділення води іншого азеотропоутворювача зумовило б необхідність встановлення додаткової ректифікаційної колони для його рециркуляції.

– екстрагування МАК з розчину продуктів процесу. Екстрагент потрібно підібрати таким чином, щоб він: а) проявляв високу екстрактивну здатність щодо МАК і низьку екстрактивну здатність щодо ФА і води; б) легко відділявся від МАК ректифікацією; в) проявляв кращу екстрактивну здатність щодо МАК, ніж щодо ПК; г) утворював низькокиплячий азеотроп з ПК. Переліченим вище вимогам до екстрагенту відповідають такі речовини як бензол, циклогексан, ксилол, н-октан [161]. Ми пропонуємо використовувати для екстрагування саме ксилол, оскільки його азеотропна суміш з ПК містить найбільшу частку кислоти [158].

– відділення МАК та ПК ректифікацією. Для запобігання полімеризації МАК ми пропонуємо здійснювати процес ректифікації при зниженому тиску (що дозволить знизити температуру в колонах) в присутності інгібітора полімеризації.

Принципова технологічна схема, яка пропонується для виробництва МАК газофазною конденсацією ПК з ФА на  $B-P-W-O_x/SiO_2$  каталізаторі, наведена на рис. 7.5.

Свіжа і рециркулююча ПК, а також свіжий і рециркулюючий формалін (36 % розчин ФА у воді) подаються в рекупераційний теплообмінник поз. 2, де нагріваються до 578 К продуктами реакції, і далі надходять в реактор поз. 1 зі стаціонарним шаром каталізатора. Перед входом у реактор вихідні реагенти догріваються до температури реакції (593 К) в нагрівачі поз. 3. Температура в реакторі регулюється зміною температури вхідного потоку за допомогою нагрівача поз. 3. Процес здійснюється при атмосферному тиску та часі контакту 12 с.

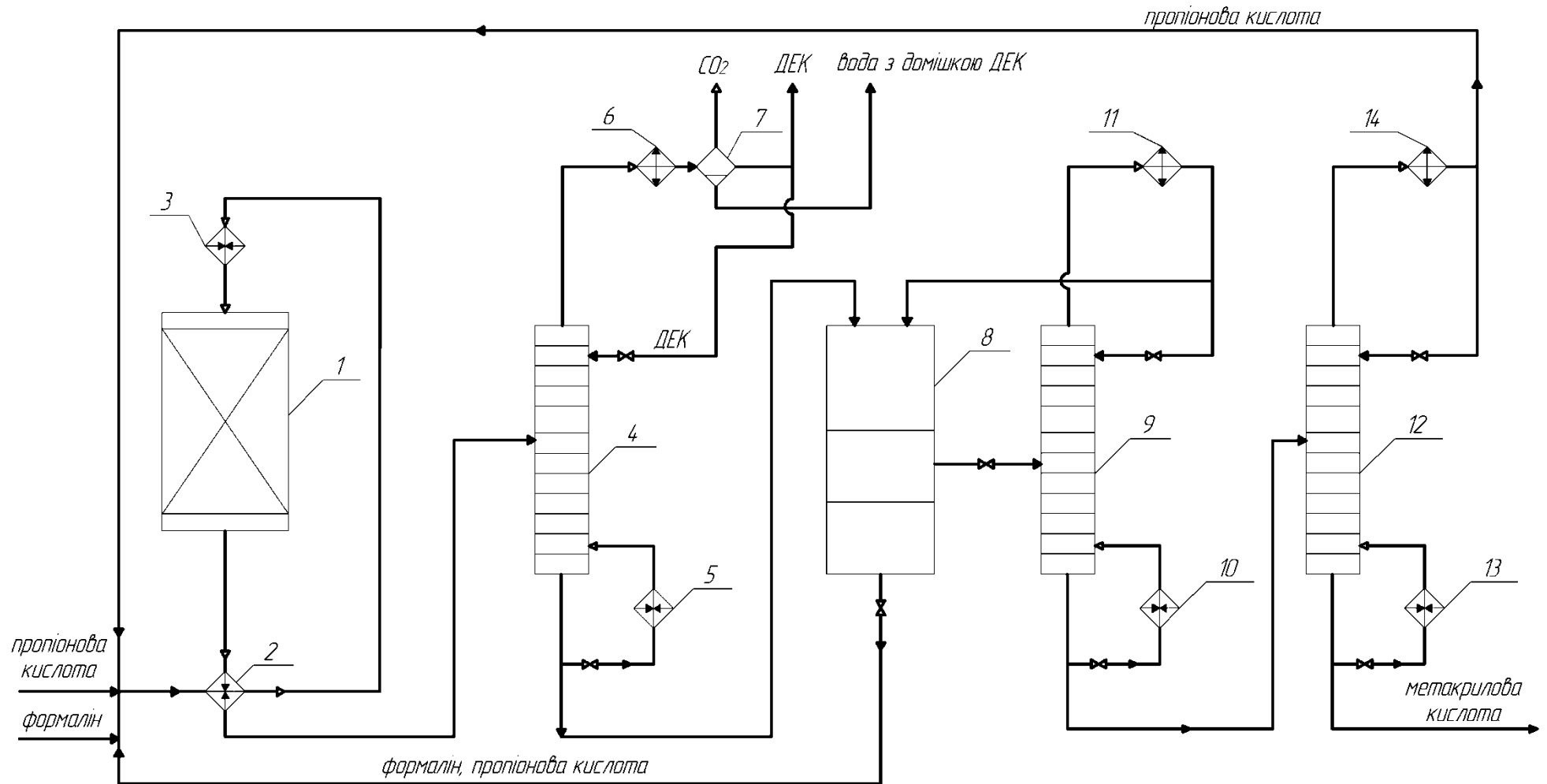


Рис. 7.5. Принципова технологічна схема одержання метакрилової кислоти газозаочною конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом: 1 – реактор; 2, 3 – теплообмінники; 4, 9, 12 – ректифікаційні колони; 5, 10, 13 – кип’ятильники; 6, 11, 14 – конденсатори; 7 – сепаратор, 8 – екстрактор.

З реактора поз. 1 продукти реакції, частково охолоджені в рекупераційному теплообміннику поз. 2, поступають в ректифікаційну колону поз. 4, обладнану кип'ятильником поз. 5 та дефлегматором поз. 6. З верху колони поз. 4 відганяється азеотропна суміш ДЕК – вода і  $\text{CO}_2$ . В сепараторі поз. 7 відділяється  $\text{CO}_2$ ; завдяки низькій розчинності ДЕК у воді [162] азеотропна суміш ДЕК – вода розшаровується. Верхній шар, що містить ДЕК, розділяється на два потоки – один подається на зрошення колони поз. 4, а другий виводиться з системи як товарний продукт. Нижній водний шар, що містить невелику кількість ДЕК, подають на розділення.

Кубовий залишок колони поз. 4 (ПК, МАК та формалін) надходить в екстрактор поз. 8, куди як екстрагент додають ксилол. В результаті екстрагування утворюються верхній шар (органічний), що містить ксилол, МАК і частину ПК, та нижній шар (водний), що містить формалін та частково ПК. Водний шар рециркулюють в реактор поз. 1, а органічний подають на азеотропну ректифікацію в колону поз. 9, обладнану кип'ятильником поз. 10 і дефлегматором поз. 11. Ректифікацію здійснюють при зниженому тиску (200 мм рт. ст.), температурі в кубі колони  $120\text{ }^\circ\text{C}$  та  $88\text{ }^\circ\text{C}$  в конденсаторі. З верху колони відганяється азеотроп ксилол – ПК і подається назад в екстрактор поз. 8. Кубовий залишок колони поз. 9, що складається з МАК та ПК, подається в ректифікаційну колону поз. 12, обладнану кип'ятильником поз. 13 і дефлегматором поз. 14. З верху колони відганяють ПК, яку повертають на стадію конденсації, а з низу колони виводять МАК. Ректифікацію здійснюють при тиску 100 мм рт. ст., температуру в кубі колони підтримують в межах  $112\text{ }^\circ\text{C} - 115\text{ }^\circ\text{C}$  та  $86\text{ }^\circ\text{C} - 88\text{ }^\circ\text{C}$  в конденсаторі [161].

Для запобігання полімеризації МАК в систему потрібно вводити інгібітори полімеризації – 100 ppm фенотіазину та 250 ppm п-бензохінону в розрахунку на МАК [161]; як інгібітор також можна використовувати гідрохінон та ряд інших речовин [4, 163 – 165].

## **7.2.2 Принципова технологічна схема процесу сумісного одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти конденсацією метилпропіонату з формальдегідом**

Створення принципової технологічної схеми процесу сумісного одержання ММА і МАК методом газозфазної конденсації МП з ФА потребує вирішення таких основних завдань:

- 1) Виділяти ММА, МАК і ДЕК як товарні продукти.
- 2) Рециркулювати непрореаговані реагенти (МП та ФА) з метою глибокого використання сировини. Також утворювану в процесі ПК, залежно від кон'юнктури ринку, можна виділяти як товарний продукт, або подавати на виробництво МАК методом конденсації ПК і ФА в газовій фазі.

Виконати поставлені завдання звичайною ректифікацією неможливо, оскільки продукти реакції утворюють з водою азеотропні суміші (табл. 7.5), а ММА, МАК і ФА можуть полімеризуватися в умовах ректифікації.

Зважаючи на вказані особливості розділення суміші води, насичених та ненасичених карбонових кислот, їх естерів та кетонів, та ґрунтуючись на наведених у літературних джерелах [161, 166] шляхах розділення цих сполук, пропонуємо включити в технологічну схему наступні вузли:

- відділення непрореагованого МП ректифікацією та повернення його назад у реактор.
- розділення ММА і ДЕК методом кристалізації.
- екстрагування МАК з використанням ксилолу як екстрагента, оскільки азеотропна суміш ксилолу з ПК містить найбільшу частку останньої [158].
- розділення МАК і ПК ректифікацією. Оскільки МАК легко полімеризується, то для запобігання самовільної полімеризації пропонуємо здійснювати ректифікацію в присутності інгібітора полімеризації та при зниженому тиску.

Враховуючи вищевказані особливості досліджуваної системи, розроблено наступну принципову технологічну схему виробництва ММА і МАК газофазною конденсацією МП і ФА на В–Р–Zr–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі (рис. 7.6).

Свіжий і рециркулюючий МП, та свіжий формалін подаються в реактор поз. 1, після попереднього підігріву у рекупераційному теплообміннику поз. 2. Додатковий підігрів реагентів до температури реакції (623 К) здійснюється у теплообміннику поз. 3.

Оскільки процес конденсації МП і ФА в ММА є слабо екзотермічним, а реакція гідролізу МП має тепловий ефект близько нуля, пропонується використовувати пустотілий реактор із стаціонарним шаром каталізатора, з роботою в адіабатичному режимі. Незначний перепад температури в шарі каталізатора для даного процесу є допустимим, оскільки при зміні температури в межах  $\pm 15$  К селективності утворення продуктів реакції змінюються незначно.

З реактора поз. 1 продукти реакції подаються в рекуперативний теплообмінник поз. 2, звідки після охолодження вихідними реагентами подяються в сепаратор поз. 4. В сепараторі відділяється диоксид вуглецю, а також розділяється органічний шар (ММА, МП і ДЕК), що далі направляється в ректифікаційну колону поз. 5, обладнану кип'ятильником поз. 6 та дефлегматором поз. 7. З верху колони виділяють МП, який направляють на рецикл у реактор поз. 1.

Розділення кубового залишку з колони поз. 5. на товарні продукти (ММА і ДЕК) відбувається у кристалізаторі поз. 8. Розділити ММА і ДЕК шляхом їх ректифікації неможливо, оскільки вони мають майже однакові температури кипіння (373 К і 375 К відповідно). У той же час більша різниця температур плавлення ММА і ДЕК (225 К і 234 К відповідно) дозволяє розділити їх методом кристалізації [166].

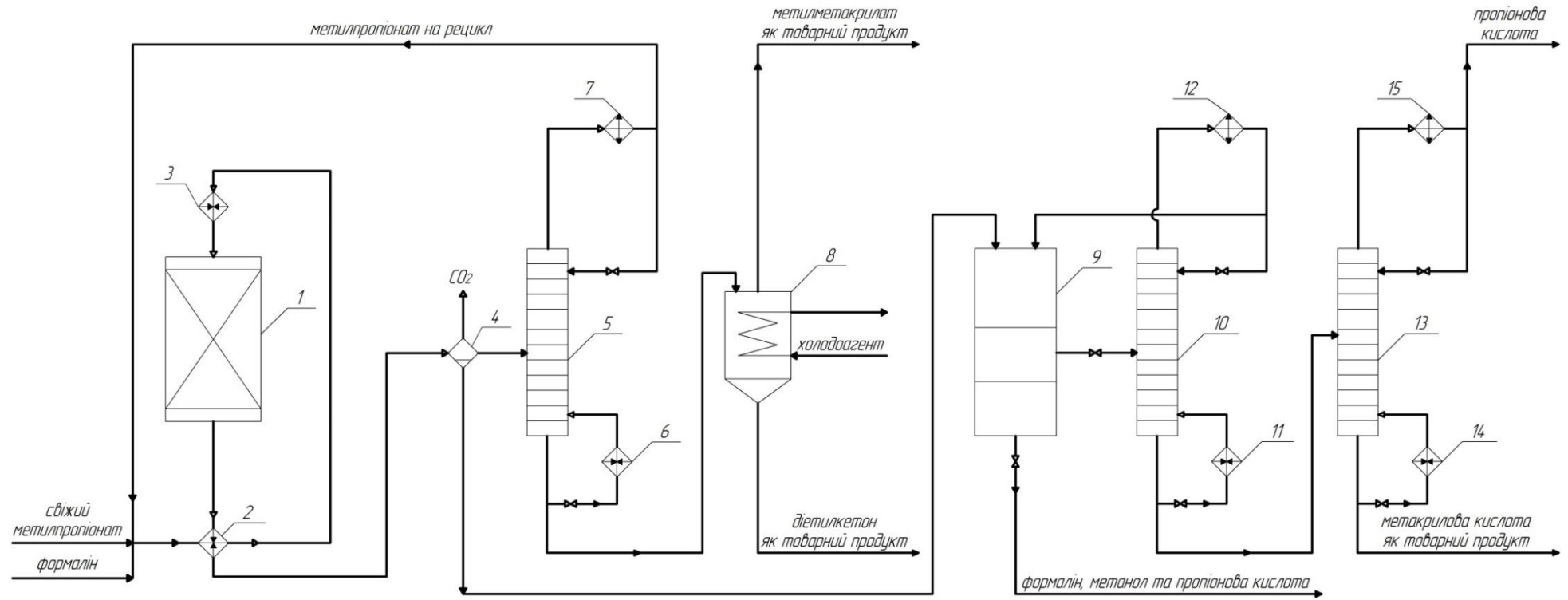


Рис. 7.6. Принципова технологічна схема сумісного одержання ММА і МАК газофазною конденсацією МП і ФА.

1 – реактор; 2, 3 – теплообмінники; 4 – сепаратор; 5, 10, 13 – ректифікаційні колони; 6, 11, 14 – кип’ятильники; 7, 12, 15 – конденсатори; 8 – кристалізатор; 9 – екстрактор.



Водний шар із сепаратора поз. 4, що також містить ФА, ПК, МАК і метанол, надходить в екстрактор поз. 9. Як екстрагент пропонуємо використовувати ксилол. При екстрагуванні утворюються органічний шар, що містить ксилол, МАК та частково ПК, і водний шар, що містить формалін, метанол і ПК. Водний шар можна подавати на синтез МАК методом конденсації ПК і ФА.

Органічний шар з екстрактора поз. 9 подається на азеотропну ректифікацію у ректифікаційну колону поз. 10, що обладнана кип'ятильником поз. 11 та дефлегматором поз. 12. Для уникнення полімеризації МАК ректифікацію необхідно здійснювати при низькому тиску – 200 мм. рт. ст., тоді температура становитиме 393 К в кубі колони і 361 К в конденсаторі. З верху колони поз. 10 виділяється азеотроп ксилол – ПК, що подається назад у екстрактор поз. 11.

Кубовий залишок з ректифікаційної колони поз. 10, що містить МАК і ПК, подається на розділення у ректифікаційну колону поз. 13, обладнану кип'ятильником поз. 14 і дефлегматором поз. 15. З верху колони виділяють ПК, яку знову ж таки можна подавати на синтез МАК методом конденсації ПК і ФА. З низу колони виділяють товарну МАК. Ректифікацію здійснюють при низькому тиску – 100 мм рт. ст., температурі в кубі колони в межах 385 К – 388 К, та в конденсаторі 359 К – 361 К.

Для запобігання полімеризації ММА і МАК потрібно додатково використовувати інгібітори полімеризації – 250 ppm п-бензохінону та 100 ppm фенотіазину в розрахунку на ММА і МАК [163, 165].

### **7.2.3. Принципова технологічна схема процесу одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти суміщеною конденсацією метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом в присутності метанолу**

Створення принципової технологічної схеми процесу сумісного одержання ММА і МАК методом суміщеної конденсації МП і ПК з ФА та естерифікації метанолом потребує вирішення таких основних завдань:

- Виділяти ММА, МАК і ДЕК як товарні продукти.
- Рециркулювати непрореаговані реагенти (МП, ПК та ФА) з метою глибшого використання сировини, при цьому відділяючи надлишкову воду, що накопичується в процесі.
- Передбачити можливість здійснення процесу в присутності метанолу та без нього.

Виконати поставлені завдання звичайною ректифікацією неможливо, оскільки продукти реакції утворюють з водою азеотропні суміші (табл. 7.5), а ММА, МАК і ФА можуть полімеризуватися в умовах ректифікації.

Зважаючи на вказані особливості розділення суміші води, насичених та ненасичених карбонових кислот, їх естерів та кетонів, та ґрунтуючись на наведених у літературних джерелах [161, 166] шляхах розділення цих сполук, пропонуємо включити в технологічну схему наступні вузли:

- відділення непрореагованого МП ректифікацією та повернення його назад у реактор.
- розділення ММА і ДЕК методом кристалізації.
- екстрагування МАК з використанням ксилолу як екстрагента, оскільки азеотропна суміш ксилолу з ПК містить найбільшу частку останньої [158].
- розділення МАК і ПК ректифікацією. Оскільки МАК легко полімеризується, то для запобігання самовільної полімеризації

пропонуємо здійснювати ректифікацію в присутності інгібітора полімеризації та при зниженому тиску.

Враховуючи вищевказані особливості досліджуваної системи, розроблено наступну принципову технологічну схему виробництва ММА і МАК суміщеною конденсацією МП і ПК з ФА та естерифікацією метанолом на В–Р–Zr–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі (рис. 7.7).

Свіжі і рециркулюючі МП і ПК, та свіжий формалін подаються в реактор поз. 1, після попереднього підігріву у рекупераційному теплообміннику поз. 2. Додатковий підігрів реагентів до температури реакції (613 К) здійснюється у теплообміннику поз. 3.

Оскільки процес конденсації МП і ПК з ФА є слабо екзотермічним, а реакції естерифікації ПК і МАК мають тепловий ефект близько нуля, пропонується використовувати пустотілий реактор із стаціонарним шаром каталізатора, з роботою в адіабатичному режимі. Незначний перепад температури в шарі каталізатора для даного процесу є допустимим, оскільки при зміні температури в межах  $\pm 15$  К селективності утворення продуктів реакції змінюються незначно.

З реактора поз. 1 продукти реакції подаються в рекуперативний теплообмінник поз. 2, звідки після охолодження вихідними реагентами подяються в сепаратор поз. 4. В сепараторі відділяється диоксид вуглецю, а також розділяється органічний шар (ММА, МП і ДЕК), що далі направляється в ректифікаційну колону поз. 5, обладнану кип'ятильником поз. 6 та дефлегматором поз. 7. З верху колони виділяють МП, який направляють на рецикл у реактор поз. 1. Розділення кубового залишку з колони поз. 5. на товарні продукти (ММА і ДЕК) відбувається у кристалізаторі поз. 8.

Водний шар із сепаратора поз. 4, що також містить ФА, ПК, МАК і метанол, надходить в екстрактор поз. 9. Як екстрагент пропонуємо використовувати ксилол. При екстрагуванні утворюються органічний шар, що

містить ксилол, МАК та частково ПК, і водний шар, що містить формалін, метанол і ПК.

Водний шар з екстрактора поз. 9 далі подається у кристалізатор поз. 16, де відділяють надлишкову воду, що утворюється в реакціях конденсації та естерифікації. Формалін, метанол і ПК з верхньої частини кристалізатора повертаються на рециркуляцію у реактор поз. 1.

Органічний шар з екстрактора поз. 9 подається на азеотропну ректифікацію у ректифікаційну колону поз. 10, що обладнана кип'ятильником поз. 11 та дефлегматором поз. 12. Для уникнення полімеризації МАК ректифікацію необхідно здійснювати при низькому тиску – 200 мм. рт. ст., тоді температура становитиме 393 К в кубі колони і 361 К в конденсаторі. З верху колони поз. 10 виділяється азеотроп ксилол – ПК, що подається назад у екстрактор поз. 11.

Кубовий залишок з ректифікаційної колони поз. 10, що містить МАК і ПК, подається на розділення у ректифікаційну колону поз. 13, обладнану кип'ятильником поз. 14 і дефлегматором поз. 15. З верху колони виділяють ПК, яку знову ж таки можна подавати на синтез МАК методом конденсації ПК і ФА. З низу колони виділяють товарну МАК. Ректифікацію здійснюють при низькому тиску – 100 мм рт. ст., температурі в кубі колони в межах 385 К – 388 К, та в конденсаторі 359 К – 361 К.

Для запобігання полімеризації ММА і МАК потрібно додатково використовувати інгібітори полімеризації – 250 ppm п-бензохінону та 100 ppm фенотіазину в розрахунку на ММА і МАК.

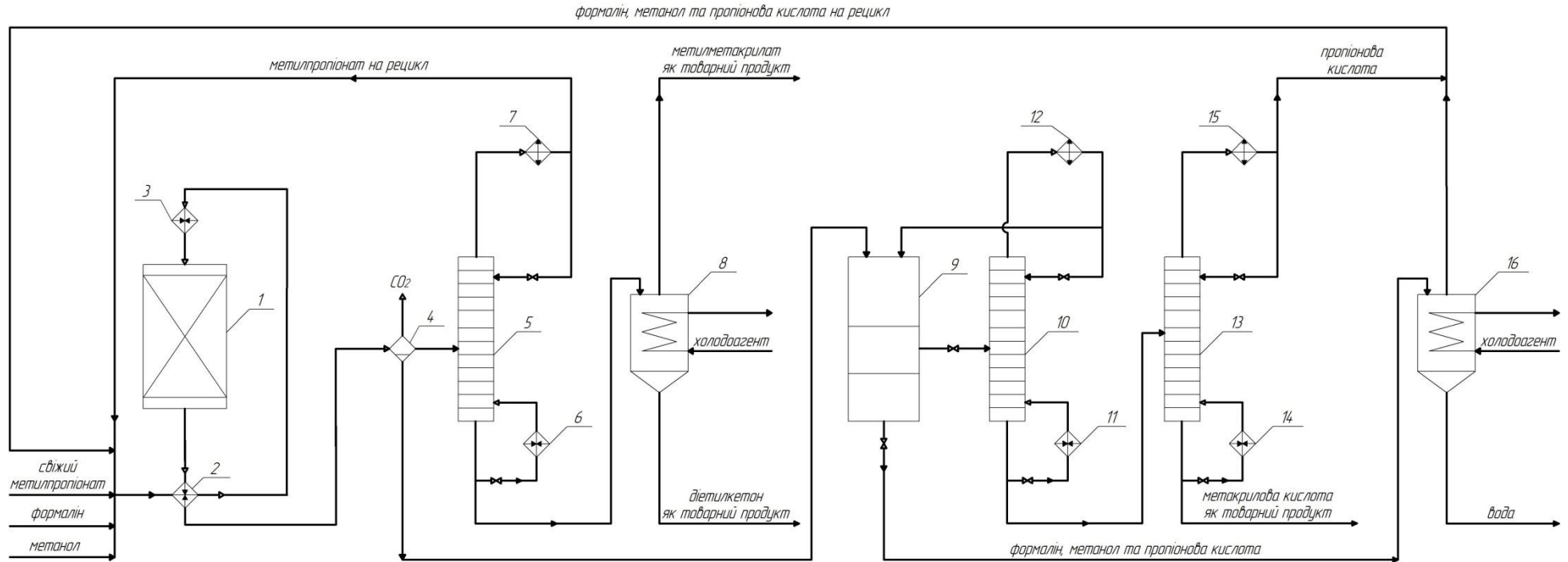


Рис. 7.7. Принципова технологічна схема сумісного одержання ММА та МАК газофазною конденсацією МП і ПК з ФА та метанолом: 1 – реактор; 2, 3 – теплообмінники; 4 – сепаратор; 5, 10, 13 – ректифікаційні колони; 6, 11, 14 – кип’ятильники; 7, 12, 15 – конденсатори; 8, 16 – кристалізатор; 9 – екстрактор.

Враховуючи високу ефективність  $B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$  каталізатора також у процесах конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом та конденсації метилпропіонату з формальдегідом (розділ 5.5), запропонована технологічна схема також може бути використана для вказаних процесів, якщо подавати на вхід реактора лише пропіонову кислоту або метилпропіонат відповідно.

### **7.3. Порівняння технологій виробництва метакрилатів.**

Існуючий промисловий метод виробництва метакрилової кислоти і метилметакрилату з етилену та синтез-газу () є чотиристадійним процесом, що включає:

- гідрокарбонілювання етилену до пропіонового альдегіду;
- конденсація пропіонового альдегіду з формальдегідом до метакролеїну;
- окиснення метакролеїну до метакрилової кислоти;
- естерифікація метакрилової кислоти метанолом до метилметакрилату;

Для порівняння розроблених технологій виробництва метакрилової кислоти і метилметакрилату між собою та з існуючою промисловою технологією їх виробництва з етилену (BASF процес) виконано розрахунок продуктивності реакційного об'єму та витрат на виробництво одиниці продукції за кожним з методів. Результати даних розрахунків, а також параметри процесів, для яких вони виконані (конверсія реагентів, селективність утворення і вихід продуктів, температура і тиск реакції), наведено у табл. 7.6.

Як видно, застосування розроблених каталізаторів для одержання метакрилової кислоти і метилметакрилату дозволяє знизити робочий тиск процесу, підвищити селективність утворення цільових продуктів на ~20 % та знизити витрати на сировину на 10 – 18 %, а для процесу конденсації метилпропіонату з формальдегідом дозволяє підвищити продуктивність реакційного об'єму.

Таблиця 7.6.

**Порівняння технологій виробництва метакрилової кислоти і метилметакрилату**

Метод одержання МАК та ММА	X, %	$S^{\Sigma}$ , %	$Y^{\Sigma}$ , %	T, °C	P, МПа	Q, кг/(м <sup>3</sup> ·год)	Витрати на сировину, євро/т
<i>BASF (промисловий процес)</i>	96,7	74,6	72,1	300	0,3	66,2	979,2
Конденсація пропіонової кислоти з формальдегідом	47,7	93,5	44,6	320	0,1	61,4	824,0
Конденсація метилпропіонату з формальдегідом	98,1	66,0	64,7	350	0,1	84,8	875,2
Суміщена конденсація пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом	54,4	94,1	51,1	350	0,1	66,9	816,4
Суміщена конденсація пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом та естерифікація метанолом	49,3	96,3	47,5	340	0,1	62,2	804,8

Позначення:  $S^{\Sigma}$  та  $Y^{\Sigma}$ , – відповідно сумарна селективність утворення та вихід ММА і МАК за один прохід (без врахування рециркуляції реагентів; при рециркуляції непрореагованих реагентів вихід продукту наближається до селективності його утворення), Q – продуктивність реакційного об'єму.

Основною сировиною для одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату розробленими методами є пропіонова кислота та метилпропіонат, які в свою чергу одержуються гідрокарбоксілюванням та

карбометоксилюванням етилену відповідно. Хоча собівартість виробництва пропіонової кислоти та метилпропіонату є досить близькою, в сучасних ринкових умовах залежно від регіону їх ціни та доступність можуть сильно коливатися.

У випадку переважаючої доступності пропіонової кислоти, є доцільним організувати промислове виробництво метакрилової кислоти **за реакцією конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом**. Ключовими особливостями процесу є:

- висока селективність утворення метакрилової кислоти;
- нижчі витрати на сировину та зниження собівартості продукції;
- можливість здійснення процесу при атмосферному тиску;
- зменшення кількості стадій з трьох до двох (порівняно з BASF процесом) за рахунок усунення низькоселективної стадії окиснення.

При переважній доступності метилпропіонату, є доцільним організувати промислове виробництво метилметакрилату і метакрилової кислоти **за реакцією конденсації метилпропіонату з формальдегідом**. Особливостями процесу є:

- висока продуктивність реакційного об'єму;
- нижчі витрати на сировину та зниження собівартості продукції;
- можливість здійснення процесу при атмосферному тиску;
- зменшення кількості стадій з чотирьох до двох (порівняно з BASF процесом) за рахунок усунення стадії естерифікації та низькоселективної стадії окиснення.

В той же час недоліком одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату з метилпропіонату та формальдегіду є побічна реакція гідролізу метилпропіонату до пропіонової кислоти; остання може бути виділена у вигляді товарного продукту.

У випадку доступності як пропіонової кислоти, так і метилпропіонату, наприклад при наявності їх власного виробництва з етилену, а також при частих змінах їх цін та доступності, є доцільним організувати промислове



виробництво метилметакрилату і метакрилової кислоти за **реакцією конденсації пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом та естерифікації метанолом**. Даний процес забезпечує:

- можливість використання як сировини пропіонової кислоти або метилпропіонату або їх суміші залежно від кон'юнктури ринку;
- висока селективність утворення метакрилатів;
- можливість підвищення частки метилметакрилату в продуктах процесу шляхом додавання метанолу;
- нижчі витрати на сировину та зниження собівартості продукції
- можливість здійснення процесу при атмосферному тиску;
- зменшення кількості стадій з чотирьох до двох (порівняно з BASF процесом) за рахунок усунення стадії естерифікації та низькоселективної стадії окиснення.

Зазначені переваги розроблених методів дозволяють скласти конкуренцію промислому методу одержання акрилатних мономерів з етилену. Також слід зазначити, що, на відміну від іншого промислового методу виробництва метилметакрилату – ацетонціангідринового – розроблені методи конденсації не вимагають використання високотоксичних реагентів та утилізації великої кількості стічних вод. Побічний продукт розроблених процесів – диетилкетон також є цінною речовиною в промисловості органічного синтезу.

Ефективність створених технологій одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату за реакціями конденсації та стабільність їх ефективної роботи протягом не менше 48 годин підтверджено результатами дослідно-промислових випробувань розроблених бор-фосфор-оксидних каталізаторів, промотованих оксидами вольфраму, цирконію та їх сумішшю, на ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш, Івано-Франківська обл.).

## ВИСНОВКИ

1. На основі системних досліджень вирішено важливу науково-прикладну проблему – розроблення наукових основ і створення технології гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі, що дає змогу отримувати акрилатні мономери з високими виходами і селективностями, достатніми для промислової реалізації цих процесів.

2. Розроблено активні та високоселективні каталізатори газофазної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом в метакрилову кислоту на основі суміші оксидів бору та фосфору, промотовані оксидом вольфраму. Встановлено оптимальне атомне співвідношення компонентів каталізатора ( $B:P:W = 3:1:0,3$ ) та оптимальні умови процесу (температура 593 К та час контакту 12,3 с). Промотування вихідного  $B-P-O_x/SiO_2$  каталізатора оксидом вольфраму дозволяє підвищити вихід метакрилової кислоти з 21,0 % до 44,6 %, при цьому селективність утворення метакрилової кислоти зростає від 71,2 % до 93,5 %. Встановлено, що розроблений каталізатор також є ефективним у процесі газофазної конденсації оцтової кислоти і формальдегіду, що дозволяє одержувати акрилову кислоту з виходом 50,6 % при селективності її утворення 88,8 %.

3. Розроблено високоефективні каталітичні системи сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти методом конденсації метилпропіонату з формальдегідом на основі оксидів бору та фосфору, промотовані оксидом цирконію. Встановлено оптимальний склад каталізатора (атомне співвідношення компонентів  $B:P:Zr = 3:1:0,3$ ). У оптимальних умовах процесу (температура 623 К і час контакту 13 с) сумарний вихід метилметакрилату і метакрилової кислоти за один прохід складає 64,7 %. Встановлено високу ефективність розробленого каталізатора також у процесі сумісного одержання метилакрилату і акрилової кислоти конденсацією

метилацетату і формальдегіду в газовій фазі з максимальним сумарним виходом акрилатів 72,2 % за один прохід.

4. Розроблено високоселективні  $B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$  каталізатори, промотовані сумішшю оксидів вольфраму та цирконію, для процесу одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти сумісною конденсацією пропіонової кислоти та метилпропіонату з формальдегідом. Встановлено оптимальний склад каталізатора (атомне співвідношення компонентів  $B:P:Zr:W = 3:1:0,15:0,15$ ). В оптимальних умовах процесу (температура 623 К і час контакту 13,2 с) сумарний вихід метилметакрилату і метакрилової кислоти складає 51,1 % за один прохід при селективності їх утворення 94,1 %.

5. Розроблений  $B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$  каталізатор також дозволяє сумістити реакції конденсації пропіонової кислоти та метилпропіонату з формальдегідом та естерифікації метанолом, що забезпечує підвищення сумарної селективності за метакрилатами та частки метилметакрилату в продуктах процесу. Встановлено оптимальні умови процесу – температура 613 К та час контакту 11,2 с, за яких одержано сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти 47,5 % при сумарній селективності їх утворення 96,3 %, що на 2,2 % вище порівняно з процесом без використання метанолу. Частка метилметакрилату в продуктах при цьому підвищується в 1,5 рази.

6. Розроблено  $B-P-Bi-O_x/SiO_2$  каталізатор, що при температурі 593 К та часі контакту 12 с забезпечує селективність 100 % за метакрилатами, що є перспективним з точки зору створення безвідходного виробництва.

7. Встановлено ефективність розробленого  $B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$  каталізатора в процесі суміщеної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у газовій фазі з одержанням метилметакрилату і метакрилової кислоти. В оптимальних умовах процесу (температура 653 К і час контакту 12 с) сумарний вихід метакрилатів складає 37,4 % за один прохід, і 64,9 % з врахуванням рециркуляції непрореагованих реагентів.

8. Показано, що в присутності каталізаторів кислотного типу відбувається небажаний гідроліз метилпропіонату до пропіонової кислоти та метанолу. Встановлено, що додавання пропіонової кислоти у реакційну суміш усуває гідроліз метилпропіонату та підвищує селективність утворення цільових продуктів. Показано можливість рециркуляції утворених в результаті гідролізу пропіонової кислоти та метанолу.

9. Встановлено, що активність каталізаторів зростає зі збільшенням їх поверхневої кислотності, а селективність утворення акрилатів знижується зі збільшенням сили кислотних активних центрів. Показано, що утворення метилметакрилату та метакрилової кислоти відбувається на слабких кислотних активних центрах, а побічні реакції – гідроліз метилпропіонату та утворення диетилкетону – на сильних кислотних активних центрах. Показано, що процеси конденсації на розроблених каталізаторах найбільш ефективно відбуваються у порах радіусом 3,6 – 6 нм на відносно слабких кислотних активних центрах з енергією активації десорбції аміаку не вище 30 кДж/моль. Встановлено кінетичні параметри і температурні межі утворення активної фази розроблених каталізаторів, та час, що необхідний для прожарювання каталізаторів у процесі їх приготування.

10. Встановлено залежності швидкостей реакцій від концентрацій реагентів та розраховано умовні порядки реакцій за реагентами для процесів конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом, конденсації метилпропіонату з формальдегідом та суміщеного процесу конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у присутності бор-фосфор-оксидних каталізаторів, промотованих оксидами вольфраму, цирконію та їх сумішшю. Запропоновано схему перебігу реакцій та розроблено кінетичні моделі даних процесів. На основі встановлених експериментальних кінетичних залежностей розраховано константи швидкості та енергії активації даних процесів для розроблених кінетичних моделей. Експериментально підтверджено, що створені кінетичні моделі добре (з коефіцієнтом кореляції більше 0,95) описують досліджені процеси одержання

акрилатних мономерів методами конденсації карбонільних сполук з формальдегідом в присутності розроблених каталізаторів.

11. На основі розроблених кінетичних моделей здійснено оптимізацію процесів одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти за реакціями конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом, конденсації метилпропіонату з формальдегідом та суміщеної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у присутності розроблених каталізаторів. Запропоновано принципові технологічні схеми вказаних процесів. Здійснено порівняння розроблених методів з промисловим методом одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти та підтверджено їх економічну ефективність. Промислове впровадження розроблених методів дозволить виключити низькоселективну стадію окиснення метакролеїну до метакрилової кислоти, зменшити загальну кількість стадій, підвищити селективність утворення цільових продуктів на ~20 % та знизити витрати на сировину на 10 – 18 %.

12. Ефективність створених технологій одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату за реакціями конденсації та стабільність ефективної роботи розроблених каталізаторів протягом не менше 48 годин підтверджено результатами дослідно-промислових випробувань розроблених бор-фосфор-оксидних каталізаторів, промотованих оксидами вольфраму, цирконію та їх сумішшю, на ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш, Івано-Франківська обл.).

**ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Bartholomew, C. H. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. 2nd ed. / C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto // John Wiley and Sons. – 2006. – 954 p.
2. Chorkendorff, I. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics* / I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet // John Wiley and Sons. – 2003. – 447 p.
3. *Synthesis of Solid Catalysts* / Edited by K. P. de Jong // John Wiley and Sons. – 2009. – 393 p.
4. Лебедев Н.Н. *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза* / Лебедев Н.Н. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
5. Коршак В.В. *Технология пластических масс* / Коршак В.В. – М.: Химия, 1985 – 560 с.
6. Patent 7309736 US, Acrylic block copolymer and thermoplastic resin composition / Taniguchi, Akio (Osaka, JP), Kokubo, Tadashi (Osaka, JP), Takesada, Kentaro (Osaka, JP) and others; assignee Kaneka Corporation (Osaka, JP). – № 522869; filing date: 31.07.2003; publication date: 18.12.2007.
7. Patent 7579406 US, Transparent thermoplastic resin compositions and process for preparing the same / Choi, Jeong-su (Daejeon, KR), Lee, Mi-young (Seoul, KR), Bahn, Hyong-min (Yeosu-si, KR) and others; assignee LG Chem, Ltd. (KR). – № 206581; filing date: 18.08.2005; publication date: 25.08.2009.
8. Patent 6462157 US, Methylmethacrylate/acrylic acid copolymer antinoise sheets / Stasi, Alberto Luca (Milan, IT), Giberti, Fabio (Milan, IT), De Marco, Cristiano (Varese, IT); assignee: Atofina (Paris, FR). – № 037678; filing date: 10.03.1998; publication date: 08.10.2002.
9. Patent 4533689 US, Flame resistant acrylic resin composition and process for its production / Tayama, Suehiro (Toyama, JP), Kusakawa, Norihisa (Toyama, JP); assignee: Mitsubishi Rayon Company, Limited (Tokyo, JP). – № 523763; filing date: 17.08.1983; publication date: 06.08.1985.

10. Patent JP2009144009 JP, (Meth)acrylic coating material and coated material coated with the same / Sakamoto Yoshiko, Tsuchiya Nobuyuki, Makino Tomonori, Narimatsu Hiroshi; assignee: NISSHIN STEEL CO LTD. – № JP2007000321315; filing date: 12.12.2007; publication date: 02.07.2009.
11. Patent 7442437 US, Adhesive composition and thermal transfer sheet / Usuki, Hideki (Tokyo, JP), Obonai, Naohiro (Tokyo, JP); assignee: DAI Nippon Printing Co., Ltd. (Tokyo-To, JP). – №201867; filing date: 11.08.2005; publication date: 28.10.2005.
12. Patent 3697490 US, Polymers of alkoxy alkyl acrylates, alkyl acrylates and substituted norbornene / Philip H.Starmar, Avon Lake, Ohio; assignee: The B. F. Goodrich Company (New York, NY). – №155243; filing date: 21.06.1971; publication date: 10.10.1972.
13. Patent JP09302191 JP, Methacrylic resin composition / Sawano Tetsuya, Nakauchi Jun; assignee: Mitsubishi Rayon Co Ltd. – № JP1996000142346; filing date: 14.05.1996; publication date: 25.11.1997.
14. Patent 4543249 US, Hair spray compositions containing methylmethacrylate-methacrylic acid copolymers / Nelson, Elliot (Dobbs Ferry, NY); assignee: American Cyanamid Co. (Stamford, CT). – № 424699; filing date: 27.09.1982; publication date: 24.09.1985.
15. Patent 7279153 US, Hair treatment composition containing a combination of three different film-forming hair-fixing polymers / Gaenger, Klaus (Pfungstadt, DE), Florig, Ellen (Grasellenbach, DE); assignee: Wella AG (Darmstadt, DE). – № 349709; filing date: 23.01.2003; publication date: 09.10.2007.
16. Patent 7416783 US, Resin particles comprising a (meth)acrylate copolymer and a surfactant having a sulfonic-acid or sulfonate group / Higashi, Takashi (Wakayama, JP), Kito, Tetsuji (Wakayama, JP), Sasaki, Yasushi (Wakayama, JP), Nambu, Hiromi (Wakayama, JP); assignee: Kao Corporation (Tokyo, JP). – № 590998; filing date: 26.05.2005; publication date: 26.08.2008.
17. Patent 7258852 US, Cosmetic compositions containing a methacrylic acid copolymer and an oil, and uses thereof / Maubru, Mireille (Chatou, FR);

- assignee: L'Oreal S.A. (Paris, FR). – № 237666; filing date: 10.09.2002; publication date: 21.08.2007.
18. Patent 4231905 US, Polymethylmethacrylate cellulosic copolymer lens material / Neefe, Charles W. (Big Spring, TX); assignee: Neefe, Optical Laboratory (Big Spring, TX). – № 051345; filing date: 25.06.1979; publication date: 04.11.1980.
  19. Patent 7691401 US, Poly(butylmethacrylate) and rapamycin coated stent / Castro, Daniel (Santa Clara, CA, US), Pacetti, Stephen D. (San Jose, CA, US); assignee: Advanced Cardiovascular Systems, Inc. (Santa Clara, CA, US). – № 132048; filing date: 17.05.2005; publication date: 06.04.2010.
  20. Patent 7563265 US, Apparatus for strengthening vertebral bodies / Murphy, Kieran P. J. (119 Beechdale Rd., Baltimore, MD, US); Assignee: Brinks Hofer Gilson & Lione. – № 594685; filing date: 16.06.2000; publication date: 21.07.2009.
  21. Patent 7655706 US, Polymethylmethacrylate bone cement / Kühn, Klaus-dieter (Marburg, DE), Vogt, Sebastian (Erfurt, DE); assignee: Heraeus Kulzer GmHH (Hanau, DE). – № 447807; filing date: 06.06.2006; publication date: 02.02.2010.
  22. Patent 7553918 US, pH-sensitive polymer / Petereit, Hans-ulrich (Darmstadt, DE), Meier, Christian (Darmstadt, DE), Schultes, Klaus (Wiesbaden, DE) and others; assignee: Roehm GmbH & Co. KG (Darmstadt, DE), Universite de Montreal (Montreal, CA). – № 510371; filing date: 22.10.2002; publication date: 30.06.2009.
  23. Patent 7635737 US, Modified acrylic block copolymers for hydrogels and pressure sensitive wet adhesives / Shull, Kenneth R. (2220 Campus Dr., 2081 EV3108, Evanston, IL, US), Guvendiren, Murat (633 Clark St., Evanston, IL, US), Messersmith, Phillip B. (2145 Sheridan Rd., Biomedical Engineering Department, Clarendon Hills, IL, US) and others; Assignee: Quarles & Brady. LLP. – № 395126; filing date: 27.02.2009; publication date: 22.12.2009.



24. Patent 7655708 US, Polymeric black pigment dispersions and ink jet ink compositions / House, Gary L. (Victor, NY, US), Wyand, Anne T. (Victor, NY, US); assignee: Eastman Kodak Company (Rochester, NY, US). – № 387037; filing date: 22.03.2006; publication date: 02.02.2010.
25. Patent 7384999 US, Powdery pigment preparations for dyeing films / Balent, Robert (Frankfurt am Main, DE), Beck, Dietmar (Bad Soden, DE), Ohleier, Heinfred (Kelsterbach, DE); assignee: Clariant Produkte (Deutschland) GmbH (Sulzbach, DE). – № 475502; filing date: 27.06.2006; publication date: 10.06.2008.
26. Patent 7435523 US, Chemically prepared toners with size limiting binders / Olson, John Melvin (Boulder, CO, US), Srinivasan, Kasturi Rangan (Longmont, CO, US); assignee: Lexmark International, Inc. (Lexington, KY, US). – № 142733; filing date: 01.06.2005; publication date: 14.10.2008.
27. Patent 5718830 US, Method for making microlenses / Hlinka, Charles George (Lebanon, NJ), Markham, Janet Louise (Middlesex, NJ), Nijander, Casimir Roman (Lawrenceville, NJ) and others; assignee: Lucent Technologies Inc. (Murray Hill, NJ). - № 601805; filing date: 15.02.1996. publication date: 17.02.1998.
28. Alexandra Lisovsky. Effect of methacrylic acid beads on the sonic hedgehog signaling pathway and macrophage polarization in a subcutaneous injection mouse model / Alexandra Lisovsky, David K.Y. Zhang, Michael V. Sefton // *Biomaterials*. – 2016. – Volume 98. – P. 203–214.
29. Ecaterina Stela Dragan. Designing novel macroporous composite hydrogels based on methacrylic acid copolymers and chitosan and *in vitro* assessment of lysozyme controlled delivery/ Ecaterina Stela Dragan, Ana Irina Cocarta, Magdalena Gierszewska // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2016. – Volume 139. – P. 33–41.
30. Maria-Andreea Lungan. Surface characterization and drug release from porous microparticles based on methacrylic monomers and xanthan / Maria-Andreea Lungan, Marcel Popa, Stefania Racovita, Gabriela Hitruc, Florica

- Doroftei, Jacques Desbrieres, Silvia Vasiliu // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. – Volume 125. – P. 323–333.
31. Samira Hosseini. Synthesis and characterization of methacrylic microspheres for biomolecular recognition: Ultrasensitive biosensor for Dengue virus detection / Samira Hosseini, Fatimah Ibrahim, Ivan Djordjevic, Hussin A. Rothan, Rohana Yusof, Cees van der Marel, Abderazak Benzina, Leo H. Koole // *European Polymer Journal*. – 2014. – Volume 60. – P. 14–21.
32. C. Esposito Corcione. Sunlight curable boehmite/siloxane-modified methacrylic nano-composites: An innovative solution for the protection of carbonate stones / C. Esposito Corcione, R. Manno, M. Frigione // *Progress in Organic Coatings*. – 2016. – Volume 97. – P. 222–232.
33. Giorgio Pia. Thermal conductivity of porous stones treated with UV light-cured hybrid organic–inorganic methacrylic-based coating. Experimental and fractal modeling procedure / Giorgio Pia, Carola Esposito Corcione, Raffaella Striani, Ludovica Casnedi, Ulrico Sanna // *Progress in Organic Coatings*. – 2016. – Volume 94. – P. 105–115.
34. Riyan Su. Poly(methacrylic acid-co-ethylene glycol dimethacrylate) monolith microextraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of phthalate esters in cosmetics / Riyan Su, Xiaowei Zhao, Zhiying Li, Qiong Jia, Ping Liu, Jianbo Jia // *Analytica Chimica Acta*. – 2010. – Volume 676, Issues 1–2. – P. 103–108.
35. Ederson dos Santos Moretti. Synthesis of Surface Molecularly Imprinted Poly(methacrylic acid-hemin) on Carbon Nanotubes for the Voltammetric Simultaneous Determination of Antioxidants from Lipid Matrices and Biodiesel / Ederson dos Santos Moretti, Fernanda Midori de Oliveira, Guilherme Luiz Scheel, Luiz Henrique Dall'Antônia, Dionísio Borsato, Lauro Tatsuo Kubota, Mariana Gava Segatelli, César Ricardo Teixeira Tarley // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Volume 212. – P. 322–332.
36. Raquel Justo da Fonseca. Synthesis and evaluation of different adsorbents based on poly(methacrylic acid–trimethylolpropane trimethacrylate) and

- poly(vinylimidazole–trimethylolpropane trimethacrylate) for the adsorption of tebuthiuron from aqueous medium / Raquel Justo da Fonseca, Mariana Gava Segatelli, Keyller Bastos Borges, César Ricardo Teixeira Tarley // *Reactive and Functional Polymers*. – 2015. – Volume 93. – P. 1–9.
37. Marcela Zanetti Corazza. Study of cross-linked poly(methacrylic acid) and polyvinylimidazole as selective adsorbents for on-line preconcentration and redox speciation of chromium with flame atomic absorption spectrometry determination / Marcela Zanetti Corazza, Emerson Schwingel Ribeiro, Mariana Gava Segatelli, Cesar Ricardo Teixeira Tarley // *Microchemical Journal*. – 2014. – Volume 117. – P. 18–26.
38. Patent 7135225 US, Acrylic synthetic fiber improved in styleability / S. Yoshimura, K. Fujiwara; assignee: Kaneka Corporation. – № 522759; filing date: 14.07.2003; publication date: 14.11.2006.
39. Patent 8957127 US, Liquid glue formulated with acrylic emulsions / Y. B. Patel, V. R. Foster; assignee: Elmer's Products, Inc. – № 653764; filing date: 17.10.2012; publication date: 17.02.2015.
40. Patent 9133282 US, Method for producing methyl methacrylate polymer / F. Kitayama; assignee: Kaneka Corporation. – № 978267; filing date: 27.12.2011; publication date: 15.09.2015.
41. Patent Application 20150166695 US, Methacrylic resin composition, its molded product, and method of producing the composition / T. Balduf; assignee: Kuraray Co., Ltd. – № 411588; filing date: 28.06.2013; publication date: 18.06.2015.
42. European Patent Application EP2918636, Methacrylic resin composition / H. Ozawa, T. Takahashi; assignee: Kuraray Co., Ltd. – № EP20130852545; filing date: 08.11.2013; publication date: 16.09.2015.
43. Patent 8796673 US, Semiconducting polymer / Y. Haik, A. I. Ayesh, M. A. Mohsin; assignee: United Arab Emirates University. – № 399460; filing date: 17.02.2012; publication date: 05.08.2014.

44. Patent 8258021 US, Protecting semiconducting oxides / T. N. Ng, M. L. Chabinyk; assignee: Palo Alto Research Center Incorporated. – № 924678; filing date: 26.10.2007; publication date: 04.09.2012.
45. Patent 8800187 US, Sign system / D. L. Peterson; assignee: Atitania, Ltd. – № 442657; filing date: 09.04.2012; publication date: 12.08.2014.
46. Patent 8059339 US, Light diffusing sheet with binder of mixed acrylic and styrene-acrylic resins / Y. Toshima; assignee: Kimoto Co., Ltd. – № 087340; filing date: 05.01.2007; publication date: 15.11.2011.
47. Patent Application 20110261141 US, Laser etching of an acrylic and polyvinylchloride composition, and laser etched article / D. J. Costin Sr., D. J. Costin Jr., K. L. Ripley. – № 092283; filing date: 22.04.2011; publication date: 27.10.2011.
48. Patent 8628859 US, Barrier film / M. D. Weigel, M. A. Roehrig, A. K. Nachtigal; assignee: 3M Innovative Properties Company. – № 453569; filing date: 23.04.2012; publication date: 14.01.2014.
49. Patent 8215451 US, Impact and sound absorbing material and sound absorbing structure / Y. Nishimura, M. Ogawa, M. Fujii, N. Mizutani; assignee: Nagoya Oilchemical Co., Ltd. – № 003636; filing date: 01.06.2009; publication date: 10.07.2012.
50. Butcher, J. T. Aortic valve disease and treatment: The need for naturally engineered solutions / J. T. Butcher, G. J. Mahler, L. A. Hockaday // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2011. – Volume 63, Issue 4–5. – P. 242–268.
51. Wang, B. Hydrophobic modification of polymethyl methacrylate as intraocular lenses material to improve the cytocompatibility / B. Wang, Q. Lin, C. Shen, J. Tang, Y. Han, H. Chen // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – Volume 431. – P. 1–7.
52. Taha, N. A. Fracture strength of root filled premolar teeth restored with silorane and methacrylate-based resin composite / N. A. Taha, G. A. Maghaireh, R. Bagheri, A. Abu Holy // *Journal of Dentistry*. – 2015. – Volume 43, Issue 6. – P. 735–741.

53. Ayre, W. N. Ageing and moisture uptake in polymethyl methacrylate (PMMA) bone cements / W. N. Ayre, S. P. Denyer, S. L. Evans // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2014. – Volume 32. – P. 76–88.
54. Handal, J. A. Polyethylene glycol improves elution properties of polymethyl methacrylate bone cements / J. A. Handal, N. C. Tiedeken, G. E. Gershkovich, J. A. Kushner // *Journal of Surgical Research*. – 2015. – Volume 194, Issue 1. – P. 161–166.
55. Fortune Business Insights – market research firm: веб-сайт. URL: <https://www.fortunebusinessinsights.com/methyl-methacrylate-mma-market-103295> (дата звернення: 16.10.2020).
56. Nagai, K. New developments in the production of methyl methacrylate / Koichi Nagai // *Applied Catalysis A: General*. – Vol. 221. – 2001. – P. 367–377.
57. Patent 6670158 US, Method for producing methacrylic acid acrylic acid with a combination of enzyme catalysts / Dicosimo, Robert (Rockland, DE), Fallon, Robert D. (Elkton, MD), Gavagan, John E. (Wilmington, DE), Manzer, Leo Ernest (Wilmington, DE); assignee: E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE). – № 067652; filing date: 05.02.2002; publication date: 30.12.2003.
58. Patent 7253307 US, Process for production of methacrylic acid / Carlson Jr., Curtis Ingstad (Houston, TX, US), Decourcy, Michael Stanley (Houston, TX, US), Juliette, Jamie Jerrick John (Houston, TX, US); assignee: Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA, US). – № 987419; filing date: 12.11.2004; publication date: 07.08.2007.
59. Patent 5087737 US, Process for producing methyl methacrylate / Higuchi, Hirofumi (Niigata, JP), Kida, Koichi (Niigata, JP), Ebata, Shuji (Niigata, JP); assignee: , Inc. (Tokyo, JP). – № 529910; filing date: 29.05.1990; publication date: 11.02.1992.

60. Patent EP0941984 EP, Method of producing a methyl methacrylate / Kida, Koichi (JP); Assignee: Mitsubishi Gas Chemical Company (JP). - № EP19990103069; filing date 17.02.1999; publication date 15.09.1999.
61. Patent 6582943 US, Method for producing 2-hydroxyisobutyric acid and methacrylic acid from acetone cyanohydrin / Chauhan, Sarita (Landenberg, PA), Dicosimo, Robert (Rockland, DE), Fallon, Robert (Elkton, MD) and others; assignee: E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE). – № 067653; filing date: 05.02.2002; publication date: 24.06.2003.
62. Patent 6037155 US, Process for preparing  $\alpha$ -hydroxy acids using microorganism and novel microorganism / Kobayashi, Yoichi (Fujiwasa, JP), Watabe, Ken (Yokohama, JP), Ohira, Mahito (Yokohama, JP), Hayakawa, Koichi (Hiratsuka, JP); assignee: Nippon Soda Co., Ltd. (Tokyo, JP). – № 125150; filing date: 11.08.1998; publication date: 14.03.2000.
63. Patent 7304179 US, Method for producing methacrylic acid / Hino, Tomomichi (Kuga-gun, JP), Ogawa, Akira (Tokyo, JP); assignee: Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (Tokyo, JP). – № 569371; filing date: 27.08.2004; publication date: 04.12.2007.
64. Patent 6346646 US, Process for producing methacrolein and methacrylic acid / Watanabe, Seigo (Otake, JP), Oh-kita, Motomu (Otake, JP); assignee: Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (Tokyo, JP). – № 463385; filing date: 27.01.2000; publication date: 12.02.2002.
65. Patent 6781013 US, Process for producing acrolein and acrylic acid / Tanimoto, Michio (Himeji, JP); assignee: Nippon Shokubai Co., Ltd. (Osaka, JP). – № 778747; filing date: 08.02.2001; publication date: 24.08.2004.
66. Patent 20050171380 US, Process for the production of acrylic acid / Bub, Gunther (Marl, DE), Mosler, Jurgen (Castrop-Rauxel, DE), Maschmeyer, Dietrich (Recklinghausen, DE) and others; Assignee: Smith, Moore (P O Box 21927, Greensboro, NC, 27420, US). – № 498852; filing date: 13.12.2002; publication date: 04.08.2005.

67. Patent 7388107 US, Process for producing (meth)acrylic acid or (meth)acrolein / Jinno, Kimikatsu (Mie, JP), Ogawa, Yasushi (Mie, JP), Suzuki, Yoshiro (Mie, JP), Yada, Shuhei (Mie, JP); assignee: Mitsubishi Chemical Corporation (Tokyo, JP). – № 587990; filing date: 20.10.2004; publication date: 17.06.2008.
68. Patent 7345198 US, Method for the production of acrylic acid from propane, in the presence of molecular oxygen / Dubois, Jean-luc (Millery, FR), Desdevises, Fabienne (Millery, FR), Serreau, Stéphanie (Oullins, FR) and others; assignee: Arkema (Puteaux, FR). – № 526877; filing date: 09.09.2003; publication date: 18.03.2008.
69. Patent 7632968 US, Method for producing (meth) acrylic acid / Kang, Seong Pil (Daejeon, KR), Choi, Seok Hwan (Daejeon, KR), Ha, Kyoung Su (Daejeon, KR) and others; assignee: LG Chem, Ltd. (KR). – № 192223; filing date: 28.07.2005; publication date: 15.12.2009.
70. Patent 7388106 US, Process for preparing acrolein or acrylic acid or a mixture thereof from propane / Klanner, Catharina (Mannheim, DE), Dieterle, Martin (Mannheim, DE), Schindler, Goetz-peter (Ludwigshafen, DE) and others; assignee: BASF Aktiengesellschaft (Ludwigschafen, DE). – № 533177; filing date: 19.09.2006; publication date: 17.06.2008.
71. Patent 7253310 US, Preparation of (meth)acrylic acid / Borgmeier, Frieder (Mannheim, DE), Rosowski, Frank (Mannheim, DE), Lintz, Hans-guenther (Karlsruhe, DE) and others; assignee: BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE). – № 920428; filing date: 18.08.2004; publication date: 07.08.2007.
72. Patent 8829235 US, Process for preparation of methyl methacrylate by esterification during oxidation / T. Balduf; assignee: Evonk Röhm GmbH. – № 598438; filing date: 25.02.2008; publication date: 09.09.2014.
73. Patent 6596901 US, Method for purifying acrylic acid and methacrylic acid / Eck, Bernd (Viernheim, DE), Machhammer, Otto (Mannheim, DE), Proll, Theo (Bad Dürkheim, DE) and others; assignee: BASF Aktiengesellschaft

- (Ludwigshafen, DE). – № 147484; filing date: 08.01.1999; publication date: 22.07.2003.
74. Patent 6700016 US, Method of purifying and producing acrylic acid or methacrylic acid / Eck, Bernd (Viernheim, DE), Heilek, Jörg (Bammental, DE), Baumann, Dieter (Walldorf, DE), Schliephake, Volker (Schifferstadt, DE); assignee: BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE). – № 926711; filing date: 06.12.2001; publication date: 02.03.2004.
75. Patent 7189872 US, Process for producing (meth)acrylic acid / Yada, Shuhei (Mie, JP), Takahashi, Kiyoshi (Tokyo, JP), Takasaki, Kenji (Mie, JP) and others; assignee: Mitsubishi Chemical Corporation (Tokyo, JP). – № 864498; filing date: 10.06.2004; publication date: 13.03.2007.
76. Patent 20100120949 US, Use of a feed compositions in preparation of methacrylic acid by oxidation / Balduf, Torsten (Pfungstadt, DE); assignee: Evonik Roehm GmbH (Darmstadt, DE). – № 598513; filing date: 25.02.2008; publication date: 13.05.2010.
77. Spivey, J. J. Novel catalysts for the environmentally friendly synthesis of methyl methacrylate / J. J. Spivey, M. R. Gogate, J. R. Zoeller, R. D. Colberg // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1997. – Volume 36. – P. 4600–4608.
78. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии: Пер. с англ. – М.: Химия, 1991. – 448 с.
79. Patent 3051747 US, Synthesis of acrylic acids / Leathers, Joel M., Woodward, George E.; assignee: Dow Chemical Co. – № 724267; filing date: 27.03.1958; publication date: 28.08.1962.
80. Patent 4165438 US, Synthesis of acrylic acids and esters / Schneider, Ronald A. (Albany, CA); assignee: Chevron Research Company (San Francisco, CA). – № 734065; filing date: 20.10.1976; publication date: 21.08.1979.
81. Patent 2734074 US, Acrylic esters by formaldehyde condensation / B.C.Redmon; assignee: National Distillers Products Corporation (N.Y.). – № 323882; filing date: 03.12.1952; publication date: 07.02.1956.



82. Patent 3014958 US, Preparation of unsaturated esters / Augur, Koch Theodore, Maxweil, Robinson Ivan; assignee: Pont DU. – № 2603; filing date: 15.01.1960; publication date: 26.12.1961.
83. Patent 3247248 US, Preparation of unsaturated monocarboxylic acids / Sims, Victor A., Vitcha, James F.; assignee: Cumberland Chemical Corp. – № 162224; filing date: 26.12.1961; publication date: 19.04.1966.
84. 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.
85. O.H. Bailey. Methacrylic acid synthesis: I. Condensation of propionic acid with formaldehyde over alkali metal cation on silica catalysts / O.H. Bailey, R.A. Montag and J.S. Yoo // Applied Catalysis A: General. – 14 September 1992. – Volume 88, Issue 2. – P. 163-177.
86. J.S. Yoo. Silica supported metal-doped cesium ion catalyst for methacrylic acid synthesis via condensation of propionic acid with formaldehyde / J.S. Yoo // Applied Catalysis A: General. – 31 August 1993. – Volume 102, Issue 2. – P. 215-232.
87. Patent EP0255395 EP, Catalyst for production of alpha,beta-ethylenically unsaturated monocarboxylic acid / Montag, Ruth A. (799 Royal St. George Drive Apartment 618, Naperville, Illinois, 60540, US), Mckenna, Stephen T. (4683 Lake Valley Drive Apt. 1c, Norwood, Massachusetts, US); assignee: Amoco Corporation (200 East Randolph Drive, Chicago, Illinois, 60601, US). – № EP19870306790; filing date: 31.07.1987; publication date: 15.05.1991.
88. Patent JP05331098 JP, Production of methacrylic acid and its ester / Okita, Motomu; assignee: Mitsubishi Rayon Co Ltd. – № 1992000157440; filing date: 25.05.1992; publication date: 14.12.1993.
89. Patent JP06048977 JP, Production of metacrylic acid or its derivative / Oda Shingo, Nakano Tatsuya, Han Ritsuzui; assignee: Daicel Chem Ind Ltd. – № 1992000223349; filing date: 29.07.1992; publication date: 22.02.1994.

90. Mamoru Ai. Production of methacrylic acid by vapor-phase aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over silica-supported metal phosphate catalysts / Mamoru Ai, Hideyuki Fujihashi, Sanae Hosoi, Akiyo Yoshida // *Applied Catalysis A: General*. – 8 October 2003. – Volume 252, Issue 1. – P. 185-191.
91. Jianren Tai. Synthesis of methacrylic acid by aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over acid–base bifunctional catalysts / Jianren Tai, Robert J. Davis // *Catalysis Today*. – 30 May 2007. – Volume 123, Issues 1-4. – P.42-49.
92. Patent 2734074 US. Acrylic esters by formaldehyde condensation / B. C. Redmon; assignee: National Distillers Products Corporation, New York. – № 323882; filing date: 03.12.1952; publication date: 07.02.1956.
93. Patent 2821543 US. Production of unsaturated aliphatic esters / R. W. Etherington, Jr.; assignee: Celanese Corp. – № 481016; filing date: 10.01.1955; publication date: 28.01.1958.
94. Patent 3014958 US. Preparation of unsaturated esters / K. T. Augur, R. I. Maxweil; assignee: Du Pont. – № 2603; filing date: 15.01.1960; publication date: 26.12.1961.
95. Patent 3089898 US. Preparation of methyl acrylate / J. P. Russell, J. F. Vitcha; assignee: Air Reduction. – № 120514; filing date: 29.06.1961; publication date: 14.05.1963.
96. Patent 3089899 US. Production of methyl methacrylate using zeolite catalyst / V. A. Sims, J. F. Vitcha; assignee: Air Reduction. – № 120516; filing date: 29.06.1961; publication date: 14.05.1963.
97. Patent 3089901 US. Production of methyl methacrylate using alkali metal borate catalyst / J. F. Vitcha, V. A. Sims; assignee: Air Reduction Comp. – № 120518; filing date: 29.06.1961; publication date: 14.05.1963.
98. Patent 3089902 US. Production of methyl methacrylate using alkali metal silicate catalyst / J. F. Vitcha, V. A. Sims; assignee: Air Reduction Comp. – № 120519; filing date: 29.06.1961; publication date: 14.05.1963.

99. Patent 3440276 US. Process for preparing acrylic esters / C. N. Wolf, J. F. McMahon; assignee: Commercial Solvents Corp. – № 517437; filing date: 29.12.1965; publication date: 22.04.1969.
100. Patent 3578702 US. Process for producing  $\alpha,\beta$ -unsaturated organic compounds / T. C. Snapp, A. E. Blood, H. J. Hagemeyer, Jr.; assignee: Eastman Kodak Comp. – № 511327; filing date: 3.12.1965; publication date: 11.05.1971.
101. Patent 3840588 US. Production of unsaturated esters / A. J. C. Pearson, M. Heights; assignee: Monsanto Comp. – № 277721; filing date: 03.08.1972; publication date: 08.10.1974.
102. Patent US 4118588. Manufacture of methacrylic acid and methyl methacrylate / G. Fouquet, F. Merger, R. Platz, K. Baer; assignee: BASF Aktiengesellschaft. – № 781149; filing date: 25.03.1977; publication date: 03.10.1978.
103. Patent 4165438 US. Synthesis of acrylic acids and its esters / R. A. Schneider; assignee: Chevron Research Comp. – № 734065; filing date: 20.10.1976; publication date: 21.08.1979.
104. Patent 4324908 US. Preparation of unsaturated acids and esters from saturated carboxylic acid derivatives and carbonyl compounds over phosphate catalysts / R. K. Grasselli, A. T. Guttmann; assignee: Standard Oil Comp. – № 221583; filing date: 31.12.1980; publication date: 13.04.1982.
105. Moggi, P. Methylolation and aldol condensation in gas phase by heterogeneous catalysis / P. Moggi, G. Albanesi // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1983. – Vol. 22, Is. 1-2. – P. 247–251.
106. Albanesi, G. Methyl methacrylate by gas phase catalytic condensation of formaldehyde with methyl propionate / G. Albanesi, P. Moggi // *Applied Catalysis*. – 1983. – Vol. 6, Is. 3. – P. 293–306.
107. Ai, M. Reaction of methyl propionate with methylal over V-Si-P ternary oxide catalysts / Mamoru Ai // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1990. – Vol. 63, No. 12. – P. 3722–3724.

108. Patent 5808148 US, Preparation of -unsaturated carboxylic acids and esters / M. R. Gogate, J. J. Spivey, J. R. Zoeller; assignee: Eastman Chemical Company. – № 775935; filing date: 03.01.1997; publication date: 15.08.1998.
109. Mamoru Ai. Formation of methyl methacrylate by condensation of methyl propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts / Mamoru Ai // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 288. – P. 211–215.
110. Mamoru Ai. Formation of methyl methacrylate from methyl propionate and methanol / Mamoru Ai // *Catalysis Today*. – 2006. – Vol. – 111. – P. 398–402.
111. Junhui Li. Hydrocarbon oxidation and aldol condensation over basic zeolite catalysts / Junhui Li, Jianren Tai, Robert J. Davis // *Catalysis Today*. – 2006. – Vol. – 116. – P. 226–233.
112. Patent 6544924 US. Catalysts for the production of unsaturated acids and esters / S. D. Jackson, D. W. Johnson, J. D. Scott and others; assignee: Lucite International UK Limited. – № 647876; filing date: 01.04.1999; publication date: 08.04.2003.
113. Gogate, M. R. Synthesis of methyl methacrylate by vapor phase condensation of formaldehyde with propionate derivatives / M. R. Gogate, J. J. Spivey, J. R. Zoeller // *Catalysis Today*. – Vol. 36. – 1997. – P. 243-254.
114. Ai, M. Formation of methyl methacrylate by condensation of methyl propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts / Mamoru Ai // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 288. – P. 211–215.
115. Patent 8940924 US. Mixed oxide catalyst and a process for the production of ethylenically unsaturated carboxylic acids or esters / D. W. Johnson, S. Ziemian; assignee: Lucite International UK Ltd. – № 805052; filing date: 24.06.2011; publication date: 27.01.2015.
116. Patent 8962515 US. Catalyst for producing acrylic acids and acrylates / D. Nagaki, C. J. Peterson, H. Werner and others; assignee: Celanese

- International Comp. – № 664478; filing date: 31.10.2012; publication date: 24.02.2015.
117. Yan, J. Vapor phase condensation of methyl acetate with formaldehyde to preparing methyl acrylate over cesium support / J. Yan, C. Zhang, C. Ning and others // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 25 May 2015. – Volume 25. – P. 344–351.
  118. Wang, Y. Influence of support properties on the activity of basic catalysts for aldol condensation of formaldehyde and methyl acetate in a continuous flow reactor / Y. Wang, H. Chen, G. Ghaoui and others // *Journal of Flow Chemistry*. – Vol. 5, Is. 41. – 2015. – P. 87-94.
  119. Wang, Y. Preparation of Cs-La-Sb/SiO<sub>2</sub> catalyst and its performance for the synthesis of methyl acrylate by aldol condensation / Y. Wang, X. Lang, H. Chen, Y. Fan and others // *Royal Society of Chemistry Advances*. – Vol. 5, Is. 41. – 2015. – P. 32826-32834.
  120. Жизневський В.М. Каталіз. Теоретичні основи та практичне значення / Жизневський В.М., Піх З.Г. – К.:ІЗМН, 1997. – 192 с.
  121. Небесний Р.В. Конденсація метилацетату з формальдегідом у метилакрилат на молібденвмісних каталізаторах в газовій фазі / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов, С.В. Майкова // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*. Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2009. – № 644. – С. 132-134.
  122. Небесний Р.В. Конденсація оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом в акрилову та метакрилову кислоти у газовій фазі / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2009. – № 3. – С. 35-36.
  123. Небесний Р.В. Газофазно-каталітична конденсація формальдегіду з оцтовою кислотою / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов // *Каталіз и нефтехимия*. – 2009. – № 17. – С. 45-48.

124. Жизневський В.М. Одержання акрилатних мономерів газофазно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі / В.М. Жизневський, Р.В. Небесний, В.В. Івасів, С.В. Шибанов // Доповіді НАН України. – 2010. – № 10. – С. 114-118.
125. Пат. 51555 Україна, МПК В01J 27/00, В01J 32/00, В01J 37/02, С07С 45/45. Спосіб отримання каталізатора газофазної конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом / Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Шибанов С.В.; заявник і патентовласник НУ “Львівська політехніка”. – № u200913685; заявл. 28.12.2009; опубл. 26.07.2010, Бюл. № 14 – 4с.
126. Небесний Р.В. Одержання акрилової та метакрилової кислот газофазно-каталітичною конденсацією оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов // IV Міжнародна конференція „Сучасні проблеми фізичної хімії”: Тези доп. – Донецьк, 2009. – С. 42-43.
127. Небесний Р.В. Одержання акрилової та метакрилової кислот методом газофазно-каталітичної конденсації / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов // V науково-технічна конференція „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”: Тези доп. – Львів, 2009. – С. 204-205.
128. Москвін М.М. Газофазно-каталітична конденсація метилацетату з формальдегідом в метилакрилат / М.М. Москвін, Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов // XII наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2009": Тези доп. – Львів, 2009. – С. Т14.
129. Небесний Р.В. Газофазно-каталітична конденсація оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом в акрилову та метакрилову кислоти / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов // III Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених „Хімічні проблеми сьогодення”: Тези доп. – Донецьк, 2009. – С. 68.

130. Небесний Р.В. Конденсація оцтової кислоти з формальдегідом у акрилову кислоту на В–Р–Мо–Сs–O<sub>x</sub> каталізаторах в газовій фазі / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов, С.В. Майкова // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2010. – № 667. – С. 196-199.
131. Небесний Р.В. Гетерогенно-каталитическая конденсация уксусной кислоты с формальдегидом на В-Р-Мо-Сs-O<sub>x</sub> катализаторе / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов, Ю.В. Дмитрук // II Міжнародна конференція "Техническая химия: от теории к практике": Тези доп. – Пермь, Російська Федерація, 2010. – С. 175-178.
132. Небесний Р.В. Одержання акрилової кислоти газофазною конденсацією на В–Р–Мо–Са–O<sub>x</sub> каталізаторі / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов, Ю.В. Дмитрук // Науковий вісник Чернівецького національного університету. – Вип. 473.: Хімія. – 2009. – С. 79-81.
133. Patent 5135569 US, Ink composition containing fluorescent component and method of tagging articles therewith / Mathias, Eckart (Catonsville, MD); Assignee: W. R. Grace & Co.-Conn. (New York, NY). – № 573087; filing date: 24.08.1990; publication date: 04.08.1992.
134. Patent 6372821 US, Low VOC (volatile organic compounds), dimethyl-2-piperidone solvent-based, PVC and CPVC pipe and component adhesives and primers containing minimal or no tetrahydrofuran / Patel, Naresh D. (Northridge, CA), Otremba, Edward D. (Orchard Park, NY), Siddiqi, Rashid H. (South Pasadena, CA); Assignee: IPS Corporation (Gardena, CA). – № 651824; filing date: 30.08.2000; publication date: 16.04.2002.
135. Гончарук В.В. Физико-химические основы подбора катализаторов кислотного-основного типа / Гончарук В.В. – К.: Наук. думка, 1991. – 216 с.
136. Логвиненко В. А. Термический анализ координационных соединений и клатратов / Логвиненко В. А. – М.: Наука, 1982. – 125 с.

137. Nebesnyi, R. The kinetic of the gas phase aldol condensation reaction of propionic acid with formaldehyde on  $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$  catalyst / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, V. Zhyznevskiy, Y. Dmytruk // *Chemistry & Chemical Technology*. – Lviv. – 2014. – V. 8. – № 1. – P. 29-34.
138. Пат. №87760 Україна МПК В01J 27/18, В01J 27/232, В01J 32/00, В01J 37/02, С07С 45/45. Спосіб отримання каталізатора синтезу акрилатних мономерів у газовій фазі / Небесний Р. В., Івасів В. В., Дмитрук Ю. В., Жизневський В. М. (Україна)- а 2013 10834; Заявл. 09.09.2013. Опубл. 25.02.2014, Бюл. №14 – 4 с.
139. Nebesnyi, R. Optimization of Process of Methacrylic Acid Obtaining by Aldol Condensation of Propionic Acid with Formaldehyde Using a Kinetic Model / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak // *Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists “CCT–2013”*. – November 21-23, 2013, Lviv, Ukraine. – P. 42 – 43.
140. Лапичак, Н. Одержання акрилової кислоти газофазною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом / Н. Лапичак, Ю. Дмитрук, Р. Небесний, В. Івасів // *Збірник наукових праць: XIV наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2013"*. – Львів, 26 – 29 травня 2013 р. – Т 28.
141. Небесний, Р. В. Оптимізація процесу альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у метакрилову кислоту з використанням математичної моделі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, Ю. В. Дмитрук // *Збірник матеріалів Одинадцятої відкритої наукової конференції інституту прикладної математики та фундаментальних наук (ІМФН)*. – Львів, 13 – 14 червня 2013 р. – С. 143 – 144.
142. Небесний, Р. Приготування каталізаторів конденсації карбонільних сполук у газовій фазі / Р. Небесний, В. Івасів, В. Жизневський, В. Кочубей, Ю. Дмитрук // *Матеріали міжнародної наукової конференції, присвяченої 100-річчю від дня народження професора Дмитра Толопка*. – Львів, 6 – 8 листопада 2012 р. – С. 50.



143. Небесный, Р. В. Получение акриловой и метакриловой кислот альдольной конденсацией на  $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$  катализаторах в газовой фазе / Р. В. Небесный, В. В. Ивасив, Ю. В. Дмитрук // Сборник тезисов II Российского конгресса по катализу "Роскатализ". – Новосибирск, 2-5 октября 2014 г. – Том 2, С. 273.
144. Небесний, Р. В. Оптимізація процесу одержання метакрилової кислоти альдольною конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом з використанням кінетичної моделі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, Ю. В. Дмитрук // Хімічна промисловість України. – Київ. – 2013. – № 4. – С. 36–39.
145. Небесний, Р. В. Дослідження процесу одержання акрилової кислоти шляхом альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в газовій фазі / Р. В. Небесний, В.В. Івасів, Ю.В. Дмитрук, С.В. Шибанов, С.В. Майкова // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 199–201.
146. Patent 4739111 US, Alpha, beta-ethylenically unsaturated acids and derivatives thereof using a multicomponent acidic catalyst composition containing zirconium / Ji-Yong Ryu; assignee: Exxon Research Engineering Co. – № 774895; filing date: 11.09.1985; publication date: 19.04.1988.
147. Dmytruk, Yu. Optimum conditions determination of methyl methacrylate obtaining over tungsten-containing catalyst / Yu. Dmytruk, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, S. Maykova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – Vol. 4, Is. 6(76). – С.4–7.
148. Дмитрук, Ю. В. Одержання метилметакрилату газофазною конденсацією метилпропіонату з формальдегідом на  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізаторі / Ю. В. Дмитрук, В. В. Івасів, Р. В. Небесний // Матеріали VI Української конференції «Домбровські хімічні читання – 2015». – Чернівці, 22 – 25 вересня 2015 г. – С. 100.

149. Дмитрук, Ю. В. Альдольна конденсація метилпропіонату з формальдегідом на  $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$  каталізаторах / Ю. В. Дмитрук, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, О. О. Мацьків // Вісник НТУ "Харківський політехнічний інститут". – 2015. – № 39. – С. 98–102.
150. Li, B. SBA-15 Supported cesium catalyst for methyl methacrylate synthesis via condensation of methyl propionate with formaldehyde / B. Li, R. Yan, L. Wang and others // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Volume 53. – P.1386–1394.
151. Li, B. Synthesis of methyl methacrylate by aldol condensation of methyl propionate with formaldehyde over acid–base bifunctional catalysts / B. Li, R. Yan, L. Wang and others // Catalysis Letter. – 2013. – Vol. 143, Issue 8. – P. 829–838.
152. Івасів, В. В. Фізико-хімічні властивості поверхні  $B_2O_3 - P_2O_5 - MeO_x/SiO_2$  каталізаторів та їх вплив на параметри процесу альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом / В. В. Івасів, З. Г. Піх, В. М. Жизневський, Р. В. Небесний // Доповіді НАН України. – 2011. – №. 11. – С. 126–130.
153. Patent 7053147 US, Production of unsaturated acids or esters thereof / S. D. Jackson, D. W. Johnson, J. D. Scott and others; assignee: Lucite International UK Limited. – № 346191; filing date: 17.01.2003; publication date: 30.05.2006.
154. Небесна, Ю. В. Промотування основними оксидами  $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$  каталізатора процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти / Ю. В. Небесна, В. В. Івасів, Р. В. Небесний, Н. І. Лапичак // Науковий вісник НЛТУУ. – 2015. – № 25.6. – С.211-216.
155. Небесна, Ю. В. Дослідження технологічних та кінетичних закономірностей сумісного одержання метакрилатів на цирконійвмісних каталізаторах / Ю. В. Небесна, В. В. Івасів, Р. В. Небесний // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – 5/6 (77). – С. 49-52.

156. Roman Nebesniy. Complex oxide catalysts of acrylic acid obtaining by aldol condensation method / Roman Nebesniy // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. V. 1, N 6(73). – P. 13–16.
157. Жизневський, В. М. Каталіз Теоретичні основи та практичне використання / В. М. Жизневський, З. Г. Піх // К.: ІЗМН. – 1997. – 192 с.
158. Огородников С.К. Азетропные смеси. Справочник / С.К. Огородников, Т.М. Лестева, В.Б. Коган; под. ред. В.Б. Когана. – Л.: Химия, 1971. – 848 с.
159. Patent 6478929 US, Dewatering process / Parten, William David (Stokesley, GB); Assignee: Lucite International UK Limited (Southampton, GB). – № 701877; filing date 22.01.2001; publication date 12.11.2002.
160. Patent 7338579 US, Dewatering process / Parten, William David (Stokesley, GB); Assignee: Lucite International UK Limited (Southampton, Hampshire, GB). – № 152819; filing date 23.05.2002; publication date 04.03.2008.
161. Patent 4040913 US, Recovery of methacrylic acid from the effluent obtained from the condensation of formaldehyde and propionic acid / Clovis, James S. (Morrisville, PA), Dohling, Jerome (Huntingdon Valley, PA), Nicastro, Francis J. (Cherry Hill, NJ); Assignee: Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA). – № 609337; filing date 02.09.1975; publication date 09.08.1977.
162. Справочник химика: в VI т. / Под. ред. Б.П. Никольского, т. II – Л.: Химия, 1964. – 1168 с.
163. Patent 5877344 US, Polymerization inhibition of acrylates using blends of nitroxides / Gande, Matthew E. (Danbury, CT), Cunkle, Glen T. (Stamford, CT), Gatechair, Leslie R. (Katonah, NY) and others; Assignee: Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown, NY). – № 876017; filing date 13.06.1997; publication date 02.03.1999.
164. Patent 5504243 US, Method for inhibiting polymerization of (meth) acrylic acid and esters thereof / Sakamoto, Kazuhiko (Himeji, JP), Takeda, Takahiro (Himeji, JP), Ueoka, Masatoshi (Himeji, JP) and others; Assignee: Nippon

- Shokubai Co., Ltd. (Osaka, JP). – № 444869; filing date 19.05.1995; publication date 02.04.1996.
165. Patent 20100130778 US, Method for producing (meth)acrylic acid / Sakamoto, Kazuhiko (Himeji-shi, JP), Serata, Naoki (Himeji-shi, JP), Sakai, Toyofumi (Himeji-shi, JP); Assignee: Wenderoth, Lind & Ponack, L.L.P. (1030 15th Street, N.W., Suite 400 East, Washington, DC, 20005-1503, US). – № 451701; filing date 15.05.2008; publication date 27.05.2010.
166. Patent 6670501 US, Process for the production of methyl methacrylate / S. P. Harrison, W. D. Parten, J. Y. Stuart and others; assignee: Lucite International UK Limited. – № 462669; filing date: 10.07.1998; publication date: 30.12.2003.

**Додаток А**

## ДОДАТКИ

Таблиця А. 1.

Вплив концентрації ФА на швидкість утворення МАК і ДЕК та на швидкість витрати ПК і ФА

$$(\tau_k = 6 \text{ с}, S_{\text{пит}} = 389 \text{ м}^2/\text{Г})$$

Т, К	Стационарні концентрації $\times 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>				$W_i \times 10^9$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)				X <sub>ПК</sub> , %	X <sub>ФА</sub> , %	S <sub>МАК</sub> , %
	ПК	ФА	МАК	ДЕК	ПК	ФА	МАК	ДЕК			
563	7,0566	2,5566	1,7192	0,0717	1,0638	0,9819	0,9819	0,041	20,9	40,2	92,3
	7,2169	2,0170	1,5475	0,0774	0,9722	0,8838	0,8838	0,0442	19,1	43,4	90,9
	7,4574	1,3848	1,2898	0,0860	0,8349	0,7366	0,7366	0,0491	16,4	48,2	88,2
	7,6292	1,0346	1,1057	0,0922	0,7367	0,6315	0,6315	0,0526	14,5	51,7	85,7
	7,7582	0,8163	0,9676	0,0968	0,6631	0,5526	0,5526	0,0553	13	54,2	83,3
593	6,3326	2,0246	2,2512	0,1677	1,4773	1,2857	1,2857	0,0958	29	52,6	87
	6,4983	1,5106	2,0538	0,1835	1,3826	1,173	1,173	0,1048	27,1	57,6	84,8
	6,7555	0,9271	1,7474	0,2081	1,2357	0,998	0,998	0,1189	24,3	65,3	80,8
	6,9460	0,6196	1,5206	0,2263	1,127	0,8684	0,8684	0,1293	22,1	71	77,1
	7,0926	0,4379	1,3459	0,2403	1,0432	0,7687	0,7687	0,1373	20,5	75,4	73,7
623	5,3889	1,5743	2,7016	0,4144	2,0162	1,5429	1,5429	0,2367	39,6	63,2	76,5
	5,5318	1,0883	2,4762	0,4556	1,9346	1,4142	1,4142	0,2602	38	69,5	73,1
	5,7563	0,5524	2,1222	0,5204	1,8064	1,212	1,212	0,2972	35,5	79,3	67,1
	5,9246	0,2835	1,8567	0,5689	1,7103	1,0604	1,0604	0,3249	33,6	86,8	62
	6,0555	0,1336	1,6503	0,6067	1,6355	0,9425	0,9425	0,3465	32,1	92,5	57,6
653	4,0997	1,3949	2,8810	0,9693	2,7525	1,6454	1,6454	0,5536	54	67,4	59,8
	4,1898	0,9475	2,6170	1,0562	2,701	1,4946	1,4946	0,6032	53	73,4	55,3
	4,3283	0,4629	2,2117	1,1896	2,622	1,2631	1,2631	0,6794	51,5	82,7	48,2
	4,4296	0,2251	1,9151	1,2873	2,5641	1,0938	1,0938	0,7352	50,3	89,5	42,7
	4,5069	0,0952	1,6887	1,3618	2,5199	0,9644	0,9644	0,7778	49,5	94,7	38,3

Примітка:  $W_i$  – швидкість реакції.

Таблиця А. 2.

Вплив концентрації ПК на швидкість утворення МАК і ДЕК та на швидкість витрати ПК і ФА

$$(\tau_k = 6 \text{ с}, S_{\text{пит}} = 389 \text{ м}^2/\text{Г})$$

Т, К	Стаціонарні концентрації $\times 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>				$W_i \times 10^9$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)				$X_{\text{ПК}}$ , %	$X_{\text{ФА}}$ , %	$S_{\text{МАК}}$ , %
	ПК	ФА	МАК	ДЕК	ПК	ФА	МАК	ДЕК			
563	2,8207	7,4916	1,4277	0,0137	0,831	0,8154	0,8154	0,0078	34	16	98,1
	2,3523	7,7261	1,1931	0,0096	0,6923	0,6814	0,6814	0,0055	34	13,4	98,4
	1,7658	8,0212	0,8980	0,0054	0,519	0,5129	0,5129	0,0031	34	10,1	98,8
	1,4134	8,1993	0,7199	0,0035	0,4151	0,4112	0,4112	0,002	34	8,07	99
	1,1782	8,3184	0,6008	0,0024	0,3459	0,3431	0,3431	0,0014	33,9	6,74	99,2
593	2,5140	7,2158	1,7034	0,0292	1,0062	0,9728	0,9728	0,0167	41,2	19,1	96,7
	2,0970	7,4925	1,4267	0,0204	0,8381	0,8148	0,8148	0,0117	41,2	16	97,2
	1,5746	7,8424	1,0768	0,0115	0,6282	0,615	0,615	0,0066	41,1	12,1	97,9
	1,2606	8,0544	0,8648	0,0074	0,5024	0,4939	0,4939	0,0042	41,1	9,7	98,3
	1,0510	8,1967	0,7225	0,0052	0,4185	0,4126	0,4126	0,0029	41,1	8,1	98,6
623	2,1490	6,9328	1,9864	0,0702	1,2147	1,1345	1,1345	0,0401	49,7	22,3	93,4
	1,7936	7,2468	1,6724	0,0492	1,0114	0,9551	0,9551	0,0281	49,7	18,8	94,4
	1,3478	7,6486	1,2706	0,0280	0,7577	0,7257	0,7257	0,016	49,6	14,2	95,8
	1,0795	7,8947	1,0245	0,0181	0,6058	0,5851	0,5851	0,0103	49,6	11,5	96,6
	0,9003	8,0610	0,8583	0,0126	0,5046	0,4902	0,4902	0,0072	49,5	9,62	97,1
653	1,6725	6,6654	2,2539	0,1747	1,4868	1,2872	1,2872	0,0998	60,9	25,3	86,6
	1,3976	7,0002	1,9190	0,1239	1,2375	1,096	1,096	0,0708	60,8	21,5	88,6
	1,0520	7,4399	1,4793	0,0716	0,9267	0,8449	0,8449	0,0409	60,7	16,6	91,2
	0,8435	7,7157	1,2035	0,0466	0,7406	0,6874	0,6874	0,0266	60,6	13,5	92,8
	0,7040	7,9048	1,0144	0,0327	0,6167	0,5793	0,5793	0,0187	60,5	11,4	93,9

Примітка: Позначення див. табл. А. 3.

Таблиця А. 3.

Вплив концентрації  $\text{H}_2\text{O}$  на швидкість утворення МАК і ДЕК та на швидкість витрати ПК і ФА

$$(\tau_k = 6 \text{ с}, T = 593 \text{ К}, S_{\text{пит}} = 389 \text{ м}^2/\text{Г})$$

Стационарні концентрації $\times 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>					$W_i \times 10^9$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)				$X_{\text{ПК}}$ , %	$X_{\text{ФА}}$ , %	$S_{\text{МАК}}$ , %
ПК	ФА	МАК	ДЕК	$\text{H}_2\text{O}$	ПК	ФА	МАК	ДЕК			
0,1150	0,1205	0,0795	0,0028	6	0,4855	0,4539	0,4539	0,0158	42,5	39,7	93,5
0,1152	0,1207	0,0793	0,0028	20	0,4843	0,4528	0,4528	0,0157	42,4	39,6	93,5
0,1160	0,1214	0,0786	0,0027	30	0,4797	0,4490	0,4490	0,0154	42,0	39,3	93,6
0,1166	0,1219	0,0781	0,0027	40	0,4763	0,4458	0,4458	0,0152	41,7	39,0	93,6

Примітка: Позначення див. табл. А. 3.



Таблиця А. 4.

Вплив концентрації МП на швидкість утворення ММА, МАК, ПК і ДЕК

$$(\tau_k = 4 \text{ с}, C_{\text{ФА}} = 0,0359 \text{ моль/дм}^3)$$

T, К	$C_{\text{МП}},$ моль/дм <sup>3</sup>	$W_{\text{ММА}} \times 10^9,$ моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{\text{МАК}} \times 10^9,$ моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{\text{ПК}} \times 10^9,$ моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{\text{ДЕК}} \times 10^9,$ моль/(м <sup>2</sup> ·с)
683	0,0072	0,5031	4,4820	8,1136	4,0719
	0,0090	0,7377	5,5804	10,1840	4,5692
	0,0120	1,2337	7,2639	13,1324	5,8249
	0,0144	1,7551	7,8526	15,7875	7,0294
653	0,0072	0,3992	4,0557	5,6633	2,0436
	0,0090	0,6175	4,8680	7,1608	2,3203
	0,0120	1,0353	6,1213	9,4563	3,0168
	0,0144	1,4030	6,4911	11,7707	3,7314
623	0,0072	0,3050	2,9584	3,1108	0,9134
	0,0090	0,4212	3,6721	4,1345	1,0525
	0,0120	0,7340	4,6800	5,4956	1,3451
	0,0144	0,8513	4,9265	7,8217	1,8431
593	0,0072	0,1087	0,7548	1,2771	0,4398
	0,0090	0,1342	0,9431	2,1138	0,4574
	0,0120	0,2232	1,2673	3,2664	0,4935
	0,0144	0,2220	1,4155	5,1958	0,5628

Примітка:  $W_i$  – швидкість реакції.

Таблиця А. 5.

Вплив концентрації ФА на швидкість утворення ММА, МАК, ПК і ДЕК

$$(\tau_k = 4 \text{ с}, C_{\text{МП}} = 0,0359 \text{ моль/дм}^3)$$

T, К	$C_{\text{ФА}},$ моль/дм <sup>3</sup>	$W_{\text{ММА}} \times 10^9,$ моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{\text{МАК}} \times 10^9,$ моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{\text{ПК}} \times 10^9,$ моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{\text{ДЕК}} \times 10^9,$ моль/(м <sup>2</sup> ·с)
683	0,0072	0,1185	2,1102	39,8459	3,6589
	0,0090	0,1242	2,5251	39,5545	3,5124
	0,0120	0,1371	3,2029	39,4129	3,4138
	0,0144	0,1450	3,9704	39,1626	3,3188
653	0,0072	0,0958	1,7419	38,7718	1,3448
	0,0090	0,1014	1,9635	38,5681	1,3207
	0,0120	0,1106	2,4491	38,3175	1,1014
	0,0144	0,1157	2,8876	38,2027	1,1370
623	0,0072	0,0792	0,7688	37,8914	0,4779
	0,0090	0,0823	0,8426	37,6959	0,4547
	0,0120	0,0876	1,1472	37,2399	0,4321
	0,0144	0,0911	1,5475	37,1606	0,4276
593	0,0072	0,0613	0,1144	36,7398	0,1137
	0,0090	0,0652	0,1626	36,5734	0,1068
	0,0120	0,0704	0,2448	36,3758	0,0966
	0,0144	0,0748	0,3085	36,0737	0,0941

Примітка:  $W_i$  – швидкість реакції.

Таблиця А. 6.

Вплив концентрації води на швидкість утворення ММА, МАК, ПК і ДЕК

( $\tau_k = 4$  с,  $T = 593$  К,  $C_{МП} = 0,0047$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{ФА} = 0,0047$  моль/дм<sup>3</sup>)

T, К	$C_{H_2O}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$W_{ММА} \times 10^9$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{МАК} \times 10^9$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{ПК} \times 10^9$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{ДЕК} \times 10^9$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)
593	0,063	0,9677	6,6937	20,2937	1,4566
	0,022	0,9321	6,2042	19,6111	1,4855
	0,034	0,9346	6,2955	19,0614	1,4306
	0,047	0,9021	6,2165	20,0675	1,4506

Примітка:  $W_i$  – швидкість реакції.

Таблиця А. 7.

Вплив концентрації МП на швидкість утворення ММА, МАК і ДЕК

$$(\tau_k = 4 \text{ с}, C_{\text{ФА}} = 0,0249 \text{ моль/дм}^3, C_{\text{ПК}} = C_{\text{М}} = 0,0075 \text{ моль/дм}^3)$$

T, K	$C_{\text{МП}}, \text{ моль/дм}^3$	$W_{\text{ММА}} \times 10^9, \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с)}$	$W_{\text{МАК}} \times 10^9, \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с)}$	$W_{\text{ДЕК}} \times 10^9, \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с)}$
683	0,0037	0,5900	4,5989	0,5872
	0,0047	1,0866	8,9385	0,7282
	0,0062	2,1795	14,0454	0,9708
	0,0075	3,1207	17,0185	1,2878
653	0,0037	0,4252	3,7216	0,3520
	0,0047	0,6828	7,2980	0,4166
	0,0062	1,4860	12,1164	0,5515
	0,0075	2,2483	14,5685	0,6900
623	0,0037	0,2242	2,3499	0,0965
	0,0047	0,3532	4,4759	0,1225
	0,0062	0,5111	7,7153	0,1980
	0,0075	0,6736	9,7171	0,2961
593	0,0037	0,0864	0,8858	0,0279
	0,0047	0,1306	1,9897	0,0426
	0,0062	0,2135	3,5284	0,0783
	0,0075	0,2575	4,5302	0,1379

Примітка:  $W_i$  – швидкість реакції.

Таблиця А. 8.

Вплив концентрації ФА на швидкість утворення ММА, МАК і ДЕК

$$(\tau_k = 4 \text{ с}, C_{\text{МП}} = C_{\text{ПК}} = C_{\text{М}} = 0,0075 \text{ моль/дм}^3)$$

T, K	$C_{\text{ФА}}, \text{ моль/дм}^3$	$W_{\text{ММА}} \times 10^9, \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с)}$	$W_{\text{МАК}} \times 10^9, \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с)}$	$W_{\text{ДЕК}} \times 10^9, \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с)}$
683	0,0125	0,0022	0,1155	0,0309
	0,0150	0,0037	0,1437	0,0256
	0,0187	0,0050	0,1731	0,0206
	0,0249	0,0066	0,2128	0,0153
653	0,0125	0,0012	0,0867	0,0102
	0,0150	0,0023	0,1017	0,0086
	0,0187	0,0035	0,1268	0,0070
	0,0249	0,0045	0,1584	0,0066
623	0,0125	0,0007	0,0811	0,0036
	0,0150	0,0011	0,0923	0,0021
	0,0187	0,0013	0,1090	0,0015
	0,0249	0,0017	0,1254	0,0011
593	0,0125	0,0005	0,0698	0,0017
	0,0150	0,0006	0,0769	0,0012
	0,0187	0,0008	0,0864	0,0009
	0,0249	0,0009	0,0977	0,0007

Примітка:  $W_i$  – швидкість реакції.

Таблиця А. 9.

Вплив концентрації ПК на швидкість утворення ММА, МАК і ДЕК

$$(\tau_k = 4 \text{ с}, C_{\text{ФА}} = 0,0249 \text{ моль/дм}^3, C_{\text{МП}} = C_{\text{М}} = 0,0075 \text{ моль/дм}^3)$$

T, K	$C_{\text{ПК}}, \text{ моль/дм}^3$	$W_{\text{ММА}} \times 10^9, \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с)}$	$W_{\text{МАК}} \times 10^9, \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с)}$	$W_{\text{ДЕК}} \times 10^9, \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с)}$
683	0,0037	0,0960	0,4489	0,0206
	0,0047	0,1055	0,5746	0,0243
	0,0062	0,1177	0,7278	0,0316
	0,0075	0,1228	0,8608	0,0383
653	0,0037	0,0670	0,3114	0,0032
	0,0047	0,0767	0,3827	0,0045
	0,0062	0,0897	0,4787	0,0085
	0,0075	0,0938	0,5685	0,0126
623	0,0037	0,0288	0,1643	0,0020
	0,0047	0,0324	0,2106	0,0025
	0,0062	0,0390	0,2613	0,0043
	0,0075	0,0419	0,3131	0,0065
593	0,0037	0,0021	0,0760	0,0008
	0,0047	0,0032	0,0869	0,0010
	0,0062	0,0045	0,1168	0,0015
	0,0075	0,0058	0,1428	0,0025

Примітка:  $W_i$  – швидкість реакції.

Таблиця А. 10.

Вплив концентрації М на швидкість утворення ММА, МАК і ДЕК

$$(\tau_k = 4 \text{ с}, C_{\text{ФА}} = 0,0249 \text{ моль/дм}^3, C_{\text{МП}} = C_{\text{ПК}} = 0,0075 \text{ моль/дм}^3)$$

T, K	$C_{\text{М}}, \text{ моль/дм}^3$	$W_{\text{ММА}} \times 10^9, \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с)}$	$W_{\text{МАК}} \times 10^9, \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с)}$	$W_{\text{ДЕК}} \times 10^9, \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с)}$
683	0,0037	0,0263	0,1927	0,0218
	0,0047	0,0299	0,1607	0,0183
	0,0062	0,0344	0,1255	0,0135
	0,0075	0,0369	0,1118	0,0112
653	0,0037	0,0127	0,1500	0,0102
	0,0047	0,0151	0,1247	0,0077
	0,0062	0,0180	0,0968	0,0049
	0,0075	0,0197	0,0838	0,0035
623	0,0037	0,0040	0,1121	0,0013
	0,0047	0,0065	0,0849	0,0008
	0,0062	0,0091	0,0637	0,0003
	0,0075	0,0104	0,0542	0,0002
593	0,0037	0,0011	0,0646	0,0005
	0,0047	0,0020	0,0413	0,0004
	0,0062	0,0033	0,0282	0,0002
	0,0075	0,0038	0,0234	0,0001

Примітка:  $W_i$  – швидкість реакції.

**Додаток Б**

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Перший заступник

Генерального директора –

Товариство з обмеженою

відповідальністю «КАРПАТНАФТОХІМ»

Підсадюк І.М.

"25" 09 2015 р.

**А К Т**

***випробувань зразка каталізатора для конденсації метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі***

*м. Калуш, Івано-Франківська обл.*

*"25" 09 2015 р.*

**Комісія в складі:**

від ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" – начальника цеху аналітичного контролю Паня О.І., начальника лабораторії з обслуговування виробництва поліхлорвінілової смоли суспензійної і каустичної соди Проник Л.Б., провідного фахівця технічного відділу, к.т.н. Курташа Ю.А.

від Національного університету "Львівська політехніка" – завідувача кафедри технології органічних продуктів (ТОП), д.х.н., професора Піха З.Г., докторанта кафедри технології органічних продуктів, к.т.н. Івасіва В.В., аспіранта кафедри технології органічних продуктів Небесної Ю.В.

складено даний акт у тому, що за період з "4" 09 до "18" 09 2015 р. у лабораторії з обслуговування виробництва поліхлорвінілової смоли суспензійної і каустичної соди ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" виконано випробування каталізатора для конденсації метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі  $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ , розробленого на кафедрі технології органічних продуктів Національного університету "Львівська політехніка".

Дослідження процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти шляхом конденсації метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі виконано на зразку  $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$  каталізатора (100 г) при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів, температурі 623 К та часі контакту 12 с.

**Отримано результати:**

- вихід метилметакрилату 15 %

- селективність утворення метилметакрилату 16 %
- вихід метакрилової кислоти 48 %
- селективність утворення метакрилової кислоти 50 %.

За період досліджень зниження активності каталізатора не спостерігалось.

Виконані випробування показали, що:

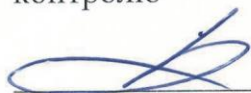
1.  $V_2O_5-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$  каталізатор є ефективним у процесі сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти конденсацією метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі;
2. Запропонований каталізатор може бути використаний для промислового одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти.

**Від ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ"**

**Від НУ "Львівська політехніка"**

Начальник цеху аналітичного контролю

Завідувач кафедри ТОП



Паньо О.І.



Піх З.Г.

Начальник лабораторії з обслуговування виробництва поліхлорвінілової смоли суспензійної і каустичної соди

Докторант кафедри ТОП



Проник Л.Б.



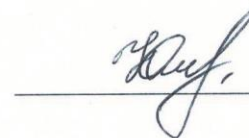
Івасів В.В.

Провідний фахівець технічного відділу, к.т.н.

Аспірант кафедри ТОП



Курташ Ю.А.



Небесна Ю.В.





### А К Т

*випробувань зразка каталізатора для сумісної конденсації пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом у присутності метанолу у газовій фазі*

*м. Калуш, Івано-Франківська обл.*

*“ 25 ” 10 2017 р.*

#### Комісія в складі:

від ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" – начальник цеху аналітичного контролю Панько О.І., провідний фахівець технічного відділу, к.т.н. Курташа Ю.А.

від Національного університету "Львівська політехніка" – завідувач кафедри технології органічних продуктів (ГОП), д.х.н., професор Піх З.Г., провідний науковий співробітник кафедри технології органічних продуктів, к.т.н. Івасів В.В., молодший науковий співробітник кафедри технології органічних продуктів Лапичак Н.І.

складено даний акт у тому, що за період з "09" 10 до "23" 10 2017 р. у лабораторії цеху аналітичного контролю ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" виконано випробування каталізатора  $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$  для сумісної конденсації пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом у присутності метанолу у газовій фазі, розробленого на кафедрі технології органічних продуктів Національного університету "Львівська політехніка".

Дослідження процесу одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату шляхом сумісної конденсації пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом у присутності метанолу у газовій фазі виконано на зразку  $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$  каталізатора (100 г) при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів, температурі 613 К та часі контакту 11 с.

#### Отримано результати:

- вихід метилметакрилату 14 %

- селективність утворення метилметакрилату 25 %
- вихід метакрилової кислоти 34 %
- селективність утворення метакрилової кислоти 70 %.

За період досліджень зниження активності каталізатора не спостерігалось.

Виконані випробування показали, що:

1.  $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$  каталізатор є ефективним у процесі одержання метакрилової кислоти і метилметакрилату сумісною конденсацією пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом у присутності метанолу у газовій фазі;
2. Запропонований каталізатор може бути використаний для промислового одержання метакрилової кислоти і метилметакрилату.

Від ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ"

Від НУ "Львівська політехніка"

Начальник цеху аналітичного контролю

Завідувач кафедри ТОП



Паньо О.І.



Піх З.І.

Провідний фахівець технічного відділу, к.т.н.

Провідний науковий співробітник кафедри ТОП



Курташ Ю.А.



Івасів В.В.

Молодший науковий співробітник кафедри ТОП



Лапичак Н.І.

«Затверджую»  
 Генеральний директор  
 ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»  
 Підсадюк І.М.  
 «22» травня 2019 р.



#### АКТ

дослідно-промислової апробації каталізатора одержання метакрилової  
 кислоти конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом

м. Калуш, Івано-Франківська обл.

«22» Травня 2019 р.

Комісія в складі:

від ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ» – начальника цеху аналітичного контролю Паши О.І., провідного фахівця технічного відділу, к.т.н. Кургана Ю.А.

від Національного університету «Львівська політехніка» – провідного наукового співробітника ДБ/ММА при кафедрі технології органічних продуктів, к.т.н. Івасіва В.В., завідувача кафедри технології органічних продуктів, д.х.н., проф. Піха З.Г.

Складено даний акт у тому, що за період з «06» Травня 2019 р. до «16» Травня 2019 р. на дослідно-промисловій установці ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ» виконано випробування каталізатора складу В-Р-W-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> у процесі одержання метакрилової кислоти конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом; склад каталізатора, умови його приготування та використання розроблено працівниками кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» провідним науковим співробітником Івасівим Володимиром Васильовичем та завідувачем кафедри професором Піхом Зоряном Григоровичем.

Метакрилову кислоту синтезували у газовій фазі в реакторі проточного типу з пасивним паром каталізатора (22 кг).

#### Параметри реактора:

- об'єм реактора – 0,05 м<sup>3</sup>;
- внутрішній діаметр реактора – 0,2 м;
- довжина циліндричної частини реактора – 1,6 м;
- коефіцієнт заповнення реактора – 0,84.

#### Параметри процесу:

- температура – 320 °С;

- час контакту – 12 с;
- мольне співвідношення пропіонова кислота:формальдегід 1:1 (формальдегід у формі 37 % водного розчину);
- тиск в реакторі – 0,1 МПа.

#### Характеристики каталізатора:

- склад каталізатора – В-Р-W-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, носій – силікагель марки КСКГ;
- насипна густина – 524 кг/м<sup>3</sup>;
- питома поверхня – 389 м<sup>2</sup>/г;
- середній діаметр пор – 6,6 нм.

Зведені технологічні показники процесу наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Технологічні показники процесу одержання метакрилової кислоти конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом

Тривалість процесу, год	Конверсія пропіонової кислоти, %	Селективність метакрилової кислоти, %	Вихід метакрилової кислоти, %
1	48,1	92,6	44,6
8	48,0	94,0	45,1
16	48,1	94,4	45,5
24	48,4	94,4	45,7
32	48,2	92,6	44,6
40	48,7	92,4	45,0
48	48,4	94,1	45,5

#### Комісія констатує, що:

- Проведення процесу одержання метакрилової кислоти конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом на В-Р-W-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі не ускладнене в умовах виробництва.
- Запропонований каталізатор дозволяє одержати метакрилову кислоту з виходом за один прохід понад 44,6 % при селективності її утворення 92,6 – 94,4 %.
- За період досліджень істотного зниження активності В-Р-W-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора не спостерігалось.

- Запропонований каталізатор може бути використаний для промислового одержання метакрилової кислоти конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом.

Від ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»

Від Національного університету  
«Львівська політехніка»

Начальник цеху аналітичного контролю


Завідувач кафедри технології органічних продуктів, д.х.н.

 Паньо О.І.

 Піх З.Г.

Провідний фахівець технічного відділу, к.т.н.

Провідний науковий співробітник ДБ/ММА при кафедрі технології органічних продуктів, к.т.н.

 Курган І.О.

 Івасів В.В.

«Затверджую»  
 Генеральний директор  
 ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»  
 Підсадюк І.М.  
 05 2019 р.

АКТ

**дослідно-промислової апробації каталізатора одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти конденсацією метилпропіонату з формальдегідом**

м. Калуш, Івано-Франківська обл.

“19” Травня 2019 р.

Комісія в складі:

від ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ» – начальника цеху аналітичного контролю Паня О.І., провідного фахівця технічного відділу, к.т.н. Куртаня Ю.А.

від Національного університету «Львівська політехніка» – провідного наукового співробітника ДБ/ММА при кафедрі технології органічних продуктів, к.т.н. Івасіва В.В., завідувача кафедри технології органічних продуктів, д.х.н., проф. Піха З.Г.

Складено даний акт у тому, що за період з “06” Травня 2019 р. до “16” Травня 2019 р. на дослідно-промисловій установці ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ» виконано випробування каталізатора складу В-Р-W-Zr-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> у процесі одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти конденсацією метилпропіонату з формальдегідом; склад каталізатора, умови його приготування та використання розроблено працівниками кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» провідним науковим співробітником Івасівим Володимиром Васильовичем та завідувачем кафедри професором Піхом Зоряном Григоровичем.

Метилметакрилат та метакрилову кислоту синтезували у газовій фазі в реакторі проточного типу з насипним шаром каталізатора (20 кг).

**Параметри реактора:**

- об'єм реактора – 0,05 м<sup>3</sup>;
- внутрішній діаметр реактора – 0,2 м;
- довжина циліндричної частини реактора – 1,6 м;
- коефіцієнт заповнення реактора – 0,79.

**Параметри процесу:**

- температура – 350 °С;

- час контакту – 12 с;
- мольне співвідношення метилпропіонат:формальдегід 1:1 (формальдегід у формі 37 % водного розчину);
- тиск в реакторі – 0,1 МПа.

**Характеристики каталізатора:**

- склад каталізатора – В-Р-В-Zr-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, носій – силікагель марки КСКГ;
- насипна густина – 508 кг/м<sup>3</sup>;
- питома поверхня – 286 м<sup>2</sup>/г;
- середній діаметр пор – 7,9 нм.

Зведені технологічні показники процесу наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Технологічні показники процесу одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти конденсацією метилпропіонату з формальдегідом

Тривалість процесу, год	Конверсія метилпропіонату, %	Сумарна селективність метилметакрилату та метакрилової кислоти, %	Сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти, %
1	74,4	86,5	64,4
8	73,2	86,8	63,5
16	74,3	87,2	64,8
24	74,7	87,4	65,3
32	74,1	86,9	64,4
40	73,5	87,3	64,2
48	74,2	87,1	64,6

**Комісія констатує, що:**

- Проведення процесу одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти конденсацією метилпропіонату з формальдегідом на В-Р-В-Zr-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі не ускладнене в умовах виробництва.
- Запропонований каталізатор дозволяє одержати метилметакрилат та метакрилову кислоту з виходом за один прохід понад 63,5 % при селективності її утворення 86,5 – 87,4 %.

- За період досліджень істотного зниження активності В-Р-В-Zr-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатора не спостерігалось.
- Запропонований каталізатор може бути використаний для промислового одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти конденсацією метилпропіонату з формальдегідом.

Від ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»

Від Національного університету  
«Львівська політехніка»

Начальник цеху аналітичного контролю


Завідувач кафедри технології органічних продуктів, д.х.н.

 Паньо О.І.

 Піх З.Г.

Провідний фахівець технічного відділу, к.т.н.

Провідний науковий співробітник ДБ/ММА при кафедрі технології органічних продуктів, к.т.н.

 Кураш І.О.

 Івасів В.В.





ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор

Національного університету

«Львівська політехніка»

доц. Давидчак О.Р.

01 2020 р.

## АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи Івасіва В.В.  
"Теоретичні основи технологій гетерогенно-каталітичного одержання  
акрилатних мономерів" у навчальний процес

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії і хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюк В.М., д.х.н., проф. Піха З.Г., д.т.н., проф. Дзіняк Б.О., к.х.н., доц. Панченко Ю.В. склала акт у тому, що результати дисертаційної роботи Івасіва В.В. "Теоретичні основи технологій гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів", поданої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 - технологія продуктів органічного синтезу, а саме:

кінетичні закономірності та механізми реакцій конденсації та естерифікації ненасичених карбонових кислот та естерів з формальдегідом та метанолом, використання кінетичної моделі процесу для оптимізації технологічних параметрів його здійснення, використовуються і впроваджені в навчальний процес кафедри технології органічних продуктів в лекційних заняттях з дисципліни "Каталіз в хімії та хімічній технології".

Голова науково-методичної

ради ІХХТ: проф.

В.М. Атаманюк

Члени комісії: проф.

З.Г. Піх

проф.

Б.О. Дзіняк

доц.

Ю.В. Панченко

ДОДАТОК  
СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ  
ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

**Статті у фахових виданнях України, які включено до міжнародних  
наукометричних баз:**

22. Івасів В. В. Одержання метакрилової кислоти на ванадійвмісних каталізаторах в газовій фазі / В. В. Івасів // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – №4/6 (58). – С. 10–12. (**Index Copernicus**)
23. Nebesnyi R. Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2013. – V. 6, N 6(66). – С. 40–42. (**Index Copernicus**)
24. Nebesnyi R. The kinetic of the gas phase aldol condensation reaction of propionic acid with formaldehyde on  $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$  catalyst / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, V. Zhyznevskyi, Y. Dmytruk // Chemistry & Chemical Technology. – Lviv. – 2014. – V. 8. – № 1. – P. 29–34. (**Scopus**)
25. Dmytruk, Y. Optimum conditions determination of methyl methacrylate obtaining over tungsten-containing catalyst / Y. Dmytruk, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, S. Maykova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – Vol. 4, Issue 6(76). – P. 4–7. (**Scopus**)
26. Небесна, Ю. В. Промотування основними оксидами  $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$  каталізатора процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти / Ю. В. Небесна, В. В. Івасів, Р. В. Небесний, Н. І. Лапичак // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2015. – № 25.6. – С. 211–216. (**Index Copernicus**)
27. Небесна, Ю. В. Дослідження технологічних та кінетичних закономірностей сумісного одержання метакрилатів на цирконійвмісних каталізаторах / Ю. В. Небесна, В. В. Івасів, Р. В. Небесний // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 5, Т. 6 (77). – С. 49–52. (**Scopus**)

28. Дмитрук, Ю. В. Альдольна конденсація метилпропіонату з формальдегідом на  $V_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$  каталізаторах / Ю. В. Дмитрук, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, О. О. Мацьків // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – 2015. – № 39. – С. 98–102. (**Index Copernicus**)
29. 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. (**Index Copernicus**)
30. Lapychak N. Synthesis of acrylates from methyl propionate, propionic acid and formaldehyde in the gas phase on solid catalysts / N. Lapychak, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, Z.G. Pikh, I.I. Shpyrka // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – № 5/6 (83). – P. 44 – 48. (**Scopus**)
31. Івасів В.В. Синтез акрилатів з метилпропіонату та пропіонової кислоти на  $V_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$  каталізаторі, промотованому основними оксидами / В.В. Івасів, З.Г. Піх, Н.І. Лапичак // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – 2018. – № 26. – С. 66–70. (**Index Copernicus**)

#### Статті у наукових фахових виданнях України:

32. Жизневський В. М. Фізико-хімічні властивості твердих каталізаторів газофазної конденсації карбонільних сполук / В. М. Жизневський, В. В. Івасів, С. В. Шибанов, В. В. Кочубей // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2006. – № 553 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С.169-171.
33. Небесний Р. В. Конденсація оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом в акрилову та метакрилову кислоти у газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 3. – С. 35-36.

34. Небесний Р. В. Конденсація метилацетату з формальдегідом у метилакрилат на молібденвмісних каталізаторах в газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов, С. В. Майкова // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2009. – № 644 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 132-134.
35. Жизневський В. М. Одержання акрилатних мономерів газофазно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі / В. М. Жизневський, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, С. В. Шибанов // Доповіді НАН України. – 2010. – № 10. – С. 114-118.
36. Небесний Р. В. Конденсація оцтової кислоти з формальдегідом у акрилову кислоту на В–Р–Мо–Сs–O<sub>x</sub> каталізаторах в газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов, С. В. Майкова // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2010. – № 667 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 196-199.
37. Небесний Р. В. Одержання метакрилової кислоти в присутності В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>–Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>–WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторів / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, Ю. В. Дмитрук, С. В. Шибанов // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2011. – № 700 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 205-207.
38. Івасів В. В. Фізико-хімічні властивості поверхні В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> – Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> – MeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторів та їх вплив на параметри процесу альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом / В. В. Івасів, З. Г. Піх, В. М. Жизневський, Р. В. Небесний // Доповіді НАН України. – 2011. – №11. – С. 126–130.
39. Небесний Р. В. Метакрилова кислота. Одержання конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом у газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, З. Г. Піх // Хімічна промисловість України. – 2012. – № 1. – С. 3–6.
40. Небесний Р. В. Оптимальні умови здійснення реакції альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у метакрилову кислоту

- на  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{SiO}_2$  каталізаторі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Майкова, О. О. Мацьків // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2012 – № 726 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 184–186.
41. Небесний, Р. В. Оптимізація процесу одержання метакрилової кислоти альдольною конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом з використанням кінетичної моделі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, Ю. В. Дмитрук // Хімічна промисловість України. – Київ. – 2013. – № 4. – С. 36–39.
42. Лапичак Н.І. Одержання акрилатних мономерів з пропіонової кислоти та 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». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 17 (1189). – С. 89 – 93.

#### Патенти:

4. Патент №31521 Україна МПК В01J 27/14, В01J 27/20, В01J 32/00, С07С 45/45. Спосіб отримання каталізатора газофазної конденсації карбонільних сполук з формальдегідом / Івасів В. В., Жизневський В. М., Шибанов С. В. – u 2007 14263; Заявл. 19.12.2007; Опубл. 10.04.2008, Бюл.№7 – 4с.
5. Патент №51555 Україна МПК В01J 27/00, В01J 32/00, В01J 37/02, С07С 45/45. Спосіб отримання каталізатора газофазної конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом / Небесний Р. В., Івасів В. В., Жизневський В. М., Шибанов С. В. – u 2009 13685; Заявл. 28.12.2009; Опубл. 26.07.2010, Бюл.№14 – 4с.
6. Патент №87760 Україна МПК В01J 27/18, В01J 27/232, В01J 32/00, В01J 37/02, С07С 45/45. Спосіб отримання каталізатора синтезу акрилатних мономерів у газовій фазі / Небесний Р. В., Івасів В. В., Дмитрук Ю. В., Жизневський В. М. – u 2013 10834; Заявл. 09.09.2013. Опубл. 25.02.2014, Бюл. №14 – 4с.

**Вибрані публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних і  
вітчизняних наукових конференцій:**

17. Івасів В. В. Адсорбційні та кислотно-основні властивості  $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{HPO}_4$  каталізаторів конденсації карбонільних сполук / В. В. Івасів, Р. В. Небесний, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов // Тези доп. IV науково-технічної конференції "Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості". – Львів, 11 – 14 вересня 2007. – С.272–273.
18. Небесний Р. В. Одержання акрилової та метакрилової кислот газофазно-каталітичною конденсацією оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов // IV Міжнародна конференція „Сучасні проблеми фізичної хімії”. – Донецьк, 2009. – С. 42–43.
19. Небесний Р. В. Одержання акрилової та метакрилової кислот методом газофазно-каталітичної конденсації / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов // V науково-технічна конференція „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів, 2009. – С. 204–205.
20. Небесний Р. В. Конденсація пропіонової кислоти з формальдегідом на каталізатор кислотного типу в газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, Ю. В. Дмитрук // Матеріали I Міжнародної конференції молодих вчених “ССТ–2010”. – Львів, 25 – 27 листопада 2010 р. – С. 34–35.
21. Дмитрук Ю. В. Встановлення оптимальних умов здійснення процесу одержання метакрилової кислоти в газовій фазі на  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZnO/SiO}_2$  каталізаторі / Ю. В. Дмитрук, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов, // Матеріали Тринадцятої наукової конференції "Львівські хімічні читання - 2011". – Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р. – С. 16.
22. Nebesnyi R. The effect of physical-chemical properties of solid catalysts surface on the parameters of the process of gas phase aldol condensation of propionic acid with formaldehyde / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, V. Zhyznevsky //

- Conference proceedings of the V International Conference „Modern problems of physical chemistry”. – Donetsk, 5 – 8 September 2011. – P. 58–59.
23. Небесний Р. В. Кінетичні закономірності реакції альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом на  $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$  каталізаторі в газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, Ю. В. Дмитрук // Матеріали II Міжнародної конференції молодих вчених “ССТ–2011”. – Львів, 24 – 26 листопада 2011 р. – С. 34–35.
24. Nebesnyi R. Prospects of acrylic acid obtaining by gas phase catalytic condensation of acetic acid with formaldehyde / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, V. Zhyznevsky, Z. Pikh, Y. Dmytruk // Матеріали V науково-технічної конференції „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів, 25-28 квітня 2012 р. – С.79.
25. Небесний Р. В. Ефективний екологічно безпечний метод одержання акрилатних мономерів / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Майкова // Матеріали VIII Міжнародної конференції “Стратегия качества в промышленности и образовании”. – Варна, Болгария, 8 – 15 июня 2012 г. – С. 130 – 133.
26. Небесний Р. В. Приготування каталізаторів конденсації карбонільних сполук у газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, В. В. Кочубей, Ю. В. Дмитрук // Матеріали міжнародної наукової конференції "Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин". – Львів, 6 – 8 листопада 2012 р. – С. 50.
27. Nebesnyi R. Prospects of acrylic acid synthesis by catalytic condensation of acetic acid with formaldehyde in gas phase / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, V. Zhyznevsky // Conference proceedings of the VI International Conference „Modern problems of physical chemistry”. – Donetsk, 9 – 12 September 2013. – P. 51.
28. Nebesnyi R. Optimization of Process of Methacrylic Acid Obtaining by Aldol Condensation of Propionic Acid with Formaldehyde Using a Kinetic Model / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak // Proceedings of the 3<sup>rd</sup>

- International Conference of Young Scientists “CCT–2013”. November 21-23, 2013. – Lviv, Ukraine. – P. 42 – 43.
29. Дмитрук, Ю. В. Одержання метилметакрилату газофазною конденсацією метилпропіонату з формальдегідом на  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізаторі / Ю. В. Дмитрук, В. В. Івасів, Р. В. Небесний // Матеріали VI Української конференції «Домбровські хімічні читання – 2015». – Чернівці, 22-25 вересня 2015 р. – С. 100.
30. Lapychak N. Synthesis of methacrylate monomers by combined condensation of propionic acid and methylpropionate in the gas phase / N. Lapychak, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, A-B. Shatan // 5th International Academic Conference “Chemistry and Chemical Technology 2016” (CCT – 2016): Proceedings of the 6th International Youth Science Forum “Litteris et Artibus”. Lviv, November 24 – 26, 2016. – P. 406 – 407.
31. Nebesnyi R. Effect of support nature on the efficiency of B–P–V–W–Ox catalysts of acrylic acid synthesis with aldol condensation of acetic acid with formaldehyde / R. Nebesnyi, I. Kubitska, O. Orobchuk, V. Ivasiv, V. Sydorchuk, S. Khalameida // Chemical technology and engineering : proceedings of the 2nd International scientific conference, June 24–28th, 2019, Lviv, Ukraine. – 2019. – С. 102–104.
32. Ivasiv V. Acrylic acid and methyl acrylate synthesis by oxidative condensation of methanol and acetic acid on mixed oxide catalyst / V. Ivasiv, I. Kubitska, O. Orobchuk, A. Pavliuk, Z. Pikh, R. Nebesnyi // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, 18–23 травня 2020 р. – 2020. – С. 161–164.