

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет “Львівська політехніка”

*Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису*

**КУБИЦЬКА ІРИНА ІВАНІВНА**

**УДК 541.128.13**

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ЗА**  
**РЕАКЦІЯМИ КОНДЕНСАЦІЇ**

Спеціальність 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

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

I. I. Кубіцька

Науковий керівник – **Небесний Роман Володимирович**, кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник

*Ідентичність всіх примірників дисертації*

**ЗАСВІДЧУЮ:**

*Вчений секретар спеціалізованої*

*вченої ради ДЗ5.052.07*



**/Б. Дзіняк/**

Львів – 2018

## АНОТАЦІЯ

Кубицька І. І. Основи технології виробництва акрилової кислоти за реакціями конденсації. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу» – Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2018.

Дисертаційна робота присвячена розробленню основ технології одержання акрилової кислоти альдольною (окиснювальною) конденсацією оцтової кислоти та формальдегіду (метанолу) в газовій фазі на твердих багатоконпонентних каталізаторах, що дозволяє одержувати акрилову кислоту з високим виходом та селективністю з доступної та дешевої сировини. Таким чином, робота є актуальною та дозволяє вирішити важливу науково-технічну задачу – розширення сировинної бази одержання акрилової кислоти.

Здійснено огляд літературних джерел, в яких наведено детальний критичний аналіз методів одержання акрилової кислоти, а також підходи до розроблення каталізаторів конденсації, сформульовано основні ідеї роботи. Показано, що суміщення двох методів, а саме окиснення метанолу до формальдегіду і альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, є доцільним, однак вимагає розроблення більш ефективних каталітичних систем. На основі здійсненого огляду літературних джерел сформульовано мету та завдання роботи.

Наведено методику приготування та модифікації каталізаторів та дослідження їх каталітичних властивостей. Каталітичну активність розроблених каталізаторів досліджували у проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора, тестові зразки якого розміщувалися на фіксованій сітці. Внутрішню структуру каталізатора, а саме питому площу поверхні та пористість, розраховували методом Барретта – Джойнера – Халенди з ізотерм адсорбції-десорбції азоту при температурі  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , які одержували за допомогою аналізатора сорбції газу QuantaChrome AutoSorb. Продукти реакції визначали на

газовому хроматографі. Рідкі продукти ідентифікували полум'яно-іонізаційним детектором, а газоподібні – детектором по теплопровідності (катарометром).

Розроблено нові ефективні каталітичні системи для процесу одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на основі сумішей оксидів бору, фосфору, ванадію, молібдену та вольфраму. Визначено, що оптимальним за виходом та селективністю є каталізатор  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$  атомним співвідношенням компонентів  $B:P:V:W = 3:1:0,18:0,12$ . Показано, що ефективність каталітичних систем на основі суміші оксидів ванадію і вольфраму є більшою (вихід цільового продукту 57 %) порівняно з каталітичними системами, що містять лише індивідуальні оксиди перехідних металів ванадію чи вольфраму (вихід до 50 %). При цьому селективність утворення акрилової кислоти залишилася на аналогічному рівні (від 88,8 % на  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізаторі до 89 % на  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізаторі). Показано, що вагомий вплив на каталітичні властивості розроблених каталізаторів має носій, що використовується для його синтезу. Тому для подальших досліджень було виконано гідротермальну обробку носія (силікагелю марки КСКГ) в інтервалі температур 100 °C – 250 °C з метою модифікації його фізико-хімічних властивостей та встановлення її впливу на каталітичні властивості  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізаторів. Встановлено, що гідротермальна обробка (ГТО) силікагелевого носія  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізатора дозволяє регулювати його фізико-хімічні та каталітичні властивості в широких межах. Встановлено, що оптимальною температурою ГТО, при її тривалості 3 год, є 150 °C. Встановлено оптимальні умови здійснення реакції альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом: температура 380 °C та час контакту 8 с (на каталізаторі з температурою ГТО носія 150 °C). В зазначених умовах вдалося досягти виходу акрилової кислоти 67,6 %, при селективності її утворення 93,2 % та конверсії оцтової кислоти 74,7 %. При використанні носія, який не піддавали гідротермальній обробці, в аналогічних умовах реакції вихід акрилової кислоти становить 57 %, при селективності її утворення 89 % та конверсії оцтової кислоти 64,1 %.

В роботі виконано порівняльний аналіз модифікованих і немодифікованих нанесених  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізаторів та модифікованих і немодифікованих фосфатів ванадію і титану в масі ( $TiPO_4$  та  $V-TiPO_4$ ). Показано, що гідротермальна обробка як каталізаторів в масі, так і нанесених дозволяє значно підвищити їх ефективність в процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом. Кращим серед каталізаторів в масі є  $TiPO_4$  каталізатор, оброблений ГТО при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 3 год (забезпечує вихід акрилової кислоти за один прохід  $61,5\%$  при селективності її утворення  $80,4\%$  та конверсії оцтової кислоти  $76,4\%$ ).

Встановлено ефективність кращих з розроблених каталітичних систем ( $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ ) у процесі окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом. Встановлено вплив технологічних параметрів, а саме час контакту, температуру, співвідношення реагентів та співвідношення оцтова кислота : кисень в реакційній суміші на параметри перебігу процесу, тобто конверсію реагентів, селективність утворення та вихід акрилатів (акрилової кислоти та метилакрилату). На основі результатів впливу зміни технологічних параметрів на процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою вибрано оптимальні умови здійснення процесу: температуру  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ; час контакту 8 с; співвідношення реагентів метанол : оцтова кислота =  $1,2 : 1$ ; співвідношення кисень : оцтова кислота =  $1,5:1$ .

В одержаних оптимальних умовах досліджено вплив температури ГТО носія на ефективність каталізаторів синтезу акрилової кислоти та метилакрилату шляхом окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом. Встановлено, що змінюючи температуру ГТО можна суттєво впливати на селективність перебігу реакції окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою. Крім того, ГТО носія впливає на конверсію реагентів, найвища конверсія спостерігається при температурі ГТО  $150\text{ }^\circ\text{C}$  –  $68,2\%$ . На каталізаторі ГТО  $150\text{ }^\circ\text{C}$  сумарний вихід акрилатів становить  $54,7\%$  при ефективній сумарній селективності їх утворення  $80,1\%$  при температурі процесу  $400\text{ }^\circ\text{C}$  та часі контакту 8 с.

Визначено фізико-хімічні властивості розроблених каталізаторів (питому поверхню, розподіл пор за розміром, кислотні властивості поверхні) та їх вплив на активність та селективність каталізаторів в реакціях конденсації. Встановлено, що порувата структура каталізатора суттєво впливає на його активність та селективність утворення продуктів у процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою, а саме, при зміні розміру пор від 31,8 до 9,7 нм селективність утворення акрилової кислоти змінюється від 16,0 % до 74,4 %, а селективність побічного продукту – метилацетату – від 51,1 % до 0,3 %. Встановлено, що найбільш ефективним для синтезу акрилової кислоти і метилакрилату альдольною та окиснювальною конденсацією є  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізатор з переважаючим розміром пор в межах 11,1 – 14,8 нм.

На основі проведених теоретичних та експериментальних досліджень створено основи технології одержання акрилової кислоти та метилакрилату і запропоновано принципову технологічну схему їх одержання з сумарним виходом до 81,5 % у випадку рециркуляції непрореагованих оцтової кислоти та метанолу, а також метилацетату, що утворюється в процесі. Впровадження запропонованої схеми дозволить розширити сировинну базу виробництва акрилової кислоти, а також суттєво підвищити економічну ефективність виробництва акрилової кислоти.

*Ключові слова:* акрилова кислота, метилакрилат, альдольна конденсація, окиснювальна конденсація, оксидні каталізатори, гідротермальна обробка.

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

**Публікації у наукових фахових виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз даних:**

1. Небесний Р.В. Одержання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти в присутності складних оксидних каталізаторів / Р.В. Небесний, З.Г. Піх, І.І. Шпирка, В.В. Івасів, Ю.В. Небесна, У.В. Фуч // Вісник НТУ «ХП», Серія:

- Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХП». – 2015. – № 62 (1171). – С. 125 - 130. (*Index Copernicus*).
2. Шпирка І. І. Сумісне одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою / Шпирка І. І., Небесний Р. В., Піх З. Г. // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХП». - 2018. – № 16 (1292). – С. 191-197. (*Index Copernicus*).
  3. S. Khalameida, R. Nebesnyi, Z. Pikh, V. Ivasiv, V. Sydorhuk, Yu. Nebesna, I. Shpyrka, B. Charmas, K. Kucio. Catalytic aldol condensation of formaldehyde with acetic acid on titanium phosphates modified by different techniques/ Khalameida S., Nebesnyi R., Pikh Z., Ivasiv V., Sydorhuk V., Nebesna Yu., Shpyrka I., Charmas B., Kucio K. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2018 – <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1443-8> (електронне видання, *Scopus*).
  4. Шпирка І. І. Вплив гідротермальної обробки каталізаторів на їх ефективність у процесі одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою / Шпирка І. І., Небесний Р. В., Орбчук О. М., Халамейда С. В. // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХП». - 2018. – № 26 (1302). – Т. 2. – С. 115-120. (*Index Copernicus*).

#### Публікації у наукових фахових виданнях України

5. Небесний Р.В. Одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації на  $V_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізаторі в газовій фазі / Небесний Р.В., Шпирка І.І., Петелька О.А., Івасів В.В., Дмитрук Ю.В., Лапичак Н. І. // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів – 2015. – № 812. – С. 147–151.
6. Небесний Р.В. Підвищення ефективності  $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізатора процесу альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом шляхом гідротермальної обробки носія / Небесний Р.В., Піх З.Г., Івасів В.В., Сидорчук В.В., Шпирка І.І., Лапичак Н. І. // Вісник

- Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів – 2016. – № 841. – С. 113–118.
7. Небесний Р.В. Дослідження каталітичних властивостей оксидів вольфраму та ванадію у процесі одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації / Р.В. Небесний, З.Г. Піх, І.І. Шпирка, К.В. Завалій, А.В. Лук'янчук, А-Б.В. Шатан. // Катализ и нефтехимия. – Київ. – 2016. – № 25. – С. 41–44.
  8. Небесний Р. В. Модифікація поруватої структури V-Ti-PO<sub>4</sub> каталізатора та дослідження його ефективності в процесі одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією / Небесний Р. В., Піх З. Г., Сидорчук В. В., Івасів В. В., Халамейда С. В., Шпирка І. І., Завалій К. В., Лук'янчук А. В. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – Северодонецьк. – 2016. – №5(229). – С. 38-41.

#### **Патент:**

9. Патент на винахід №117896 Спосіб одержання каталізатора сумісного синтезу акрилової кислоти та метилакрилату у газовій фазі [Текст]/ Небесний Р.В., Піх З.Г., Шпирка І.І., Івасів В.В., Сидорчук В.В., Халамейда С.В.; заявник Національний університет «Львівська політехніка». – № а201800045; заявл. 02.01.2018; опубл. 10.10.2018, Бюл. № 19, 2018 р.

#### **Матеріали та тези доповідей міжнародних та всеукраїнських наукових конференцій:**

10. Nebesnyi R. Acrylic and Methacrylic Acids Obtaining by Gas-Phase Aldol Condensation of Carbonyl Compounds on B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts / Nebesnyi R., Petelka O., Shpyrka I. // Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists "CCT-2013". Lviv, November 21-23, 2013. P. 38 – 41.
11. Шпирка І.І. Альдольна конденсація оцтової кислоти з формальдегідом на складних оксидних каталізаторах у газовій фазі / Шпирка І.І., Дмитрук Ю.В.,

- Небесний Р.В., Івасів В.В.// Шістнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. – Київ, 20-22 травня 2015 – С.70.
12. Nebesnyi R. Determination of Optimal Parameters of Acrylic Acid Synthesis by Aldol Condensation Method on  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  Catalysts / Nebesnyi R., Shpyrka I., Ivasiv V., Dmytruk Y. // 10th International PhD Students and Young Scientists Conference "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology 2015". – Warsaw, Poland, 2015. - P. 56.
  13. Nebesnyi R. Single Stage Acrylic Acid Obtaining based on Methanol and Acetic Acid / Nebesnyi R., Shpyrka I., Shatan A.-B., Lukiyanchuk A., Ivasiv V., Nebesna Yu., Lapychak N. // 4th International Academic Conference “Chemistry and Chemical Technology 2015” (CCT – 2015): Proceedings of the 5th International Youth Science Forum “Litteris et Artibus”. – Lviv, November 26 – 28, 2015. – P. 384-385.
  14. Nebesnyi R. Prospects of single-stage acrylic acid production by catalytic oxidative condensation of methanol and acetic / Nebesnyi R., Pikh Z., Shpyrka I., Ivasiv V., Nebesna Yu.// Book of abstracts of VIII International Scientific-Technical Conference „Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”. – Lviv, May 16-21, 2016. – P.75.
  15. Шпирка І.І. одержання акрилової кислоти методом окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою / Шпирка І.І., Небесний Р.В., Шатан А.В., Лук’янчук А.В.// Збірник тез доповідей Дев’ятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю „Хімічні проблеми сьогодення”. Вінниця, 29 - 30 березня 2016 – С. 209.
  16. Nebesnyi R.V. Hydrothermal treatment of catalysts carrier as a way to increase their efficiency in the processes of aldol condensation of carbonyl compounds. / Nebesnyi R.V., Pikh Z.G., Ivasiv V.V., Sydorчук V.V., Khalameida S.V., Shpyrka I.I. // XV Polish-Ukrainian Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications”. – Lviv, Ukraine, September 12-15, 2016. – P.107.



17. Nebesnyi R. Development of Efficient Catalysts for Acrylic Acid Production by Condensation Methods / Nebesnyi R., Pikh Z., Shpyrka I., Khoma K., Zavalii K. // 11th International PhD Students and Young Scientists Conference "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology 2016". – Warsaw, Poland, September 19-21, 2016. – P. 28.
18. Nebesnyi R. The toolbox for solid catalysts porous structure regulation, catalysts characterization and application in acrylic acid synthesis via aldol condensation reaction / Nebesnyi R., Sydorчук V., Pikh Z., Ivasiv V., Khalameida S., Nebesna Yu., Shpyrka I. // International scientific conference “Chemical Technology and Engineering” - Lviv, Ukraine, June 26-30, 2017.
19. Nebesnyi R. Synthesis of Acrylic Acid via Aldol Condensation Reaction on Titanium and Mixed Vanadium-Titanium Phosphate Catalysts with Different Porous Structure / Nebesnyi R., Ivasiv V., Shpyrka I., Nebesna Yu., Sydorчук V., Khalameida S. // Proceedings of the 2017 IEEE 7 th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017). Zatoka, Ukraine, September 10 – 15, 2017.
20. Nebesnyi R. Application of hydrothermal method for synthesis of aldol condensation catalysts / Nebesnyi R., Sydorчук V., Pikh Z., Shpyrka I., Khalameida S., Ivasiv V., Nebesna Yu. // II Symposium “Modern problems of nanocatalysis” NANOCAT-2017. - Kyiv, September 24 – 29, 2017– P. 95.
21. Shpyrka I. Catalysts of Aldol Condensation of Acetic Acid with Formaldehyde / Shpyrka I., Nebesnyi R., Sydorчук V., Khalameida S., Ivasiv V., Zavalii K. // 6 th International Academic Conference “Chemistry & Chemical Technology 2017”: Proceeding of the 7th International Youth Science Forum “Litteris et Artibus” - Lviv, November 23–25, 2017. – pp. 76-78.
22. Nebesnyi R. Hydrothermally treated solid catalysts for acrylic acid synthesis via aldol condensation / Nebesnyi R., Pikh Z., Sydorчук V., Shpyrka I., Khalameida S., Ivasiv V. // International Conference of Catalysis and Surface Chemistry 2018 & 50-te Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne. – Kraków, Poland, March 18 – 23, 2018. – pp. 193 – 194.

23. Шпирка І. Сумісне одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою / Шпирка І., Небесний Р., Івасів В., Завалій К. // ІХ Міжнародна науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-9). – Львів, травень 14-18, 2018.- pp.219-222.

### **ABSTRACT**

Kubitska I. I. Fundamentals of acrylic acid production technology by condensation reactions. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for obtaining the scientific degree of the candidate of technical sciences of the specialty 05.17.04 "Technology of Organic Synthesis Products" - Lviv Polytechnic National University, 2018.

The dissertation is devoted to the development of the technology for acrylic acid production basics by aldol (oxidative) condensation of acetic acid and formaldehyde (methanol) in the gas phase on solid multicomponent catalysts, which allows producing acrylic acid with high yield and selectivity from affordable and cheap raw materials. Thus, the work is relevant and allows to solve an important scientific and technical problem - the diversification of the raw material base for acrylic acid production.

An overview of literary sources has been conducted, providing a detailed critical analysis of the methods of acrylic acid production, as well as approaches to the development of condensation catalysts; the main ideas of work were formulated. It is shown that the combination of two methods, namely the oxidation of methanol to formaldehyde and the aldol condensation of acetic acid with formaldehyde, is advantageous, but requires the development of more efficient catalytic systems. On the basis of an overview of literary sources, the purpose and tasks of the work are formulated.

The methods of preparation and modification of catalysts and analysis of their catalytic properties are presented. The catalytic activity of the developed catalysts was investigated in a flow reactor with a stationary bed of the catalyst, test samples of which were placed on a fixed grid. The internal structure of the catalyst, namely the specific

surface area and porosity, was calculated using the Barrett-Joyner-Halenda method with isotherms of adsorption-desorption of nitrogen at  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , which was obtained using the QuantaChrome AutoSorb gas sorption analyser. The reaction products were determined on a gas chromatograph. Liquid products were identified by a flame-ionization detector, and gaseous - by thermal conductivity detector (katharometer).

The new effective catalytic systems for the process of acrylic acid production by aldol condensation of acetic acid with formaldehyde based on mixtures of boron, phosphorus, vanadium, molybdenum and tungsten oxides were developed. It has been determined that the  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{SiO}_2$  catalyst, with atomic ratio of components B:P:V:W = 3:1:0,18:0,12, is optimal based on the yield and selectivity. It has been shown that the efficiency of catalytic systems based on a mixture of vanadium and tungsten oxides is higher (57 % yield of the target product) compared to catalytic systems containing only individual vanadium or tungsten oxides (up to 50 % yield). The selectivity of the formation of acrylic acid remained at the same level (from 88,8 % for  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{SiO}_2$  catalyst to 89 % for a  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{SiO}_2$  catalyst). It is shown that the catalytic properties of the developed catalysts have been significantly influenced by the support used for its synthesis. Therefore, for further research, hydrothermal treatment of the support (silica gel of the KSKG brand) was performed in the temperature range of  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  in order to modify its physical and chemical properties and determine its effect on the catalytic properties of  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{SiO}_2$  catalysts. It was established that hydrothermal treatment (HTT) of the silica gel support of  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{SiO}_2$  catalyst allows to regulate its physical-chemical and catalytic properties in wide range. It is established that the optimum temperature of the HTT, with its duration of 3 hours, is  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The optimal conditions for the reaction of aldol condensation of acetic acid with formaldehyde are established: the temperature is  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  and the contact time is 8 s (on a catalyst with a temperature of HTT of  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Under these conditions it was possible to reach the yield of acrylic acid 67,6 %, with a selectivity of its formation 93,2 % and conversion of acetic acid 74,7 %. When untreated support was used in the same conditions of the reaction, the yield of

acrylic acid is 57 %, with a selectivity of its formation of 89 % and conversion of acetic acid 64,1 %.

In this work a comparative analysis of modified and unmodified catalysts of  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$  composition, and modified and unmodified vanadium and titanium phosphate in mass ( $TiPO_4$  and  $V-TiPO_4$ ) was performed. It is shown that hydrothermal treatment of both mass catalysts and deposited catalysts can significantly increase their efficiency in the process of aldol condensation of acetic acid with formaldehyde. The best among the catalysts in mass is the  $TiPO_4$  catalyst, treated with HTT at 300 °C for 3 hours (providing a yield of acrylic acid in one pass 61,5 % with a selectivity of its formation of 80,4 % and conversion of acetic acid 76,4 %).

The efficiency of the best developed catalytic systems ( $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ ) in the process of oxidative condensation of acetic acid with methanol has been established. The effect of technological parameters, namely contact time, temperature, ratio of reagents and the ratio of acetic acid : oxygen in the reaction mixture on the parameters of the process, i.e. conversion of reagents, selectivity and yield of acrylates (acrylic acid and methyl acrylate) for  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$  catalyst with modified support has been investigated. Based on the results of the effect of changes in technological parameters on the process of oxidative condensation of methanol with acetic acid, optimal conditions for the process are selected: temperature 400 °C; contact time 8 s; ratio of reagents methanol : acetic acid = 1,2: 1; ratio of oxygen : acetic acid = 1,5: 1.

In this optimal conditions the effect of temperature of the support's HTT on the efficiency of the catalysts of the acrylic acid and methyl acrylate synthesis by oxidation condensation of acetic acid with methanol was investigated. It was established that change of the HTT temperature can significantly affect the selectivity of the oxidative condensation of methanol with acetic acid. In addition, the support's HTT affects the conversion of reagents, the highest conversion is observed at the HTT temperature of 150 °C – 68,2 %. For the catalyst with HTT at 150 °C, the total yield of acrylates is 54,7 % with an effective total selectivity of their formation of 80,1 % at reaction temperature of 400 °C and a contact time of 8 seconds.

The physical and chemical properties of the developed catalysts (specific surface, pore size distribution, acid surface properties) and their effect on the activity and selectivity of catalysts in condensation reactions have been determined. It has been established that the porous structure of the catalyst significantly influences its activity and selectivity of products formation in the process of oxidative condensation of methanol with acetic acid, namely, when changing the pore size from 31,8 to 9,7 nm, the selectivity of acrylic acid changes from 16,0 % to 74,4 %, and the selectivity of the by-product - methyl acetate - from 51,1 % to 0,3 %. It is established that the most effective for the synthesis of acrylic acid and methyl acrylate by aldol and oxidative condensation is a  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$  catalyst with a prevailing pore size in the range of 11,1 – 14,8 nm.

Based on the theoretical and experimental research, the basics of the technology for the production of acrylic acid and methyl acrylate has been developed, and the principal technological scheme of their production with a total yield up to 81,5 % in the case of recycling of unreacted acetic acid and methanol, as well as the formed methyl acetate, is proposed. Implementation of the proposed scheme will allow expanding the raw material base for acrylic acid production, as well as significantly increasing the economic efficiency of acrylic acid production.

*Key words:* acrylic acid, methyl acrylate, aldol condensation, oxidation condensation, oxide catalysts, hydrothermal treatment.

*Апробація основних результатів дослідження на конференціях, симпозіумах, семінарах тощо:*

Основні положення і результати дисертаційної роботи обговорені на: науковій конференції "Львівські хімічні читання" (Україна, Львів, 2015; Львів, 2017); Міжнародних конференціях молодих вчених „ССТ – 2013” (Україна, Львів, 2013), „ССТ – 2015” (Україна, Львів, 2015), „ССТ – 2017” (Україна, Львів, 2017); Міжнародних конференціях аспірантів та молодих вчених "Молоді вчені на зустрічі зміни сучасних технологій" (Польща, Варшава, 2015), (Польща, Варшава, 2016); Шістнадцятій міжнародній конференції студентів та аспірантів “Сучасні

проблеми хімії” (Україна, Київ, 2015); Дев’ятій Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю „Хімічні проблеми сьогодення” (Україна, Вінниця, 2016); XV Польсько-Українському симпозиумі “Теоретичні та експериментальні дослідження міжфазних явищ та їх технологічних застосувань” (Україна, Львів, 2016); Міжнародній науковій конференції “Хімічна технологія та інженерія” (Україна, Львів, 2017); 7-мій міжнародній конференції з наноматеріалів: застосування та властивості (NAP-2017) (Україна, Затока, 2017); II Симпозиумі “Сучасні проблеми нанокаталізу” NANOCAT-2017 (Україна, Київ, 2017); Міжнародних науково-технічних конференціях “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-7) (Україна, Львів, 2016), (APGIP-9) (Україна, Львів, 2018); Міжнародній конференції з каталізу та хімії поверхні 2018 та 50-ому польському каталітичному колоквиумі (Польща, Краків, 2018).

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	24
1.1. Одержання акрилової кислоти окисненням пропілену та пропану.....	24
1.2. Основні перспективні методи синтезу акрилової кислоти.....	27
1.2.1 Синтез акрилової кислоти з біомаси через проміжну стадію утворення молочної кислоти чи її похідних.....	27
1.2.2. Синтез акрилової кислоти з гліцерину.....	30
1.2.3. Синтез акрилової кислоти методами конденсації.....	35
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	45
2.1. Приготування та модифікація каталізаторів.....	45
2.2. Дослідження каталітичної активності.....	46
2.3. Методика визначення фізико-хімічних характеристик поверхні каталізаторів .....	48
2.4. Методика хроматографічного аналізу продуктів реакцій.....	49
2.5. Об'єкти досліджень.....	51
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБЛЕННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ ПРОЦЕСУ АЛЬДОЛЬНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ.....	57
3.1 Альдольна конденсація оцтової кислоти з формальдегідом на каталітичних системах складу $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5$ та $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3$ на силікагелевих носіях.....	58
3.2. Альдольна конденсація оцтової кислоти з формальдегідом на $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізаторах, модифікованих гідротермальним методом.....	70
РОЗДІЛ 4. ОКИСНЮВАЛЬНА КОНДЕНСАЦІЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ З МЕТАНОЛОМ.....	81
4.1 Окиснювальна конденсація оцтової кислоти з метанолом на $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізаторі.....	81
4.2. Окиснювальна конденсація оцтової кислоти з метанолом на $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізаторах модифікованих гідротермальним методом.....	84

4.2.1. Встановлення впливу часу контакту на процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою.....	84
4.2.2. Встановлення впливу температури на процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою.....	86
4.2.3. Встановлення впливу співвідношення реагентів (метанол : оцтова кислота) на процес їх окиснювальної конденсації .....	89
4.2.4. Встановлення впливу співвідношення реагентів (кисень : оцтова кислота) на процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою .....	92
4.2.5. Вплив температури ГТО носія на ефективність $B_2O_3 - P_2O_5 - V_2O_5 - WO_3/SiO_2$ в процесі окиснювальної конденсації метанолу з ОК .....	95
<b>РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАТАЛІЗАТОРІВ.....</b>	
5.1. Дослідження поруватої структури та визначення питомої площі поверхні каталізаторів .....	100
5.2. Дослідження поверхневої кислотності каталізаторів.....	104
5.3. Вплив фізико-хімічних властивостей каталізаторів на їх каталітичні властивості .....	106
<b>РОЗДІЛ 6. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ТА ВИБІР ОПТИМАЛЬНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ОКИСНЮВАЛЬНОЮ КОНДЕНСАЦІЄЮ НА <math>B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3 - V_2O_5/SiO_2</math> КАТАЛІЗАТОРІ.....</b>	
6.1. Математична модель процесу одержання акрилової кислоти окиснювальною конденсацією на каталітичній системі $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3 - V_2O_5/SiO_2$ .....	112
6.2. Принципова технологічна схема процесу одержання акрилової кислоти окиснювальною конденсацією.....	118
6.3. Техніко-економічний розрахунок.....	122
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>125</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>127</b>
<b>ДОДАТКИ.....</b>	<b>140</b>



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

T	температура, К
X	конверсія, %
S	селективність, %
Y	вихід, %
$\tau_k$	час контакту, с
$S_{\text{пит}}$	питома площа поверхні 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
АК	акрилова кислота
АЦ	ацетон
ГТО	гідротермальна обробка
МА	метилакрилат
МАц	метилацетат
ФА	формальдегід

## ВСТУП

*Обґрунтування вибору теми дослідження.* Акрилова кислота (АК) та метилакрилат (МА) є цінними продуктами промисловості органічного синтезу, сумарне світове виробництво яких перевищує 6 млн тонн на рік. Полімерні матеріали на основі акрилової кислоти та метилакрилату застосовують для виробництва органічного скла, оптоволоконних кабелів, суперабсорбентів, високоякісної лакофарбової продукції, модифікуючих добавок до бетонів тощо. Основним промисловим методом одержання АК є двостадійне окиснення пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну. Особливістю даного методу є використання сировини виключно нафтового походження, що, з огляду на нестабільний ринок енергоресурсів, може зумовлювати додаткові складнощі економічного характеру. Тому актуальним є розширення сировинної бази акрилатів, розроблення таких способів їх виробництва, що базуються на використанні інших типів сировини.

Одним з перспективних методів, що викликає значне зацікавлення серед науковців та виробників акрилатних мономерів, є метод альдольної конденсації, який потенційно дозволить з таких доступних речовин як оцтова кислота (ОК) та формальдегід (ФА) отримати відразу АК. Як відомо, в промисловості ФА та ОК синтезують з метанолу, який одержують з синтез-газу, а вихідною сировиною для одержання синтез-газу є метан або кам'яне вугілля. Зважаючи на значно більші світові запаси метану та кам'яного вугілля порівняно з запасами нафти, використання саме цих видів сировини для органічних синтезів є більш перспективним.

Крім того з метою зменшення стадій виробництва акрилової кислоти доцільним є сумістити стадії окиснення метанолу до формальдегіду з процесом альдольної конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою на одному каталізаторі в одному реакторі, де утворений при окисненні метанолу формальдегід далі реагуватиме з оцтовою кислотою з утворенням акрилової кислоти та метилакрилату. На даний час каталізаторів, які дозволяють ефективно реалізувати сумісне одержання акрилової кислоти окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою чи синтез акрилової кислоти альдольною

конденсацією формальдегіду з оцтовою кислотою немає. Тому, з огляду на високу перспективність синтезу акрилової кислоти за реакціями конденсації, розроблення більш ефективних каталітичних систем та створення на їх базі основ технології одержання акрилової кислоти є важливим науково-практичним завданням.

**Зв'язок з науковими програмами, планами, темами.** Тема дисертації відповідає науковому напрямку кафедри технології органічних продуктів Національного університету “Львівська політехніка” – “Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів і полімерів”. Дисертаційна робота виконана в межах НДР “Розроблення технології гнучкого за сировиною виробництва акрилатних мономерів” (номер держреєстрації 0117U007175), НДР “Теоретичні основи розроблення нових каталітичних систем для селективних перетворень органічних сполук” (номер держреєстрації 0116U004139) та НДР “Інтенсифікація процесів одержання акрилатних мономерів шляхом суміщення стадій їх виробництва в присутності нових каталітичних систем” (№ держреєстрації 0115U004703).

**Мета і завдання досліджень.** Метою досліджень є розроблення основ технології одержання акрилової кислоти за реакціями альдольної та окиснювальної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом (метанолом). Для досягнення цієї мети потрібно було вирішити такі завдання:

- розробити нові ефективні каталізатори процесу газофазної альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту;
- встановити вплив якісного та кількісного складу каталізаторів на їх каталітичні властивості в процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту;
- встановити вплив параметрів здійснення процесу на конверсію реагентів, селективність та вихід продуктів досліджуваного процесу; встановити оптимальні умови його здійснення;

- встановити вплив модифікації поруватої структури каталізаторів на їх каталітичні властивості в процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту;
- визначити ефективність розроблених каталізаторів у процесі окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом в акрилову кислоту та метилакрилат;
- встановити вплив поруватої структури каталізаторів на їх каталітичні властивості в процесі окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом в акрилову кислоту та метилакрилат;
- визначити вплив фізико-хімічних властивостей поверхні каталізаторів на їх каталітичні властивості в процесах синтезу акрилової кислоти альдольною та окиснювальною конденсацією;
- побудувати математичну модель процесу конденсації метанолу з оцтовою кислотою та виконати його оптимізацію;
- запропонувати принципову технологічну схему одержання акрилової кислоти та метилакрилату альдольною та окиснювальною конденсацією.

*Об'єкт досліджень* – альдольна та окиснювальна конденсація карбонільних сполук.

*Предмет досліджень* – альдольна конденсація формальдегіду з оцтовою кислотою та окиснювальна конденсація метанолу з оцтовою кислотою на твердих багатокомпонентних каталізаторах у газовій фазі з одержанням акрилової кислоти.

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

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше встановлено закономірності реакції альдольної конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою та окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою на розроблених ефективних каталітичних системах на основі сумішей оксидів бору, фосфору, ванадію та вольфраму, нанесених на носій, попередньо підданий гідротермальній обробці з метою оптимізації його поруватої структури. Показано, що ефективність каталітичних систем на основі суміші оксидів ванадію і вольфраму є більшою порівняно з каталітичними системами, що містять лише індивідуальні оксиди перехідних металів ванадію чи вольфраму. Визначено, що оптимальним за виходом та селективністю є каталізатор  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$  атомним співвідношенням компонентів  $B:P:V:W=3:1:0,18:0,12$ . Встановлено, що порувата структура  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізатора суттєво впливає на його активність та селективність утворення продуктів у процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою, а саме, при зміні розміру пор від 31,8 до 9,7 нм селективність утворення акрилової кислоти змінюється від 16,0 % до 74,4 %, а селективність побічного продукту – метилацетату – від 51,1 % до 0,3 %. Встановлено, що найбільш ефективним для синтезу акрилової кислоти і метилакрилату альдольною та окиснювальною конденсацією є  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізатор з переважаючим розміром пор в області 11,1 – 14,8 нм.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено нові, активні та селективні каталізатори з оптимізованою поруватою структурою для процесу газофазної альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом та окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою. Використання розроблених каталізаторів дозволить одержувати акрилову кислоту з високою ефективністю та за меншу кількість стадій, і за потреби отримувати додатково інший цінний продукт – метилакрилат. Встановлено, що гідротермальна обробка силікагелевого носія  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізатора дозволяє регулювати його фізико-хімічні та каталітичні властивості в широких межах. Використання  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізатора з гідротермально обробленим носієм дозволяє одержувати акрилову кислоту із селективністю

93,2 % та підвищити вихід акрилової кислоти до 67,6 % (на 10 %) – без врахування рециркуляції непрореагованих речовин. Застосування розробленого каталізатора в процесі одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою дозволяє одержувати акрилати з сумарним виходом 54,7 % за один прохід при сумарній селективності їх утворення 80,1 %.

Створено основи технології одержання акрилової кислоти та метилакрилату і запропоновано принципову технологічну схему їх одержання з сумарним виходом до 81,5 % у випадку рециркуляції непрореагованих оцтової кислоти та метанолу, а також метилацетату, що утворюється в процесі.

Результати випробовувань зразків розроблених каталітичних систем, проведених на ТОВ "Карпатнафтохім" (м. Калуш Івано-Франківської обл.), підтверджують їх високу ефективність у процесах одержання акрилової кислоти та метилакрилату альдольною конденсацією формальдегіду з оцтовою кислотою та окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою; розроблені каталітичні системи рекомендовані до промислового використання.

**Особистий внесок здобувача.** Автор роботи особисто здійснила аналіз літературних джерел, виконала всі експериментальні дослідження та провела обробку й узагальнення отриманих результатів. Постановка мети, обговорення результатів дослідження і формулювання основних положень та висновків дисертації, написання статей та тез доповідей на конференціях проводилось спільно з науковим керівником к.т.н., п.н.с. Небесним Р.В. Експериментальні результати, одержані автором, є найважливішою складовою опублікованих наукових праць, в яких викладено результати дисертації. Внесок автора у вирішення питань, що виносяться на захист, є основним.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення і результати дисертаційної роботи обговорені на: науковій конференції "Львівські хімічні читання" (Україна, Львів, 2015; Львів, 2017); Міжнародних конференціях молодих вчених „ССТ – 2013” (Україна, Львів, 2013), „ССТ – 2015” (Україна, Львів, 2015), „ССТ – 2017” (Україна, Львів, 2017); Міжнародних конференціях

аспірантів та молодих вчених "Молоді вчені на зустрічі зміни сучасних технологій" (Польща, Варшава, 2015), (Польща, Варшава, 2016); Шістнадцятій міжнародній конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (Україна, Київ, 2015); Дев'ятій Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю „Хімічні проблеми сьогодення” (Україна, Вінниця, 2016); XV Польсько-Українському симпозиумі "Теоретичні та експериментальні дослідження міжфазних явищ та їх технологічних застосувань" (Україна, Львів, 2016); Міжнародній науковій конференції "Хімічна технологія та інженерія" (Україна, Львів, 2017); 7-мії міжнародній конференції з наноматеріалів: застосування та властивості (NAP-2017) (Україна, Затока, 2017); II Симпозиумі "Сучасні проблеми нанокаталізу" NANOCAT-2017 (Україна, Київ, 2017); Міжнародних науково-технічних конференціях "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості" (APGIP-7) (Україна, Львів, 2016), (APGIP-9) (Україна, Львів, 2018); Міжнародній конференції з каталізу та хімії поверхні 2018 та 50-ому польському каталітичному колоквиумі (Польща, Краків, 2018).

**Публікації.** За результатами експериментальних досліджень опубліковано 8 статей у наукових фахових виданнях України, з них 4 статті у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз даних, одержано патент України на винахід, опубліковано 14 тез доповідей на наукових конференціях.

**Об'єм та структура дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, основної частини (шести розділів), висновків, списку використаних джерел (102 найменувань) і 3 додатків. Матеріали основної частини викладені на 126 сторінках, містять 51 рисуноків і 25 таблиць. Загальний обсяг дисертації – 158 сторінок.

## РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

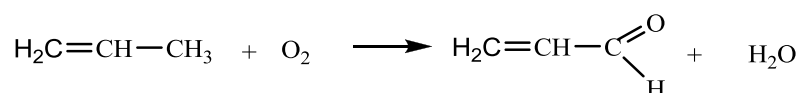
Акрилова кислота та метилакрилат є цінними продуктами промисловості органічного синтезу [1]. Обсяг світового виробництва акрилової кислоти зростає з кожним роком, що зумовлено високим попитом на даний продукт. Сучасне виробництво акрилової кислоти на даний момент складає близько 5 млн т/рік, а метилакрилату – близько 1 млн т/рік [2].

Акрилова кислота, метилакрилат та їх похідні використовуються в різних галузях промисловості, побуті [3-9], косметології [10-12]. АК використовується як безпосередньо, так і для синтезу інших мономерів [13-21], зокрема, метилакрилату. Полімерні матеріали на основі акрилатів застосовують для виробництва органічного скла [22], оптоволоконних кабелів, суперабсорбентів, високоякісної лакофарбової продукції [23-25], модифікуючих добавок до бетонів [26-28] та в інших галузях. З огляду на широку сферу застосування акрилатів та зростаючий попит на ці продукти, актуальним є вдосконалення існуючого та розроблення нових методів одержання акрилової кислоти та метилакрилату.

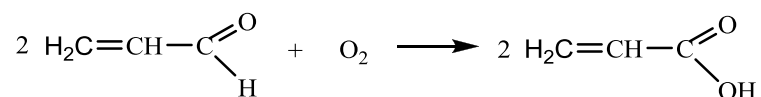
### 1.1. Одержання акрилової кислоти окисненням пропілену та пропану

Основним промисловим методом одержання акрилової кислоти є двостадійне окиснення пропілену, який отримують з нафтової сировини, через проміжну стадію утворення акролеїну. Раніше синтез АК здійснювали одностадійним методом прямого окиснення пропілену в одному реакторі, що дозволяло знизити капіталовкладення. Вихід акрилової кислоти при цьому був невеликий, оскільки поєднання двох стадій, які мають різні оптимальні умови здійснення, в одному реакторі не забезпечувало достатньої селективності утворення цільового продукту.

Тому в промисловості в даний час використовують одержання акрилової кислоти двостадійним окисненням пропілену:







На першій стадії відбувається окиснення пропілену киснем повітря в присутності інертного газу і водяної пари, в результаті чого утворюється акролеїн. На другій стадії здійснюють окиснення акролеїну до акрилової кислоти. Процес окиснення пропілену супроводжується утворенням таких побічних продуктів: оцтового альдегіду, оцтової кислоти та акрилової кислоти, ацетону, СО і СО<sub>2</sub>, причому оксиди вуглецю утворюються не тільки з акролеїну, але й безпосередньо з пропілену [1].

Зважаючи на значні обсяги виробництва АК окисненням пропілену, науковцями було виконано широкий комплекс досліджень по вдосконаленню промислового методу одержання акрилової кислоти.

У роботі [29] описано процес окиснення пропілену повітрям у присутності води та каталізатора на основі паладію при температурі вище 50 °С та тиску понад 0,5 МПа. При цьому вихід АК становить близько 60 % (на основі конвертованого пропілену), а невеликі кількості утвореного акролеїну теж можуть бути окиснені до акрилової кислоти.

У роботі [30] автори описують використання багатокомпонентних каталізаторів на основі Мо-V-Te-Nb. Для покращення селективності каталізатора до основного складу було вирішено додати промотори на основі Mn, Ni, W та In. Вихід акрилової кислоти на цьому каталізаторі після п'яти регенерацій становив 59 %.

В останні роки значна увага приділяється синтезу АК з пропану, який є значно дешевшою сировиною порівняно з пропіленом. Непогані результати одержано на Мо-V-Te-Nb-Ox каталізаторі при додаванні оптимальної кількості Cr. Каталізатор, що містить Cr/Nb (молярне співвідношення становить 0,002), показав селективність (78,3 %) і високий вихід акрилової кислоти (50,7 %) [31]. Також у роботі досліджено зв'язок між якісним та кількісним складом каталізатора та його каталітичними властивостями. В роботі встановлено оптимальний вміст Мо<sup>6+</sup>, V<sup>5+</sup> та Te<sup>4+</sup> у каталізаторі. Показано, що додавання Cr суттєво збільшує вихід цільового продукту за рахунок зменшення сили кислотних

центрів, і, як наслідок, зменшення частки продуктів деструктивного окиснення та збільшення селективності утворення АК.

Подальші дослідження каталізаторів на основі суміші оксидів молібдену, ванадію, телуру та ніобію показали, що продуктивність каталізатора (наприклад, складу  $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_x$  для процесу часткового окиснення пропану в акрилову кислоту) можна покращити шляхом введення до його складу оксиду вольфраму ( $\text{WO}_x$ ), який присутній в основному в аморфній фазі. Доданий  $\text{WO}_x$  збільшує активність каталізатора шляхом сприяння дегідратації кисневмісних інтермедіатів в процесі окиснення, які в кінцевому підсумку збільшують швидкість утворення АК. Збільшення швидкостей дегідратації на W-вмісних каталізаторах підтверджено експериментами з використанням окремо 1- та 2-пропанолу як інтермедіатів процесу. Селективність утворення акрилової кислоти при промотуванні вихідного каталізатора оксидом вольфраму збільшилася [32].

Авторами роботи [33] досліджено вплив технологічних параметрів процесу, таких як концентрація води та кисню, температура і час контакту на каталітичну активність каталізатора на основі VPO при окисненні пропану і пропілену в акрилову кислоту. Даний процес досліджували в реакторі зі стаціонарним шаром каталізатора. Дослідження показали, що вихід акрилової кислоти зростає при підвищенні температури до 400 °C, при збільшенні часу контакту, а також за рахунок підвищення конверсії пропану в порівняно з досить постійною селективністю за акриловою кислотою.

Незважаючи на певні успіхи у вдосконаленні процесу одержання АК окисненням пропілену та високу ефективність відповідних каталізаторів, беручи до уваги значні масштаби виробництва, промисловий метод синтезу акрилової кислоти двостадійним окисненням пропілену має ряд недоліків, а саме:

- Нестабільність ринку сировини, постійне зростання цін на сировину;
- Обмежені умови проведення реакції – висока екзотермічність процесу.

Особливістю даного процесу є використання сировини нафтового походження, що зумовлює пряму залежність ефективності такого виробництва від наявності нафти чи нафтопродуктів. Тому актуальним є розширення сировинної бази виробництва акрилової кислоти та метилакрилату, зокрема розроблення нових перспективних методів одержання акрилової кислоти з альтернативної сировини.

## **1.2. Основні перспективні методи синтезу акрилової кислоти**

Відновлювані природні джерела вуглеводів, амінокислот і тригліцеридів доступні в величезних кількостях у нашому середовищі. Біомаса, яка є продуктом життєдіяльності живих організмів, може бути використана як цінна сировина для хімічних виробництв, у тому числі і для одержання акрилової кислоти. З цієї причини активно проводяться дослідження, спрямовані на перетворення біомаси в цінні продукти органічного синтезу.

До перспективних методів одержання акрилової кислоти та метилакрилату можна віднести:

1. Одержання акрилової кислоти з біомаси через проміжну стадію утворення молочної кислоти;
2. Одержання акрилової кислоти з гліцерину;
3. Одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом;
4. Одержання акрилової кислоти методом окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою.

### **1.2.1 Синтез акрилової кислоти з біомаси через проміжну стадію утворення молочної кислоти чи її похідних**

Аналіз останніх тенденцій досліджень одержання акрилової кислоти показує, що дедалі частіше для її синтезу як сировину використовують відновлювальну вуглеводневу сировину.

Зокрема, акрилову кислоту одержують з естерів молочної кислоти наступними стадіями:

а) ферментація біомаси в присутності  $\text{NH}_3$  з утворенням лактату амонію;

б) естерифікація лактату амонію до естеру молочної кислоти;

в) виділення естеру очищеної молочної кислоти;

г) випаровування естеру молочної кислоти і пропускання його через твердий шар каталізатора, що складається з кристалічного гідратованого і частково прожарений сульфату кальцію, для каталітичного перетворення естеру молочної кислоти в естер акрилової кислоти з подальшим одержанням акрилової кислоти.

В даний час основні дослідження цього методу одержання АК спрямовані на пошук ефективних каталізаторів процесу перетворення молочної кислоти в акрилову кислоту.

У літературі [34] описано використання модифікованих лужноземельних ZSM-5 цеолітів для покращення каталітичної дегідратації молочної кислоти в акрилову кислоту. Різні ZSM-5 цеоліти були промотовані основними металами – літій, натрій, калій, рубідій, цезій, які отримані з використанням іонного обміну. Також досліджено вплив температури та швидкості подачі реагентів на селективність утворення АК. При використанні каталізатора ZSM-5 конверсія молочної кислоти становила 98 %, а селективність утворення АК – 77 %. Оптимальними умовами даного процесу є: концентрація розчину молочної кислоти – 40 %, температура реакції 365 °С, швидкість подачі рідини 2 год<sup>-1</sup>.

В роботі [35] технічну акрилову кислоту отримували з використанням гомогенно-каталітичної системи, в якій відбувається реакція між лактидом та оцтовою кислотою в присутності нікелю як каталізатора. В процесі взаємодії лактиду з оцтовою кислотою утворюється акрилова кислота і метакрилова кислота, а також їх естери. Акрилову кислоту та метилакрилат отримували з метил-2-ацетоксипропіонової кислоти. Процес розділення відбувається шляхом перегонки в присутності інгібіторів полімеризації. Описаний метод дозволяє одержувати «зелену» (тобто з відновлювальної сировини) акрилову кислоту і

метилакрилат у присутності нікелевих каталізаторів. Вихід акрилової кислоти становив 19,3 %.

Для зменшення кислотності каталізатор ZSM-5 на основі цеоліту модифікували за допомогою NaOH і  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  та досліджували в процесі одержання АК методом каталітичної дегідратації молочної кислоти. При цьому селективність утворення акрилової кислоти становила 77,9 % на модифікованому каталізаторі ZSM-5 [36].

У цьому ж процесі було досліджено  $\text{Rb}^+$  - і  $\text{Cs}^+$  бета-цеоліти ( $\text{Rb}_x\text{Na}_{1-x\beta}$  і  $\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x\beta}$ ) різного ступеня обміну ( $x = 0-1.00$ ) [37]. Процес здійснювали в реакторі з нерухомим шаром каталізатора, при 360 °C, з використанням водного розчину молочної кислоти (10 моль % або 35,7 %) як вихідного реагенту, при середній швидкості подачі молочної кислоти 2,1 год<sup>-1</sup>. Найефективніші каталізатори  $\text{Rb}_{0.95}\text{Na}_{0.05\beta}$  і  $\text{Cs}_{0.81-0.90}\text{Na}_{0.19-0.10\beta}$  показали найвищу селективність утворення акрилової кислоти (приблизно 70 %) і вихід (близько 60-65 %) при тривалості процесу понад 10 год. Вимірювання поверхневої кислотності і основності зразків каталізатора, температури десорбції  $\text{NH}_3$  і  $\text{CO}_2$  показали, що високоселективні каталізатори в таких випадках повинні мати слабкі кислотні і слабкі основні ділянки поверхні, тобто їх кислотність/основність повинна бути відповідним чином збалансована.

Високий вихід ненасиченої кислоти в даному процесі показав також каталізатор, запропонований авторами роботи [38]. Так, при 365 °C каталізатор Ca-Na (зі стехіометричним співвідношенням компонентів) дозволив досягнути виходу акрилової кислоти близько 60 %. Крім того, нестехіометричні кальцієві Ca-Na каталізатори, приготовані в гідротермальних умовах, демонстрували ще вищий вихід акрилової кислоти – близько 80 %. На відміну від цього, нестехіометричні Ca-Na-каталізатори та каталізатори Ca-Na з надлишковою кількістю натрію показали порівняно низькі виходи акрилової кислоти.

У роботі [39] досліджено каталітичну дію каталізатора на основі мезопористого SBA-15, який модифікували нітратом натрію, та використовували в процесі синтезу молочної кислоти в акрилову кислоту. Побічними продуктами

процесу були 2,3-пентандіон та ацетальдегід. Вихід акрилової кислоти, 2,3-пентандіону та ацетальдегіду становить відповідно 44,8 %, 25,1 % та 13,3 % у присутності 23 %  $\text{NaNO}_3$  / SBA-15 каталізатора.

Для дослідження впливу катіонів на структуру і поверхневий розподіл цеоліту NaY були синтезовані та випробувані як каталізатори дегідратації молочної кислоти в акрилову кислоту цеоліти NaY, модифіковані лужноземельними металами (Mg, Ca, Sr і Ba). Результати показують, що основні ділянки, модифіковані лужноземельними металами, в основному відповідають за утворення акрилової кислоти. Серед досліджених каталізаторів каталізатор складу 2 % Ba/NaY показав вихід акрилової кислоти до 44,6 % [40].

Отже, поряд з тим, що синтез акрилової кислоти з молочної кислоти чи її похідних є перспективним, він має і ряд недоліків:

- багатостадійність та значна тривалість процесу;
- складність розділення цільових продуктів;
- відсутність достатньо ефективного для промислового використання каталізатора.

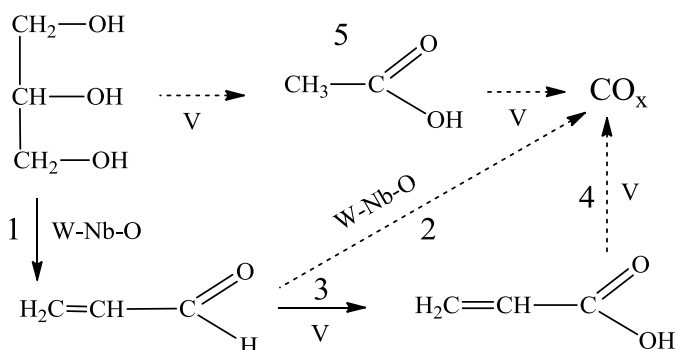
### **1.2.2. Синтез акрилової кислоти з гліцерину**

Гліцерин як побічний продукт виробництва біопалива, є широкодоступним і перспективним для одержання акрилової кислоти та метилакрилату. Перспективність методу одержання акрилової кислоти та метилакрилату з гліцерину суттєво виросла зі зниженням цін на гліцерин.

Синтез акрилової кислоти з гліцерину є каталітичним процесом. Для забезпечення високої ефективності методу важливим є розроблення активних та селективних каталізаторів. Активно досліджують одержання АК як через проміжну стадію утворення акролеїну, так і безпосередньо з гліцерину. Розглянемо синтез АК двостадійним методом.

У роботі [41] описано каталізатор W-V-Nb-O на основі складних оксидів металів, що мають орторомбічну структуру. Важливим є те, що простіший каталізатор складу Nb-O показав низьку активність у реакції, а при введенні

вольфраму в каталізатор Nb-O активність дегідратації гліцерину в акролеїн зростала. Це відбувалося, головним чином, за рахунок збільшення кислотності Бренстеда при комбінації W і Nb. Оптимальний елементний склад каталізатора для реакції є  $W_{2.2}V_{0.4}Nb_{2.4}O_{14}$ , який забезпечує вихід акрилової кислоти 46 %. Додаткова модифікація поверхні каталізатора фосфорною кислотою зумовила підвищення каталітичної активності, що дозволило досягти виходу акрилової кислоти 60 %. Схема перетворень гліцерину має вигляд:



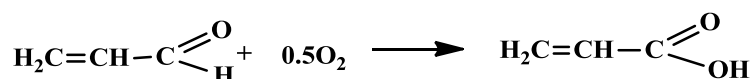
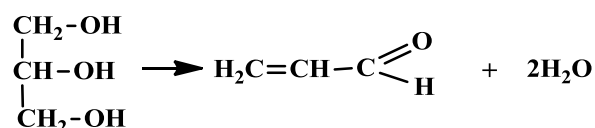
У європейському патенті [42] автори досліджують двостадійний процес одержання акрилової кислоти із гліцерину. Перший етап включає дегідратацію водного розчину гліцерину на каталізаторі з оксиду алюмінію, який просочений фосфорною кислотою і кремнеземом. Друга стадія включає окиснення в присутності каталізатора на основі суміші оксидів перехідних металів Mo-V-W-Si-O. При цьому вихід акрилової кислоти становить від 55 до 65 %.

Газофазне окиснення та дегідратацію гліцерину також проводили в присутності оксидних Mo/V та W/V каталізаторів, процес досліджували в реакторі з нерухомим шаром каталізатора [43]. Mo/V та W/V каталізатори готували з розчинів  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ,  $NH_4VO_3$ , та  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$  з наступним висушуванням при 120 °C протягом 12 годин та прожарюванням при 550 °C протягом 2 годин. Отримували оксидні каталізатори  $Mo_aV_b$  і  $W_aV$  з різним атомним співвідношенням Mo до V або W до V. При дослідженні каталітичної активності даних каталізаторів на основі суміші оксидів перехідних металів одержано такі результати:  $Mo_1V_{0.25}$  каталізатор забезпечує максимальний вихід акрилової кислоти (20,1 %) та максимальний вихід оцтової кислоти (20,8 %) при температурі реакції 300 °C;  $W_1V_{0.25}$  каталізатор - максимальний вихід акрилової

кислоти (25,7 %) та максимальний вихід оцтової кислоти (21,2 %) при 300 °С; Mo<sub>1</sub>V<sub>4</sub> каталізатор - максимальний вихід акролеїну (28,8 %) при 300 °С. Тим не менше, при цій же температурі здійснення процесу чистий WO<sub>3</sub> каталізатор давав найвищий вихід акролеїну – 50,3 %. Вихід побічних продуктів – CO та CO<sub>2</sub> – зростає зі збільшенням вмісту V в обох біметалічних оксидних каталізаторах.

Кислотні активні центри на оксидних каталізаторах Mo/V та W/V каталізують дегідратацію гліцерину до акролеїну та ацетальдегіду. Катіони металів Mo/V та W/V показали високу активність для окиснення гліцерину з утворенням акрилової кислоти, оцтової кислоти, CO та CO<sub>2</sub> [43].

Незважаючи на порівняно високу ефективність двостадійного методу одержання АК з пропілену, все ж продовжуються активні дослідження, спрямовані на реалізацію одностадійного окиснення пропілену до АК, адже це потенційно дозволяє скоротити кількість стадій виробництва. Спосіб одержання акрилової кислоти в одну стадію за реакцією окиснювальної дегідратації гліцерину в присутності молекулярного кисню, зокрема описано в роботі [44]. Цей процес ґрунтується на двох послідовних реакціях – дегідратації та окисненні, які відбуваються послідовно в одному реакторі:



Цей спосіб може бути реалізований у газовій або рідкій фазі з концентрованими або розведеними водними розчинами гліцерину. Перевагою цього процесу є те, що обидві реакції можуть відбуватися в одному реакторі. Однак негативною стороною є необхідність відводити весь молекулярний кисень зі стадії дегідратації. Це зумовлено тим, що процес на першому етапі може вийти з-під контролю за рахунок реакцій горіння. Для другої стадії (каталітичного окиснення акролеїну в АК) використовуються тверді каталізатори, що містять принаймні один елемент, вибраний з Mo, V, W, Re, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Te, Sb, Bi, Pt, Pd, Ru, Rh, присутні у вигляді індивідуального металу або його



оксиду, нітрату, карбонату, сульфату або фосфату. Деякі елементи є нестабільні, особливо у присутності води. Це означає, що каталізатор другої стадії швидко втрачає свою ефективність та механічну міцність у присутності потоку води, що ускладнює керування процесом. Крім того, акрилова кислота, одержана у розведеному водному розчині, вимагає додаткових етапів розділення та концентрації, які, як правило, складні та досить дорогі.

У роботі [45] дегідратація гліцерину і подальше окиснення проміжного продукту були досліджені на різних каталізаторах. Зокрема, фосфати заліза виявилися досить активними і селективними відносно акролеїну, проте даний каталізатор не є ефективним для подальшого окиснення акролеїну в акрилову кислоту. Введення кисню у вихідну суміш дозволило зменшити кількість побічних продуктів, серед яких присутня оцтова кислота. Використання каталізаторів на основі молібден (вольфрам) ванадій показали цікаві результати в одностадійній окиснювальній дегідратації гліцерину. Реакцію здійснювали при наступних умовах: 0,3 г каталізатора, розбавленого 0,3 г кварцового піску. Об'ємне співвідношення реагентів %:  $[N_2/O_2/H_2O/Гліцерин] = [72/6/19/3]$ . Загальна витрата газоносія 36 мл за  $xv^{-1}$ . При використанні каталізатора складу  $MoVTeNbO$  при вказаних умовах найвищий вихід акрилової кислоти 28,4 %, конверсія гліцерину 99,6 %.

Серію каталізаторів  $Mo_3VO_x / H_4SiW_{12}O_{40} / Al_2O_3$  досліджено в процесі одностадійної окиснювальної дегідратації гліцерину в акрилову кислоту [46]. Крім акрилової кислоти в процесі також утворюється оцтова кислота зі співмірним виходом як і акрилова кислота. Регулювати співвідношення акрилова кислота : оцтова кислота в певних межах можна регулюючи вміст  $Mo_3VO_x$  в каталізаторах. Особливістю запропонованої авторами каталітичної системи є те, що її властивості сильно залежать від температури прожарювання каталізатора. Так, при підвищенні температури прожарювання каталізатора від 350 до 650 °C призводить до деструкції активних центрів поверхні каталізаторів і подальшого падіння активності. При прожарюванні каталізатора понад 450 °C вихід акрилової

кислоти знижується, в той час як вихід акролеїну може досягати свого максимального значення.

У роботі [47] описано метод одержання акрилової кислоти окисненням водного розчину гліцерину з  $\text{H}_2\text{O}_2$  в м'яких умовах при атмосферному тиску. Одностадійне окиснення гліцерину в акрилову кислоту відбувалося на нанокристалічних  $\text{Cu}$  каталізаторах, а в ролі носія використовували  $\alpha\text{-MnO}_2$ . При цьому конверсія гліцерину становила 20 – 78 %, а селективність утворення акрилової кислоти досягала 86 %.

Для процесу одержання АК з гліцерину також застосовують каталізатори на основі цеолітів. Зокрема, каталізатор на основі ZSM-5 цеоліту був оброблений за допомогою  $\text{NaOH}$  і щавлевої кислоти або  $\text{HCl}$  з подальшим введенням оксиду ванадію ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) для створення редокс-активних комплексів [48]. У цій роботі також досліджували стабільність роботи каталізаторів в процесі перетворення гліцерину в акролеїн і акрилову кислоту; крім того, було встановлено кореляцію між каталітичними властивостями каталізаторів, їх пористістю, кислотністю і хімічним складом. Дослідження показали, що додаткова обробка каталізаторів дозволяє досягти високої селективності акролеїну і акрилової кислоти, знизити темпи закоксовування цеолітів, і продовжити термін служби каталізатора.

Ще один тип каталізаторів для процесу каталітичної оксидувальної дегідратації гліцерину в акрилову кислоту – поліоксиметалати, модифіковані оксидом алюмінію, були досліджені авторами роботи [49]. При здійсненні досліджуваного процесу в рідкій фазі при низькій температурі (90 °C) каталізатори поліоксиметалату/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiW} / \text{Al}_2\text{O}_3$  демонструють високу конверсію гліцерину – близько 84 %, проте вихід акрилової кислоти становить лише близько 25 % внаслідок низької селективності процесу.

Незважаючи на дешевизну та доступність сировинної бази, метод синтезу акрилової кислоти з гліцерину не впроваджений в промисловості через низьку ефективність пропонованих каталітичних систем. Здійснення двостадійного процесу окиснення пропілену в двох окремих реакторах є більш ефективним за сумарним виходом цільового продукту, проте, апаратурне оформлення процесу є

складним. Потенційне вдосконалення процесу окиснювальної дегідратації в одному реакторі є перспективнішим, проте, на даний час важкість контролю селективності одночасно обох реакцій (дегідратації та окиснення) у випадку використання кисню, чи неоптимальні (великі) розміри апарату у випадку використання повітря (через присутність значної кількості азоту) не дозволяє одержувати акрилову кислоту з достатньою для промислового впровадження ефективністю. Значним недоліком обох варіантів одержання акрилової кислоти з гліцерину є труднощі в керуванні процесами та складність розділення продуктів реакцій.

### **1.2.3. Синтез акрилової кислоти методами конденсації**

Альдольна конденсація – це перспективний метод одержання акрилатних мономерів. Конденсація оцтової кислоти з формальдегідом дозволяє розширити сировинну базу одержання акрилової кислоти за умови розробки ефективних каталізаторів. Вивченню альдольної конденсації присвячено значна кількість наукових праць, проте проблема пошуку активних та високоселективних каталізаторів для цього процесу залишається актуальною.

Численні науковці використовували різноманітні підходи до розроблення ефективних каталізаторів процесу альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом. Це пошук каталізаторів кислотного типу, основного типу, біфункціональні каталізатори, в останні роки використання структурованих носіїв для розроблення каталізаторів. Розглянемо детальніше кращі з відомих на сьогодні каталізаторів досліджуваного процесу.

Відомо, що реакції альдольної конденсації можуть відбуватися на активних центрах як основного, так і кислотного типів. При цьому більшість робіт, присвячених вивченню даного процесу стосується саме каталізаторів, що містять кислотні активні центри. Одним з найбільш вивчених каталізаторів альдольної конденсації карбонільних сполук є каталізатор складу VPO. У роботі [50] автори пропонують одержання акрилової кислоти альдольною кислотою оцтової кислоти з формальдегідом на біфункціональних ванадій-фосфорних каталізаторах VPO,

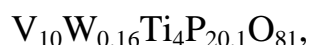
який нанесений на три різні носії –  $\text{SiO}_2$ , SBA-15, HZSM-5. Усі види каталізаторів було приготовлено методом просочування. VPO/SBA-15 каталізатори з сильними кислотними і лужними активними центрами показали високу активність у процесі одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією. Дослідження показали, що при використанні каталізатора VPO/SBA-15 з мольним співвідношенням  $P:V = 2:1$  оптимальною є температура 330-370 °C, при цьому конверсія оцтової кислоти становила 14,3-68,7 %, а селективність утворення акрилової кислоти становила 90,8-70,2 %. Також було встановлено, що зміна площі питомої поверхні каталізатора призвела до зміни кислотно-лужних властивостей каталізатора, проте, пояснень даного факту автори не наводять.

У роботі [51] досліджено бінарні оксиди  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  з атомним співвідношенням  $P/V$  - з 1,06 до 1,2 як каталізатори для процесу одержання акрилової кислоти. Як джерело формальдегіду використовували 37 % розчин формаліну, що містить близько 8 % метанолу. Об'ємне співвідношення оцтова кислота : формальдегід = 2 : 1. В якості газ носія використано азот. При цьому вихід акрилової кислоти становив 75 %, при температурі процесу 375 °C при часі контакту 10 с з атомним співвідношенням  $P/V = 1,06$ , а метилацетат і метилакрилат утворювалися як побічні продукти. Таким чином, авторам вдалося досягти значного виходу АК, проте двократний надлишок ОК зумовлюватиме додаткові витрати на розділення та рециркуляцію непрореагованих реагентів.

При використанні каталізаторів в масі складу  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  і  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  та здійсненні цього ж процесу при температурі 340 – 370 °C вихід акрилової кислоти становив близько 50 % [52]. В роботі [53] з метою підвищення каталітичної активності каталізаторів для процесу альдольної конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою з одержанням акрилової кислоти до складу каталізатора вводили оксид титану, який отримували з водорозчинної редокс-активної органічної сполуки титану. Процес альдольної конденсації ФА з ОК на каталізаторі даного складу проводили в інтервалі температур від 200 до 400 °C. Вихід АК з використанням каталізатора в масі на основі змішаних оксидів титану,

ванадію та фосфору становить близько 57 %, тобто даний каталізатор є досить ефективним для одержання акрилової кислоти.

У роботі [54] описується використання каталізаторів на основі змішаних оксидів титану, ванадію та вольфраму. Проте, вихід акрилової кислоти при температурі 375 °С був низьким і становив від 23 до 30 %, залежно від співвідношення компонентів у каталізаторі:



У роботі [55] описано здійснення альдольної конденсації ФА з ОК з утворенням АК на каталізаторах на основі суміші оксидів з такою загальною формулою  $V_1P_bFe_cX^1_dX^2_eO_n$ , де  $X^1$  - Мо, Ві, Со, Ні, Сі, Zn, Hf, Zr, Ti, Cr, Mn, Cu, В, Sn та Nb,  $X^2$  - Li, К, Na, Rb, Cs; b знаходиться в межах від 0,9 до 2,0; c – 0,01 до 1,0; d - в межах від 0 до 0,1; e - в межах від 0 до 0,1 і n є стехіометричним коефіцієнтом кисню, який залежить від стехіометричних коефіцієнтів інших елементів. При використанні даних каталізаторів вихід акрилової кислоти становить 35 % при температурі процесу 375 °С, при цьому конверсія оцтової кислоти 87 %, тобто селективність цього процесу менше 50 %.

Високої селективності утворення акрилової кислоти (понад 70 %) в процесі альдольної конденсації ОК з ФА вдалося досягти при використанні каталізатора складу  $(VO)_aP_bO_c—Ti_dP_eO_f$ , де a знаходиться в межах від 1 до 16; b - від 6 до 20; c - від 8 до 64; d - від 2 до 6; e- від 4 до 14; f - від 15 до 45; (b+e) - від 20 до 30 і (a+c+f) - від 30 до 65 [56]. Процес проводили при температурі 370 °С. Як показали результати дослідження, при мольному співвідношенні ванадій:титан = 0,5 конверсія оцтової кислоти є мінімальною, але при цьому селективність акрилової кислоти знаходиться в межах 76 % навіть при мінімальному співвідношенні ванадію до титану.

Каталізатори на основі ванадію та титану модифікували шляхом введення до їх складу вісмуту [57]. При цьому вміст елементів в активній фазі змінювали в межах: ванадію – 0,3-30 % мас., вісмуту – 0,1-69 % мас., титану – 0,1-61 % мас.

При використанні таких каталізаторів у процесі альдольної конденсації ОК з ФА та двократному надлишку формальдегіду конверсія оцтової кислоти становила 15 %, селективність утворення акрилової кислоти – 30 %, а вихід акрилової кислоти при такій конверсії оцтової кислоти – 20 %. Отже, додавання вісмуту до складу ванадій-титанових каталізаторів не допомогло підвищити вихід цільового продукту.

Авторами роботи [58] описано отримання акрилової кислоти та метилакрилату у присутності каталізатора пірофосфату титану. Для здійснення реакції конденсації використовували суміш вихідних реагентів з надлишком ОК відносно ФА. Сумарний вихід акрилової кислоти з метилакрилатом досягав 57,3 % при температурі здійснення процесу 370 °С.

Великий об'єм досліджень присвячено вивченню закономірностей процесу одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією в присутності каталізаторів на основі суміші оксидів бору та фосфору та промотованих оксидами перехідних та лужноземельних металів [59-61]. Зокрема, конденсацію ОК з ФА з утворенням АК здійснювали на  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталітичних системах з різним вмістом активної фази в каталізаторі та різним вмістом промотора (оксиду вольфраму). Як носій використовували силікагель. Результати досліджень показали, що оптимальним каталізатором для досліджуваного процесу є каталізатор із вмістом активних компонентів 20 % та атомним співвідношенням  $W/P = 0,3$ . При температурі 375 °С та часі контакту 12 с цей каталізатор дає змогу досягнути виходу акрилової кислоти 50,6 % за один прохід при селективності її утворення 88,8 % [59, 61].

З метою підвищення виходу та селективності утворення акрилової кислоти в процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом у газовій фазі каталізатори на основі оксидів бору та фосфору промотували оксидами молібдену та кальцію. Випробування  $P-B-Mo-Ca-Ox/SiO_2$  каталітичних систем у досліджуваному процесі показали, що оптимальним каталізатором конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою є каталізатор з мольним співвідношенням  $CaO/MoO_3 = 0,5$ , застосування якого дозволяє досягнути конверсії оцтової

кислоти 54,8 %, виходу акрилової кислоти 44,8 % при селективності її утворення 81,7 % при температурі 410 °С [61]. Отже, каталітичні системи на основі оксидів бору та фосфору, промотовані індивідуальними оксидами цинку, молібдену, ванадію та вольфраму дозволяють підвищити вихід вихідної каталітичної системи, яка містить тільки оксиди бору та фосфору. Проте, введення до каталізатора незначної кількості основних оксидів не дозволило підвищити селективність каталітичної системи.

Таким чином, хоча в останні роки вдалося суттєво підвищити селективність та вихід акрилової кислоти в процесі її одержання альдольною конденсацією, проте, ефективність даного методу залишається заниженою для привабливості промислового впровадження. Однією з проблем одержання акрилової кислоти з формальдегіду з оцтовою кислотою є особливості введення формальдегіду. В основному використовують формалін, що є 36 % розчином ФА у воді. Крім того вода утворюється в процесі конденсації. Таким чином, використання формаліну призводить до постійної циркуляції в реакційній системі значної кількості води, яка негативно впливає на енергоефективність методу, а також на рівноважний процес альдольної конденсації. Очевидною є потреба виведення частини води із технологічного процесу. Тому, були спроби як джерело ФА використовувати триоксан, проте триоксан є обмежений у використанні – на деяких типах каталізаторів важко забезпечити його повний розклад до ФА.

Ефективним з точки зору ведення процесу альдольної конденсації є використання газоподібного ФА. Проте, зберігання газоподібного ФА є вельми проблематичним. Таким чином, доцільніше одержувати ФА безпосередньо перед подальшим використанням. Формальдегід у промисловості одержують окисненням метанолу. З цих міркувань цікавим є сумістити процеси окиснення метанолу у формальдегід та альдольну конденсацію формальдегіду з оцтовою кислотою в акрилову кислоту на одному каталізаторі. Основним завданням для реалізації суміщеного процесу є пошук ефективних каталізаторів, які були б активними в обох процесах - окиснення метанолу у формальдегід та альдольної конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою.

Окислення метанолу в формальдегід раніше здійснювали з використанням срібного каталізатора при температурі 650 °С і атмосферному тиску. Це добре освоєний технологічний процес. Вихід формальдегіду за цим методом становить 80 %. Процес дегідрування метанолу, здійснений на цинк-мідних каталізаторах при 600 °С, поки не набув широкого розвитку, в той же час він є дуже перспективним, оскільки дає можливість отримувати формальдегід, який не містить води. Не так давно розроблений більш перспективний спосіб, заснований на використанні залізо-молібденових каталізаторів. Крім цього, реакція проводиться при 300 °С. В обох процесах вихід формальдегіду становить 99 % [1]. Зокрема, автори роботи [62] здійснювали процес окиснення метанолу в формальдегід з використанням молібдату заліза як каталізатора. Процес здійснювали при температурі процесу 275 °С, кількість метанолу в повітрі становила 4,9 %. Селективність утворення формальдегіду становила до 55,2 % при конверсії метанолу 26,7 % в зазначених умовах.

У роботі [63] досліджено каталітичні властивості  $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$  каталізаторів, які модифіковані ванадієм. З вищим вмістом ванадію досягнуто високу активність і високу селективність утворення формальдегіду при температурі реакції близько 400 °С. Зв'язок між збільшенням вмісту ванадію і підвищеною активністю окиснення метанолу пов'язаний з утворенням змішаних фаз каталізаторів, зокрема  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} / \text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  з  $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Виявлено, що дисперсність фосфату ванадію на поверхні  $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$  істотно підвищила каталітичні властивості каталізатора молібдену фосфату. В результаті досліджень встановлено, що на каталізаторі  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  селективність утворення формальдегіду становить 74,8 %, вихід формальдегіду 63,1 % при конверсії метанолу 84,3 %, вихід  $\text{CO}_2$  становить 1,2 %. При використанні каталізатора  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  вихід формальдегіду становив 40 % при селективності утворення 98,6 %, конверсія метанолу 40,6 %. На даному каталізаторі при температурі 400 °С  $\text{CO}_2$  не утворюється. Температура процесу для двох каталізаторів становила відповідно 400 °С. Дані цього дослідження показують, що каталізатори на основі



фосфатів молібдену та ванадію є перспективними для селективного окиснення метанолу у формальдегід і потребують подальшого вивчення.

Ванадій фосфат (VPO) каталізує реакції часткового окиснення з високою селективністю. Селективне газофазне окиснення метанолу до формальдегіду досягається при додаванні алюмінію до ванадій фосфату (Al-VPO). Синтезовано і досліджено каталітичну дію серії каталізаторів Al-VPO (3, 5, 10, 15 і 20 мас.% Al в каталізаторі) у процесі окиснення метанолу. Процес проводили при температурі процесу 200 - 400 °С. Загальна швидкість потоку 60 мл за хв<sup>-1</sup> (Метанол: O<sub>2</sub>: He = 5 % : 10 % : 85 %). Оптимальна температура процесу 200 °С при якій селективність утворення формальдегіду становить 100 %, вихід ФА = 12,6 % при конверсії метанолу 12 % на каталізаторі з вмістом Al 5 мас. %. Для досліджуваних каталізаторів визначали їх кислотні властивості методом термопрограмованої десорбції аміаку. Встановлено, що загальна кількість кислотних центрів для вихідного каталізатора VPO становить 2,37 ммоль / г нижче, ніж у у модифікованих каталізаторів 4,32 до 9,17 ммоль / г відповідно. Знову ж таки, зростання вмісту Al у вихідному VPO підвищує загальну кислотність каталізаторів. Це означає, що додавання Al може сприяти збільшенню загальної кислотності каталізатора [64].

У роботі [65] представлено результати комплексного дослідження каталізатора V-Mg-O для окиснювального дегідрування метанолу. Спостерігається залежність виходу і селективності утворення формальдегіду при додаванні оксиду ванадію. В оптимальних умовах реакції каталізатор V-Mg-O при температурі близько 450 °С забезпечує утворення формальдегіду з виходом 94 % при селективності 97 %.

Проаналізувавши останні тенденції вдосконалення каталізаторів окиснення метанолу до формальдегіду, можна стверджувати про все частіше використання каталізаторів кислотного типу для здійснення даного процесу. Типовими ж каталізаторами реакції альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту є саме каталізатори кислотного типу. З цієї точки зору суміщення двох процесів, а саме окиснення метанолу до формальдегіду та

альдольну конденсацію оцтової кислоти з формальдегідом у одному й тому ж реакторі з використанням каталізаторів кислотного типу може мати хороші перспективи.

Спроба реалізації суміщеного процесу наведена у роботі [66], де описано реакцію оцтової кислоти з метанолом у присутності кисню з утворенням акрилової кислоти, яка відбувалася на фосфатних ванадій-титанових каталізаторах. Перебіг процесу було досліджено на серії каталізаторів з атомним співвідношенням ванадій:титан:фосфор 1:2:x, де x було в межах від 4,0 до 7,0. Було встановлено оптимальний вміст фосфору в каталізаторі – найвищу селективність утворення акрилової кислоти забезпечує каталізатор з атомним співвідношенням ванадій:титан:фосфор = 1:2:6.0.

У роботі [67] запропоновано використовувати каталізатор окиснення метанолу і конденсації оцтової кислоти, складу  $V_{10}Bi_5W_{18,4}O_{74}$ , в якому співвідношення компонентів V:Bi:W становить 10:1:1. Для даного каталізатора було визначено питому площу поверхні та розмір пор і становить  $17,3 \text{ м}^2/\text{г}$  та  $13,8 \text{ нм}$ . Реакцію проводили при температурі  $370 \text{ }^\circ\text{C}$ , час реакції  $0,6 \text{ год}$ . Реакційний потік містив оцтову кислоту, формальдегід, метанол, воду, кисень й азот. В процесі окиснення метанолу і оцтової кислоти при використанні каталізаторів складу  $V_{10}Bi_5W_{18,4}O_{74}$ , у вказаних умовах вдалося досягнути виходу акрилатів (акрилової кислоти та метилакрилату) близько 50 % при селективності утворення акрилатів 78 % і конверсії оцтової кислоти 64 %.

У роботі [68] описано спосіб отримання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти, в якому метанол частково окиснюється до формальдегіду. Одержано газоподібну суміш продуктів, яка містить оцтову кислоту і формальдегід. Оцтова кислота використовується в надлишку відносно формальдегіду. Формальдегід, який присутній в реакційній газовій суміші, бере участь у процесі альдольної конденсації з оцтовою з утворенням акрилової кислоти. В подальшому непрореаговану оцтову кислоту відділяють від цільового продукту. Вихід акрилової кислоти становить 53,4 % при використанні

каталізаторів на основі  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .

Проаналізувавши дані дослідження, можна стверджувати, що суміщення двох методів, а саме окиснення метанолу до формальдегіду і альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, є доцільним, однак вимагає розроблення більш ефективних каталітичних систем.

Таким чином, метою дисертаційної роботи є розроблення ефективних каталізаторів реакцій конденсації та створення основ технології одержання акрилової кислоти за реакціями альдольної та окиснювальної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом (метанолом).

Для досягнення цієї мети потрібно було вирішити такі завдання:

- розробити нові ефективні каталізатори процесу газофазної альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту;
- встановити вплив якісного та кількісного складу каталізаторів на їх каталітичні властивості в процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту;
- встановити вплив параметрів здійснення процесу на конверсію реагентів, селективність та вихід продуктів досліджуваного процесу; встановити оптимальні умови його здійснення;
- встановити вплив модифікації поруватої структури каталізаторів на їх каталітичні властивості в процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту;
- визначити ефективність розроблених каталізаторів у процесі окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом в акрилову кислоту та метилакрилат;
- встановити вплив поруватої структури каталізаторів на їх каталітичні властивості в процесі окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом в акрилову кислоту та метилакрилат;
- визначити вплив фізико-хімічних властивостей поверхні каталізаторів на їх каталітичні властивості в процесах синтезу акрилової кислоти альдольною та окиснювальною конденсацією;

- побудувати математичну модель процесу конденсації метанолу з оцтовою кислотою та виконати його оптимізацію;
- запропонувати принципову технологічну схему одержання акрилової кислоти та метилакрилату альдольною та окиснювальною конденсацією.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1. Приготування та модифікація каталізаторів

В роботі було розроблено ряд нових каталітичних систем на носії та масивних. Це каталітичні системи складу  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5\text{--WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5\text{--MoO}_3$ ,  $\text{V-Ti-PO}_4$ ,  $\text{TiPO}_4$ .

Для здійснення досліджуваного процесу каталізатори складу  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5\text{--WO}_3$  готували методом імпрегнації, тобто просочення. Як носій використовували силікагель марки КСКГ з розміром гранул 1,5-3 мм.

Вміст активної фази становив 20 % від загальної маси каталізатора. Атомне співвідношення між компонентами активної фази на носії  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5\text{--WO}_3$ , становило  $\text{B:P:(W+V)}=3:1:0,3$  атомне співвідношення  $\text{W:V}=2:3$ . Як джерело бору використовували борну кислоту, фосфору – діамоній гідрофосфат, ванадію – метаванадат амонію, вольфраму – фосфорвольфрамову кислоту. Необхідні наважки неорганічних сполук, перелічених вище, розчиняли у воді.

Модифікація власне скелету каталізатора складу  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5\text{--WO}_3$  полягала у гідротермальній обробці силікагелю –  $\text{SiO}_2$  за підвищених температур і тиску водяної пари. Процес обробки здійснювали в автоклаві, виготовленому з нержавіючої сталі загальним об'ємом  $45 \text{ см}^3$ . Наважку силікагелю завантажували у кварцовій посудині, а воду об'ємом 7 мл заливали на дно, після цього автоклав герметизувався. Температура впродовж 3 годин здійснення модифікації становила 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250 °С, а тиск водяної пари досягав відповідно  $4,4 \cdot 10^5$ ,  $4,7 \cdot 10^5$ ,  $5 \cdot 10^5$ ,  $5,3 \cdot 10^5$ ,  $5,6 \cdot 10^5$ ,  $5,9 \cdot 10^5$ ,  $6,2 \cdot 10^5$  Па. При обробці вологість модифікованого матеріалу досягала 80 – 85%. По завершенню обробки автоклав різко охолоджували під струменем холодної води. Після вивантаження оброблений силікагель піддавався сушінню спочатку в сушильній шафі, а потім у муфелі. Аналогічно виконували гідротермальну обробку  $\text{V-Ti-PO}_4$ ,  $\text{TiPO}_4$  каталізаторів.

Розчин компонентів активної фази готували у колбі при постійному перемішуванні та підвищеній температурі (90 °С). Для покращення розчинності

солей додавали по 3 мл аміачної води (гідроксид амонію 25 %) при завершенні процесу розчинення. Готовий розчин зливали у фарфорові чаші, заповнені попередньо просушеним та модифікованим силікагелем, і поміщали їх на водяну баню з робочою температурою  $80 \pm 10$  °С. В міру випаровування води з чаш збільшували частоту перемішування суміші до її повного зневоднення. На кінець операції отримали гранули каталізатора з рівномірно жовтим забарвленням. Поверхневу вологу усували шляхом витримання зразків у сушильній шафі протягом 8 годин при 150 °С. Після сушіння каталізатор ставили до муфельної печі та прожарювали при 400 °С впродовж 6 годин.

Для здійснення досліджуваного процесу каталізатори складу  $\text{SiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5\text{--MoO}_3$  готували методом імпрегнації, тобто просочення. Як носій використовували силікагель марки КСС-3 (питома поверхня  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ ) з розміром гранул 1,5-3 мм. Вміст активної фази становив 20 % від загальної маси каталізатора. Атомне співвідношення між компонентами активної фази на носії приготовано каталізатори з атомним співвідношенням компонентів В:Р(Мо+V) відповідно 3:1:0,3. Вміст оксидів  $\text{MoO}_3$  і  $\text{V}_2\text{O}_5$  змінювали таким чином, щоб співвідношення V/Mo в каталізаторі становило 0,05, 0,3 та 0,6. Як джерело бору використовували борну кислоту, фосфору – диамоній гідрофосфат, ванадію – метаванадат амонію, вольфраму – амоній молібденовокислий. Необхідні наважки неорганічних сполук, перелічених вище, розчиняли у воді. Приготування каталізаторів здійснювали аналогічно як описано вище.

## 2.2. Дослідження каталітичної активності

Каталітичну активність приготованих каталізаторів досліджували при температуру процесу 300 - 400 °С з інтервалом 25 °С, при атмосферному тиску та часі контакту 4 - 16 с у проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора, тестові зразки якого розміщувалися на фіксованій сітці (рис. 2.1).

Час контакту розраховували за формулою:

$$\tau_k = \frac{g_{кат}}{V_n \cdot \rho_{кат}} \quad (2.1)$$

де  $\tau_k$  – час контакту, с;

$V_{\text{п}}$  – швидкість потоку газової суміші,  $\text{см}^3/\text{с}$ .

$\rho_{\text{кат}}$  – насипна густина каталізатора,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;

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

Суміш реагентів зі збірника 1 подавали насосом-дозатором 2 у реактор 3, в якому вони випаровувалися та у випадку окиснювальної конденсації перемішувалися з киснем, повітрям або киснево-азотною сумішшю заданого складу. Газоподібна реакційна суміш проходила через каталізатор, на якому відбувається спочатку окиснення метанолу до формальдегіду, який далі реагуватиме з оцтовою кислотою з утворенням акрилової кислоти та метилакрилату.

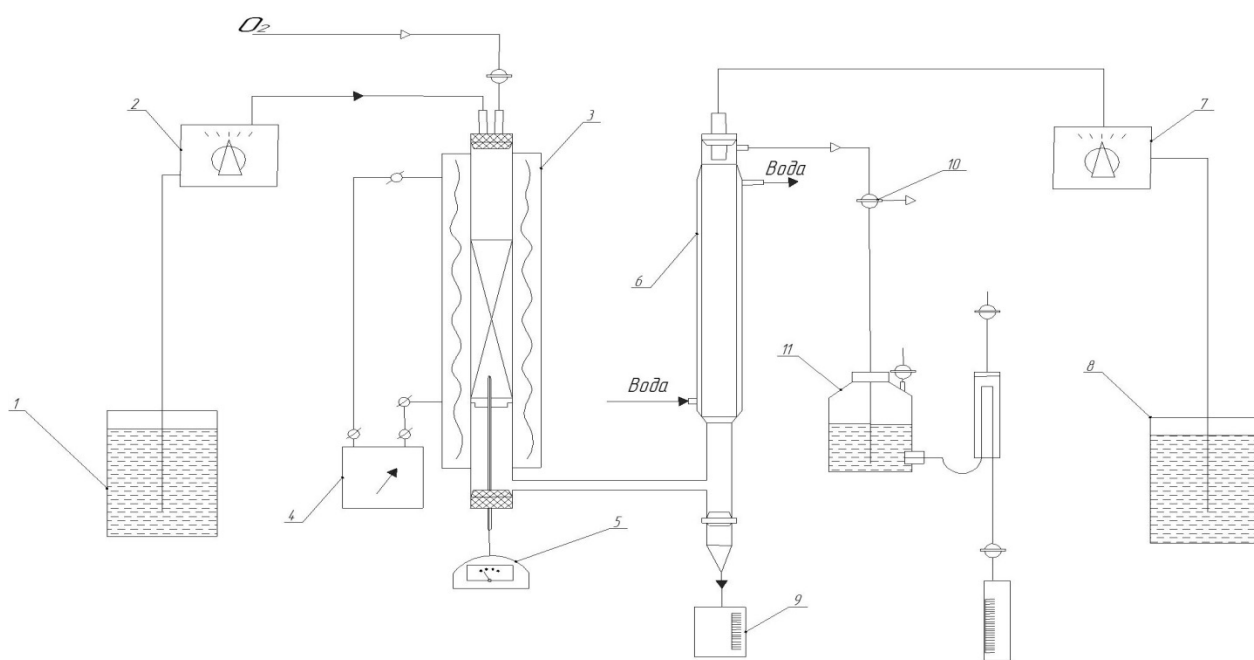


Рис. 2.1. Схема реакційної установки проточного типу для процесів конденсації: 1, 8, 9 – збірник; 2, 7 – дозатор; 3 – реактор; 4 – терморегулятор Sestos D1s-vr-220; 5 – хромель-алюмелева термопара (тип К); 6 – зрошувальна колона; 10 – триходовий кран; 11 – газометр

Реактор трубчастого типу, кварцовий, довжиною 230 мм та внутрішнім діаметром 6 мм, із зовнішнім електричним обігрівом. Робочу температуру встановлювали і контролювали одноканальним терморегулятором 4, а

вимірювали термopарою 5 типу К (ТХА). Потік реакційної суміші та продуктів після реактора надходив у зрошувач з насадкою колонного типу 6. Зрошувальна дистильована вода подавалася дозатором 7 зі збірника 8.

Вловлені продукти реакції з низу колони самотоком через кран зливали у збірник 9, з якого відбирали проби для аналізу хроматографічним методом. Зверху колони продукти у газовій фазі (у випадку їх утворення) відбирали на аналіз через триходовий кран 10, а їх об'єм визначали за допомогою газометра 11.

### **2.3. Методика визначення фізико-хімічних характеристик поверхні каталізаторів**

Внутрішню структуру каталізатора, а саме питому площу поверхні та пористість, розраховували методом Барретта – Джойнера – Халенди з ізотерм адсорбції-десорбції азоту при температурі  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , які одержували за допомогою аналізатора сорбції газу QuantaChrome AutoSorb. Питома площа поверхні та розподіл пор за розмірами розраховується програмним забезпеченням аналізатора з ізотерми теплової десорбції азоту. З розподілу пор за розмірами тим же програмним забезпеченням розраховуються середній розмір пор, загальний об'єм пор та окремо об'єм мезопор (2-50 нм). Підготовку зразків здійснювали шляхом їх дегазації азотом при температурі  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 20 год.

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

$$n_{r_1-r_2} = \frac{\int_{r_1}^{r_2} dV(r)dr}{\int_0^{\infty} dV(r)dr} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

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

$\int_{r_1}^{r_2} dV(r)dr$  – об'єм пор радіусом  $r_1 - r_2$  нм;

$\int_0^{\infty} dV(r)dr$  – загальний об'єм пор каталізатора.

Кислотні властивості поверхні каталізаторів досліджували методом термопрограмованої десорбції аміаку (ТПДА). У скляний реактор поміщали наважку каталізатора масою приблизно 0,1 г, яку прогрівали при температурі  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 30 хв в потоці гелію. Швидкість і ступінь нагріву реактора регулювали автоматично за допомогою програми. Після зниження температури до



50 °С зразок насичували аміаком протягом 30 хв. З насиченого зразка в потоці гелію при 50 °С видаляли фізично адсорбований аміак. Після цього проводили термопрограмований нагрів зразка із швидкістю 17 °/хв. Процес термодесорбції аміаку в інтервалі температур 20 – 650 °С контролювали з допомогою детектора по теплопровідності і реєстрували у вигляді спектра ТПДА. Кількість десорбованого аміаку в процесі нагрівання визначали титруванням розчином соляної кислоти на виході з установки. Таким чином визначали концентрацію кислотних активних центрів та їх розподіл за силою на поверхні каталізатора.

#### **2.4. Методика хроматографічного аналізу продуктів реакцій**

Продукти реакції визначали на газовому хроматографі. Рідкі продукти ідентифікували полум'яно-іонізаційним детектором, а газоподібні – детектором по теплопровідності (катарометром). Хроматографічні колонки розділення рідких речовин були наповнені: сорбентом “Полісорб-1”, довжина колонки становила – 3 м, а внутрішній діаметр – 4 мм та хроматоном N-AW-DMCS + 15 % Reoplex-400, довжина колонки становить 3 м, внутрішній діаметр – 4 мм. Як газ-носій використовували гелій з витратою 0.8 л/год. Витрата спалюваного повітря у детекторі становила 2 см<sup>3</sup>/с, а водню – 0,4 см<sup>3</sup>/с. Діапазон робочих температур в термостаті колонки задавався програмою і регулювався програмним інтегрально-диференціальним регулятором. Програма температур була наступною: мить введення проби вважалася запуском програми і температура витримувалася на позначці 110 °С протягом 7 хвилин, після чого температуру піднімали до 170 °С за 15 хв та витримували на цьому рівні протягом 20 хвилин.

При роботі з хроматографічною колонкою, що наповнена хроматоном N-AW-DMCS + 15 % Reoplex-400 аналіз проводили в ізотермічному режимі при температурі в термостаті колонки 150 °С. Як газ-носій використовували гелій з витратою 0.8 л/год. Витрата спалюваного повітря у детекторі становила 2 см<sup>3</sup>/с, а водню – 0,4 см<sup>3</sup>/с.

Колонка катарометра, на якій проводили визначення газоподібних речовин – продуктів повного і неповного окиснення, була заповнена сорбентом Na-X, її довжина – 2 м, а внутрішній діаметр – 4 мм. Температура в термостаті – кімнатна.

Концентрація утворених продуктів:

$$C_i = \frac{n_i}{V_i \cdot t \cdot 1000} \quad (2.3)$$

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

Конверсію реагентів визначали за формулою:

$$X_A = \frac{n_A^0 - n_A^k}{n_A^0} 100 \%, \quad (2.4)$$

де  $X_A$  – конверсія реагента А, %;

$n_A^0$  – кількість реагента А на вході в реактор, моль;

$n_A^k$  – кількість реагента А на виході з реактора, моль.

Селективність утворення  $i$ -го продуктом за реагентом А розраховували за формулою:

$$S_i^A = \frac{n_A^i}{n_A^0 - n_A^k} 100 \% \quad (2.5)$$

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

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

Для оцінки селективності каталізаторів у процесі окиснювальної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом додатково використовували ефективну сумарну селективність утворення акрилової кислоти та метилакрилату, при розрахунку якої не враховується перетворення оцтової кислоти у метилацетат. В умовах реакції метилацетат і оцтова кислота легко конвертують одне в одного, тому метилацетат можна вважати як реагент. Утворений в процесі метилацетат передбачається рециркулювати на стадію синтезу. Ефективну сумарну селективність утворення акрилової кислоти та метилакрилату розраховували за формулою:

$$S_{AK+MA}^{OK} = \frac{n_{OK}^{AK+MA}}{n_{OK}^0 - n_{OK}^k - n_{OK}^{MA}} 100 \% \quad (2.6)$$

де  $S_{AK+MA}^{OK}$  – сумарна ефективна селективність утворення акрилової кислоти та метилакрилату за оцтовою кислотою, %;

$n_{OK}^{AK+MA}$  – кількість ОК, що витратилась на утворення АК та МА, моль,

$n_{OK}^{MAц}$  – кількість ОК, що витратилась на утворення Мац, моль.

## 2.5. Об'єкти досліджень

Для виконання досліджень використовували наступні реагенти: оцтова кислота, формальдегід, метанол, кисень. Продуктами досліджуваних процесів є акрилова кислота, метилакрилат, метилацетат, ацетон. Наведемо основні властивості використаних реагентів та утворених продуктів.

### Метанол

Для досліджень використовували метанол фірми Merck. Вміст основної речовини 99,9 %.

Таблиця 2.1

#### Властивості метанолу

№	Метанол	CH <sub>3</sub> OH
1	Молекулярна маса, г/моль	32,04
2	Густина, г/см <sup>3</sup>	0,7918
3	В'язкість при 25 °С, мПа·с	0,5513
4	Температура кипіння, °С	64,5
5	Температура плавлення, °С	-98
6	Температура самозаймання, °С	500
7	Вибухові границі, об.%	6,0-34,7
8	Розчинність у воді	змішується

Метанол використовують для виробництва формальдегіду, з якого виготовляють карбамідні, меламінові і фенолформальдегідні смоли. Значну кількість метанолу також використовують у лакофарбовій промисловості для виготовлення розчинників, при виробництві лакофарбової продукції.

## Оцтова кислота

Для досліджень використовували оцтову кислоту фірми Merck з чистотою 99,6 %.

Таблиця 2.2

### Властивості оцтової кислоти

№	Оцтова кислота	CH <sub>3</sub> COOH
1	Молекулярна маса, г/моль	60,05
2	Густина, г/см <sup>3</sup>	1,0446
3	В'язкість при 25 °С, мПа·с	1,056
4	Температура кипіння, °С	118
5	Температура плавлення, °С	17
6	Температура спалаху, °С	39
7	Температура самозаймання, °С	463
8	Вибухові границі, об.%	4-19,9
9	Розчинність у воді	змішується

У хімічній промисловості оцтову кислоту застосовують при виробництві пластичних мас, різноманітних барвників, лікарських речовин, штучного волокна (ацетатний шовк) та інших речовин. Оцтову кислоту використовують як розчинник. Перебуваючи у стані пари в повітрі, кислота пошкоджує очі, ніс та горло вже за концентрації понад 10 мг/м<sup>3</sup>.

## Формальдегід

Як джерело формальдегіду використовували параформ фірми Merck з чистотою 95,0 %. Для приготування розчину формаліну готували розчин параформу з дистильованою водою при співвідношенні параформ:вода=40:60. Розчин параформу при постійному перемішуванні нагрівали на водяній бані з додаванням кристалика гідроксиду натрію для кращого розчинення при температурі 85 °С. Процес проводили поки весь параформ не розчиниться і розчин не стане повністю прозорим. Після розчинення даний розчин

відфільтрували і визначали концентрацію отриманого розчину. Концентрацію приготованого розчину формальдегіду (формаліну) визначали титриметричним методом. У бюретку наливаємо стандартний розчин 0,1 н NaOH до нульової позначки, слідкуючи, щоб у носику бюретки не було пухирців повітря. В хімічний стакан об'ємом 100 мл додаємо 8 мл дистильованої води, 100 мкл формаліну та 0,15 г гідроксиламіну солянокислого і даємо розчину настоятися 10 хв. Перед титруванням до аналізованого розчину додавали три краплі індикатора - метил оранжевий, після чого розчин змінює своє забарвлення з прозорого на оранжеве. Потім розчин титруємо до зміни забарвлення. Титрування повторюємо тричі, концентрацію розчину визначаємо за середньоарифметичним значенням об'ємів.

Таблиця 2.3

**Властивості формальдегіду**

№	Формальдегід	CH <sub>2</sub> O
1	Молекулярна маса, г/моль	30,03
2	Густина, г/см <sup>3</sup>	0,8153
3	Густина пари за повітрям	1,067
4	Температура кипіння, °С	-19
5	Температура плавлення, °С	-118
6	Температура руйнування, °С	20
7	Вибухові границі, об.%	7±1
8	Розчинність у воді	змішується

Формальдегід в основному використовується для виробництва смол, покриттів та термопластичних мас. Газоподібний формальдегід є безбарвним і має характерний різкий, подразнюючий запах. Смертельна доза 40 % водного розчину формальдегіду (формаліну) становить 10-50 г. Гранично допустима концентрація формальдегіду в повітрі становить 0,2 мг/м<sup>3</sup>.

## Ацетон

Таблиця 2.4

### Властивості ацетону

№	Ацетон	$C_3H_6O$
1	Молекулярна маса, г/моль	58,08
2	Густина, г/см <sup>3</sup>	0,7899
3	В'язкість при 10 °С, мПа·с	0,36
4	Температура кипіння, °С	56,1
5	Температура плавлення, °С	-95
6	Температура спалаху, °С	-17
7	Температура самозаймання, °С	610
8	Вибухові границі, об.%	2,15-13,00

Ацетон використовують як розчинник жирів, олив, багатьох смол, нітролаків, сургучу, каніфолі. Завдяки своїй малій токсичності, добрій розчинній здатності ацетон широко застосовується на підприємствах хімічної чистки. Гранично допустима концентрація ацетону в повітрі становить 200 мг/м<sup>3</sup>.

## Метилакрилат

Таблиця 2.5

### Властивості метилакрилату

№	Метилакрилат	$C_4H_6O_2$
1	Молекулярна маса, г/моль	86,09
2	Густина, г/см <sup>3</sup>	0,96
3	Температура кипіння, °С	80,2
4	Температура плавлення, °С	-75
5	Температура спалаху, °С	27±1
6	Вибухові границі, об.%	2,8±0,1
7	В'язкість при 20 °С, мПа·с	0,51
8	Розчинність у воді	5,2 г / 100 мл

Метилакрилат застосовують в органічному синтезі для виробництва поліметилакрилату, і як співмономер полімеризації акриловими та вініловими мономерами. Є реагентом у синтезі різноманітних фармацевтичних сполук.

### Акрилова кислота

Таблиця 2.6

#### Властивості акрилової кислоти

№	Акрилова кислота	$C_3H_4O_2$
1	Молекулярна маса, г/моль	72,03
2	Густина, г/см <sup>3</sup>	1,051
3	Температура кипіння, °С	141,9
4	Температура плавлення, °С	13
5	Температура спалаху, °С	68
6	Розчинність у воді	зміщується

Акрилова кислота та її похідні використовуються при виробництві акрилових емульсій для лакофарбових матеріалів, просочення тканин і шкіри, в якості сировини для поліакрилнітрильних волокон і акрилових каучуків, будівельних сумішей і клеїв. Значна частина акрилової кислоти використовується також при виробництві суперабсорбентів. Гранично допустима концентрація акрилової кислоти в повітрі становить 5 мг/м<sup>3</sup>.

### Метилацетат

Таблиця 2.7

#### Властивості метилацетату

№	Метилацетат	$C_3H_6O_2$
1	2	3
1	Молекулярна маса, г/моль	74,08
2	Густина, г/см <sup>3</sup>	0,9330
3	Динамічна в'язкість при 25 °С, Па·с	0,362

1	2	3
4	Температура кипіння, °С	57,1
5	Температура плавлення, °С	98,1
6	Температура спалаху, °С	-9,4
7	Температура самозаймання, °С	470
8	Вибухові границі, об.%	3,15-15,60
9	Розчинність у воді	31,9 г / 100 мл

Метилацетат застосовують, в основному, в якості розчинника у виробництві лакофарбових матеріалів і як компонент багатьох промислових і побутових розчинників, клеїв, композиційних лаків, шпаклівок, магнітних стрічок, автокосметики, ефірів целюлози, полівінілацетату, поліметилметакрилату, рослинних і тваринних жирів, багатьох синтетичних смол. Гранично допустима концентрація метилацетату в повітрі становить 100 мг/м<sup>3</sup>.

### Носії

Для досліджень використовували силікагель фірми «Хімлаборреактив».

Таблиця 2.8

#### Характеристика носіїв - силікагелю

№	Характеристика	КСС-3	КСКГ
1	Питома площа поверхні, м <sup>2</sup> /г	600	365
2	Насипна густина, г/дм <sup>3</sup>	600-700	400-500
3	Розмір гранул, мм	1,5-3	1,5-3



### РОЗДІЛ 3. РОЗРОБЛЕННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ ПРОЦЕСУ АЛЬДОЛЬНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ

Одним із найважливіших напрямків покращення техніко-економічних показників хіміко-технологічного процесу є розроблення високоселективних каталітичних систем. Незважаючи на значні досягнення в області вдосконалення каталізаторів реакцій альдольної та окиснювальної конденсації, проблема розроблення каталізаторів з прогнозованими активністю та селективністю є актуальною. Серед процесів одержання акрилової кислоти альдольною та окиснювальною конденсацією з технологічної точки зору простішим є процес альдольної конденсації. Саме тому першим етапом роботи було розроблення нових каталітичних систем процесу альдольної конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою та дослідження їх ефективності.

Щодо реакцій альдольної конденсації карбонільних сполук, то традиційним важелем впливу на активність та селективність каталітичних систем є контроль за кислотно-основними властивостями їх поверхні. Відомо, що реакції альдольної конденсації формальдегіду з карбоновими кислотами можуть відбуватися на активних центрах каталізатора як основного, так і кислотного типів (розділ 1). Це відображено численними науковими працями, де пропонується застосовувати каталізатори різноманітного складу як основного, так і кислотного типів. У переважній більшості випадків застосування каталізаторів основного типу характеризується прийнятною селективністю утворення цільового продукту, проте активність таких каталізаторів є порівняно невисокою [69, 70]. Каталізатори кислотного типу, навпаки, забезпечують вищу конверсію вихідних реагентів, проте їх використання супроводжується утворенням значної кількості побічних продуктів [71, 72]. У попередніх дослідженнях встановлено, що промотування  $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$  каталізатора оксидами перехідних металів забезпечує досить високу конверсію реагентів в процесі одержання ненасичених карбонових кислот альдольною конденсацією в умовах еквімолярного співвідношення вихідних реагентів [73, 74, 75, 59]. Серед розроблених каталізаторів [76, 75, 59]  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$  та  $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3/SiO_2$  каталітичні системи є найбільш ефективними

(найвищий вихід за цільовим продуктом); вихід АК становить 50,7 % та 50,1 % відповідно при 380 °С. У той же час, найвища активність (конверсія вихідних реагентів) в реакціях альдольної конденсації насичених карбонових кислот з ФА спостерігається при застосуванні  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  каталітичної системи [76, 77]. При цьому найвища активність  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  каталізатора корелює з високою силою кислотних активних центрів його поверхні, в той час як каталізатори, що містять оксид вольфраму чи молібдену, характеризується вищою селективністю утворення цільового продукту та кислотними активними центрами помірної сили [73, 76].

У науково-технічній літературі (в тому числі і в попередніх дослідженнях [70, 79, 80]) відомі випадки, коли складні каталітичні системи мають більшу каталітичну активність та селективність порівняно з індивідуальними компонентами, які входять до їх складу, що пов'язують з утворенням хімічних сполук між компонентами каталізатора або твердих розчинів одного оксиду в іншому. Таким чином, для підвищення ефективності  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--WO}_3/\text{SiO}_2$  та  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--MoO}_3/\text{SiO}_2$  каталізаторів вирішено частково замінити оксиди вольфраму чи молібдену на оксид ванадію, що, як передбачалося, сприятиме підвищенню його активності при прийнятному рівні селективності утворення цільового продукту. На розроблених в роботі каталізаторах в процесі альдольної конденсації в досліджуваних умовах утворюється єдиний побічний продукт – ацетон, який можна використовувати як товарний продукт.

### **3.1 Альдольна конденсація оцтової кислоти з формальдегідом на каталітичних системах складу $\text{B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--MoO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ та $\text{B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5\text{--WO}_3$ на силікагелевих носіях**

Для приготування каталізаторів використовували промислово доступні носії – силікагелі марок КСС-3 та КСКГ.

Першим етапом роботи було дослідження впливу вмісту оксидів молібдену та ванадію на властивості  $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталітичної системи в процесі альдольної конденсації ОК з ФА в АК.

Для здійснення досліджень приготовано каталізатори з атомним співвідношенням компонентів В:Р(Мо+V) відповідно 3:1:0,3. Вміст оксидів  $MoO_3$  і  $V_2O_5$  змінювали таким чином, щоб співвідношення V/Мо в каталізаторі становило 0,05 ( $K_1$ ), 0,3 ( $K_2$ ) та 0,6 ( $K_3$ ) (табл. 3.1.). Як носій використано силікагель марки КСС-3 (питома поверхня  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Всі каталізатори приготовані методом просочування (розділ 2). Каталітичні властивості розроблених каталізаторів досліджували в проточній установці зі стаціонарним шаром каталізатора (розділ 2) при часі контакту 12 с.

Таблиця 3.1

#### Склад каталізаторів

№	Компоненти	Атомне співвідношення компонентів	Атомне співвідношення V/Мо	Носій
$K_1$	В:Р:(Мо+V)	3:1:(0,3)	0,05	Силікагель марки КСС-3. $S_{\text{пит}} = 600 \text{ м}^2/\text{г}$
$K_2$			0,3	
$K_3$			0,6	

Як джерело ФА використовували формалін, який одержували з параформу безпосередньо перед здійсненням реакції. Продукти реакції аналізували хроматографічним методом. Побічним продуктом в умовах здійснення реакції є ацетон, який можна виділяти як товарний продукт.

В результаті виконання експериментів встановлено, що при підвищенні температури реакції активність каталізаторів зростає у всьому інтервалі температур ( $290 \text{ }^\circ\text{C}$  –  $410 \text{ }^\circ\text{C}$ ). При цьому значне зростання конверсії спостерігається до  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  (73,9 % на каталізаторі  $K_3$ ). Подальше підвищення температури реакції (до  $410 \text{ }^\circ\text{C}$ ) не супроводжується значним збільшенням

конверсії ОК (75,6 % на каталізаторі  $K_3$ ). З рис. 3.1 видно, що найактивнішим каталізатором є  $K_3$ .

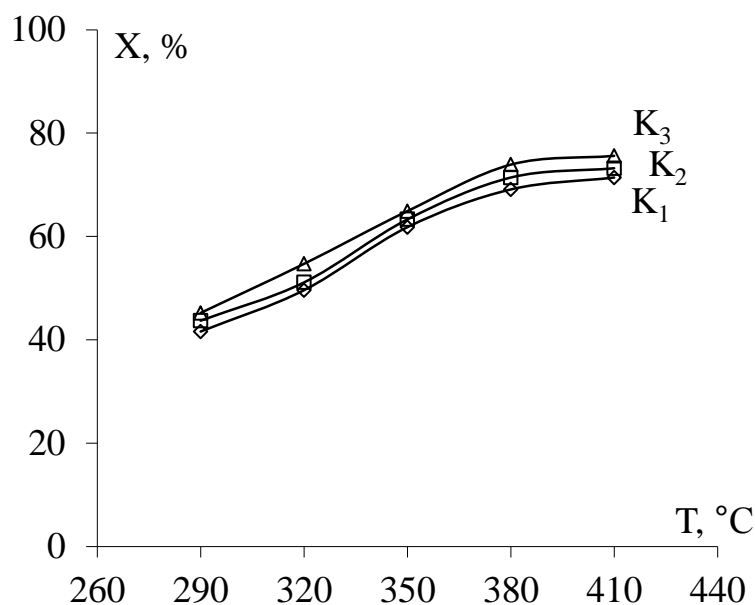


Рис.3.1. Вплив температури (T, °C) на конверсію оцтової кислоти (X, %) у присутності каталізаторів  $K_1 - K_3$ ; час контакту 12 с

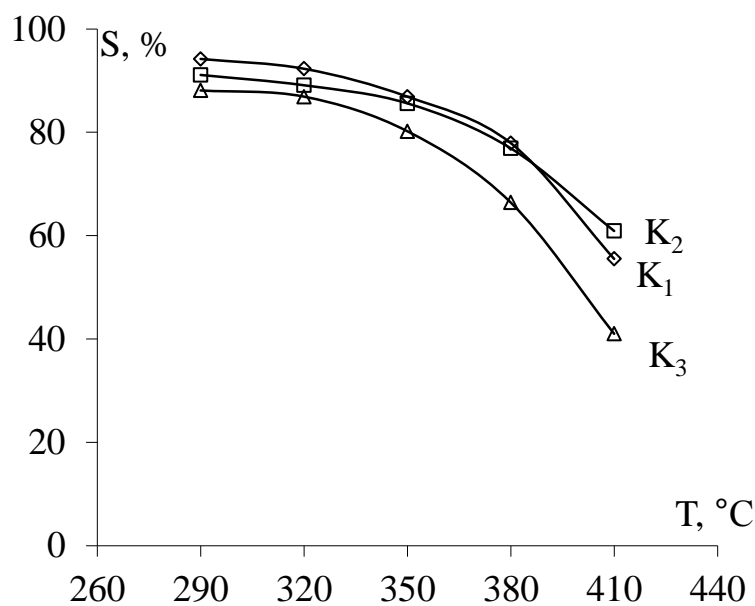


Рис. 3.2. Вплив температури (T, °C) на селективність утворення акрилової кислоти (S, %) у присутності каталізаторів  $K_1 - K_3$ ; час контакту 12 с

Висока селективність утворення АК (вище 80 %) спостерігається в інтервалі температур 290 – 350 °C на всіх досліджених каталізаторах і при підвищенні температури поступово зменшується. З рис. 3.1, 3.2 видно, що збільшення вмісту оксиду ванадію в каталізаторі супроводжується не тільки збільшенням активності

каталізатора, але і зменшенням селективності утворення АК. Максимальна селективність утворення АК (94,2 %) спостерігається при 290 °С на каталізаторі  $K_1$ .

Як видно з рис. 3.3, значний ріст виходу АК спостерігається до досягнення температури 350 °С (53,7 % на каталізаторі  $K_2$  і 54,2 % на каталізаторі  $K_1$ ). Подальше підвищення температури супроводжується незначним збільшенням виходу АК (53,8 % і 54,9 % на каталізаторах  $K_2$  і  $K_1$  відповідно). На каталізаторі  $K_3$  вихід при 380 °С є нижчим порівняно з 350 °С (49,1 % і 52,0 % відповідно). Збільшення температури понад 380 °С супроводжується зменшенням виходу АК на всіх досліджених каталізаторах, що пов'язано з різким падінням селективності утворення АК в даних умовах. Оптимальною за виходом АК слід вважати температуру 350 °С. Так, при 350 °С селективність утворення АК становить 86,9 % і 85,6 % на каталізаторах  $K_1$  і  $K_2$  відповідно, а вже при 380 °С 77,9 % і 76,9 % в присутності каталізаторів  $K_1$  і  $K_2$  відповідно.

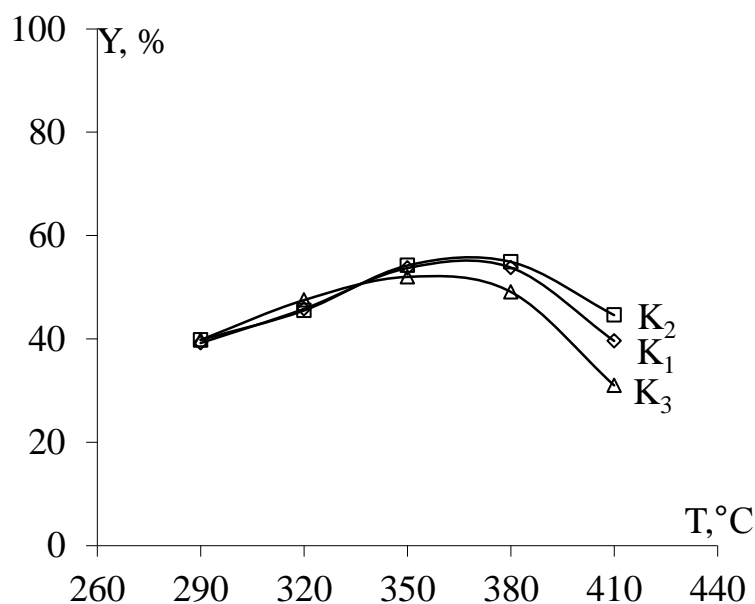


Рис. 3.3. Вплив температури (T, °C) на вихід акрилової кислоти (Y, %) у присутності каталізаторів  $K_1$  –  $K_3$ ; час контакту 12 с

Виконані дослідження показали, що введення в каталітичну систему  $V_2O_5$ – $P_2O_5$ – $MoO_3/SiO_2$  невеликої кількості оксиду ванадію замість оксиду молібдену сприяє підвищенню каталітичної активності; селективність утворення АК при цьому незначно зменшується. При використанні каталітичної системи  $V_2O_5$ – $P_2O_5$ –

MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> без додавання оксиду ванадію, дозволяє одержувати АК з виходом 50,1 %, при температурі процесу 380 °С [75]. Використання каталізатора з атомним співвідношенням V/Mo 0,3 (К<sub>2</sub>) в оптимальних умовах (температура 350 °С) дозволяє досягнути виходу АК 54,2 % при селективності її утворення 85,6 % та конверсії ОК 63,3 %. Таким чином, введення в базову каталітичну систему оксиду ванадію дозволяє дещо підвищити вихід цільового продукту (АК) і при цьому знизити оптимальну температуру здійснення процесу на 30 °С [81].

Далі в роботі було досліджено вплив вмісту оксидів вольфраму та ванадію на властивості В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> каталітичної системи в процесі альдольної конденсації ОК з ФА в АК.

Для здійснення досліджень приготовано каталітичні системи на основі сумішей оксидів бору та фосфору з оксидами вольфраму і ванадію з різними їх співвідношеннями. Як носій використано силікагель марки КСС-3 (питома поверхня 600 м<sup>2</sup>/г). Атомне співвідношення компонентів В:Р:W+V становило відповідно 3:1:0,3. Вміст оксидів WO<sub>3</sub> і V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> змінювали таким чином, щоб частка ванадію в суміші оксидів перехідних металів (WO<sub>3</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) становила 20 % (К<sub>4</sub>), 40 % (К<sub>5</sub>), 60 % (К<sub>6</sub>) та 80 % (К<sub>7</sub>) (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

**Склад каталізаторів**

№	Компоненти	Атомне співвідношення компонентів	Атомний вміст V в суміші W-V, %	Носій
К <sub>4</sub>	В:Р:(W+V)	3:1:0,3	20	Силікагель марки КСС-3. S <sub>пит</sub> = 600 м <sup>2</sup> /г
К <sub>5</sub>			40	
К <sub>6</sub>			60	
К <sub>7</sub>			80	

Процес здійснювали в інтервалі температур 290 – 410 °С при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів; час контакту 12 с.

В результаті виконання експериментів встановлено, що при збільшенні частки ванадію в суміші ванадій-вольфрам конверсія ОК помітно та рівномірно зростає (рис. 3.4). З рис. 3.4 також видно, що при підвищенні температури реакції активність каталізаторів зростає у всьому інтервалі температур (290 °С – 410 °С). При цьому значне зростання конверсії спостерігається до 380 °С (75,5 % на каталізаторі К<sub>7</sub>). Подальше підвищення температури реакції (до 380 °С) не супроводжується значним збільшенням конверсії ОК (78,5 % на каталізаторі К<sub>7</sub>).

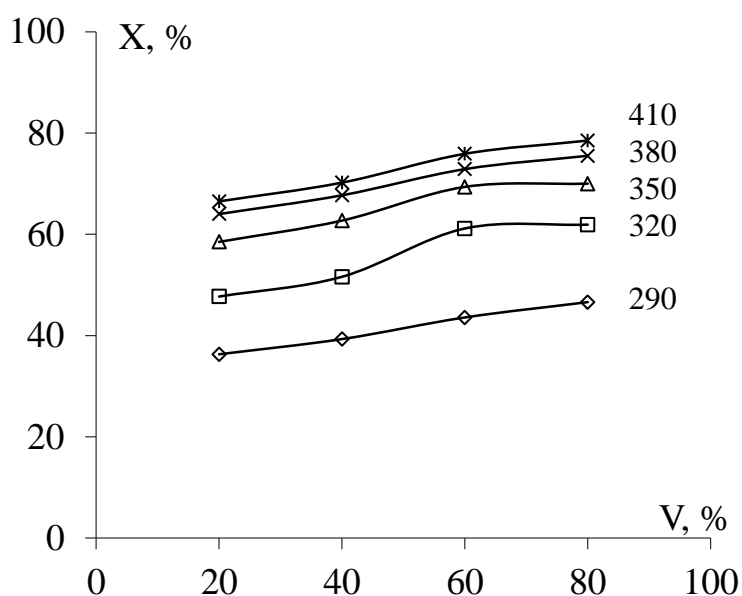


Рис.3.4. Залежність конверсії ОК (X, %) від вмісту ванадію в суміші ванадій-вольфрам, що входить до складу каталізаторів (V, %)

Таким чином, часткова заміна оксиду вольфраму на оксид ванадію також дозволяє збільшити конверсію вихідних реагентів порівняно без використання ванадію, га якому селективність утворення АК становить 88,8 %, вихід АК – 50,6 % при конверсії ОК 57,1 %. Селективність утворення цільового продукту (АК) при цьому залишається на високому рівні (рис. 3.5). Так, при частці ванадію в суміші ванадій-вольфрам 20 – 60 % (каталізатори К<sub>4</sub>, К<sub>5</sub>, К<sub>6</sub>) селективність утворення АК є високою і дещо зростає при збільшенні вмісту ванадію.

Максимального значення селективності утворення цільового продукту вдалося досягнути при температурі процесу 290 °С та вмісті ванадію в суміші ванадій-вольфрам 60 % (К<sub>6</sub>) – 95,5 %. Збільшення температури здійснення реакції до 320 °С майже не супроводжується зниженням селективності (93,7 % на цьому

ж каталізаторі) при помітному підвищенні конверсії ОК, а як наслідок і виходу АК (рис. 3.5). При підвищенні температури понад 320 °С селективність утворення АК зменшується для всіх співвідношень V:W у каталізаторі.

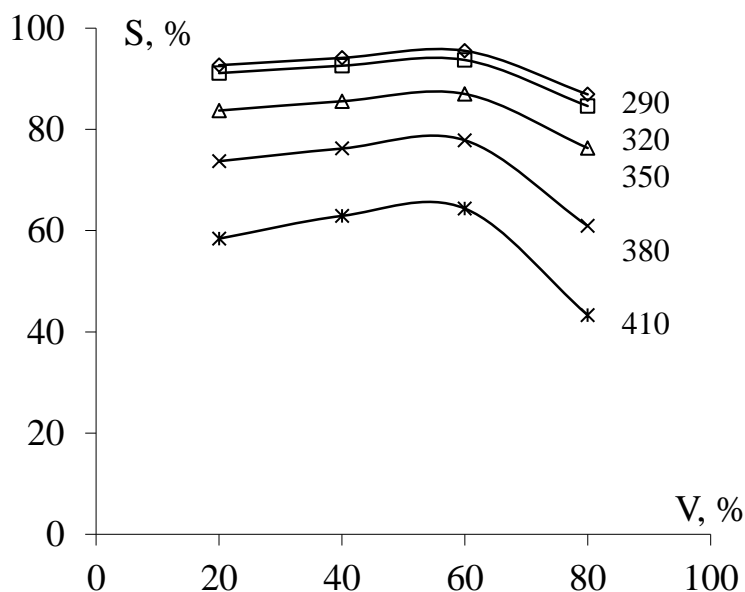


Рис. 3.5. Залежність селективності утворення АК (S, %) від вмісту ванадію в суміші ванадій-вольфрам (V, %), що входить до складу каталізаторів

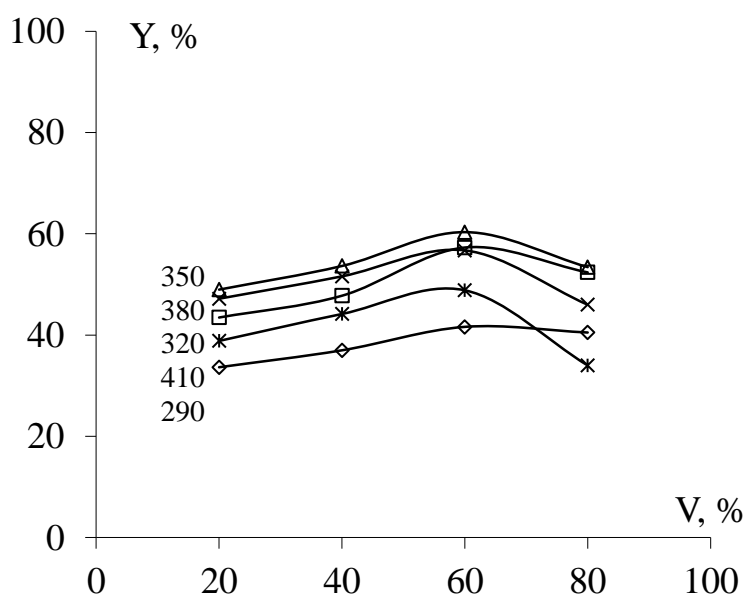


Рис. 3.6. Залежність виходу АК (Y, %) від вмісту ванадію в суміші ванадій-вольфрам (V, %), що входить до складу каталізаторів

Найвищі значення виходу АК спостерігаються на каталізаторі K<sub>6</sub> (вміст ванадію в суміші ванадій-вольфрам 60 %) в усьому інтервалі температур



(рис. 3.6). Таким чином, вміст ванадію в суміші ванадій-вольфрам 60 % є кращим за виходом цільового продукту.

Отже, оптимальними умовами для конденсації ОК з ФА в АК є температура 350 °С в присутності каталізатора К<sub>6</sub> у якому вміст ванадію в суміші ванадій-вольфрам 60 %. В таких умовах досягається вихід АК 60,3 % при селективності її утворення 87,0 %, що є кращими результатами, ніж на каталізаторі К<sub>2</sub> (вихід АК 54,2 % при селективності її утворення 85,6 % та конверсії ОК 63,3 %).

Ефективність кращої В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>–Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>–WО<sub>3</sub>–V<sub>2</sub>О<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> каталітичної системи (К<sub>6</sub>) також було досліджено з використанням іншого промислово доступного носія – силікагелю марки КСКГ (питома поверхня 365 м<sup>2</sup>/г).

Вміст оксидів WО<sub>3</sub> і V<sub>2</sub>О<sub>5</sub> аналогічно до каталізаторів К<sub>4-7</sub> змінювали таким чином, щоб частка ванадію в суміші оксидів перехідних металів (WО<sub>3</sub> + V<sub>2</sub>О<sub>5</sub>) становила 20 % (К<sub>8</sub>), 40 % (К<sub>9</sub>), 60 % (К<sub>10</sub>) та 80 % (К<sub>11</sub>) (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

### Склад каталізаторів

№	Компоненти	Атомне співвідношення компонентів	Атомний вміст V в суміші W-V, %	Носій
К <sub>8</sub>	В:Р:(W+V)	3:1:0,3	20	Силікагель марки КСКГ. S <sub>пит</sub> = 365 м <sup>2</sup> /г
К <sub>9</sub>			40	
К <sub>10</sub>			60	
К <sub>11</sub>			80	

Вплив вмісту промотора з атомним співвідношенням W:V на вихід АК наведено на рис. 3.7. Видно, що зі збільшенням температури вихід АК поступово зростає від температури 290 до 350 °С. При температурі 380 °С спостерігається найвище значення виходу для чотирьох аналізованих каталізаторів. Найменше значення при цій температурі спостерігається на каталізаторі К<sub>8</sub> – 53,9 %, а найбільше на каталізаторі К<sub>10</sub> – 57,0 %.

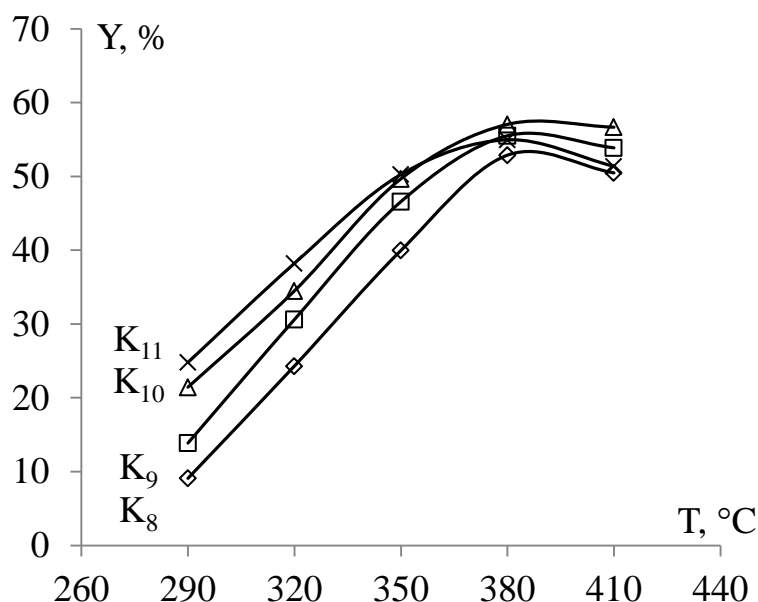


Рис. 3.7. Вплив складу каталізатора та температури на вихід АК. Мольне співвідношення ОК:ФА=1:1; час контакту 8 с

Отже, найефективнішим каталізатором даної серії в процесі альдольної конденсації ОК та ФА є каталізатор  $K_{10}$ , на якому спостерігається максимальний вихід АК (57,0 %) при селективності її утворення 89,0 %, конверсія оцтової кислоти при цьому становить 64,1 %. Каталізатор  $K_{10}$  слід вважати кращим з досліджених, оскільки саме його використання дозволяє одержувати співрозмірний вихід цільового продукту (АК) 57 % при меншому часі контакту – 8 с (на каталізаторі  $K_6$  вихід АК становить 60,3 % при часі контакту 12 с). Отже, каталізатор  $K_{10}$  може забезпечити вищу питому продуктивність.

Для встановлення оптимального часу контакту процесу одержання акрилової кислоти шляхом альдольної конденсації ОК з ФА дослідження здійснювали на кращому каталізаторі  $K_{10}$  (атомне співвідношення W:V = 2:3); температуру змінювали в межах 290 – 410 °C з інтервалом 30 °C, а час контакту змінювали від 2 до 16 с.

Як видно з рис. 3.8, при збільшенні часу контакту в інтервалі 2 – 8 с конверсія ОК помітно зростає при всіх температурах здійснення процесу. Подальше збільшення часу контакту меншою мірою впливає майже не впливає на ріст конверсії ОК, особливо при температурах 350 – 410 °C.

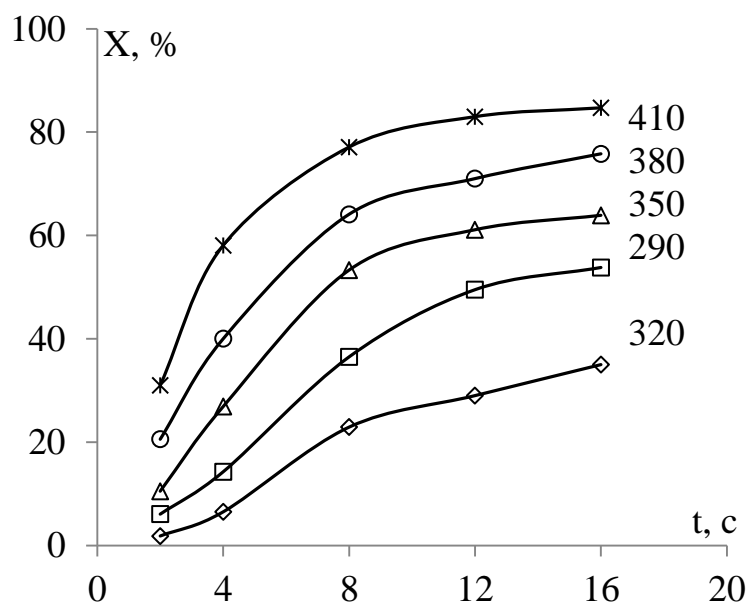


Рис. 3.8. Вплив часу контакту та температури на конверсію ОК. Мольне співвідношення ОК:ФА=1:1

Підвищення температури супроводжується ростом конверсії ОК в усьому інтервалі температур (рис. 3.8). Найвище значення конверсії ОК спостерігається при температурі 410 °C і часі контакту 16 с – 84,7 %.

Як видно з рис. 3.9, в інтервалі температур 290 – 350 °C час контакту майже не впливає на селективність утворення акрилової кислоти і вона залишається на сталому високому рівні (94,9 – 89 %).

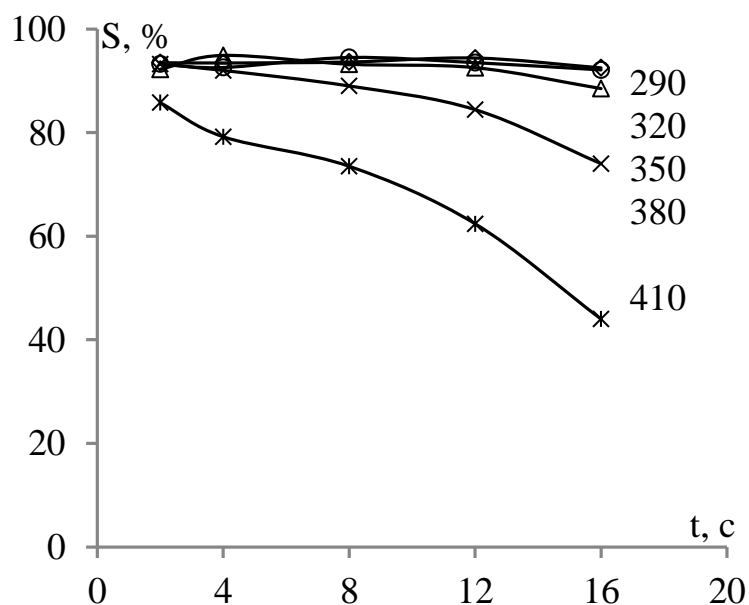


Рис. 3.9. Вплив часу контакту на селективність утворення АК. Мольне співвідношення ОК:ФА=1:1

При температурах 380 – 410 °С селективність помітно зменшується з ростом часу контакту. Таким чином, можна здійснювати процес при температурі 290 – 350 °С при будь-якому з досліджених часів контакту, а також при температурі 380 °С в межах часу контакту 2 – 8 с, де селективність утворення цільового продукту становить близько 90 % і вище.

Як видно з рис. 3.10, загалом вихід АК зростає при підвищенні часу контакту і температури. Дещо складнішою є залежність виходу від часу контакту при температурах 380 – 410 °С. Так, при температурі 410 °С при збільшенні часу контакту від 2 с до 8 с вихід акрилової кислоти зростає і досягає максимального значення 56,7 %. При подальшому збільшенні часу контакту вихід АК різко зменшується.

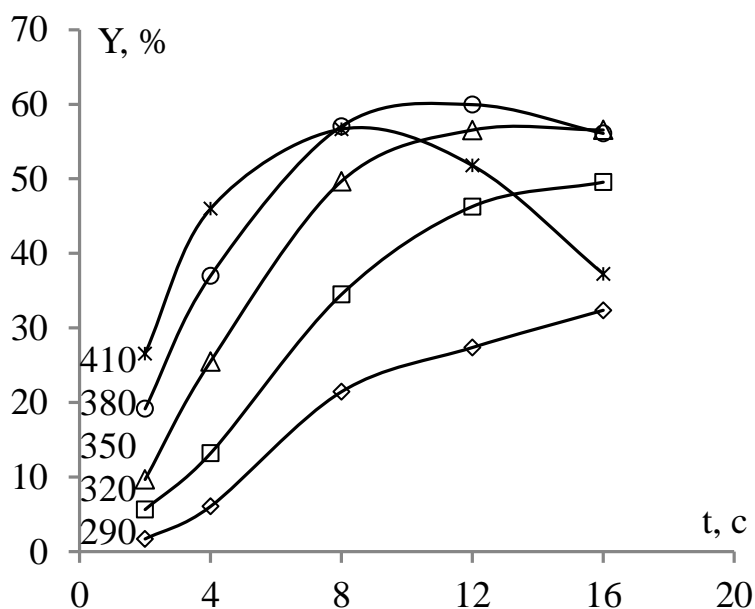


Рис. 3.10. Вплив часу контакту та температури на вихід АК. Мольне співвідношення ОК:ФА=1:1

При збільшенні часу контакту при температурі процесу 380 °С вихід АК плавно збільшується і досягає свого максимуму при часі контакту 12 с і становить 59,9 %. Проте, оптимальним часом контакту слід вважати час контакту 8 с, оскільки саме за таких умов можна отримати вищу продуктивність каталізатора.

Отже, оптимальними умовами здійснення процесу конденсації ОК з ФА з утворенням АК є температура 380 °С та час контакту 8 с на каталізаторі  $K_{10}$  з

атомним співвідношенням  $W:V = 2:3$ . За цих умов вдалося досягнути виходу АК 57 % при селективності її утворення 89 % та конверсії ОК 64,1 %.

Підсумовуючи ідею часткової заміни оксиду вольфраму у  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізаторі на оксид ванадію, стає очевидним, що використання каталізаторів, що містять у своєму складі оксиди одночасно двох перехідних металів дозволило підвищити вихід цільового продукту до рівня 57 % (табл. 3. 4). При цьому селективність утворення АК залишилася на аналогічному рівні (від 88,8 % на  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізаторі до 89 % на  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізаторі). Слід зазначити, що суміш лише оксидів перехідних металів, нанесених на носій ( $WO_3-V_2O_5/SiO_2$ ), характеризується низькою ефективністю в досліджуваному процесі (вихід АК становить 11,6 % при селективності її утворення 27,7 %) [82].

Таблиця 3.4

#### Порівняння ефективності каталізаторів

Каталізатор Параметри	$B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$	$B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5/SiO_2$	$B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$
Конверсія, %	57,1	62,2	64,1
Селективність, %	88,8	76,5	89,0
Вихід, %	50,6	47,6	57,0
Оптимальні умови	$T = 380\text{ }^\circ\text{C}, \tau = 8\text{ с}$	$T = 380\text{ }^\circ\text{C}, \tau = 8\text{ с}$	$T = 380\text{ }^\circ\text{C}, \tau = 8\text{ с}$

Крім того, порівнюючи каталітичні властивості каталізаторів серії  $K_4 - K_7$  та  $K_8 - K_{11}$ , видно, що носій також має помітний вплив на каталітичні властивості, причому якісний та кількісний склад як активної фази, так і носія були збережені.

Таким чином, очевидно є необхідність дослідження впливу параметрів поруватої структури каталізаторів на їх властивості в реакції альдольної конденсації ОК з ФА в АК та встановлення оптимальних параметрів поруватої структури каталізатора.

### **3.2. Альдольна конденсація оцтової кислоти з формальдегідом на $V_2O_3$ – $P_2O_5$ – $V_2O_5$ – $WO_3/SiO_2$ каталізаторах, модифікованих гідротермальним методом**

Відомо, що при роботі з твердими каталізаторами порувата структура каталізатора забезпечує певну питому поверхню, може впливати на область перебігу реакції, селективність і має прямий зв'язок з адсорбцією на поверхні каталізатора [83]. Таким чином, формування оптимальної поруватої структури каталізатора є невід'ємним етапом на шляху підвищення його ефективності.

Як встановлено в попередньому розділі, вагомий вплив на каталітичні властивості твердих каталізаторів має носій, що використовується для його синтезу. Основними характеристиками носія є параметри його поруватої структури, такі як розмір пор та питома поверхня. Таким чином, здійснення контролю за параметрами поруватої структури каталізаторів може дозволити впливати на його каталітичні властивості в процесі одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом.

З метою регулювання поруватої структури каталізаторів в останні роки було кілька спроб використання структурованих носіїв типу SBA-15 в процесах одержання АК та МА [50] альдольною конденсацією відповідних карбонільних сполук. Проте, методики приготування таких каталізаторів є трудомісткі, а собівартість вельми висока.

Альтернативою використанню структурованих носіїв може бути регулювання поруватої структури поширених в промисловості носіїв для каталізаторів, використовуючи гідротермальні методи [83-84]. Реалізація такого підходу може значно спростити та здешевити виробництво каталітичних систем із оптимальною для конкретного процесу поруватою структурою.

Порувату структуру каталізаторів можна змінювати як на стадіях синтезу, так і різними методами обробки готових каталізаторів та їхніх носіїв. Для оптимізації поруватої структури можна використати наступні види обробки: механохімічну, мікрохвильову та гідротермальну.

Як встановлено в попередньому розділі, каталізатор складу  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  ( $K_{10}$ ) є ефективним в процесі газофазної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту. Каталітичну систему такого складу вирішено взяти за основу і оптимізувати його порувату структуру. Такий крок, на нашу думку, може покращити ефективність вихідної каталітичної системи.

Каталізатор  $K_{10}$  ( $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ ) вирішено модифікувати шляхом попередньої гідротермальної обробки його носія (при обробці готового каталізатора є загроза вимивання активної фази з поверхні каталізатора, а інші типи обробки для нанесених каталізаторів виявилися малоефективними).

Крім каталізатора  $K_{10}$ , для дослідження впливу поруватої структури на каталітичні властивості в процесі альдольної конденсації ОК з ФА в АК вирішено використати фосфати ванадію, фосфати титану, а також змішані фосфати ванадію-титану – каталітичні системи, що добре відомі в літературі, проте раніше не використовувались в модифікованому вигляді для синтезу акрилатних мономерів за реакціями конденсації (табл. 3.5). Зазначені каталізатори, як відомо з літературних джерел, володіють кислотними активними центрами (і тому є потенційно активними в реакціях альдольної конденсації) та легко піддаються модифікації [85].

Змішані ванадій-титанові фосфати проявляють помірну каталітичну активність в процесі одержання АК альдольною конденсацією. Каталітична ефективність змішаних фосфатів ванадію-титану перевищує ефективність індивідуальних фосфатів ванадію і титану: вихід АК збільшується до 31 % в порівнянні з 26 % на індивідуальному ванадій-фосфаті. Індивідуальний фосфат титану є неефективним для синтезу АК в досліджених умовах реакції [78-80, 86]. Гідротермальна обробка вихідного  $V-Ti-PO_4$  каталізатора змінює його пористу структуру, а також каталітичні властивості та дозволяє одержувати АК порівняно з більшим виходом, ніж на індивідуальному  $TiPO_4$ . В ході досліджень встановлено вплив гідротермальної обробки на каталітичні властивості  $TiPO_4$  та  $V-Ti-PO_4$  каталізаторів [78, 79], кращі результати (при оптимальних значеннях температури ГТО) наведено в табл. 3.6.

## Характеристика фосфатних каталізаторів

№ п/п	Каталізатор	Умови обробки
$K_{12}^0$	$TiPO_4$	-
$K_{12}$	$TiPO_4$	ГТО 300 °С
$K_{13}^0$	V-TiPO <sub>4</sub>	-
$K_{13}$	V-Ti-PO <sub>4</sub>	ГТО 200 °С

## Властивості модифікованих каталізаторів

Каталізатор	$K_{12}^0$ $TiPO_4$	$K_{12}$ $TiPO_4$ ГТО 300 °С	$K_{13}^0$ V-Ti- PO <sub>4</sub>	$K_{13}$ V-Ti-PO <sub>4</sub> ГТО 200°С	$K_{10}$ B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - WO <sub>3</sub> - V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	$K_{16}$ B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - WO <sub>3</sub> - V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> ГТО 150 °С
Параметри						
Конверсія ОК, %	26	76,4	49,9	50,8	64,1	74,7
Селективність АК, %	4	80,4	61,6	56,9	89,0	90,5
Вихід АК, %	1	61,5	30,8	28,9	57,0	67,6
Оптимальні умови	T = 350 °С, τ = 12 с	T = 350 °С, τ = 12 с	T = 350 °С, τ = 8 с	T = 350 °С, τ = 8 с	T = 380 °С, τ = 8 с	T = 380 °С, τ = 8 с

На рис. 3.11 – 3.12 наведено порівняльні дані по залежності селективності і виходу від температури реакції на каталізаторах  $TiPO_4$  (ГТО 300 °С ксерогель) –  $K_{12}$ , V-Ti-PO<sub>4</sub> (ГТО 200 °С) –  $K_{13}$ , B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> (ГТО 150 °С) –  $K_{16}$ . Як видно з рис. 3.11 селективність утворення АК при використанні каталізатора  $K_{16}$  при збільшенні температури від 290 °С до 380 °С плавно зростає і становить



відповідно 82,4 – 90,5 %. Подальше збільшення температури призводить до зменшення селективності утворення АК. Селективність утворення АК при використанні каталізаторів  $K_{12}$  та  $K_{13}$  зростає при збільшенні температури реакції від 290 °C до 350 °C, при подальшому збільшенні температури селективність АК різко зменшується. Отже, найвище значення селективності утворення АК становить 93,1 % при температурі процесу 350 °C при використанні каталізатора  $K_{16}$  -  $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  (ГТО 150 °C). Фосфати титану та змішані фосфати ванадію-титану проявляють суттєво нижчу селективність утворення АК.

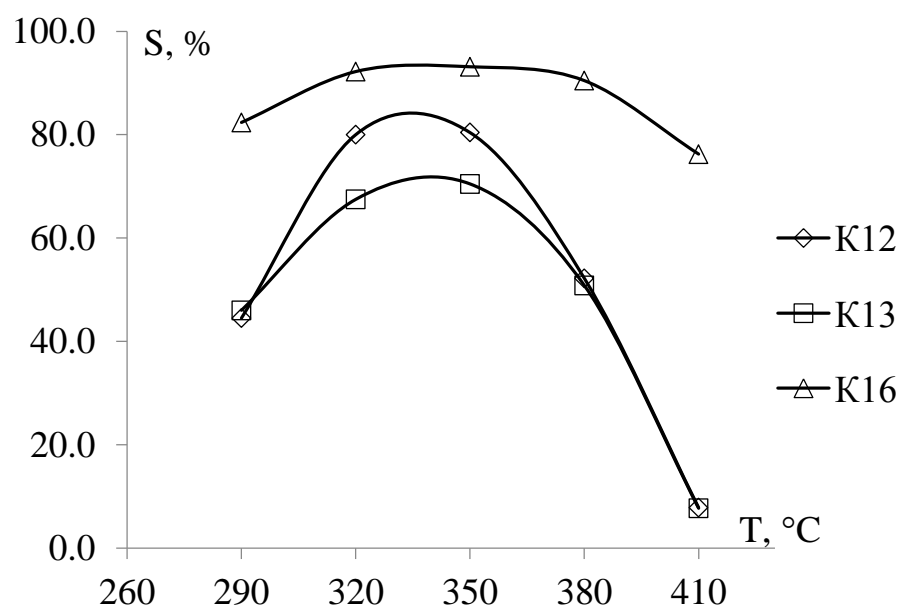


Рис. 3.11. Вплив температури реакції на селективність утворення АК на каталізаторах  $TiPO_4$  (ГТО 300 °C ксерогель) –  $K_{12}$ ,  $V-Ti-PO_4$  (ГТО 200 °C) –  $K_{13}$ ,  $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  (ГТО 150 °C) –  $K_{16}$ .

Як видно з рис. 3.12 вихід АК при збільшенні температури реакції до 380 °C зростає для  $TiPO_4$  (ГТО 300 °C ксерогель) –  $K_{12}$ , та  $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  (ГТО 150°C) –  $K_{16}$ . Подальше збільшення температури призводить до зменшення виходу АК при використанні каталізаторів  $K_{12}$  та  $K_{16}$ . Для каталізатора  $K_{13}$  вихід АК при збільшенні температури до 350 C зростає, а при подальшому збільшенні температури реакції вихід АК плавно зменшується і становить 7,1 %. Найвище значення виходу АК спостерігається на каталізаторі  $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  (ГТО 150°C) –  $K_{16}$  при температурі реакції 380 °C становить 67,6 % при

селективності утворення 90,5 %. Максимальний вихід АК на фосфаті титану становить 61,5 % при значно нижчій селективності утворення цільового продукту (80,4 %).

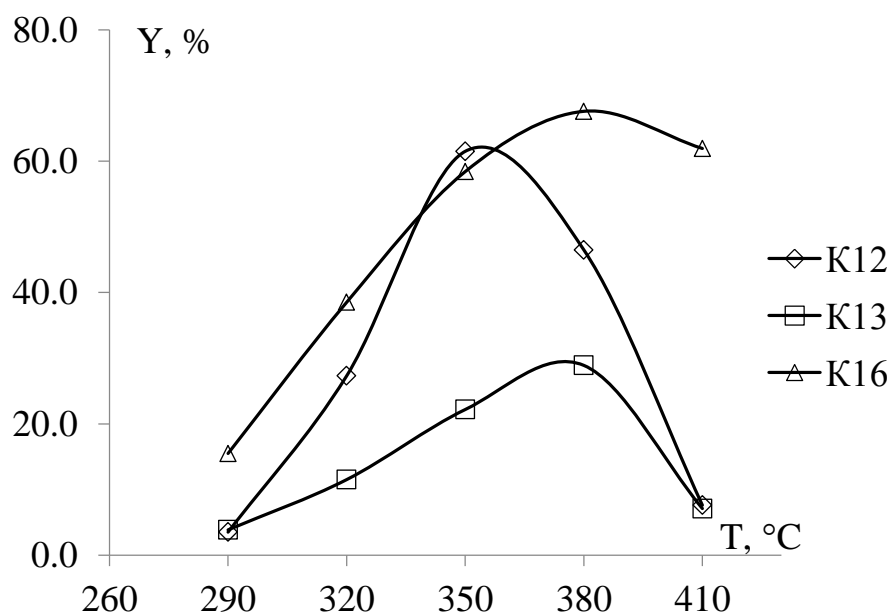


Рис.3.12. Вплив температури реакції на вихід АК на каталізаторах  $TiPO_4$  (ГТО 300 °C ксерогель) –  $K_{12}$ ,  $V-Ti-PO_4$  (ГТО 200 °C) –  $K_{13}$ ,  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  (ГТО 150°C) –  $K_{16}$ .

Таким чином, каталітична система складу  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  є найбільш ефективною в процесі альдольної конденсації ОК з ФА, тому для подальших досліджень (оптимізації поруватої структури) використовували саме цю каталітичну систему.

Для подальших досліджень було виконано ГТО носія (силікагелю марки КСКГ) з метою модифікації поруватої структури каталізатора та встановлення її впливу на каталітичні властивості  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізатора. Носій піддавали гідротермальній обробці в газовій фазі при температурах від 100 до 250 °C (з кроком у 25 °C) протягом 3 годин. На приготований носій нанесено активну фазу каталізатора методом просочування (розділ 2). Для здійснення досліджень використовували реактор проточного типу реагентів і стаціонарним шаром каталізатора; при мольному співвідношенні ОК:ФА=1:1 й часі контакту 8с. Продукти реакцій аналізували методом газової хроматографії.

## Склад каталізаторів

№ п/п	Компоненти	Атомне співвідношення	Температура ГТО, °С	Марка носія
K <sub>14</sub>	В:Р:(W+V)	3:1:0,3	100	Силікагель марки КСКГ. S <sub>пит</sub> = 365 м <sup>2</sup> /г
K <sub>15</sub>			125	
K <sub>16</sub>			150	
K <sub>17</sub>			175	
K <sub>18</sub>			200	
K <sub>19</sub>			225	
K <sub>20</sub>			250	

В результаті виконання експериментів встановлено, що при збільшенні температури ГТО до 150 °С конверсія ОК помітно зростає, а з подальшим збільшенням температури ГТО поступово зменшується при всіх температурах здійснення реакції (рис. 3.13). Найвище значення конверсії ОК спостерігається при температурі реакції 410 °С та температурі ГТО 150 °С – 81,2 %.

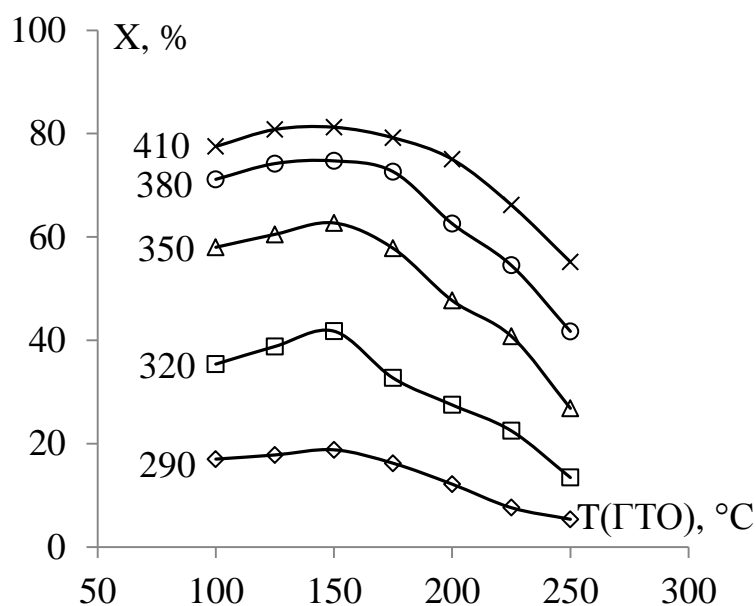


Рис.3.13. Вплив температури ГТО та температури реакції на конверсію ОК

В усьому дослідженому інтервалі температур при збільшенні температури ГТО селективність утворення акрилової кислоти проходить через максимум (рис. 3.14.), який спостерігається при 150 °С. Так, краще значення селективності спостерігаються при температурі реакції 350 °С і температурі ГТО 150 °С, а саме 93,2 %.

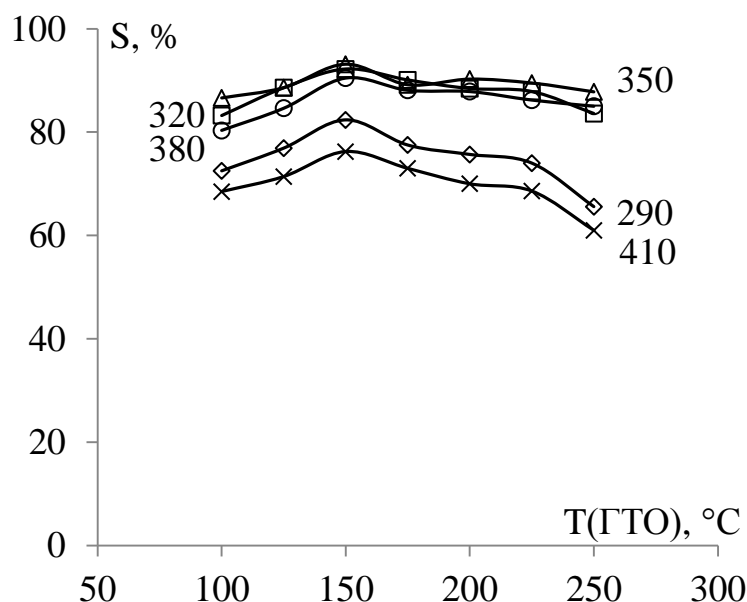


Рис.3.14. Вплив температури ГТО та температури реакції на селективність утворення АК

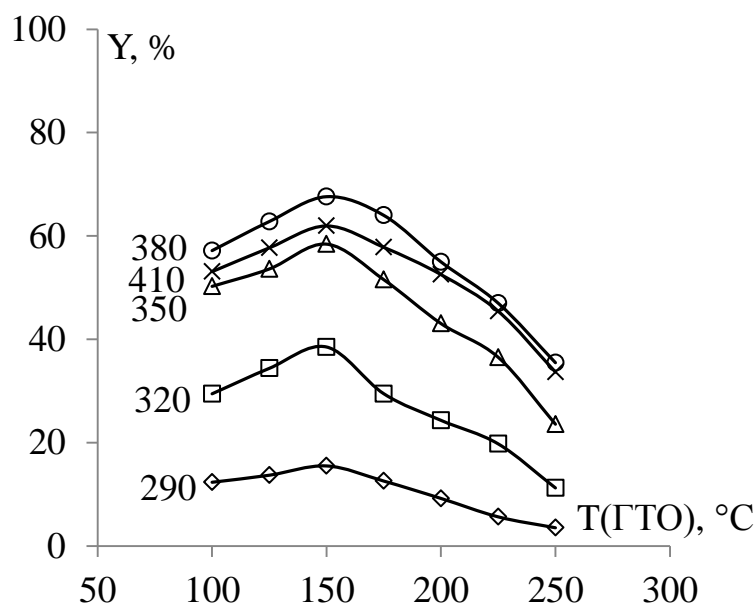


Рис.3.15. Вплив температури ГТО та температури реакції на вихід АК

Вихід АК зростає до температури ГТО 150 °C і після її досягнення поступово зменшується як наведено на рис.3.15. Найбільше значення виходу АК спостерігається при температурі ГТО 150 °C для всіх температур здійснення реакції. Максимальний вихід АК за один прохід становить 67,6 % при температурі ГТО 150 °C та температурі реакції 380 °C.

Наступним етапом роботи було визначення оптимального часу контакту на найкращому катализаторі, а саме на катализаторі  $K_{16}$  з температурою ГТО 150. В

результаті виконання експериментів встановлено, що при збільшенні часу контакту конверсія ОК помітно зростає при всіх температурах процесу (рис. 3.16). Подальше збільшення температури процесу майже не впливає на ріст конверсії ОК. Як видно з рис.3.16, підвищення температури від 290 °С до 410 °С при часі контакту 2 с призводить до підвищення конверсії від 2,7 % до 33,9 %. Схожа динаміка росту конверсії ОК спостерігається і при інших часах контакту. Найвище значення конверсії ОК спостерігається при температурі 410 °С і часі контакту 12 с – 86 %.

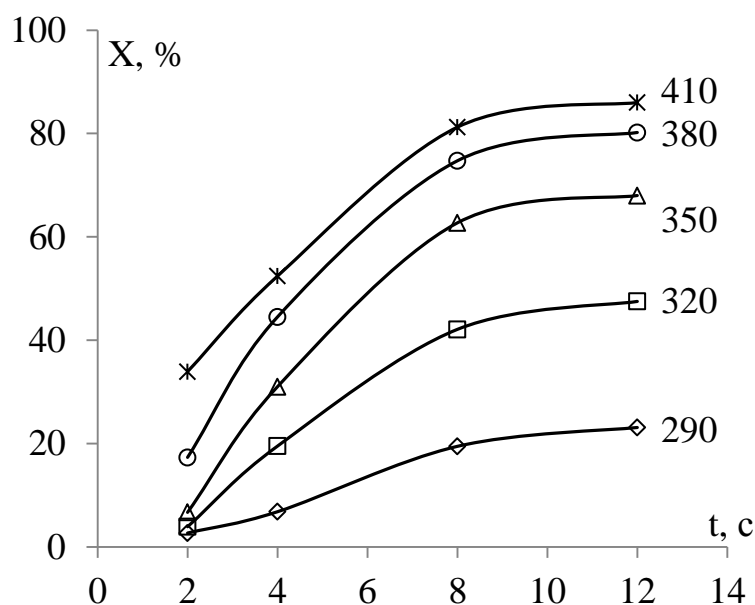


Рис. 3.16. Вплив часу контакту та температури на конверсію ОК. Мольне співвідношення ОК:ФА=1:1

В усьому дослідженому інтервалі температур при збільшенні часу контакту селективність утворення акрилової кислоти поступово збільшується (рис.3.17). Так, кращі значення селективностей спостерігаються при температурі 350 °С і часі контакту 8 с, а саме 93,1 %.

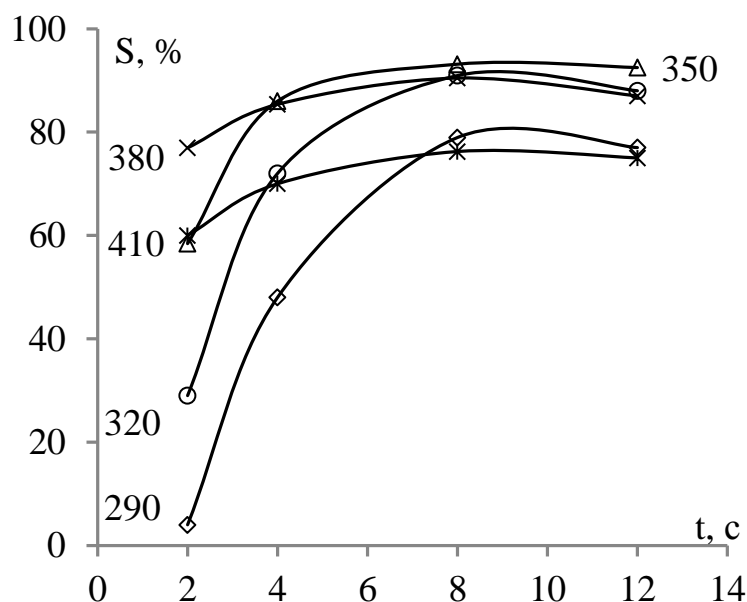


Рис. 3.17. Вплив часу контакту та температури на селективність утворення АК. Мольне співвідношення ОК:ФА=1:1

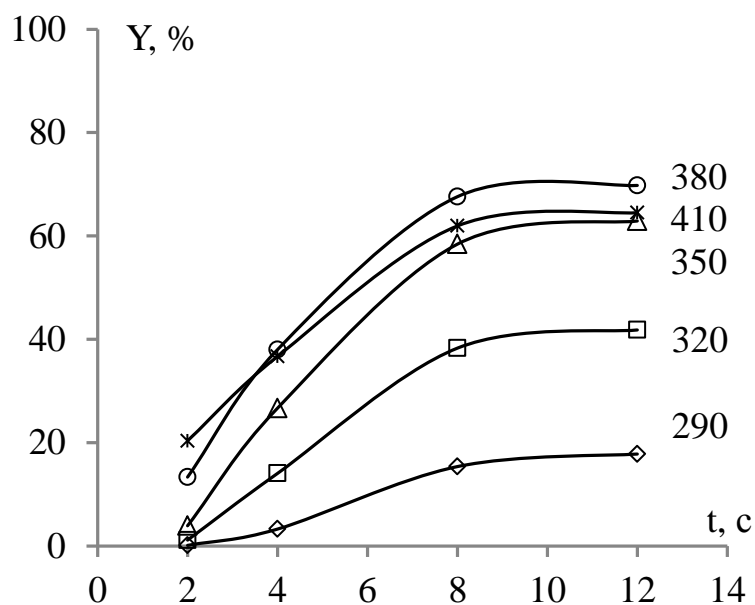


Рис. 3.18. Вплив часу контакту та температури на вихід АК. Мольне співвідношення ОК:ФА=1:1

Як видно з рис. 3.18, вихід АК зростає з часом контакту і температурою поступово. Найбільше значення виходу АК спостерігається при досягненні часу контакту 12 с для всіх температур процесу. Оптимальним часом контакту є 8 с при температурі 380 °С, оскільки збільшення виходу АК при часі контакту 12 с є незначним. Вихід АК при цьому становить 67,6 % [87].

Отже, оптимальною температурою ГТО, при її тривалості 3 год, є 150 °С. Оптимальними умовами здійснення реакції альдольної конденсації ОК з ФА є температура 380 °С та час контакту 8 с (на катализаторі з температурою ГТО носія 150 °С). В зазначених умовах вдалося досягти виходу акрилової кислоти 67,6 %, при селективності її утворення 93,2 % та конверсії ОК 74,7 % (рис. 3.19). При використанні носія, який не піддавали гідротермальній обробці, в аналогічних умовах здійснення реакції вихід акрилової кислоти становить 57 %, при селективності її утворення 89 % та конверсії ОК 64,1 %.

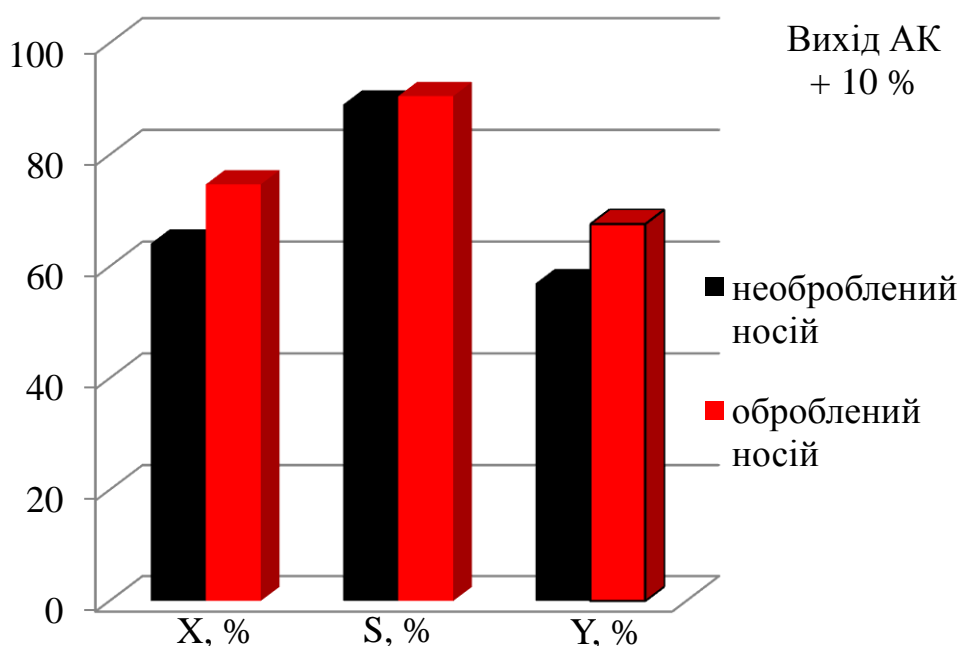


Рис. 3.19. Порівняння ефективності оптимального катализатора на обробленому та необробленому носії

Таким чином, розроблено нові каталітичні системи складу  $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$  та  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ . Ефективність катализаторів на основі змішаних оксидів ванадію, вольфраму і молібдену є вищою порівняно за катализатори на основі індивідуальних оксидів перехідних металів. Додаткова гідротермальна обробка катализаторів дозволяє суттєво підвищити ефективність каталітичної системи складу  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ . Каталітична система складу  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ , носій якої попередньо підданий гідротермальній обробці дозволяє одержувати АК з виходом за один прохід

67,6 % без врахування рециркуляції непрореагованих речовин, та при селективності утворення АК 93,2 %.

*Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. Р. В. Небесний, І. І. Шпирка, О. А. Петелька, В. В. Івасів, Ю. В. Дмитрук, Н. І. Лапичак. Одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації на  $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізаторі в газовій фазі. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування.* 2015. № 812. С. 147–151. (Особистий внесок – брала участь у проведенні експериментальних досліджень та підготовці статті).
2. Р. В. Небесний, З. Г. Піх, В. В. Івасів, В. В. Сидорчук, І. І. Шпирка, Н. І. Лапичак. Підвищення ефективності  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізатора процесу альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом гідротермальною обробкою носія. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування.* 2016. № 841. С. 113–118. (Особистий внесок – брала участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці результатів та підготовці статті).
3. Р. В. Небесний, З. Г. Піх, І. І. Шпирка, К. В. Завалій, А. В. Лук'янчук, А. Б. В. Шатан. Дослідження каталітичних властивостей оксидів вольфраму та ванадію у процесі одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації. *Каталіз и нефтехимия.* 2016. № 25. С. 41–44. (Особистий внесок – брала участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці результатів, обробці результатів та підготовці статті).



## РОЗДІЛ 4. ОКИСНЮВАЛЬНА КОНДЕНСАЦІЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ З МЕТАНОЛОМ

Відомо, що в промисловості формальдегід одержують окисненням метанолу на катализаторах кислотного типу. Таким чином доцільно застосувати розроблені каталітичні системи, які, зважаючи на свою природу, володіють кислотними властивостями, в процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою. Таким чином, утворений в процесі окиснення метанолу формальдегід вступатиме в реакцію конденсації з оцтовою кислотою з утворенням акрилової кислоти. Актуальність суміщення процесу окиснення метанолу у ФА з альдольною конденсацією полягає в скороченні кількості стадій виробництва АК методом альдольної конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом. Крім акрилової кислоти продуктами окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою також є метилакрилат, ацетон, метилацетат (який доцільно рециркулювати) та незначна кількість оксидів вуглецю в залежності від умов реакції.

В попередньому розділі розроблено ефективну каталітичну систему складу  $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{SiO}_2$  і саме її вирішено використати для реалізації процесу окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом. Крім того в попередньому розділі було встановлено, що попередня ГТО катализатора суттєво впливає на його каталітичні властивості в реакції альдольної конденсації. Таким чином, доцільно дослідити вплив ГТО кращої каталітичної системи на її ефективність у процесі одержання акрилової кислоти окиснювальною конденсацією оцтової кислоти з метанолом.

### 4.1 Окиснювальна конденсація оцтової кислоти з метанолом на $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{SiO}_2$ катализаторі

Перш за все досліджували ефективність немодифікованої  $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{SiO}_2$  каталітичної системи ( $\text{K}_{10}$ ). Для здійснення досліджень використовували реактор проточного типу із стаціонарним шаром катализатора. Продукти реакцій аналізували методом газової хроматографії.

Оскільки в реакційній системі присутній кисень (повітря), а температура здійснення процесу є значною (290 – 410 °С), ймовірним є протікання процесів повного окиснення вихідних реагентів з утворенням вуглекислого газу та води. Саме тому важливим є встановлення частки протікання процесів деструктивного окиснення та визначення допустимого температурного режиму здійснення процесу. З цих міркувань досліджено залежність виходу CO<sub>2</sub> від температури і встановлено, що в інтервалі температур 290 – 350 °С кількість утвореного оксиду вуглецю співпадає з його кількістю, що утворюється внаслідок протікання реакції конденсації (кетонізації) оцтової кислоти. Тобто в зазначених умовах продуктів деструктивного окиснення реагентів не зафіксовано. Саме тому, подальші дослідження здійснювали при температурі 350 °С за еквімолярного співвідношення вихідних реагентів в інтервалі часу контакту 4 – 16 с, окисник – повітря (мольне співвідношення ОК:кисень = 1:0,5).

Наявність у системі одночасно кислоти (ОК) та спирту (метанолу) і каталізатора кислотного типу створює можливість протікання, окрім процесів окиснення та альдольної конденсації, також процесів естерифікації та альдольної конденсації утворених продуктів. Так, при естерифікації ОК та метанолу утворюється метилацетат (МАц), який може вступати в реакцію альдольної конденсації з ФА, що утворився внаслідок окиснення метанолу, з утворенням цінного мономеру – метилакрилату (рис. 4.1).

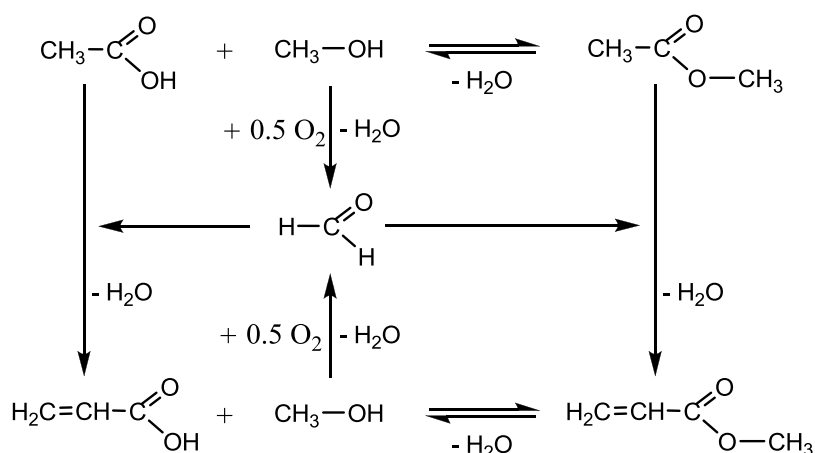


Рис. 4.1. Схема утворення продуктів реакцій синтезу АК окиснювальною конденсацією метанолу з ОК в присутності кисню

Метилакрилат (МА) може також утворюватися під час естерифікації АК та метанолу. Ще одним продуктом у даному процесі є ацетон (АЦ), що утворюється в результаті конденсації двох молекул ОК.

Дослідження впливу часу контакту на параметри процесу одержання АК з ОК та метанолу здійснювали при температурі 350 °С. Встановлено, що зі збільшенням часу контакту від 4 до 16 с сумарна селективність утворення АК та МА дещо знижується, проте їх сумарний вихід зростає, що пов'язано з підвищенням конверсії ОК (рис. 4.2). Зображена на рис. 4.2 ефективна сумарна селективність утворення АК і МА розрахована за формулою 2.6 без врахування конверсії ОК в Мац, оскільки Мац, як і ОК, є вихідною речовиною для одержання МА [66].

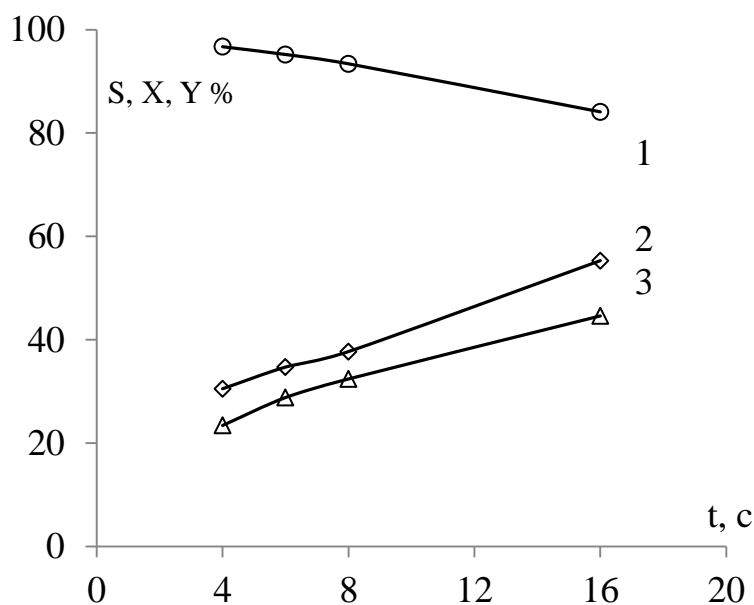


Рис. 4.2. Вплив часу контакту на ефективну сумарну селективність утворення АК і МА (1), конверсію ОК (2) та сумарний вихід АК і МА (3) у присутності каталізатора  $K_{10}$ . Температура 350 °С

При виборі оптимального часу контакту використовували два критерії: селективність утворення АК і МА та вихід цих продуктів. Максимальний сумарний вихід акрилатів (44,6 %) зафіксовано при часі контакту 16 с, проте сумарна селективність утворення акрилатів при цьому є найнижчою. Максимальна селективність утворення основного цільового продукту – АК

(79,2 %) спостерігається при часі контакту 8 с, тому саме такий час контакту приймаємо за оптимальний. Сумарна селективність утворення акрилатів при цьому складає 93,4 %, а сумарний вихід акрилатів – 30,4 % при конверсії ОК за один прохід 37,7 % [88].

#### **4.2. Окиснювальна конденсація оцтової кислоти з метанолом на $V_2O_3$ – $P_2O_5$ – $V_2O_5$ – $WO_3/SiO_2$ каталізаторах модифікованих гідротермальним методом**

Наступним етапом роботи було дослідження ефективності з гідротермально обробленими носіями в процесі одержання АК окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою. Досліджували вплив технологічних параметрів процесу, а саме час контакту, температуру, співвідношення реагентів та концентрацію кисню в реакційній суміші на параметри перебігу процесу, тобто конверсію реагентів, селективність та вихід акрилатів.

##### **4.2.1. Встановлення впливу часу контакту на процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою**

Експерименти здійснювали при використанні каталізатора  $K_{16}$  в інтервалі часу контакту від 4 с до 16 с при температурі процесу 350 °С, окисник – повітря (при мольному співвідношенні ОК:кисень = 1:0,5). При збільшенні часу контакту селективність утворення АК і МА плавно зростає (рис. 4.3). Селективність утворення метилацетату при збільшенні часу контакту до 8 с плавно зменшується, а при подальшому збільшенні часу контакту до 16 с – виходить на плато. Селективність утворення АК плавно збільшується при збільшенні часу контакту від 4 с до 8 с і становить понад 21 % при температурі 350 °С. А при збільшенні часу контакту від 8 с до 16 с селективність утворення АК залишається незмінною. При цьому селективність утворення АЦ при збільшенні часу контакту рівномірно спадає в усьому досліджуваному інтервалі часу контакту, а для МА – зростає.

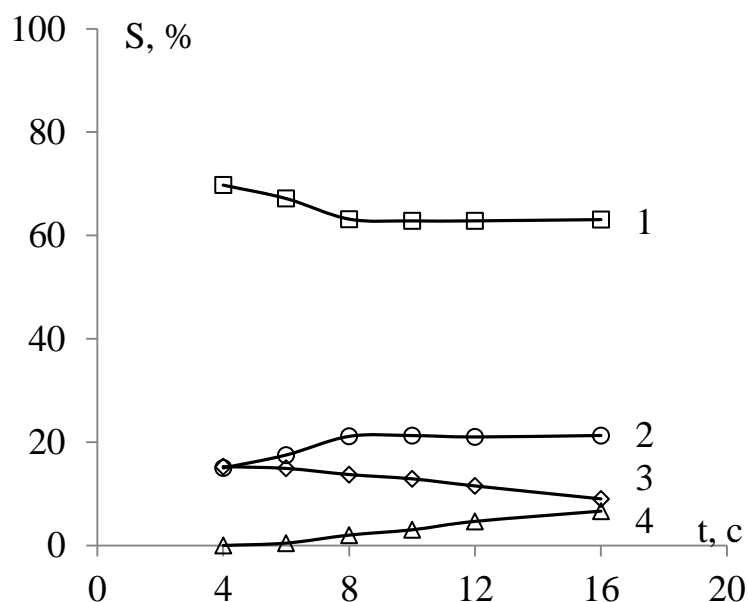


Рис. 4.3. Вплив часу контакту на селективності утворення МАц (1), АК (2), АЦ(3), МА (4) у присутності каталізатора  $K_{16}$ . Температура  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; мольне співвідношення ОК:М = 1:1

Як видно з рис. 4.4, вихід МАц, АК, АЦ, МА плавно зростає зі збільшенням часу контакту. Найбільше значення виходу АК спостерігається при досягненні часу контакту 16 с і становить 6,9 %.

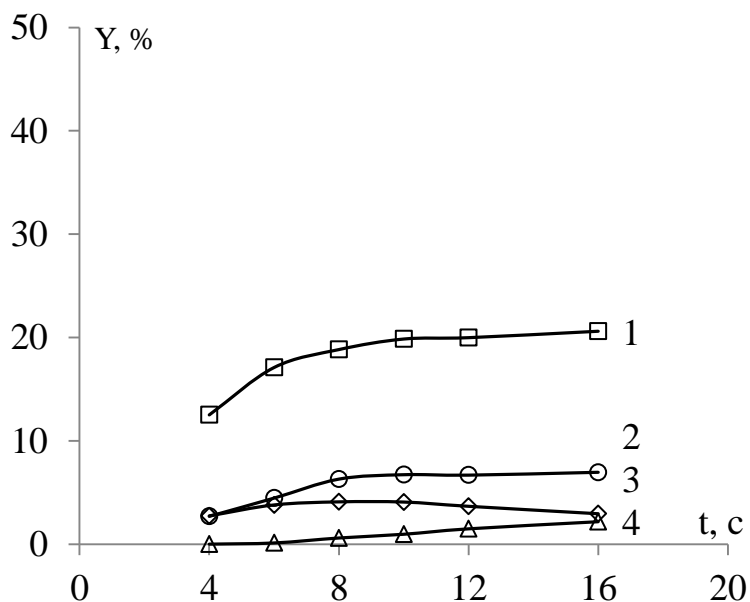


Рис. 4.4. Вплив часу контакту на вихід Мац (1), АК (2), АЦ(3), МА (4) у присутності каталізатора  $K_{16}$ . Температура  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; мольне співвідношення ОК:М=1:1

Проаналізувавши дані рис. 4.4, приймаємо, що найкращим часом контакту є 8 с при температурі 350 °С, при цьому вихід АК становить 6,3 %, оскільки подальше збільшення часу контакту до 16 с незначно впливає на значення виходу АК.

Встановлено, що зі збільшенням часу контакту від 4 до 16 с сумарна селективність утворення АК та МА дещо збільшується, проте їх сумарний вихід при збільшенні часу контакту до 8 с спочатку зростає, а потім плавно виходить на плато (рис. 4.5).

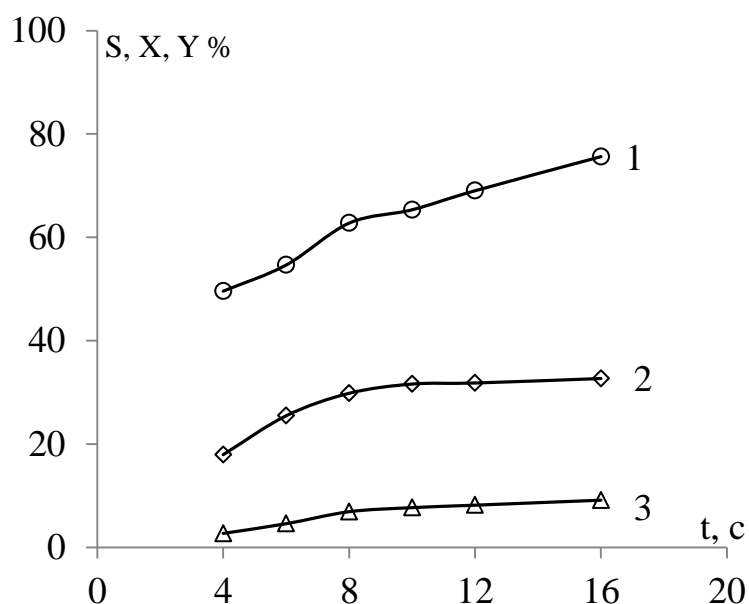


Рис. 4.5. Вплив часу контакту на ефективну сумарну селективність утворення АК і МА (1), конверсію ОК (2) та сумарний вихід АК і МА (3) у присутності каталізатора  $K_{16}$ . Температура 350 °С; мольне співвідношення ОК:М = 1:1

Таким чином, у результаті проведення експериментів встановлено, що оптимальним часом контакту з технологічної точки зору є 8 с, при цьому сумарний вихід акрилатів становить 6,9 %, а сумарна селективність їх утворення 62,7 % при конверсії ОК 29,8 %.

#### 4.2.2. Встановлення впливу температури на процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою

Для встановлення оптимальних умов процесу одержання акрилової кислоти шляхом окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом, дослідження здійснювали на оптимальному каталізаторі  $K_{16}$ ; температуру змінювали в межах 300 – 400 °С з інтервалом 25 °С, а час контакту становив 8 с, окисник – повітря (мольне співвідношення ОК:кисень = 1:0,5).

Як видно з рис. 4.6, значення селективності плавно зростає при збільшенні температури для АК, АЦ та МА, а селективність утворення МАц при рості температури зменшується. При температурі 400 °С селективність утворення АК, АЦ та МА досягають найбільшого значення і відповідно становлять 56,8 %, 27,6 % та 6,1%. При значенні температури 300 °С найбільша селективність спостерігається для МАц – 95,5 %.

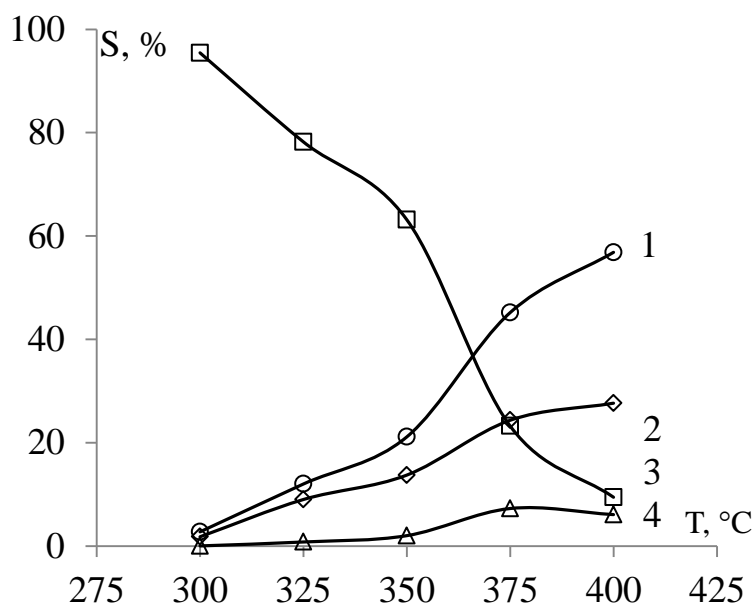


Рис. 4.6. Вплив температури на селективності утворення АК (1), АЦ (2), МАц (3), МА (4) у присутності каталізатора  $K_{16}$ . Час контакту 8 с; мольне співвідношення ОК:М = 1:1

При збільшенні температури вихід АК, АЦ та МА зростає (рис. 4.7). Найбільше значення виходу АК, АЦ та МА спостерігається при температурі процесу 400 °С і відповідно становить 28,6 %, 13,9 % та 4,8 %. Вихід МАц зростає до температури 350 °С, проте за подальшого збільшення температури процесу до

400 °С – зменшується. Найбільше значення виходу МАц становить 18,8 % при температурі 350 °С.

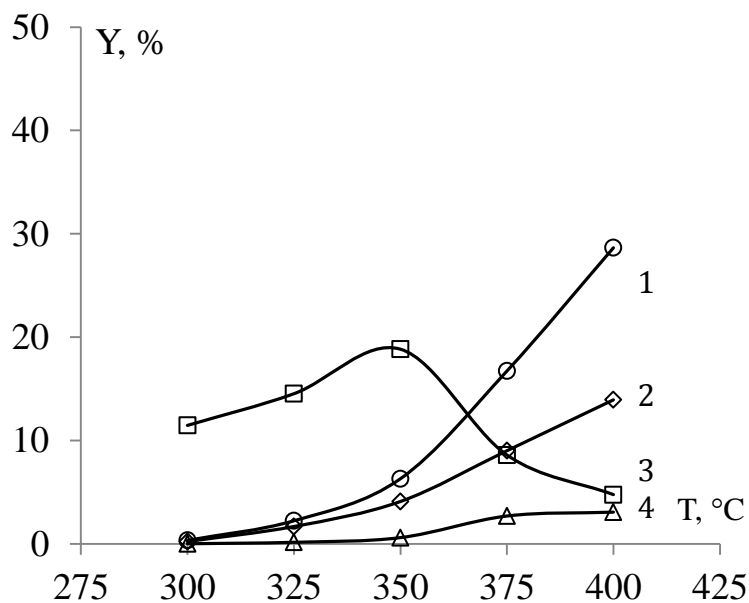


Рис. 4.7. Вплив температури на виходи АК (1), АЦ (2), МАц (3), МА (4) у присутності каталізатора  $K_{16}$ . Час контакту 8 с; мольне співвідношення ОК:М=1:1

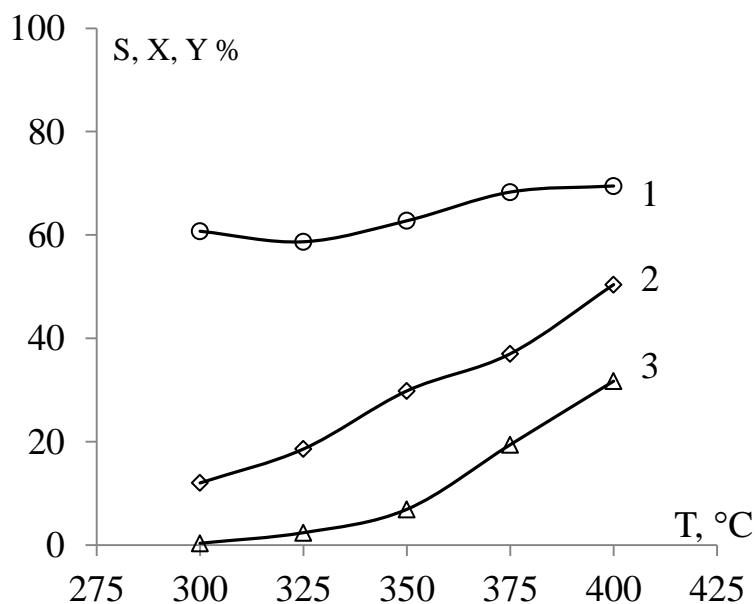


Рис. 4.8. Вплив температури на ефективну сумарну селективність утворення АК і МА (1), конверсію ОК (2) та сумарний вихід АК і МА (3) у присутності каталізатора  $K_{16}$ . Час контакту 8 с; мольне співвідношення ОК:М = 1:1

Встановлено, що зі збільшенням температури від 300 до 400 °С сумарна селективність утворення АК та МА, а також вихід АК та МА зростає (рис. 4.8). При температурі 400 °С спостерігається максимальне значення сумарної



селективності утворення АК і МА (69,5 %). А сумарний вихід АК і МА – 31,7 % при цій же температурі.

Отже, оптимальною температурою процесу одержання АК і МА є температура 400 °С, при якій максимальний вихід АК і МА становить 31,7 % при часі контакту 8 с, мольне співвідношення реагентів ОК:М = 1:1.

#### **4.2.3. Встановлення впливу співвідношення реагентів (метанол : оцтова кислота) на процес їх окиснювальної конденсації**

Для встановлення впливу співвідношення реагентів (метанол:оцтова кислота) на процес одержання акрилової кислоти шляхом окиснювальної конденсації ОК з метанолом, дослідження здійснювали на оптимальному катализаторі  $K_{16}$  (температура обробки носія становить 150 °С); температура процесу – 350 °С, а час контакту – 8 с, окисник – повітря (мольне співвідношення ОК:кисень = 1:0,5). Для проведення досліду готували зразки різного мольного співвідношення реагентів М:ОК = 1:1; 1,1:1; 1,2:1; 1,5:1; 2:1; 5:1.

При збільшенні співвідношення реагентів до 1,2:1 збільшується селективність утворення АК і МА, проте подальше збільшення вмісту метанолу від 1,5:1 до 5:1, практично не впливає на селективність утворення АК і МА (рис. 4.9). Селективність утворення АЦ та Мац плавно зменшується до співвідношення реагентів 1:1,2, і з подальшим збільшенням вмісту метанолу в реакційній суміші залишається практично незмінною. Селективність утворення АК практично не залежить від співвідношення вихідних реагентів. В той же час селективність утворення МА при збільшенні співвідношення від 1 до 1,2 зростає від 2 до 6,5 %. Найбільше значення селективності утворення АК становить 24,5 %, при співвідношенні реагентів М:ОК = 5:1.

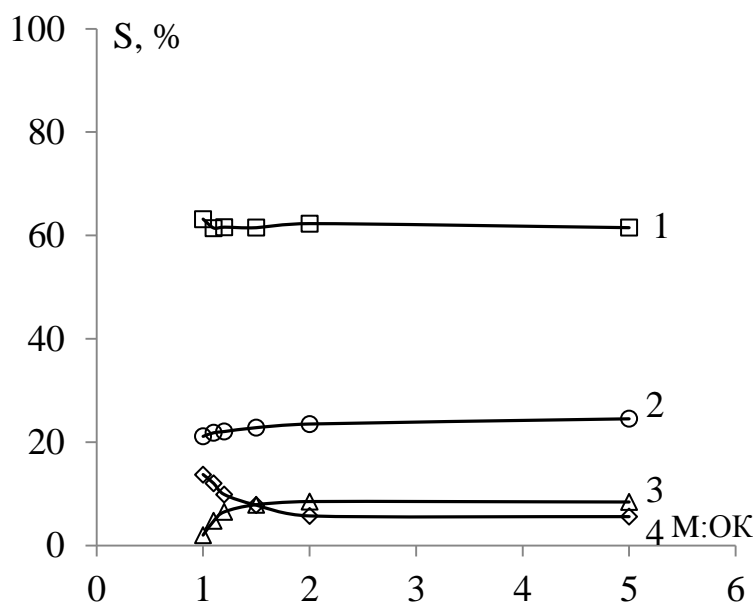


Рис. 4.9. Вплив співвідношення реагентів на селективності утворення МАц(1), АК (2), МА (3), АЦ (4) у присутності каталізатора  $K_{16}$ . Час контакту 8с; температура процесу 350 °С.

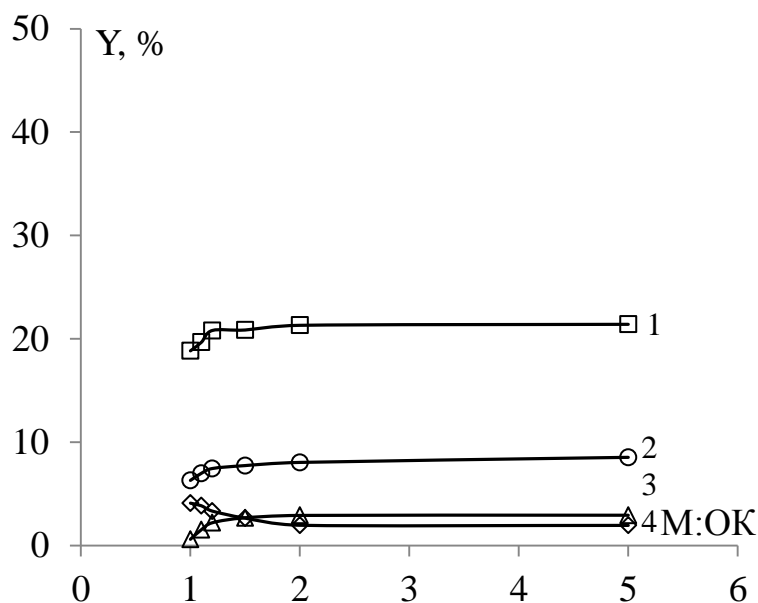


Рис. 4.10. Вплив співвідношення реагентів на виходи МАц (1), АК (2), МА (3), АЦ (4) у присутності каталізатора  $K_{16}$ . Час контакту 8 с; температура процесу 350 °С

Як видно з рис. 4.10, при незначному надлишку метанолу (метанол : оцтова кислота = 1,2:1), спостерігається зростання виходу МАц, АК та МА, вихід становить відповідно 21,3 %, 8 % та 2,9 %. Подальше збільшення надлишку метанолу в реакційній суміші не супроводжується зміною виходу МА і АК. Вихід

АЦ при збільшенні співвідношення реагентів зменшується, найвище значення становить 4,1 % при  $M:OK = 1:1$ , а найменше 1,9 % для  $M:OK = 5:1$ .

На всьому дослідженому діапазоні співвідношення реагентів сумарна селективність та вихід АК і МА зі збільшенням співвідношення реагентів зростає (рис. 4.11). Найвищі значення сумарної селективності утворення АК і МА становлять 84,9 % та 85,5 % при співвідношенні реагентів відповідно 2:1 та 5:1. При цих же співвідношеннях реагентів сумарний вихід АК і МА становить 10,9 та 11,5 %. Сумарний вихід АК і МА зростає лише при збільшенні співвідношення метанол : оцтова кислота від 1 до 1,2, а при подальшому збільшенні надлишку метанолу не спостерігається суттєве збільшення сумарного виходу АК і МА. Сумарний вихід АК і МА при співвідношенні  $M:OK=1,2:1$  становить 9,6 % при селективності їх утворення 74,4 %.

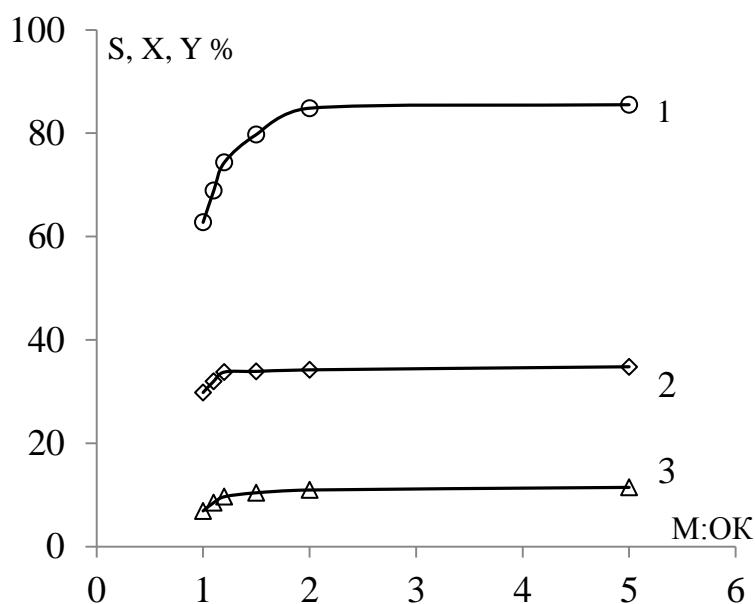


Рис. 4.11. Вплив співвідношення реагентів на ефективну сумарну селективність утворення АК і МА (1), конверсію ОК (2) та сумарний вихід АК і МА (3) у присутності каталізатора  $K_{16}$ . Час контакту 8 с; температура процесу 350 °C

Отже, оптимальне за виходом АК є співвідношення реагентів  $M:OK=1,2:1$ , при якому у присутності каталізатора  $K_{16}$ , часі контакту 8 с та температурі процесу 350 °C вдалося досягнути сумарної селективності утворення АК і МА 74,4 % та сумарний вихід АК і МА – 9,6 %.

#### 4.2.4. Встановлення впливу співвідношення реагентів (кисень : оцтова кислота) на процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою

Для встановлення впливу співвідношення реагентів кисень : оцтова кислота на процес одержання акрилової кислоти шляхом окиснювальної конденсації ОК з М (мольне співвідношення 1:1) дослідження здійснювали на каталізаторі  $K_{16}$ ; температура процесу  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а час контакту становив 8 с. Процес здійснювали при таких співвідношеннях кисень : оцтова кислота: 1:5 (0,2); 1:2 (0,5); 1:1 (1,0); 1,5:1 (1,5); 2,0:1 (2,0).

Як видно з рис. 4.12, значення селективності АК і МА плавно зростає при збільшенні співвідношення кисень : оцтова кислота, і становлять відповідно 42,6 і 4 % при співвідношенні кисень : оцтова кислота 2,0:1. Для АЦ та МАц селективність їх утворення зі збільшенням концентрації кисню зменшується, найбільше значення селективності спостерігається при співвідношенні кисень : оцтова кислота = 1:5 - 14,5 і 65,2 % відповідно.

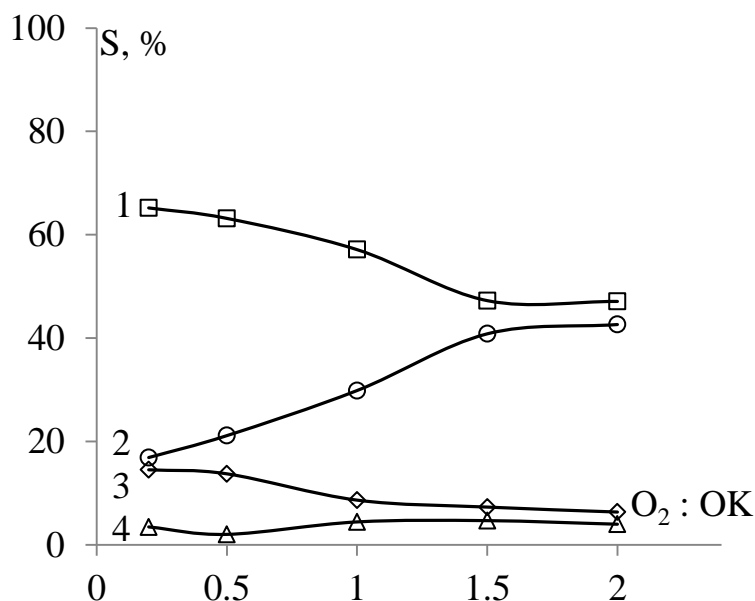


Рис. 4.12. Вплив співвідношення кисень : оцтова кислота на селективності утворення МАц (1), АК (2), АЦ (3), МА (4) у присутності каталізатора  $K_{16}$ . Час контакту 8 с; температура процесу  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$

Зі збільшенням співвідношення кисень : оцтова кислота вихід АК плавно зростає (рис. 4.13), найбільше значення виходу АК становить 11,4 % при співвідношенні кисень : оцтова кислота = 1:5. При цьому ж співвідношенні кисень

: оцтова кислота спостерігається зменшення виходу МАц і АЦ, а саме 12,6 і 1,7 %. Найбільше значення виходів МАц і АЦ становить 21,5 і 4,8 % при співвідношенні кисень : оцтова кислота = 1:5. Вихід МА суттєво не змінюється в процесі збільшення співвідношення кисень : оцтова кислота. В той же час при співвідношення кисень : оцтова кислота = 1,5:1 вихід продуктів практично аналогічний як і при співвідношенні кисень : оцтова кислота = 2:1. Вихід АК при співвідношенні кисень : оцтова кислота = 1,5:1 становить 42 %, а для МА – близько 50 %. З точки зору виходу продуктів доцільним є вести процес саме при співвідношенні кисень : оцтова кислота = 1,5:1.

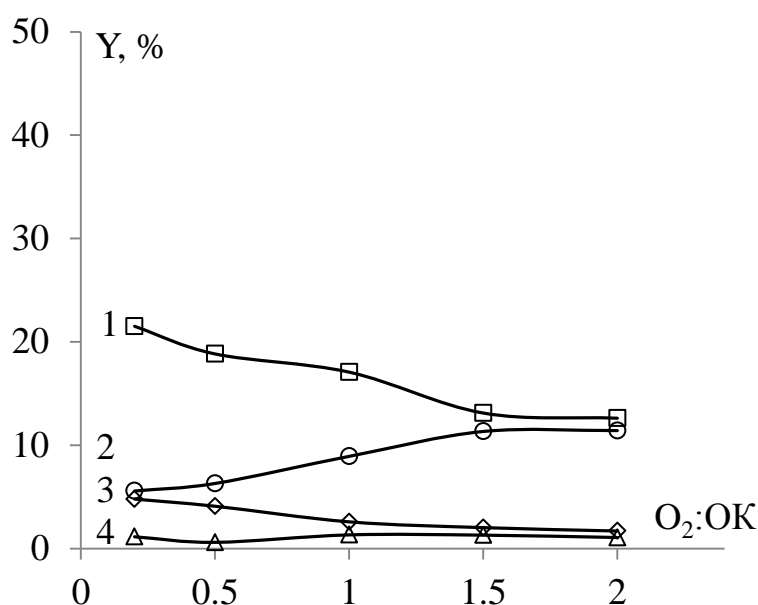


Рис. 4.13. Вплив співвідношення кисень : оцтова кислота на виходи МАц (1), АК (2), АЦ (3), МА (4) у присутності каталізатора К<sub>16</sub>. Час контакту 8 с; температура процесу 350 °С

Також визначено вплив співвідношенні кисень : оцтова кислота на сумарну селективність утворення АК і МА, конверсію ОК та сумарний вихід АК і МА (рис. 4.14). Щодо впливу співвідношення кисень : оцтова кислота на сумарну селективність утворення АК і МА, то як видно з рис. 4.14, при збільшенні співвідношення кисень : оцтова кислота сумарна селективність та сумарний вихід АК і МА зростає і становить відповідно 88 % та 12,5 % при співвідношенні кисень : оцтова кислота = 2,0:1. Оптимальним співвідношенням є співвідношення

кисень : оцтова кислота = 1,5:1, оскільки подальше збільшення співвідношення кисень : оцтова кислота 2,0:1 не суттєво впливає на сумарний вихід АК і МА.

Встановлено, що при збільшенні співвідношення кисень : оцтова кислота = 1,5:1 зменшується вихід АЦ, що у свою чергу веде до зростання виходів АК і МА.

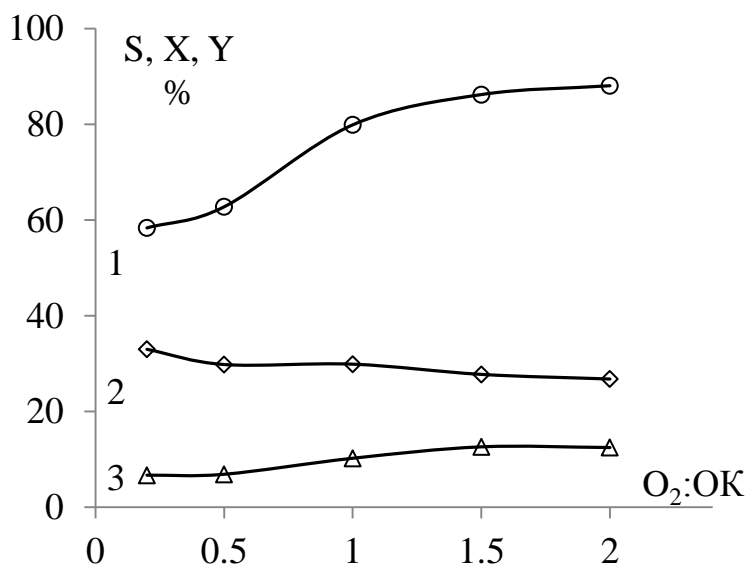


Рис. 4.14. Вплив співвідношенні кисень : оцтова кислота на ефективну сумарну селективність утворення АК і МА (1), конверсію ОК (2) та сумарний вихід АК і МА (3) у присутності каталізатора  $K_{16}$ . Час контакту 8 с; температура процесу 350 °C

Таким чином, на основі результатів впливу зміни технологічних параметрів на процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою вибираємо наступні оптимальні умови здійснення процесу:

1. Температура 400 °C (збільшення температури супроводжується збільшенням селективності утворення та виходу АК);
2. Час контакту 8 с (збільшення часу контакту сприяє росту виходу АК, проте при часі контакту понад 8 с суттєво зменшується питома продуктивність каталізатора);
3. Співвідношення метанол : ОК = 1,2 : 1 (при незначному надлишку метанолу спостерігається суттєвий ріст селективності утворення метилакрилату, незначний ріст селективності утворення АК, та суттєве зменшення селективності утворення побічного продукту – ацетону).

Подальше збільшення надлишку метанолу (5 : 1) не супроводжується відчутним покращенням зазначених показників). Крім того, співвідношення цільових продуктів АК : МА змінюється від 10,6 : 1 при співвідношенні метанол : ОК = 1 : 1 до 3,4 : 1 при співвідношенні метанол : ОК = 1,2 : 1, таким чином незначною зміною співвідношення реагентів можна регулювати співвідношення цільових продуктів процесу (АК та МА) в залежності від потреб ринку);

4. Співвідношення кисень : оцтова кислота = 1,5:1 (ріст співвідношення кисень : оцтова кислота сприяє зменшенню селективності утворення ацетону та метилацетату, не змінює селективність утворення МА і суттєво збільшує селективність та вихід цільового продукту – АК).

#### **4.2.5. Вплив температури ГТО носія на ефективність $V_2O_3 - P_2O_5 - V_2O_5$ – $WO_3/SiO_2$ в процесі окиснювальної конденсації метанолу з ОК**

Для встановлення впливу температури ГТО носія на синтез акрилової кислоти та метилакрилату шляхом окиснювальної конденсації ОК з метанолом, дослідження здійснювали при оптимальних умовах, а саме температура процесу 400 °С, час контакту 8 с, мольне співвідношення М:ОК=1,2:1, співвідношення кисень : оцтова кислота = 1,5:1.

При збільшенні температури ГТО від 100 до 150 °С вихід АК суттєво зростає (рис.4.15). Найбільше значення виходу АК спостерігається при температурі ГТО 150 °С і відповідно становить 52,9 %. Вихід Мац зростає зі збільшенням температури ГТО від 100 - 250 °С і становить відповідно 0,36 - 26,6 %. Проте вихід МА та АЦ суттєво не змінюється в досліджуваному інтервалі температур ГТО і становить в межах 0,8 - 12,9 % для АЦ та 2 – 5,8 % для МА.

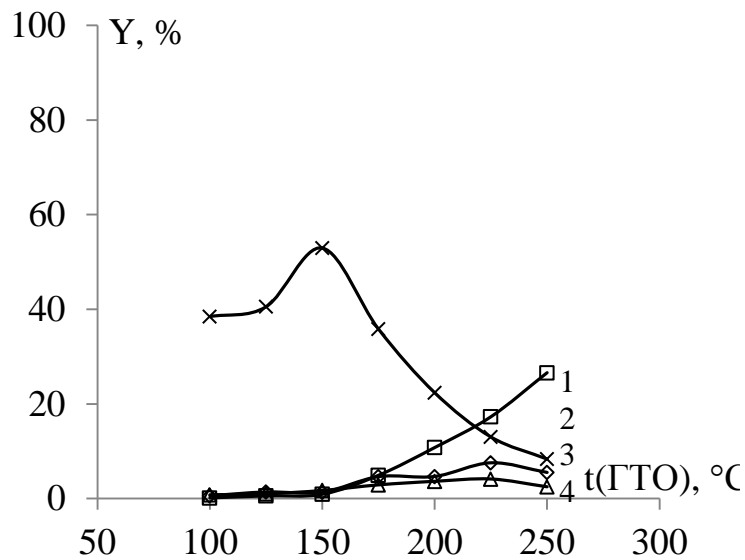


Рис. 4.15. Вплив температури ГТО на вихід утворення МАц (1), АК (2), АЦ (3), МА (4). Час контакту 8 с; температура процесу 400 °С

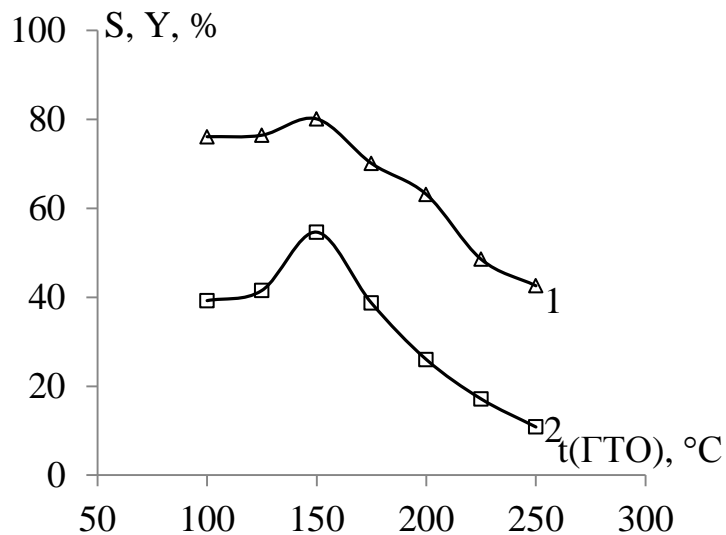


Рис. 4.16. Вплив температури ГТО на сумарну селективність утворення АК і МА (1) та сумарний вихід АК і МА (2). Час контакту 8 с; температура процесу 400 °С

Як видно з рис. 4.16, сумарна селективність АК і МА практично не змінюється в інтервалі ГТО 100-150 °С, а при температурі ГТО 175 °С і вище зменшується і становить 42,6 % при температурі ГТО 250 °С. При збільшенні температури ГТО сумарний вихід АК і МА збільшується до температури ГТО 150 °С і становить 54,7 %. Наступне збільшення температури ГТО призводить до плавного зменшення сумарного виходу АК та МА. Сумарна селективність АК і



МА – 80,1 % при ГТО 150 °С, а вихід АК і МА – 54,7 % при тій же температурі ГТО.

Таким чином, кращим каталізатором для процесу одержання акрилової кислоти та метилакрилату є каталізатор, носій якого підданий ГТО при температурі 150 °С (в оптимальних умовах температура процесу 400 °С та час контакту 8 с). При цій температурі вдалося одержати АК та МА з виходом 54,7 %, сумарна селективність АК і МА – 80,1 % при конверсії ОК – 68,2 %.

Порівнюючи результати, одержані на модифікованому і не модифікованому каталізаторах видно, що попередня ГТО носія каталізатора дозволяє суттєво покращити його каталітичні властивості в процесі окиснювальної конденсації ОК з метанолом в АК та МА (рис. 4.17). Так, на немодифікованому каталізаторі сумарний вихід акрилатів становить 34,9 % при ефективній сумарній селективності їх утворення 76,1 % та конверсії ОК 47,9 %. А на каталізаторі, який пройшов попередню гідротермальну обробку сумарний вихід акрилатів становить 54,7 % при ефективній сумарній селективності їх утворення 80,1 % та конверсії ОК 68,2 %.

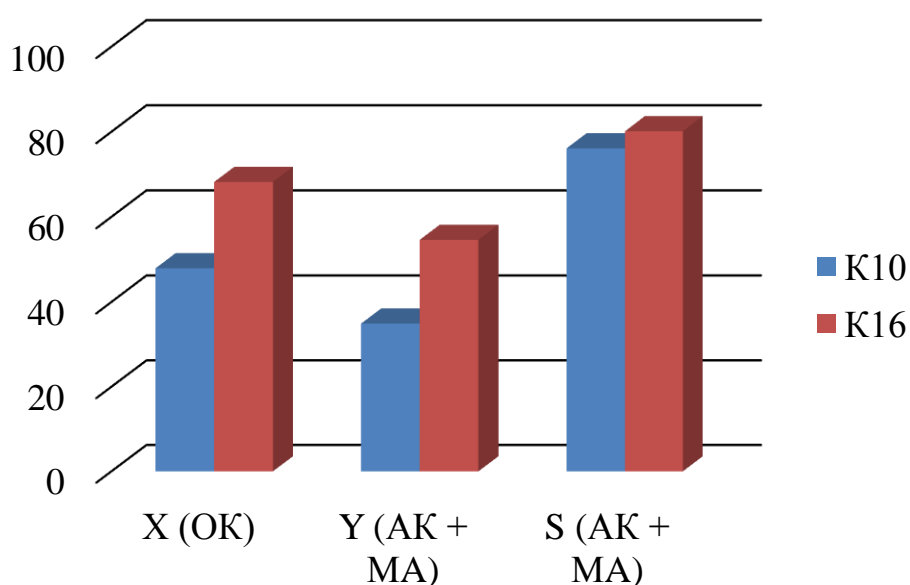


Рис. 4.17. Порівняння каталітичної активності в оптимальних умовах на обробленому та необробленому носії в процесі окиснювальної конденсації метанол у з оцтовою кислотою

Отже, вперше досліджено закономірності реакції окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою на розроблених ефективних каталітичних системах на основі сумішей оксидів бору, фосфору, ванадію та вольфраму, нанесених на носій, попередньо підданий гідротермальній обробці з метою оптимізації його поруватої структури. Встановлено, що ГТО носія каталізатора дозволяє суттєво підвищити ефективність одержання АК та МА методом окиснювальної конденсації метанолу з ОК. Зокрема, змінюючи температуру ГТО можна суттєво впливати на селективність перебігу реакції та на активність утворення акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою. Крім того, ГТО носія впливає на конверсію реагентів, найвища конверсія спостерігається при температурі ГТО 150 °С – 68,2 %. На каталізаторі K<sub>16</sub> ( ГТО 150 °С) сумарний вихід акрилатів становить 54,7 % при ефективній сумарній селективності їх утворення 80,1 % та конверсії ОК 68,2 % при температурі процесу 400 °С та часі контакту 8 с.

*Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. Р. В. Небесний, З. Г. Піх, І. І. Шпирка, В. В. Івасів, Ю. В. Небесна, У. В. Фуч. Одержання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти в присутності складних оксидних каталізаторів. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* 2015. № 62 (1171). С. 125–130. (Особистий внесок – брала участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці результатів та підготовці статті).
2. Шпирка І. І., Небесний Р. В., Піх З. Г. Сумісне одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* 2018. № 16 (1292). С. 191–197. (Особистий внесок – брала

участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці результатів та підготовці статті).

3. І. І. Шпирка, Р. В. Небесний, О. М. Орбчук, С. В. Халамейда. Вплив гідротермальної обробки каталізаторів на їх ефективність у процесі одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія: *Нові рішення в сучасних технологіях*. 2018. Т. 2, № 26 (1302). С. 115-120. (Особистий внесок – брала участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці результатів та підготовці статті).

## РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАТАЛІЗАТОРІВ

Як встановлено в розділах 3 та 4 дисертаційної роботи, модифікація поверхні каталізаторів шляхом попередньої гідротермальної обробки їх носія має значний вплив на перебіг реакцій альдольної конденсації ФА з ОК та окиснювальної конденсації метанолу з ОК. Саме тому необхідним було визначити фізико-хімічні властивості поверхні каталізаторів та встановити вплив параметрів синтезу каталізаторів (температури ГТО) на їх фізико-хімічні, а, отже, і каталітичні властивості.

Якісний та кількісний склад розроблених каталізаторів ( $K_{14}$  –  $K_{20}$ ) є незмінним, тому принципово важливим було дослідити фізико-хімічні властивості поверхні каталізаторів (які, як відомо, визначають каталітичні властивості) та встановити зв'язок параметрів синтезу каталізаторів, їх фізико-хімічними властивостями та каталітичними властивостями.

### 5.1 Дослідження поруватої структури та визначення питомої площі поверхні каталізаторів

Відомо, що ГТО може впливати на порувату структуру каталізаторів [89]. Тому, перш за все було досліджено параметри поруватої структури каталізаторів (розмір пор, розподіл пор за розміром та питома поверхня каталізаторів). Оскільки безпосередньо гідротермальній обробці піддавали носій (силікагель марки КСКГ), то перш за все було визначено фізико-хімічні властивості носія.

Як видно з рис. 5.1, максимум на кривих розподілу пор за розміром (PSD) зміщується до вищих значень діаметру пор при зростанні температури ГТО.

Варто зазначити, що криві PSD, отримані для силікагелю, який модифікований при 200 – 250 °С розширюються (рис. 5.1). Отже, ці носії мають менш однорідну структуру пор, ніж ті, що модифіковані при 100 – 150 °С.

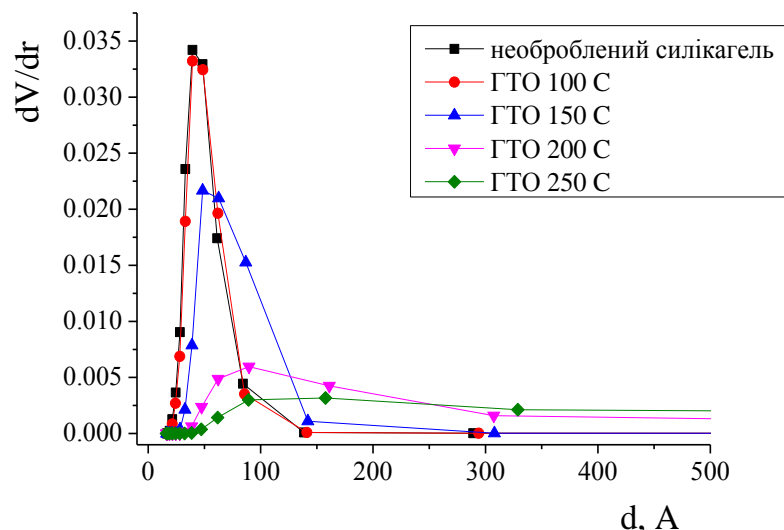


Рис. 5.1. Криві розподілу пор за розміром (PSD) силікагелевого носія, підданого ГТО при різних температурах

Таблиця 5.1

### Параметри поруватої поверхні силікагелевих носіїв

№	Зразок	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{ме}}$ , см <sup>3</sup> /г	$d$ , нм
K <sub>10</sub>	Вихідний силікагель	365	1.05	1.04	7.9
K <sub>14</sub>	ГТО при 100 °С	350	1.05	1.07	7.9
K <sub>15</sub>	ГТО при 125 °С	316	1.04	1.04	8.7
K <sub>16</sub>	ГТО при 150 °С	275	1.04	1.02	9.7
K <sub>17</sub>	ГТО при 175 °С	201	0.99	1.00	13.6
K <sub>18</sub>	ГТО при 200 °С	141	0.92	0.91	17.9
K <sub>19</sub>	ГТО при 225 °С	119	0.96	0.97	25.0
K <sub>20</sub>	ГТО при 250 °С	102	0.98	0.96	31.5

Примітка:  $S$  – питома площа поверхні, м<sup>2</sup>/г;  $V_{\Sigma}$  – загальний об’єм пор, см<sup>3</sup>/г;  $V_{\text{ме}}$  – об’єм мезопор, см<sup>3</sup>/г;  $d$  – середній діаметр пор носія, нм.

Нанесення активної фази на носії супроводжується зменшенням як питомої площі поверхні, так і об’єму пор, але значення загального об’єму пор ( $V_{\Sigma}$ ) майже однакові для всіх нанесених каталізаторів (рис. 5.2, табл. 5.2). Це пов’язано з

частковим заповненням пор активною фазою. Розмір пор, розрахований за кривими PSD, збільшується в порівнянні з відповідними носіями (рис. 5.1 та рис. 5.2). Помітно, що нанесені каталізатори на основі силікагелю після ГТО при 200-250 °С також мають меншу рівномірність PSD кривих, як і відповідні носії. При збільшенні температури ГТО від 100 до 250 °С питома площа поверхні монотонно зменшується від 245 до 62 м<sup>2</sup>/г відповідно.

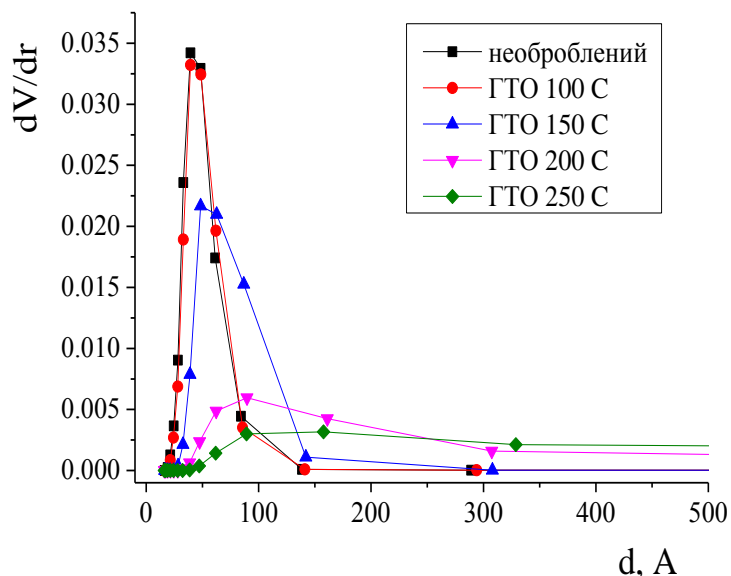


Рис. 5.2. Криві розподілу пор за розміром (PSD)  $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$  каталізатора, нанесеного на силікагель, що модифікований ГТО при різних температурах.

Таблиця 5.2

### Параметри поруватої структури нанесених каталізаторів

№	Зразок	Свіжий каталізатор			Відпрацьований каталізатор		
		S, м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	d, нм	S, м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	d, нм
1	2	3	4	5	6	7	8
K <sub>10</sub>	Без ГТО	238	0.74	9.7	238	0.69	8.0
K <sub>14</sub>	ГТО при 100 °С	245	0.75	9.7	251	0.72	8.7
K <sub>15</sub>	ГТО при 125 °С	232	0.74	11.1	241	0.75	9.6
K <sub>16</sub>	ГТО при 150 °С	193	0.72	12.6	199	0.74	12.3
K <sub>17</sub>	ГТО при 175 °С	130	0.65	14.8	138	0.64	14.8

1	2	3	4	5	6	7	8
K <sub>18</sub>	ГТО при 200 °С	107	0.73	17.8	110	0.74	17.8
K <sub>19</sub>	ГТО при 225 °С	84	0.70	24.4	79	0.69	23.4
K <sub>20</sub>	ГТО при 250 °С	62	0.72	31.8	55	0.72	32.0

В роботі також було досліджено фізико-хімічні властивості модифікованих каталізаторів після використання в каталізі (час роботи 8 годин). Згідно результатів досліджень (табл. 5.2.), синтезовані нанесені каталізатори мають термостабільну порувату структуру в умовах реакції: її параметри практично не змінюються в діапазоні температур, в якому проводилися каталітичні випробування (табл. 5.2.). Тільки відпрацьовані каталізатори на основі вихідного силікагелю, а також ті, що піддавалися ГТО при низьких температурах (100 – 125 °С), мають менші значення загального об'єму пор і розміру мезопор, порівняно з відповідними свіжими каталізаторами. Це може бути пов'язано з процесами коксоутворення у вузьких порах (до 10-11 нм), які є менш імовірними в порах більшого розміру. На практиці каталізатор, приготований з вихідного (не обробленого) силікагелю, стає чорним після каталітичних випробувань. Чим вища температура ГТО силікагелю (або чим ширші пори як носія, так і каталізатора), тим світлішими є гранули відпрацьованого каталізатора (рис. 5.3).

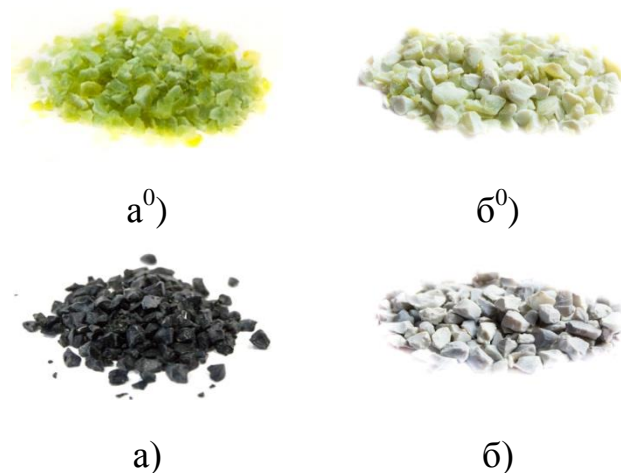


Рис. 5.3. Зовнішній вигляд каталізаторів:  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізатор без попередньої ГТО (K<sub>10</sub>) свіжий (а<sup>0</sup>) та після 8 годин роботи в

процесі альдольної конденсації ОК з ФА (а) і  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізатор з попередньою ГТО ( $K_{16}$ ) свіжий ( $b^0$ ) та після 8 годин роботи в процесі альдольної конденсації ОК з ФА

## 5.2 Дослідження поверхневої кислотності каталізаторів

Необхідним етапом дослідження фізико-хімічних властивостей поверхні каталітичних систем на основі силікагелів, що модифіковані ГТО є визначення кислотних властивостей (поверхневої кислотності та сили кислотних активних центрів каталізатора). Дослідження кислотних властивостей проводили шляхом термопрограмованої десорбції (TPD) аміаку з поверхні каталізаторів.

Криві TPD аміаку, представлені на рис. 5.4 – 5.5 містять один широкий пік десорбції аміаку з максимумом в межах температурного інтервалу 207 – 233 °С. Форма кривих TPD аміаку свідчить про те, що на поверхні вихідного та обробленого каталізаторів присутні кислотні активні центри одного типу – помірної сили.

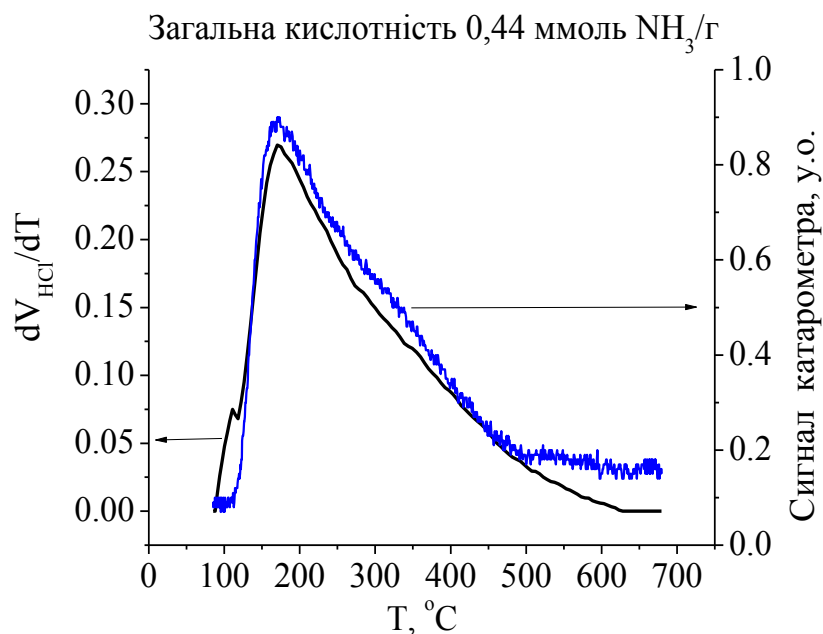


Рис. 5.4. Крива TPD аміаку  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3$  каталізатора нанесеного на вихідний силікагель



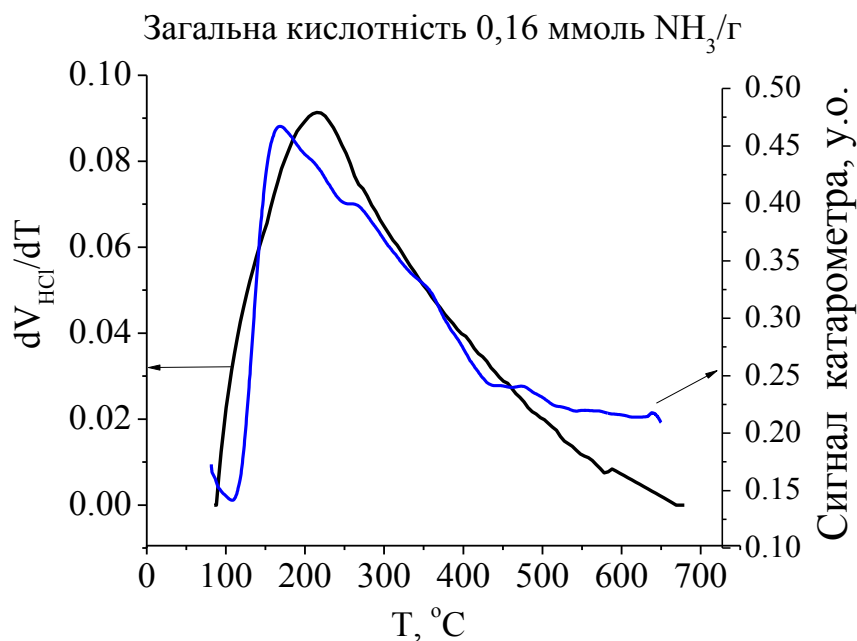


Рис. 5.5. Крива TPD аміаку  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3$  каталізатора нанесеного на силікагель, який модифікований шляхом ГТО при 150 °С

Результати, отримані з кривих TPD, представлені в табл. 5.3. Сила кислотних центрів, характеризується температурою максимуму піку десорбції, є близькою для всіх оброблених каталізаторів внаслідок однакового співвідношення компонентів активної фази. Каталізатор на основі вихідного силікагелю є винятком, оскільки його максимум на кривій TPD аміаку спостерігається при 172 °С. Це може бути пов'язано з внеском силанольних груп, які є слабко кислотними [72, 90, 91]. Ці групи можуть бути доступними для молекул аміаку, оскільки покриття силікагелю активною фазою може бути не суцільним. При зменшенні питомої поверхні (з ростом температури ГТО) покриття поверхні активною фазою очевидно стає більш рівномірним (кількість активної фази є однаковою для всіх каталізаторів – 20 % мас.).

Загальна кислотність (в ммоль/г) монотонно зменшується при підвищенні температури ГТО носія (табл. 5.3). Очевидно, це пов'язано із зменшенням площі питомої поверхні (табл. 5.2).

**Концентрація кислотних центрів розрахована за кривими TPD аміаку**

№.	Носій	Температура піків, °С	Загальна концентрація кислотних центрів	
			ммоль/г	мкмоль/м <sup>2</sup>
K <sub>10</sub>	Вихідний силікагель	172	0.44	1.85
K <sub>14</sub>	ГТО при 100 °С	207	0.42	1.72
K <sub>15</sub>	ГТО при 125 °С	215	0.24	1.05
K <sub>16</sub>	ГТО при 150 °С	216	0.16	0.82
K <sub>17</sub>	ГТО при 175 °С	233	0.12	0.92
K <sub>18</sub>	ГТО при 200 °С	230	0.13	1.21
K <sub>19</sub>	ГТО при 225 °С	217	0.10	1.24
K <sub>20</sub>	ГТО при 250 °С	220	0.08	1.29

На відміну від залежності концентрації кислотних активних центрів, вираженої на одиницю маси, залежність концентрації кислотних центрів, вираженої на одиницю площі поверхні каталізатора (мкмоль/м<sup>2</sup>) від температури ГТО носіїв, має гострий мінімум при 150 °С (табл. 5.3). Можливо, це пов'язано з різними товщинами і структурою шару нанесеної активної фази в порах різного розміру.

Майже однакові значення концентрації кислотних центрів у каталізаторі, який нанесений на вихідний силікагель та який нанесений на силікагель, оброблений шляхом ГТО при 100 °С, а також майже однакові діаметри пор у цих каталізаторів (табл. 5.2) показують, що у силікагелі не спостерігається значних змін при температурі ГТО 100 °С.

### **5.3 Вплив фізико-хімічних властивостей каталізаторів на їх каталітичні властивості**

Аналіз результатів каталітичних випробувань каталізаторів та фізико-хімічних властивостей їх поверхні свідчить про чіткий вплив поруватої структури

каталізаторів на їх ефективність в реакціях з отриманням акрилової кислоти та метилакрилату.

#### *Альдольна конденсація ОК з ФА*

У всьому досліджуваному діапазоні температур реакції підвищення температури ГТО носіїв від 100 до 150 °С (збільшенні розміру пор від 9,7 до 12,6 нм) призводить до збільшення конверсії ОК, а подальше підвищення температури ГТО (збільшення розміру пор від 12,6 до 31,8 нм) призводить до значного зменшення конверсії (рис. 5.6). Така залежність, очевидно, пов'язана зі зміною пористої структури як носія, так і нанесеного на нього каталізатора. По-перше, хоча площа питомої поверхні каталізаторів нанесених на носії, які оброблені при 100-150 °С, зменшується (табл. 5.2), але її доступність для молекул реагентів може збільшуватися. Іншими словами, імовірно дифузійне гальмування у випадку використання каталізатора з меншими порами усувається. Останнє пов'язане зі збільшенням розмірів пор від 9,7 до 12,6 нм. По-друге, для каталізаторів, що нанесені на носії, які оброблені при підвищеній температурі (> 150 °С), значення питомої площі поверхні має вирішальне значення: його зменшення супроводжується зменшенням конверсії. Тому розмір пор силікагелевого носія близько 11 – 14 нм є оптимальним для створення ефективного нанесеного каталізатора.

Селективність утворення АК також збільшується при підвищенні температури ГТО носія до 150 °С і зменшується при подальшому підвищенні температури ГТО. Відомо, що селективність як правило залежить від сили поверхневих кислотних центрів та розмір пор [72, 91, 92-94]. Дослідження впливу ГТО носія на селективність проводили при однаковому співвідношенні компонентів каталізатора, тому сила активних центрів була приблизно рівною, що видно з експериментальних даних. Відповідно в даних дослідженнях на селективність впливав в основному розмір пор. І як видно з експериментальних даних, максимум на кривих залежності селективності від діаметра пор носія (рис. 5.7) відповідає мінімуму за тієї ж залежності загальної кислотності, яка виражається в мкмоль/м<sup>2</sup> (табл. 5.3). Можна також зазначити, що наявність

кислотних центрів середньої сили (як зазначено вище) сприяє здійсненню процесів конденсації, що узгоджується з літературними даними [72, 91,92, 95, 96].

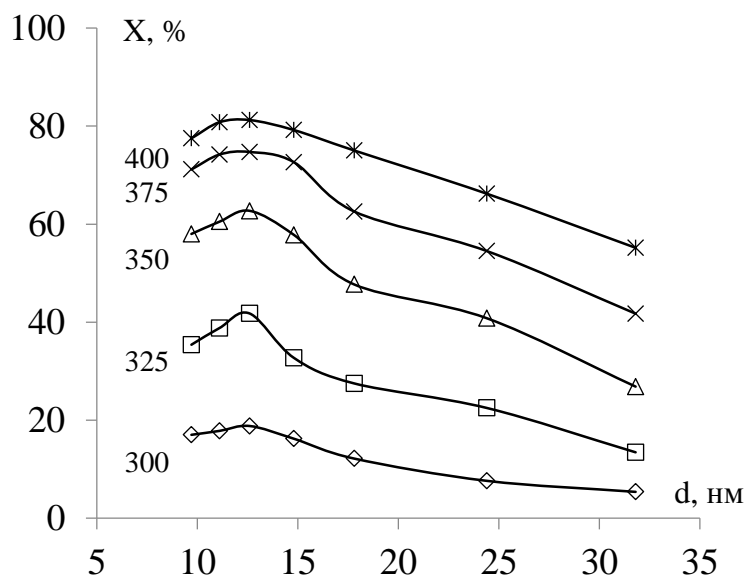


Рис. 5.6. Вплив діаметра пор каталізатора на конверсію ОК при різних температурах реакції

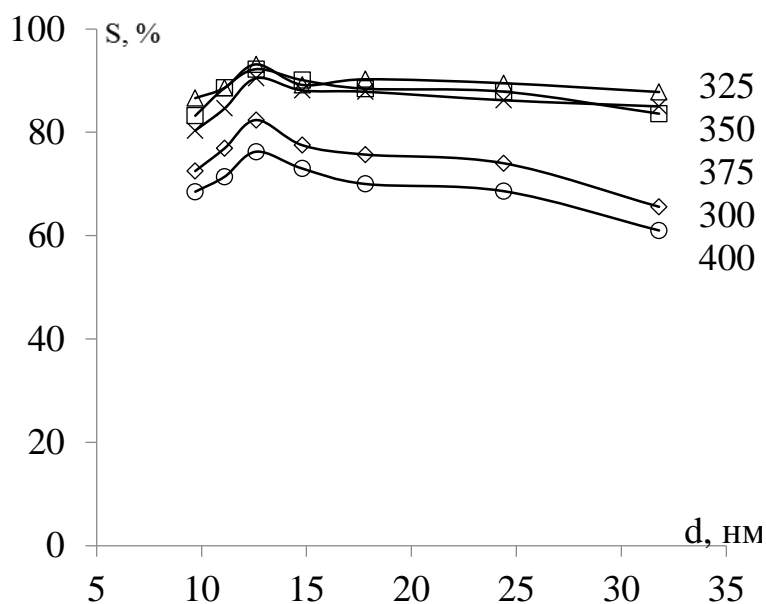


Рис. 5.7. Вплив діаметра пор каталізатора на селективність утворення АК при різних температурах реакції

Таким чином, можна припустити, що вирішальним чинником, що впливає на конверсію реагентів та селективність утворення цільових продуктів є саме порувата структура каталізаторів (розмір пор). Аналіз залежності конверсії ОК (рис. 5.6) та селективності утворення АК (рис. 5.7) від середнього діаметру пор

дозволяє стверджувати, що оптимальною є каталітична система з розміром пор 12,6 нм.

### *Окиснювальна конденсація Метанолу з ОК*

Як видно з рис. 5.8, вплив розміру пор на конверсію ОК в процесі окиснювальної конденсації метанолу з ОК є більш вираженим, ніж у процесі альдольної конденсації ФА з ОК (рис. 5.6).

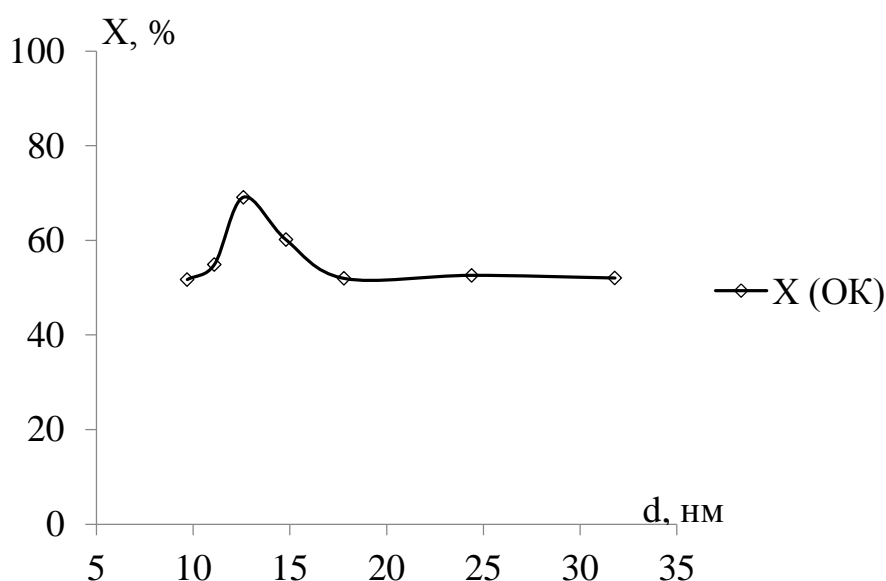


Рис. 5.8. Вплив діаметра пор каталізатора на конверсію ОК при температурі процесу окиснювальної конденсації 400 °C

Аналогічно, як і у процесі альдольної конденсації максимальна конверсія ОК спостерігається при розмірі пор 12,6 нм, що відповідає температурі ГТО носія 150 °C.

Щодо впливу поруватої структури на селективність утворення АК, то на відміну від процесу альдольної конденсації чіткого максимуму селективності при діаметрі пор певного значення не спостерігається (рис. 5.7, 5.9). Висока селективність 76,6 – 73,8 % спостерігається при середньому діаметрі пор каталізатора 9,7 – 12,6 нм, а при подальшому збільшенні розміру пор різко зменшується і становить всього 16,0 % при середньому діаметрі пор каталізатора 31,8 нм, що відповідає температурі ГТО 250 °C. Протилежною є залежність селективності утворення МАц від розміру пор. Так, МАц практично не утворюється при діаметрі пор каталізатора до 12,6 нм, а далі селективність його

утворення різко збільшується і становить 51,1 % при середньому діаметрі пор 31,8 нм. Щодо селективностей утворення ацетону і МА, то при діаметрі пор каталізатора до 12,6 нм дані продукти утворюються в дуже малих кількостях, а при збільшенні розміру пор їх селективності зростають і досягають максимуму при середньому діаметрі пор 24,4 нм, що відповідає температурі ГТО носія каталізатора 225 °С.

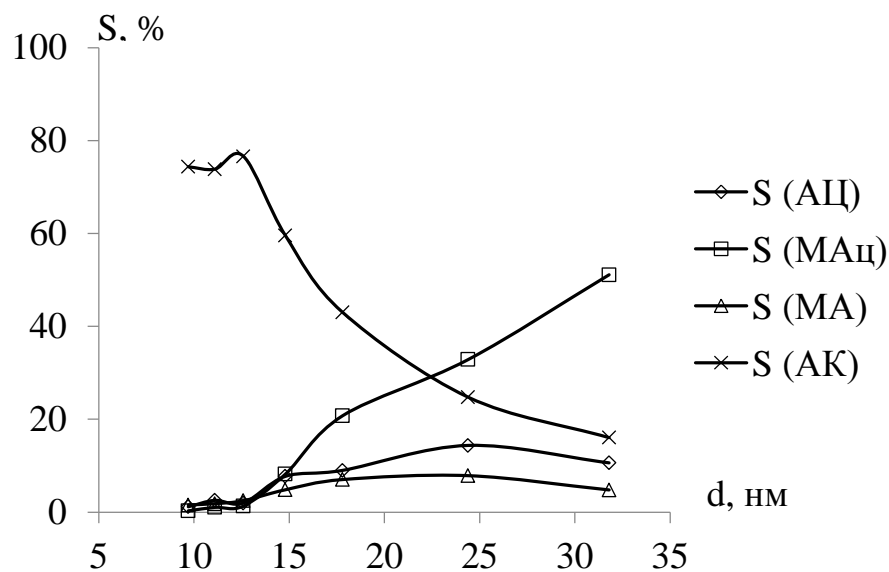


Рис. 5.9. Вплив діаметра пор каталізатора на селективність утворення продуктів процесу окиснювальної конденсації при 400 °С

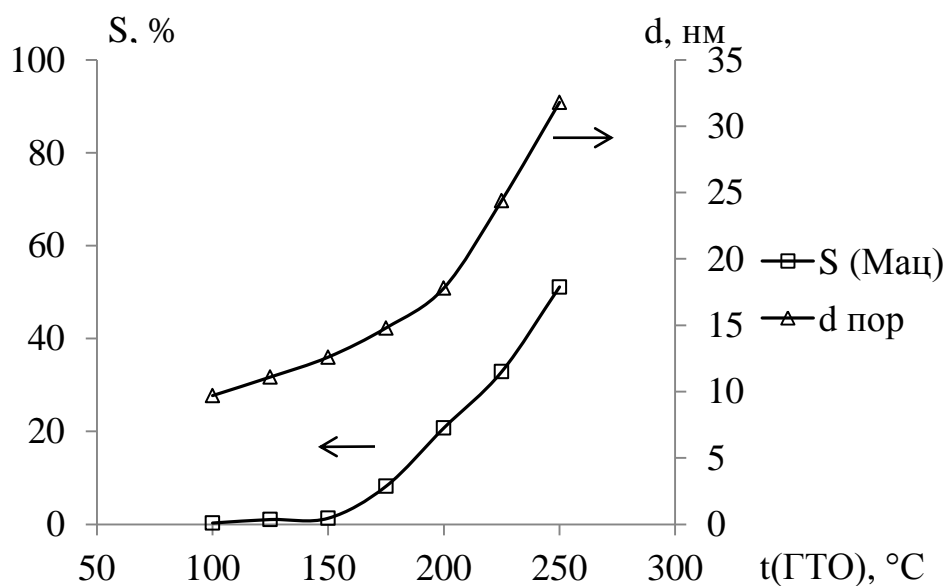


Рис. 5.10. Залежність розміру пор від температури ГТО носія і селективності утворення МАц

Аналізуючи залежність розміру пор від температури ГТО носія і селективності утворення МАц (рис. 5.10) видно, що між розміром пор і селективністю за МАц є чітка кореляція – при збільшенні розміру пор селективність утворення МАц зростає.

Таким чином, порувата структура каталізатора має значний вплив і на процес окиснювальної конденсації метанолу з ОК. Аналіз залежності конверсії ОК (рис. 5.8) від середнього діаметру пор дозволяє стверджувати, що оптимальними для здійснення даного процесу є каталітичні система з розміром пор 11,1 – 14,8 нм, що відповідає температурі ГТО носія 125 – 175 °С. Саме на каталізаторах з такою поруватою структурою спостерігається найвищі конверсія ОК та сумарна селективність утворення АК та МА.

## **РОЗДІЛ 6. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ТА ВИБІР ОПТИМАЛЬНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ОКИСНЮВАЛЬНОЮ КОНДЕНСАЦІЄЮ НА $V_2O_3 - P_2O_5 - WO_3$ – $V_2O_5/ SiO_2$ КАТАЛІЗАТОРІ**

Серед методів одержання акрилової кислоти за реакціями конденсації більш перспективним є саме метод окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом. Використання даного методу (порівняно з альдольною конденсацією) дозволить сумістити процес окиснення метанолу до формальдегіду та альдольної конденсації утвореного формальдегіду з оцтовою кислотою в акрилову кислоту. Крім скорочення кількості стадій виробництва метанол є відчутно дешевшою сировиною порівняно з формальдегідом (у перерахунку на формалін, який безпосередньо використовують для синтезу). Саме тому для оптимізації процесу та розроблення принципової технологічної схеми вибрано саме процес окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом.

### **6.1. Математична модель процесу одержання акрилової кислоти окиснювальною конденсацією на каталітичній системі $V_2O_3 - P_2O_5 - WO_3 - V_2O_5/ SiO_2$**

Для визначення оптимальних умов проведення процесу окиснювальної конденсації та оптимізації проведення досліджень запропоновано математичну модель на основі планів другого порядку матриці центрального ортогонального композиційного планування (ОЦКП).

На основі отриманої моделі можна скоректувати напрямок проведення досліджень і підібрати оптимальні технологічні параметри здійснення процесу.

Результатом є емпіричне рівняння полінома другого порядку загального вигляду:

$$y = b_0^* + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i < j} b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2 \quad (6.1)$$

де  $X_i$  – досліджувані параметри,  $y$  – функція відгуку на зміну параметрів.



Підставивши необхідні параметри рівняння (6.1), спрогнозуємо селективність та вихід цільових продуктів.

Для полегшення роботи використаємо симетричний план другого порядку. З допомогою цього плану шукають коефіцієнти рівняння регресії (6.1). Оскільки матриця ортогональна, то всі коефіцієнти визначаються незалежно один від одного:

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \bar{y}_j \quad (6.2)$$

де  $\bar{y}_j$  - середнє арифметичне значення результатів паралельних дослідів.

$$b_i = \frac{\sum_{j=1}^N X_{ij} \bar{y}_j}{\sum_{j=1}^N X_{ij}^2} \quad (6.3); \quad b_{lm} = \frac{\sum_{j=1}^N X_{ij} X_{jm} \bar{y}_j}{\sum_{j=1}^N (X_{ij} X_{jm})^2} \quad (6.4) \quad b_{ii} = \frac{\sum_{j=1}^N X_{ij} \bar{y}_j}{\sum_{j=1}^N (X_{ij})^2} \quad (6.5)$$

Після знаходження всіх коефіцієнтів у рівнянні (6.1), коефіцієнт  $b_0$  знаходимо за формулою:

$$b_0 = b_0^* - \sum_{j=1}^N b_{ij} \bar{x}_i^2 \quad (6.6)$$

Розрахунки проводили з допомогою пакету математичних програм Mathcad. Для побудови математичної моделі використали ОЦКП для двофакторного експерименту. В якості функцій відгуку вибрали селективність утворення S та вихід Y цільового продукту (%). Фактори впливу:  $x_1$  – температура процесу (К),  $x_2$  – час контакту (с).

Основні характеристики плану досліджень наведені в табл. 6.1.

Таблиця 6.1

### Основні характеристики двофакторного ОЦКП

Фактор	Основний рівень	Інтервал змін
$x_1$ , К	375	25
$x_2$ , с	8	4

Відповідно до вибраної моделі, зоряне плече  $\alpha = 1$ . Допоміжні змінні розраховуються за формулою:

$$x_i^* = x_i^2 - \frac{2}{3} \quad (6.7)$$

Матриця планування і результати дослідів наведені в табл. 6.2

Таблиця 6.2

**Матриця двофакторного ОЦКП і результати дослідів**

Фрагмент плану	№ дослід у	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X* <sub>1</sub>	X* <sub>2</sub>	S	Y
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ядро плану	1	+1	+1	+1	+0,33	+0,33	73,9	66,0
	2	-1	+1	-1	+0,33	+0,33	97,9	16,7
	3	+1	-1	-1	+0,33	+0,33	78,7	25,0
	4	-1	-1	+1	+0,33	+0,33	81,5	8,2
Досліди в "зоряних" точках	5	+1	0	0	+0,33	-0,67	80,1	54,7
	6	-1	0	0	+0,33	-0,67	98,1	14,2
	7	0	+1	0	-0,67	+0,33	77,2	33,9
	8	0	-1	0	-0,67	+0,33	80,6	13,8
Центр плану	9	0	0	0	-0,67	-0,67	83,2	27,3

Коефіцієнти рівняння регресії розраховані в середовищі MathCAD і наведені в табл. 6.3, 6.4.

Таблиця 6.3

**Розраховані значення коефіцієнтів регресії для функції S**

Коефіцієнти біля лінійних членів рівняння			
b <sub>1</sub>	-7,467	b <sub>2</sub>	1,367
Коефіцієнти біля парних добутоків факторів		Вільний член рівняння	
b <sub>12</sub>	-5,3	b <sub>0</sub>	85,67
Коефіцієнти біля квадратів факторів			
b <sub>11</sub>	3,448	b <sub>22</sub>	-6,752

## Розраховані значення коефіцієнтів регресії для функції Y

Коефіцієнти біля лінійних членів рівняння			
b <sub>1</sub>	17,77	b <sub>2</sub>	11,6
Коефіцієнти біля парних добутоків факторів		Вільний член рівняння	
b <sub>12</sub>	8,125	b <sub>0</sub>	28,78
Коефіцієнти біля квадратів факторів			
b <sub>11</sub>	5,367	b <sub>22</sub>	-5,233

Підставивши значення коефіцієнтів у рівняння (6.1), отримаємо для функції селективності:

Здійснимо перехід від кодованих до фізичних змінних рівняння регресії. При цьому скористаємось основним рівнянням та межами змін факторів, наведених в табл.6.1. Формули переходу від кодованих змінних до фізичних мають вигляд:

$$X_1 = \frac{x_1 - x_{01}}{\Delta x_1} = \frac{T - 375}{25}; \quad (6.8)$$

$$X_2 = \frac{x_2 - x_{02}}{\Delta x_2} = \frac{t - 8}{4}; \quad (6.9)$$

В результаті отримаємо регресивне рівняння селективності утворення акрилової кислоти:

$$(6.10)$$

де S –селективність утворення акрилової кислоти, %;

T, t – значення температури процесу (°C) та часу контакту (с).

Графічне представлення залежності сумарної селективності утворення акрилової кислоти від температури процесу та часу контакту зображено на рис. 6.1.

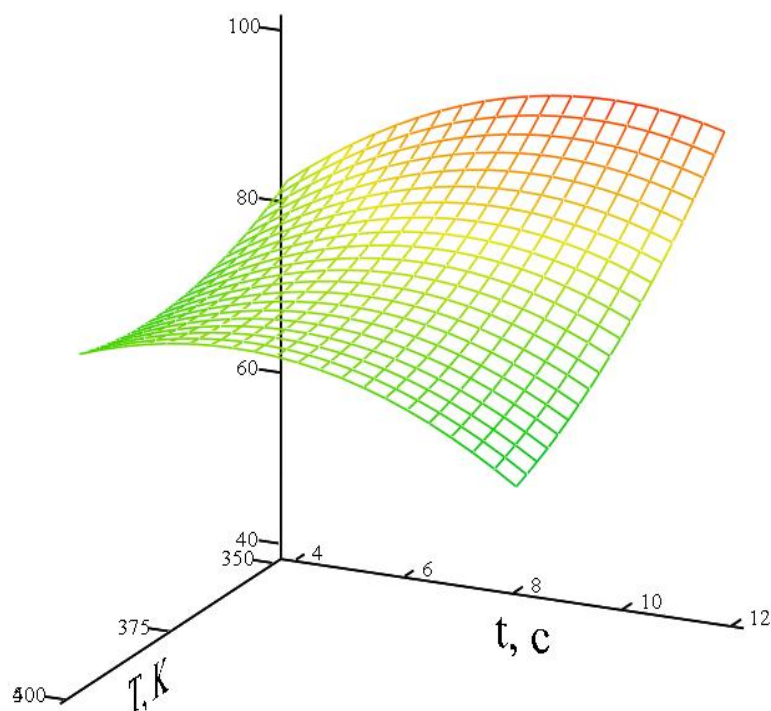


Рис. 6.1. Залежність селективності утворення акрилової кислоти від температури процесу та часу контакту.

Аналогічно для функції виходу:

$$Y = 28,78 + 17,77X_1 + 11,6X_2 + 8,125X_1 \cdot X_2 + 5,367X_1^2 - 5,233X_2^2 \quad (6.11)$$

Після перерахунку від кодованих змінних до фізичних одержуємо наступне регресивне рівняння виходу акрилової кислоти:

$$Y = 1169,41 - 6,379T - 22,336t + 0,08125T \cdot t + 0,00859T^2 - 0,327t^2 \quad (6.12)$$

де  $Y$  – вихід акрилової кислоти, %;

$T, t$  – значення температури процесу ( $^{\circ}\text{C}$ ) та часу контакту (с).

Графічне представлення залежності сумарного виходу акрилатів від температури процесу та часу контакту зображено на рис. 6.2.

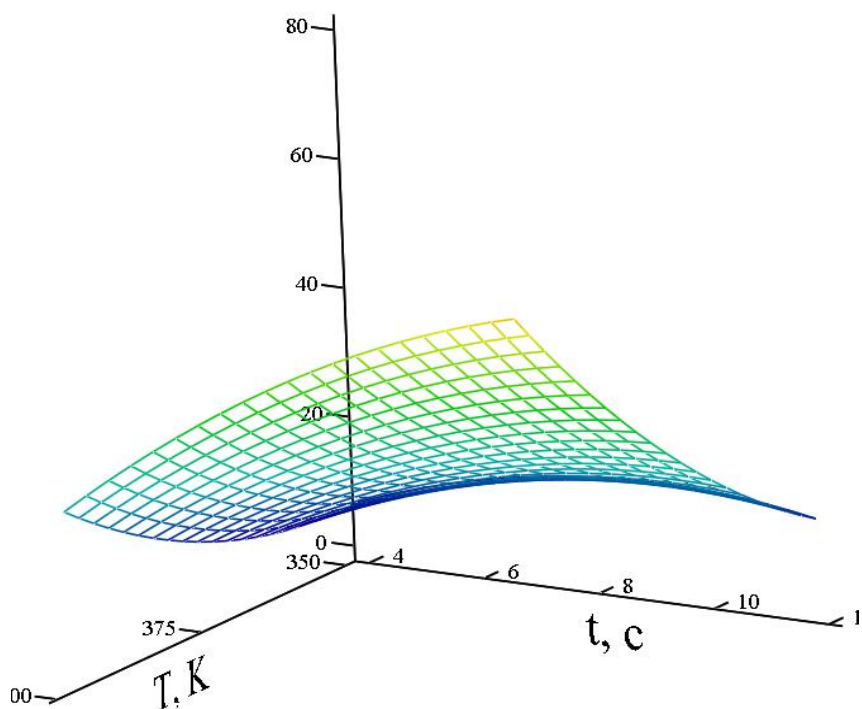


Рис. 6.2. Залежність виходу акрилової кислоти від температури процесу та часу контакту.

За допомогою отриманих рівнянь можна розрахувати з достатньою точністю вихід та селективність утворення акрилатів в межах досліджуваного інтервалу температур та часу контакту, та провести детальний аналіз впливу факторів експерименту на технологічні показники і визначити оптимальні умови проведення процесу.

Оптимальні умови розраховували з метою досягнення максимальної продуктивності одиниці об'єму реактора за акриловою кислотою, що визначається за формулою:

$$G_{AK} = C_{OK} \cdot M_{AK} \frac{Y}{t} \quad (6.13)$$

де  $C_{OK}$  – мольна концентрація ОК на вході в реактор,  $M_{AK}$  – молярна маса АК,  $Y$  – вихід АК за ОК (6.12),  $t$  – час контакту.

Шляхом максимізації функції  $G_{AK}$  (рис. 6.3) розраховано наступні оптимальні умови для забезпечення максимальної продуктивності одиниці об'єму реактора за акриловою кислотою:

Температура – 400 °С;  
Час контакту – 5,1 с;  
Селективність – 81,0 %;  
Вихід – 34,9 %;  
Продуктивність – 0,0483 кг/м<sup>3</sup>·с.

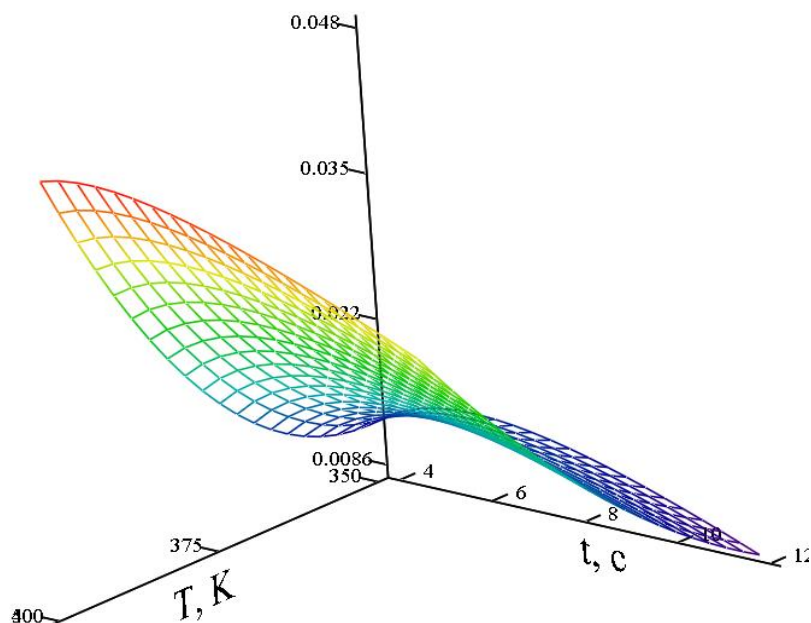


Рис. 6.3. Залежність продуктивності одиниці об'єму реактора за акриловою кислотою від температури процесу та часу контакту.  $C_{OK} = 0,0098$  моль/л.

При здійсненні практичного експерименту за розрахованих оптимальних умов (температура 400 °С, час контакту 5,1 с) одержали наступні дані:

Ефективна сумарна селективність утворення акрилатів – 81,5 %;  
Сумарний вихід акрилатів – 35,0 %.

## 6.2. Принципова технологічна схема процесу одержання акрилової кислоти окиснювальною конденсацією

При розробленні принципової технологічної схеми процесу одержання акрилової кислоти методом окиснювальної конденсації метанолу та оцтової кислоти в газовій фазі необхідно вирішити основні завдання:

1) Забезпечити проведення реакції окиснювальної конденсації метанолу та оцтової кислоти у газовій фазі, уникнувши полімеризації продуктів, що утворюються.

2) Виділити цільовий продукт – акрилову кислоту та при потребі метилакрилат у вигляді товарних продуктів.

3) Виділити ацетон та формальдегід.

4) Рециркулювати непрореаговані оцтову кислоту, метанол та утворений в процесі метилацетат.

Враховуючи всі вищевказані особливості досліджуваної системи розроблено принципову технологічну схему одержання акрилової кислоти методом окиснювальної конденсації метанолу та оцтової кислоти в газовій фазі та запропоновано спосіб розділення продуктів реакції (рис. 6.4).

Оцтова кислота та метанол подаються в реактор поз. 1, попередньо підігрівшись у рекупераційному теплообміннику поз. 2. Туди ж подається повітря.

Оскільки акрилова кислота та метилакрилат, що утворюються, володіють високою здатністю до полімеризації, важливим завданням при апаратурному оформленні процесу є уникнення полімеризації утворених продуктів шляхом інгібування. Відомо, що АК і МА зберігають в присутності інгібіторів, в основному – багатоатомних фенолів: гваяколу, гідрохінону, н-трет-бутилпірокатехіну, пірогалолу в кількості 0,05 – 0,1% мас. [97].

Полімеризація акрилової кислоти і естерів акрилової кислоти може бути пригнічена застосуванням інгібіторів полімеризації, часто в поєднанні з газами, що містять кисень [98]. Отже, наявність кисню в системі сприятиме інгібуванню небажаного процесу полімеризації АК та МА [99]. Для уникнення полімеризації сконденсованих акрилатів на виході з реактора поз. 1 передбачається введення гідрохінону.

З реактора поз. 1 газоподібні продукти реакції надходять в рекуперативний теплообмінник поз. 2 на охолодження. Далі суміш продуктів направляється у сепаратор поз. 4 на розділення рідини і газів. На даній стадії виділяється кисень, азот і  $\text{CO}_2$ , а решта продуктів у рідкій фазі подається на подальше розділення.

Склад рідких продуктів окиснювальної конденсації метанолу та оцтової кислоти: акрилова кислота, метилакрилат, формальдегід, ацетон, метилацетат, оцтова кислота, метанол, вода.

Продукти реакції (метилакрилат, ацетон, метилацетат, метанол, вода) утворюють азеотропні суміші [100], з характеристиками, що наведено в табл. 6.5. Тому, аналізуючи літературні дані, пропонуємо виділити азеотропні суміші з близькими температурами кипіння ректифікацією.

Таблиця 6.5

### Властивості азеотропних сумішей

Азеотроп	$T_k^1, ^\circ\text{C}$	$T_k^2, ^\circ\text{C}$	$T_k^{\text{сум}}, ^\circ\text{C}$	$K^1, \% \text{ мас.}$
МАц – Вода	57	100	56	96,7
МАц – Метанол	57	64	54	81,0
МАц – Ацетон	57	56	56	45,0
МА – Вода	80	100	71	92,8
МА – Метанол	80	64	63	46,0

Позначення:  $T_k^1$  – температура кипіння першого компонента;  $T_k^2$  – температура кипіння другого компонента;  $T_k^{\text{сум}}$  – температура кипіння азеотропної суміші;  $K^1$  – масова концентрація першого компонента в азеотропній суміші.

При температурі до  $56\text{ }^\circ\text{C}$  з верхньої частини ректифікаційної колони поз. 5 відганяють метанол, метилацетат та ацетон, які в подальшому подають на розділення в ректифікаційну колону поз. 8. В колону поз. 8 попередньо подають пентан [102], оскільки пентан з ацетоном утворюють азеотропну суміш з температурою кипіння  $32\text{ }^\circ\text{C}$ . Зверху колони поз. 8 виходить суміш ацетону та пентану, які в подальшому розділяють. Знизу колони поз. 8 виходить суміш метилацетату та метанолу, які подають на рецикл в реактор поз. 1.

В кубі колони поз. 5 залишається ОК, АК, метанол, метилакрилат, ФА та вода які подають на розділення в ректифікаційну колону поз. 11. При температурі  $63\text{ }^\circ\text{C}$  з верху колони поз. 11 виводиться суміш метилакрилату та метанолу, які



подають на рецикл (або за потреби виділення товарного метилакрилату – розділяють). В кубі поз. 11 колони залишаються ОК, АК, ФА та вода.

Воду і ФА відганяють у ректифікаційній колоні поз. 14. Виділену суміш води і ФА можна використати для виробництва формаліну або рециркулювати в реактор поз. 1. В кубі колони поз. 14 залишаються ОК та АК, які направляють на ректифікацію при пониженому тиску в колону поз. 17. При потребі пропонується вводити додаткові порції інгібітора полімеризації АК. Таким чином з верху колони виділяється ОК, яку направляють в рецикл, а з кубу колони виділяють товарний продукт – акрилову кислоту [101], [93].

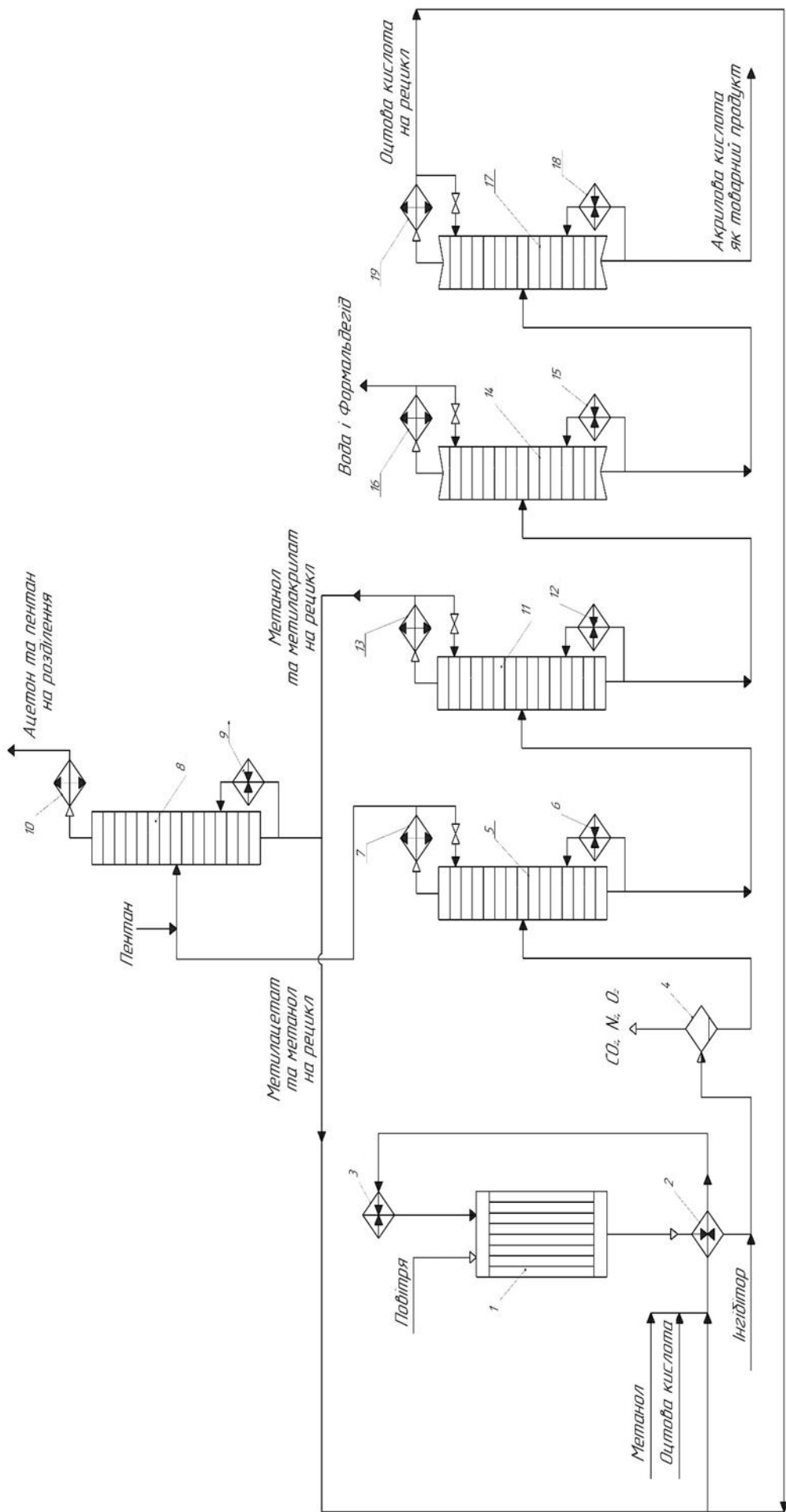


Рис. 6.4 - Принципова технологічна схема сумісного одержання акрилової кислоти та метилакрилату методом окиснювальної конденсації метанолу та оцтової кислоти в газовій фазі: 1 – реактор; 2, 3– теплообмінники; 4 – сепаратор; 5, 8, 11, 14, 17 – ректифікаційні колони; 6, 9, 12, 15, 18 – кип’ятильники; 7, 10, 13, 16, 19 – конденсатори.

### 6.3. Техніко-економічний розрахунок

З метою оцінки економічної ефективності розробленої технології виробництва АК здійснено розрахунок вартості сировини для виробництва одиниці продукції.

На основі значень конверсії реагентів, селективності утворення та виходу продуктів в оптимальних умовах реакції розраховуємо витратні коефіцієнти (табл. 6.6).

Таблиця 6.6

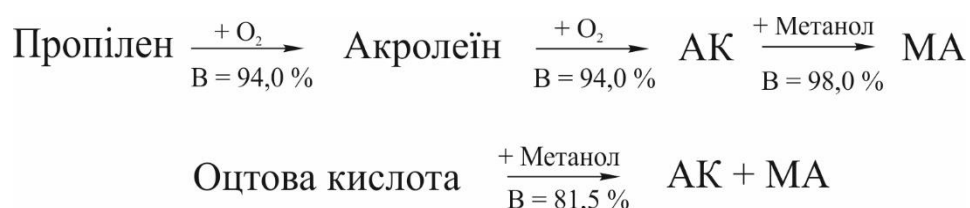
**Витратні коефіцієнти одержання акрилової кислоти**

Сировина	Одиниці вимірювання	Витрата на одиницю готового продукту
Оцтова кислота	т/т	1,0404
Метанол	т/т	0,4733

Витратні коефіцієнти розраховано з урахуванням рециркуляції непрореагованих ОК, метанолу та утвореного в процесі Мац, який легко конвертує в ОК та метанол в умовах реакції. При цьому сумарний вихід АК та МА складає 81,5 %.

В дослідженому методі основним продуктом є АК, проте утворюється невелика кількість МА. Кожен з продуктів має свої сфери застосування і їх можна розглядати як окремі товарні продукти. Розрахунок вартості сировини здійснено на 1 тонну акрилової кислоти. Порівнюючи одержані результати з існуючим виробництвом АК (з пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну) було розраховано вартість сировини, яка витрачається на виробництво 1 т АК.

Розрахунок кількості сировини, яка потрібна для реалізації того чи іншого способу, виконано на основі значення виходу продукту на кожній стадії (враховано рециркуляцію непрореагованих речовин):



**Витрата сировини на виробництво акрилової кислоти та метилакрилату**

Сировина	євро/т	Існуючий метод		Розроблений метод	
		кг/т АК	євро/т АК	кг/т АК + МА	євро/т АК + МА
Пропілен	1150	659,8793	758,86	–	–
Оцтова кислота	350	–	–	1040,3662	364,13
Метанол	295	–	–	473,2973	139,62
Сума			758,86		503,75

Застосування результатів, що одержані в дисертаційній роботі, дозволяє сумістити стадії окиснення метанолу у ФА з подальшою його альдольною конденсацією з ОК в одну стадію – окиснювальну конденсацію метанолу з ОК в АК та МА. Реалізація виробництва АК запропонованим методом дозволить зменшити витрати на сировину на  $(758,86 - 503,75) / 758,86 = 33,6 \%$  (табл. 6.7). Для виробництва АК потужністю 100000 т/рік річна економія становитиме 25,51 млн євро.

Таким чином, виконавши оптимізацію процесу сумісного одержання АК та МА окиснювальною конденсацією метанолу з ОК в газовій фазі на  $V_2O_5 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$  каталізаторі з атомним співвідношенням  $V : P : W = 3 : 1 : 0,18 : 0,12$  встановлено оптимальні умовами здійснення процесу: температура – 400 °С, час контакту – 5,1 с, співвідношення метанол : ОК в реакційній суміші 1,2 : 1, при яких сумарний вихід АК та МА становить 35,0 % за один прохід, і до 81,5 % з врахуванням рециркуляції непрореагованої ОК та утвореного в процесі метилацетату. Запропоновано принципову технологічну схему одержання АК окиснювальною конденсацією метанолу з ОК, впровадження якої дозволить розширити сировинну базу виробництва АК, а також суттєво підвищити економічну ефективність виробництва акрилової кислоти.

## ВИСНОВКИ

1. У дисертації наведено теоретичне узагальнення і нове вирішення науково-практичного завдання – розроблення основ технології одержання акрилової кислоти за реакціями альдольної та окиснювальної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом (метанолом) в газовій фазі на твердих багатокомпонентних каталізаторах, що дозволяє одержувати акрилову кислоту з високим виходом та селективністю.
2. Розроблено нові ефективні каталітичні системи для процесу одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на основі сумішей оксидів бору, фосфору, ванадію та вольфраму. Показано, що ефективність каталітичних систем на основі суміші оксидів ванадію і вольфраму є більшою порівняно з каталітичними системами, що містять лише індивідуальні оксиди перехідних металів ванадію чи вольфраму. Встановлено оптимальний склад  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізатора (атомне співвідношення компонентів B:P:W:V=3:1:0,18:0,12).
3. Запропоновано простий та ефективний метод модифікації поруватої структури  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізаторів альдольної конденсації шляхом здійснення попередньої гідротермальної обробки носія каталізатора. Застосування гідротермальної обробки носія – силікагелю марки КСКГ (при 150 °C протягом 3 годин) дозволяє підвищити вихід акрилової кислоти за один прохід від 57,0 % на вихідному каталізаторі до 67,6 % на модифікованому.
4. Встановлено, що застосування  $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізатора з оптимізованою поруватою структурою в процесі одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою дозволяє одержувати акрилати з сумарним виходом 54,7 % за один прохід при сумарній селективності їх утворення 80,1 %.
5. Встановлено, що порувата структура розроблених каталітичних систем має значний вплив на їх активність та селективність в процесах конденсації. Найвища активність спостерігається на каталітичних системах з розміром пор 11,1 – 14,8 нм. Найвища селективність утворення цільового продукту в

процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом спостерігається при середньому діаметрі пор каталізатора 12,6 нм. Встановлено, що селективність утворення метилацетату корелює з середнім діаметром пор каталізатора, в той же час селективність утворення акрилової кислоти має зворотню кореляцію з розміром пор. Показано, що процес альдольної та окиснювальної конденсації найбільш ефективно відбувається в порах середнього діаметру 11,1 – 14,8 нм на кислотних активних центрах помірної сили.

6. Розроблено принципову технологічну схему одержання акрилової кислоти окиснювальною конденсацією оцтової кислоти з метанолом в газовій фазі. Встановлено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу (час контакту 5,1 с, температура 410 °С), при яких сумарний вихід акрилової кислоти та метилакрилату за один прохід становить 35,0 % при сумарній селективності їх утворення 81,5 %. У випадку рециркуляції непрореагованих оцтової кислоти та метанолу, а також метилацетату, що утворюється в процесі, сумарний вихід акрилатів становить до 81,5 %.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 592 с.
2. Xiukai Li, Yugen Zhang. Highly Efficient Process for the Conversion of Glycerol to Acrylic Acid via Gas Phase Catalytic Oxidation of an Allyl Alcohol Intermediate. *ACS Catal.* 2016. Vol. 6 (1). P. 143–150.
3. Bajpai S.K., Jadaun M., Bajpai M., Jyotishi P., Shaha F. F., Tiwar S.. Controlled release of Doxycycline from gum acacia/poly(sodium acrylate) microparticles for oral drug delivery. *International Journal of Biological Macromolecules.* 2017. Vol. 104. P. 1064-1071.
4. Wang S., Xu J., Wang Q., Fana X., Yu Y., Wang P., Zhang Y., Yuan J., Cavaco-Paulo A.. Preparation and rheological properties of starch-g-poly(butyl acrylate) catalyzed by horseradish peroxidase. *Process Biochemistry.* 2017. Vol. 59. P. 104-110.
5. Yao W., Li Y., Huang X.. Fluorinated poly(meth)acrylate: Synthesis and properties. *Polymer.* 2014. Vol. 55, Issue 24. P. 6197-6211.
6. Kajtna J., Krajnc M.. Design of experiments” analysis in study of solventless UV crosslinkable acrylic pressure sensitive adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives.* 2013. Vol. 41. P. 152-159.
7. Nardo T., Carmagnola I., Ruini F., Caddeo S., Calzone S., Chiono V., Ciardelli G.. Synthetic Biomaterial for Regenerative Medicine Applications / *Kidney Transplantation in the Regenerative Medicine Era.* 2017. P. 901–921.
8. Hossain Md. M., Wu L., Li Y., Ge L., Xu T.. Preparation of porous poly(vinylidene fluoride) membranes with acrylate particles for electro dialysis application. *Separation and Purification Technology.* 2015. Vol. 150. P. 102-111.
9. Maitz M. F. Applications of synthetic polymers in clinical medicine. *Biosurface and Biotribology.* 2015. Vol. 1, Issue 3. P. 161-176.
10. Patent 7279153 US, Hair treatment composition containing a combination of three different film-forming hair-fixing polymers / Gaenger Klaus, Florig

- Ellen ; assignee: Wella AG (Darmstadt, DE). – № 349709; filing date: 23.01.2003; publication date: 09.10.2007.
11. Patent 7416783 US, Resin particles comprising a (meth)acrylate copolymer and a surfactant having a sulfonic-acid or sulfonate group / Higashi Takashi, Kito Tetsuji , Sasaki Yasushi , Nambu Hiromi ; assignee: Kao Corporation (Tokyo, JP). – № 590998; filing date: 26.05.2005; publication date: 26.08.2008.
  12. Patent 7258852 US, Cosmetic compositions containing a methacrylic acid copolymer and an oil, and uses thereof / Maubru Mireille ; assignee: L'Oreal S.A. (Paris, FR). – № 237666; filing date: 10.09.2002; publication date: 21.08.2007.
  13. Коршак В.В. Технология пластических масс . М.: Химия. 1985. С. 560.
  14. Zhang J., Feng X., Zhao Y., Ji W., Au C.T. Modeling and simulation of a bio-inspired symmetrical jumping robot. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. Vol. 20. P. 1353.
  15. Zhang X., Lin L., Zhang T., Liu H., Zhang X.. Characteristics of nonautonomous W-shaped soliton and Peregrine comb in a variable-coefficient higher-order nonlinear Schrödinger equation. *Chem. Eng. J.* 2016. Vol. 284. P. 934.
  16. Yan B., Mahmood A., Liang Y., Xu B.Q.. Sustainable production of acrylic acid: Rb<sup>+</sup>- and Cs<sup>+</sup>-exchanged Beta zeolite catalysts for catalytic gas-phase dehydration of lactic acid. *Catal Today.* 2016. Vol. 269. P.65.
  17. Suo X., Zhang H., Ye Q., Dai X., Yu H., Li R.. Design and control of an improved acrylic acid process. *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 104. P. 346.
  18. Liu L., Wang B., Du Y., Zhong Z., Borgna A. High-pressure synthesis and superconductivity of the Yb-substituted Ba<sub>8-x</sub>Yb<sub>x</sub>Si<sub>46</sub> clathrates. *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. Vol. 1. P. 174–175.
  19. Nañfe G., Lo´pez-Martí´nez M.-A., Dybala M., Hunger M., Traa Y., Hirth T., Klemm E.. Deactivation behavior of alkali-metal zeolites in the dehydration of lactic acid to acrylic acid. *J.Catal.* 2015. Vol. 329. P.413.



20. Liu R., Wang T., Cai D., Jin Y.. Highly Efficient Production of Acrylic Acid by Sequential Dehydration and Oxidation of Glycerol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53. P. 8667.
21. Sun P., Yu D., Tang Z., Li H., Huang H.. NaY Zeolites Catalyze Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid: Studies on the Effects of Anions in Potassium Salts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol. 49. P. 9082.
22. Patent 7309736 US, Acrylic block copolymer and thermoplastic resin composition / Taniguchi Akio, Kokubo, Tadashi , Takesada, Kentaro and others; assignee Kaneka Corporation (Osaka, JP). – № 522869; filing date: 31.07.2003; publication date: 18.12.2007.
23. Patent 7655708 US, Polymeric black pigment dispersions and ink jet ink compositions / House Gary L. , Wyand Anne T. ; assignee: Eastman Kodak Company (Rochester, NY, US). – № 387037; filing date: 22.03.2006; publication date: 02.02.2010.
24. Patent 7384999 US, Powdery pigment preparations for dyeing films / Balent Robert , Beck Dietmar , Ohleier Heinfred; assignee: Clariant Produkte (Deutschland) GmbH (Sulzbach, DE). – № 475502; filing date: 27.06.2006; publication date: 10.06.2008.
25. Patent 7435523 US, Chemically prepared toners with size limiting binders / Olson John Melvin, Srinivasan Kasturi Rangan; assignee: Lexmark International, Inc. (Lexington, KY, US). – № 142733; filing date: 01.06.2005; publication date: 14.10.2008.
26. Patent 6462157 US, Methylmethacrylate/acrylic acid copolymer antinoise sheets / StasiAlberto Luca , Giberti Fabio , De Marco Cristiano ; assignee: Atofina (Paris, FR). – № 037678; filing date: 10.03.1998; publication date: 08.10.2002.
27. 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.

28. Abd El-Ghaffara M.A., Sherif M.H., Taher El-Habab A.. Novel high solid content Nano Siliconated poly (Veova-acrylate) Terpolymer latex for high performance latex paints. *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 301. P. 285-298.
29. Patent 3624147, Preparation of acrylic acid / David Reginald , Estienne Jean ; Application Number: 04/826298, Publication Date: 11/30/1971, Filing Date: 05/20/1969.
30. Mestl G., Margitfalvi J. L., Végvári L., Szijjártó G.P., Tompos A.. Combinatorial design and preparation of transition metal doped MoVTe catalysts for oxidation of propane to acrylic acid. *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 474. P.3-9.
31. Xua A., Wanga Y., Geb H., Chena S., Lia Y., Lu W.. An outstanding Cr-doped catalyst for selective oxidation of propane to acrylic acid. *Chinese Journal of Catalysis*. 2013. Vol. 34, Issue 12. P. 2183-2191.
32. Jo B. Y., Kum S. S., Heup S.. Performance of WO<sub>x</sub>-added Mo–V–Te–Nb–O catalysts in the partial oxidation of propane to acrylic acid. *Moon. General*. 2010. Vol. 378, Issue 1. P. 76-82.
33. Landia G., Lisib L., Russo G.. Oxidation of propane and propylene to acrylic acid over vanadyl pyrophosphate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. Vol. 239, Issues 1–2. P. 172-179.
34. Yuana C., Liua H., Zhanga Z., Lua H., Zhua Q., Chena Y.. Alkali-metal-modified ZSM-5 zeolites for improvement of catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid. *Chinese Journal of Catalysis*. 2015. Vol. 36, Issue 11. P. 1861-1866.
35. Patent 036389 A1, Acrylic acid from lactide / Fruchey Olan S, Maliszewski Thomas A., Sawyer John E. № US2012/052138; filing date:08/23/2012; publication date: 03/14/2013.
36. Zhang X., Lin L., Zhang T., Liu H., Zhang X.. Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid over modified ZSM-5 catalysts. *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 284. P. 934-941.

37. Yan B., Mahmood A., Liang Y., Xu B.-Q.. Sustainable production of acrylic acid: Rb<sup>+</sup>- and Cs<sup>+</sup>-exchanged Beta zeolite catalysts for catalytic gas-phase dehydration of lactic acid. *Catalysis Today*. 2016. Vol. 269. P. 65–73.
38. Matsuura Y., Onda A., Yanagisawa K.. Selective conversion of lactic acid into acrylic acid over hydroxyapatite catalysts. *Catalysis Communications*. 2014. Vol. 48. P. 5-10.
39. Zhanga J., Fenga X., Zhaoa Y., Jia W., Au C.-T.. Sodium nitrate modified SBA-15 and fumed silica for efficient production of acrylic acid and 2,3-pentanedione from lactic acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20, Issue 4. P. 1353-1358.
40. Yan J., Yu D., Sun P., Huang H.. Alkaline Earth Metal Modified NaY for Lactic Acid Dehydration to Acrylic Acid: Effect of Basic Sites on the Catalytic Performance. *Chinese Journal of Catalysis*. 2011. Vol. 32, Issues 3–4. P. 405-411.
41. Omata K., Matsumoto K., Murayama T., Ueda W.. Direct oxidative transformation of glycerol to acrylic acid over Nb-based complex metal oxide catalysts. *Corrected Proof*. 2015.
42. Patent EP 1710227B1, Method for producing acrylic acid / Masahide; Shima, Tsukasa Takahashi; assignee: Nippon Shokubai Co.,Ltd.; filing date: 01.28.2005; publication date: 09.01.2010.
43. Shen L., Yin H., Wang A., Lu X., Zhang C.. Gas phase oxidehydration of glycerol to acrylic acid over Mo/V and W/V oxide catalysts. *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 244. P. 168-177.
44. Patent WO2009128555A2, Procédé de fabrication d'acroléine ou d'acide acrylique à partir de glycérine / Inventor: Jean-Luc Dubois, Yasuhiro Magatani, Kimito Okumura; Original Assignee: Arkema France; Priority date: 2008-04-16.
45. Deleplanque J., Dubois J.-L., Devaux J.-F., Ueda W.. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with

- mixed oxide catalysts. *Original Research Article*. 2010. Vol. 157, Issues 1–4. P.351-358.
46. Jin G., Weng W., Lin Z., Dummer N. F., Taylor S. H., Kiely C. J., Bartley J. K., Hutchings G. J.  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$  nano-structured catalysts for the oxidation of methanol to formaldehyde. *Journal of Catalysis*. 2012. Vol. 296. P. 55-64.
47. Patent 20140128632 US, Catalyst for single step conversion of glycerol to acrylic acid and process for the preparation thereof / Bal Rajaram, Sarkar Bipul, Singha Rajib Kumar , Pendem Chandrashekar ; assignee: Council of Scientific & Industrial Research ; filing date: 11.06.2013; publication date: 05.08.2014.
48. Possato L. G., Chaves T. F., Cassinelli W. H., Pulcinelli S. H., Santilli C. V., Martins L.. The multiple benefits of glycerol conversion to acrolein and acrylic acid catalyzed by vanadium oxides supported on micro-mesoporous MFI zeolites. *Catalysis Today*. 2017. Vol. 289. P. 20-28.
49. Thanasilpa S., Schwankb J. W., Meeyooc V., Pengpanichc S., Hunsom M.. Preparation of supported POM catalysts for liquid phase oxydehydration of glycerol to acrylic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2013. Vol. 380. P. 49-56.
50. Hua J., Lua Z., Yina H., Xuea W., Wanga A., Shena L., Liu S.. Aldol condensation of acetic acid with formaldehyde to acrylic acid over  $\text{SiO}_2$ -, SBA-15-, and HZSM-5-supported V-P-O catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. Vol. 40. P. 145-151.
51. Patent WO2013052471A1 US, Vapor-phase aldol condensation of formaldehyde with acetic acid on  $\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  catalysts / Craig J. Peterson, Josefina T. Chapman, Jonathan GALLACHER, Tianshu Pan; assignee: Celanese international corporation; filing date: 10.03.2012; publication date: 04.11.2014.
52. Patent 2014012410 US, Integrated Process for the Production of Acrylic Acids and Acrylates / Weiner Heiko, Bowden Elizabeth , Chapman Josefina

- T., Mueller Sean ; assignee: Celanese international corporation; filing date: 03.06.2013; publication date: 01.05.2014.
53. Patent 20100280269 US, Method for production of acrylic acid / Aoki Takanori, Arai Norihide; assignee: Showa Denko K.K.; filing date: 12.15.2008; publication date: 11.04.2010.
54. Patent 20130245311 US, Catalyst for Producing Acrylic Acids and Acrylates / Nagaki Dick , Pan Tianshu, Peterson Craig J., Weiner Heiko , Chapman Josefina T., Mueller Sean; assignee: Celanese international corporation ; filing date: 10.31.2012; publication date: 09.19.2013.
55. Patent 9073846 US, Integrated process for the production of acrylic acids and acrylates / Nagaki Dick, Peterson Craig J., Chapman Josefina T., Mueller Sean, Lodha Himanshu ; assignee: Celanese International Corporation; filing date: 06.05.2013; publication date: 07.07.2015.
56. Patent 8652988 US, Catalyst for producing acrylic acids and acrylates / Nagaki Dick, Weiner Heiko, Chapman Josefina T., Scates Mark O., Locke Alexandra S., Peterson Craig J.; assignee: Celanese International Corporation; filing date: 04.27.2011; publication date: 02.18.2014.
57. Patent 20130245312 US, Catalyst for Producing Acrylic Acids and Acrylates / Nagaki Dick, Pan Tianshu, Peterson Craig J., Bowden Elizabeth, Chapman Josefina T., Mueller Sean; assignee: Celanese International Corporation; filing date: 10.31.2012; publication date: 09.19.2013.
58. Patent WO/2013/028356, Catalysts for producing acrylic acids and acrylates / Weiner Heiko, Chapman Josefina T., Locke Alexandra S., Nagaki Dick , Peterson Craig J., Scates Mark O.; assignee: Celanese International Corporation; filing date: 08.08.2012; publication date: 28.02.2013.
59. Небесний Р.В., Івасів В.В., Дмитрук Ю.В., Шибанов С.В., Майкова С.В. Дослідження процесу одержання акрилової кислоти за допомогою альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в газовій фазі. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2013. № 761. С. 199–201.

60. Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Шибанов С.В., Дмитрук Ю.В. Одержання акрилової кислоти газофазною конденсацією на В–Р–Мо–Са–О<sub>х</sub> каталізаторі. *Наук. вісник ЧНУ.*: Хімія. 2009. № 473. С. 79-81.
61. Дмитрук Ю. В., Лапичак Н. І., Небесний Р. В., Івасів В. В., Сидорчук В. В., Халамейда С. В., Мацьків О. О., Зажигалов В. О.. Одержання акрилової кислоти на аеросильних каталізаторах. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування.* 2014. № 787. С. 135-138.
62. Dias A. P. S., Montemor F., Portela M. F., Kiennemann A.. The role of the suprastoichiometric molybdenum during methanol to formaldehyde oxidation over Mo–Fe mixed oxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2015. Vol. 397. P. 93-98.
63. Whiting G. T., Bartley J. K., Dummer N. F., Hutchings G. J., Taylor S. H.. Vanadium promoted molybdenum phosphate catalysts for the vapour phase partial oxidation of methanol to formaldehyde. *Applied Catalysis A: General.* 2014. Vol. 485. P. 51-57.
64. Behera G. C., Parida K.. Selective gas phase oxidation of methanol to formaldehyde over aluminum promoted vanadium phosphate. *Chemical Engineering Journal.* 2012. Vol. 180. P. 270-276.
65. Isaguliants G.V., Belomestnykh I.P.. Selective oxidation of methanol to formaldehyde over V–Mg–O catalysts. *Catalysis Today.* 2005. Issues 3–4. P. 441-445.
66. Ai M. Reaction of acetic acid with methanol over vanadium-titanium binary phosphate catalysts in the presence of oxygen. *Applied Catalysis.* 1990. Issue 1. P. 227-235.
67. Patent 20130245312. Catalyst for producing acrylic acid and acrylates / Nagaki Dick, Pan Tianshu, Peterson Graig J., Bowden Elizabeth, Chapman Jozefina T., Muller Sean; № 13/ 664494; filing date: 31.10.2012; publication date: 13.09.2013.
68. Patent 8877966, Process for preparing acrylic acid from methanol and acetic acid / Erzog Stefanie (Mannheim, DE), Altwasser Stefan, Mueller-engel

- Klaus Joachim; № 13/233560; filing date: 01.06.2010; publication date: 11.04.2014.
69. Bailey O.H., Montag R.A., Yoo J.S.. Methacrylic acid synthesis: I. Condensation of propionic acid with formaldehyde over alkali metal cation on silica catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 1992. Vol. 88, Issue 2. P. 163-177.
  70. Yoo J.S.. Silica supported metal-doped cesium ion catalyst for methacrylic acid synthesis via condensation of propionic acid with formaldehyde. *Applied Catalysis A: General*. 1993. Vol. 102, Issue 2. P. 215-232.
  71. Patent 4677225 US. Process for the production of acrylic acid or methacrylic acid / Hiroshi Niizuma, Toshiro Miki, Shiro Kojima and others; assignee: Toagosei Chemical Industry Co., Ltd. (Tokyo, JP). – № 736621; filing date: 21.05.1985; publication date: 30.06.1987.
  72. Ai M., Fujihashi H., Hosoi S., Yoshida A.. Production of methacrylic acid by vapor-phase aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over silica-supported metal phosphate catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2003. Vol. 252, Issue 1. P. 185-191.
  73. Івасів В.В., Піх З.Г. Жизневський В.М., Небесний Р.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. *Доповіді НАН України*. 2011. №11. С. 126–130.
  74. Nebesnyi R., Ivasiv V., Dmytruk Y., Lapuchak N.. Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2013. Vol. 6, N 6(66). P. 40-42.
  75. Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Шибанов С.В. Конденсація оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом в акрилову та метакрилову кислоти у газовій фазі. *Вопросы химии и химической технологии*. м. Дніпропетровськ. 2009. –№3. С.35-36.
  76. Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Піх З.Г.. Метакрилова кислота. Одержання конденсацією пропіонової кислоти з

- формальдегідом у газовій фазі. *Хімічна промисловість України*. м. Київ. 2012. № 1. С. 3–6.
77. Івасів В.. Methacrylic acid obtaining in the presence of vanadium-containing catalysts in gas phase. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2012. Vol. 4, N 6(58). P. 10-12.
78. Небесний Р. В., Піх З. Г., Сидорчук В. В., Івасів В. В., Халамейда С. В., Шпирка І. І., Завалій К. В., Лук'янчук А. В. Модифікація поруватої структури V-Ti-PO<sub>4</sub> каталізатора та дослідження його ефективності в процесі одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією. *Вісник східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля*. м. Северодонецьк. 2016. №5(229). С. 38-41.
79. Шпирка І. І., Небесний Р. В., Піх З. Г., Сидорчук В. В., Івасів В. В., Халамейда С. В., Завалій К. В.. Одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на V-TiPO<sub>4</sub> каталізаторах. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія: *Нові рішення в сучасних технологіях*. Харків: НТУ «ХПІ». 2017. № 32 (1254). С. 117-122.
80. Шпирка І.І., Небесний Р.В., Піх З.Г., Сидорчук В.В., Халамейда С.В. Синтез VPO каталізаторів та їх використання для одержання акрилової кислоти з оцтової кислоти та формальдегіду. *Вісник східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля*. м. Северодонецьк. 2017. №5(235). С. 106-110.
81. Небесний Р. В., Шпирка І. І., Петелька О. А., Івасів В. В., Дмитрук Ю. В., Лапичак Н. І.. Одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації на V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізаторі в газовій фазі. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. Серія: *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2015. № 812. С. 147–151.
82. Небесний Р.В., Піх З.Г., Шпирка І.І., Завалій К.В., Лук'янчук А.В., Шатан А-Б. В.. Дослідження каталітичних властивостей оксидів вольфраму та ванадію у процесі одержання акрилової кислоти методом



- альдольної конденсації. *Каталіз и нефтехимия*. м. Київ. 2016. № 25. С. 41–44.
83. Leboda R., Charmas B., Sidorchuk V.V. Physicochemical and technological aspects of hydrothermal modification of complex sorbents and catalysts. I. Modification of porous and crystalline structures. *Adsorp. Sci. Technol.* 1997. V. 15. P. 189–214.
84. Sydorhuk V., Khalameida S., Zazhigalov V. et al. Influence of mechanochemical activation in various media on structure of porous and non-porous silicas. *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 257. P. 446–450.
85. Skwarek E., Khalameida S., Janusz W., Sydorhuk V., Konovalova N., Zazhigalov V., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R.. Influence of mechanochemical activation on structure and some properties of mixed vanadium-molybdenum oxides /. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011. №3(106). P.881-894.
86. Khalameida S., Nebesnyi R., Pikh Z., Ivasiv V., Sydorhuk V., Nebesna Yu., Shpyrka I., Charmas B., Kucio K.. Catalytic aldol condensation of formaldehyde with acetic acid on titanium phosphates modified by different techniques. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2018.
87. Небесний Р. В., Піх З. Г., Івасів В. В., Сидорчук В. В., Шпирка І. І., Лапичак Н. І. Підвищення ефективності  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізатора процесу альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом гідротермальною обробкою носія. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2016. № 841. С. 113–118.
88. Небесний Р. В., Піх З. Г., Шпирка І. І., Івасів В. В., Небесна Ю. В., Фуч У. В. Одержання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти в присутності складних оксидних каталізаторів. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2015. № 62 (1171). С. 125–130.

89. Patent EP2615064, Mesoporous silica microparticles / Justin Holmes; assignee: University College Cork - National University of Ireland, Cork (College Road, Cork, IE); № EP20130154419; filing date: 07.14.2008; publication date:07.17.2013;
90. Sayari A.. Unprecedented Expansion of the Pore Size and Volume of Periodic Mesoporous Silica. *A journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker*. 2000.Vol. 39, issue16. P. 2920-2922.
91. Yang D., Li D., Yao H., Zhang G., Jiao T., Li Z., Li C., Zhang S. Reaction of Formalin with Acetic Acid over Vanadium–Phosphorus Oxide Bifunctional Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol. 54(27). P.6865-6873.
92. Mao D., Lu G., Chen Q., Xie Z., Zhang Y. Catalytic Performance of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> for Vapor-Phase Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime: The Effect of Boria Loading. *Catalysis Letters*. 2001. Vol. 77. P. 119.
93. Nikitina M.A., Ivanova I.I. Conversion of 2,3-Butanediol over Phosphate Catalysts. *ChemCatChem*. 2016. Vol. 8. P. 1346 – 1353.
94. Imamura S., Imakubo K., Furuyoshi S. Decomposition of Dichlorodifluoromethane on BPO<sub>4</sub> Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991. Vol. 30.P. 2355-2358.
95. Yang D., Sararuk C., Suzuki K., Li Z., Li C. Effect of calcination temperature on the catalytic activity of VPO for aldol condensation of acetic acid and formalin. *Chemical Engineering Journal*. 2016. P. 160–168.
96. Sydoruk V., Zazhigalov V., Khalameida S., Diyuk E., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Kuznetsova L., Solvothermal synthesis of vanadium phosphates in the form of xerogels, aerogels and mesostructures. *Materials Research Bulletin*. 2010. V. 45. P.1096–1105.
97. Yang D., Sararuk C., Suzuki K., Li Z., Li C.. Effect of calcination temperature on the catalytic activity of VPO for aldol condensation of acetic acid and formalin. *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 300. P. 160–168.

98. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия. 1979. С. 144.
99. Пат. RU2552987C2. Способ ингибирования полимеризации (мет)акриловой кислоты и/или сложных эфиров (мет)акриловой кислоты / Г. Липовски, Ш. Риссель, Ф. Шлиффаке, У. Йегер, З. Харемца; патентовласник – БАСФ Се. Заявл. 14.12.2009. Оpubл. 13.10.2010.
100. Огородников С.К, Лестева Т.М., Коган В.Б.. Азетропные смеси. *Справочник*. Л.: Химия. 1971. С. 848.
101. Патент № 2412151 RU. МПК C07C57/04, C07C51/44, C07C51/42. Способ выделения акриловой кислоты / Шинкарук Д.В., Герасимов Д.В., Толмачев И.А. – а 2011 2412151; Заявл. 24.02.2010. Оpubл. 20.02.2011.
102. Patent US4252748A. Recovery of acetone produced by carbonylation. / R. Hoch, J. Leacock, C.-G. Wan. Assignee: Halcon Research and Development Corp; filing date: 29.12.1978; publication date: 24.12.1981.

## **ДОДАТКИ**

## **ДОДАТОК А**

## СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

### Публікації у наукових фахових виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз даних:

1. Небесний Р.В. Одержання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти в присутності складних оксидних каталізаторів / Р.В. Небесний, З.Г. Піх, І.І. Шпирка, В.В. Івасів, Ю.В. Небесна, У.В. Фуч // Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2015. – № 62 (1171). – С. 125 - 130. (*Index Copernicus*).
2. Шпирка І. І. Сумісне одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою / Шпирка І. І., Небесний Р. В., Піх З. Г. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». - 2018. – № 16 (1292). – С. 191-197. (*Index Copernicus*).
3. S. Khalameida, R. Nebesnyi, Z. Pikh, V. Ivasiv, V. Sydorhuk, Yu. Nebesna, I. Shpyrka, B. Charmas, K. Kucio. Catalytic aldol condensation of formaldehyde with acetic acid on titanium phosphates modified by different techniques/ Khalameida S., Nebesnyi R., Pikh Z., Ivasiv V., Sydorhuk V., Nebesna Yu., Shpyrka I., Charmas B., Kucio K. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2018 – <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1443-8> (*Scopus*).
4. Шпирка І. І. Вплив гідротермальної обробки каталізаторів на їх ефективність у процесі одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою / Шпирка І. І., Небесний Р. В., Оробчук О. М., Халамейда С. В. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». - 2018. – № 26 (1302). – Т. 2. – С. 115-120. (*Index Copernicus*).

### Публікації у наукових фахових виданнях України

5. Небесний Р.В. Одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації на  $V_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізаторі в газовій фазі / Небесний Р.В.,

- Шпирка І.І., Петелька О.А., Івасів В.В., Дмитрук Ю.В., Лапичак Н. І. // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів – 2015. – № 812. – С. 147–151.
6. Небесний Р.В. Підвищення ефективності  $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізатора процесу альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом шляхом гідротермальної обробки носія / Небесний Р.В., Піх З.Г., Івасів В.В., Сидорчук В.В., Шпирка І.І., Лапичак Н. І. // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів – 2016. – № 841. – С. 113–118.
7. Небесний Р.В. Дослідження каталітичних властивостей оксидів вольфраму та ванадію у процесі одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації / Р.В. Небесний, З.Г. Піх, І.І. Шпирка, К.В. Завалій, А.В. Лук'янчук, А-Б.В. Шатан. // Катализ и нефтехимия. – Київ. – 2016. – № 25. – С. 41–44.
8. Небесний Р. В. Модифікація поруватої структури V-Ti-PO<sub>4</sub> каталізатора та дослідження його ефективності в процесі одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією / Небесний Р. В., Піх З. Г., Сидорчук В. В., Івасів В. В., Халамейда С. В., Шпирка І. І., Завалій К. В., Лук'янчук А. В. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – Сєверодонецьк. – 2016. – №5(229). – С. 38-41.

#### **Патент:**

9. Патент на винахід №117896 Спосіб одержання каталізатора сумісного синтезу акрилової кислоти та метилакрилату у газовій фазі [Текст]/ Небесний Р.В., Піх З.Г., Шпирка І.І., Івасів В.В., Сидорчук В.В., Халамейда С.В.; заявник Національний університет «Львівська політехніка». – № а201800045; заявл. 02.01.2018; опубл. 10.10.2018, Бюл. № 19, 2018 р.

#### **Матеріали та тези доповідей міжнародних та всеукраїнських наукових конференцій:**

10. Nebesnyi R. Acrylic and Methacrylic Acids Obtaining by Gas-Phase Aldol Condensation of Carbonyl Compounds on  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  Catalysts / Nebesnyi R., Petelka O., Shpyrka I. // Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists "CCT-2013". Lviv, November 21-23, 2013. P. 38 – 41.
11. Шпирка І.І. Альдольна конденсація оцтової кислоти з формальдегідом на складних оксидних каталізаторах у газовій фазі / Шпирка І.І., Дмитрук Ю.В., Небесний Р.В., Івасів В.В.// Шістнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". – Київ, 20-22 травня 2015 – С.70.
12. Nebesnyi R. Determination of Optimal Parameters of Acrylic Acid Synthesis by Aldol Condensation Method on  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  Catalysts / Nebesnyi R., Shpyrka I., Ivasiv V., Dmytruk Y. // 10th International PhD Students and Young Scientists Conference "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology 2015". – Warsaw, Poland, 2015. - P. 56.
13. Nebesnyi R. Single Stage Acrylic Acid Obtaining based on Methanol and Acetic Acid / Nebesnyi R., Shpyrka I., Shatan A.-B., Lukiyanchuk A., Ivasiv V., Nebesna Yu., Lapychak N. // 4th International Academic Conference "Chemistry and Chemical Technology 2015" (CCT – 2015): Proceedings of the 5th International Youth Science Forum "Litteris et Artibus". – Lviv, November 26 – 28, 2015. – P. 384-385.
14. Nebesnyi R. Prospects of single-stage acrylic acid production by catalytic oxidative condensation of methanol and acetic / Nebesnyi R., Pikh Z., Shpyrka I., Ivasiv V., Nebesna Yu.// Book of abstracts of VIII International Scientific-Technical Conference „Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”. – Lviv, May 16-21, 2016. – P.75.
15. Шпирка І.І. одержання акрилової кислоти методом окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою / Шпирка І.І., Небесний Р.В., Шатан А.В., Лук'янчук А.В.// Збірник тез доповідей Дев'ятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною



- участю „Хімічні проблеми сьогодення”. Вінниця, 29 - 30 березня 2016 – С. 209.
16. Nebesnyi R.V. Hydrothermal treatment of catalysts carrier as a way to increase their efficiency in the processes of aldol condensation of carbonyl compounds. / Nebesnyi R.V., Pikh Z.G., Ivasiv V.V., Sydorчук V.V., Khalameida S.V., Shpyrka I.I. // XV Polish-Ukrainian Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications”. – Lviv, Ukraine, September 12-15, 2016. – P.107.
  17. Nebesnyi R. Development of Efficient Catalysts for Acrylic Acid Production by Condensation Methods / Nebesnyi R., Pikh Z., Shpyrka I., Khoma K., Zavalii K. // 11th International PhD Students and Young Scientists Conference "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology 2016". – Warsaw, Poland, September 19-21, 2016. – P. 28.
  18. Nebesnyi R. The toolbox for solid catalysts porous structure regulation, catalysts characterization and application in acrylic acid synthesis via aldol condensation reaction / Nebesnyi R., Sydorчук V., Pikh Z., Ivasiv V., Khalameida S., Nebesna Yu., Shpyrka I. // International scientific conference “Chemical Technology and Enginiring” - Lviv, Ukraine, June 26-30, 2017.
  19. Nebesnyi R. Synthesis of Acrylic Acid via Aldol Condensation Reaction on Titanium and Mixed Vanadium-Titanium Phosphate Catalysts with Different Porous Structure / Nebesnyi R., Ivasiv V., Shpyrka I., Nebesna Yu., Sydorчук V., Khalameida S.. // Proceedings of the 2017 IEEE 7 th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017). - Zatoka, Ukraine, September 10 – 15, 2017.
  20. Nebesnyi R. Application of hydrothermal method for synthesis of aldol condensation catalysts / Nebesnyi R., Sydorчук V., Pikh Z., Shpyrka I., Khalameida S., Ivasiv V., Nebesna Yu. // II Symposium “Modern problems of nanocatalysis” NANOCAT-2017. - Kyiv, September 24 – 29, 2017– P. 95.
  21. Shpyrka I. Catalysts of Aldol Condensation of Acetic Acid with Formaldehyde / Shpyrka I., Nebesnyi R., Sydorчук V., Khalameida S., Ivasiv V., Zavalii K. // 6 th

- International Academic Conference “Chemistry & Chemical Technology 2017”:  
Proceeding of the 7th International Youth Science Forum “Litteris et Artibus” -  
Lviv, November 23–25, 2017. – pp. 76-78.
22. Nebesnyi R. Hydrothermally treated solid catalysts for acrylic acid synthesis via  
aldol condensation / Nebesnyi R., Pikh Z., Sydorчук V., Shpyrka I., Khalameida  
S., Ivasiv V. // International Conference of Catalysis and Surface Chemistry 2018  
& 50-te Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne. – Kraków, Poland, March 18 –  
23, 2018. – pp. 193 – 194.
23. Шпирка І. Сумісне одержання акрилової кислоти та метилакрилату  
окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою / Шпирка І.,  
Небесний Р., Івасів В., Завалій К. // IX Міжнародна науково-технічна  
конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній  
промисловості” (APGIP-9). – Львів, травень 14-18, 2018.- pp.219-222.

## **ДОДАТОК Б**

УКРАЇНА



# ПАТЕНТ

НА ВІНАХІД

№ 117896

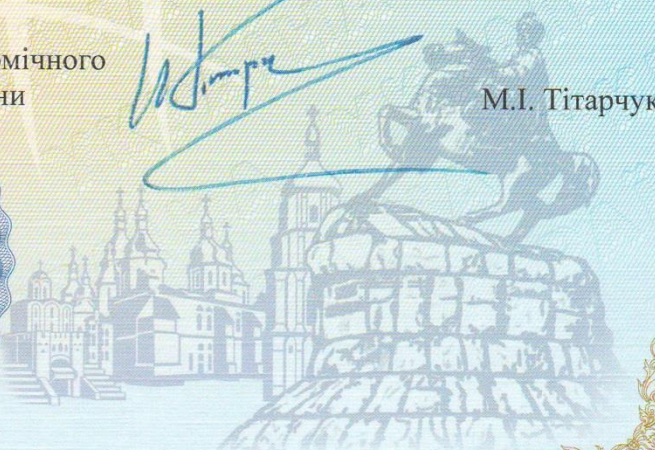
**СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАТАЛІЗАТОРА СУМІСНОГО  
СИНТЕЗУ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА МЕТИЛАКРИЛАТУ У  
ГАЗОВІЙ ФАЗІ**

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на винаходи 10.10.2018.

Заступник міністра економічного розвитку і торгівлі України

М.І. Тітарчук





УКРАЇНА

(19) UA (11) 117896 (13) C2

(51) МПК (2018.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

B01J 27/186 (2006.01)

B01J 32/00

B01J 21/00

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

- |   |  |
|---|--|
| (21) Номер заявки: а 2018 00045                                     | (72) Винахідник(и):<br>Небесний Роман Володимирович (UA),<br>Піх Зорян Григорович (UA),<br>Шпирка Ірина Іванівна (UA),<br>Івасів Володимир Васильович (UA),<br>Сидорчук Володимир Васильович (UA),<br>Халамейда Світлана Вячеславівна (UA)   |
| (22) Дата подання заявки: 02.01.2018                                | (73) Власник(и):<br>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ<br>"ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА",<br>вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів-13, 79013<br>(UA)   |
| (24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.10.2018            | (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:<br>UA 87760 U, 25.02.2014<br>US 4677225 A, 30.06.1987<br>JP 2003300722 A, 21.10.2003<br>Підвищення ефективності В2О3-Р2О5-WO3-V2O5/SiO2 каталізатора процесу альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом гідротермальною обробкою носія / Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Івасів та ін. // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Електроніка. - 2006. - С. 113-117<br>Nebesnyi R. Complex oxide catalysts of acrylic acid obtaining by aldol condensation method / R. Nebesnyi // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. - 2015. - 1 (6). - P. 13-16 |
| (41) Публікація відомостей про заявку: 25.04.2018, Бюл.№ 8          |  |
| (46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.10.2018, Бюл.№ 19 |  |

UA 117896 C2

**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАТАЛІЗАТОРА СУМІСНОГО СИНТЕЗУ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА МЕТИЛАКРИЛАТУ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ****(57) Реферат:**

Винахід належить до каталізу. Спосіб отримання каталізатора сумісного синтезу акрилової кислоти та метилакрилату у газовій фазі здійснюють так, що носій, а саме оксид силіцію, алюмінію, титану, стануму, цирконію, цезію, ніобію або їх суміш попередньо піддають гідротермальній обробці в діапазоні температур 100-250 °С, введення в активну фазу водних розчинів сполук бору та фосфору, а також водночас оксидів двох перехідних металів - ванадію та вольфраму з отриманням каталізатора з атомним співвідношенням компонентів В:Р:V:W=3:1:(0,05-0,25):(0,05-0,25) та розміром мезопор 10-20 нм. Винахід забезпечує одержання термостійкого каталізатора, який забезпечує високу конверсію оцтової кислоти та високу селективність утворення акрилової кислоти та метилакрилату.

Винахід належить до каталізу, зокрема каталізаторів газофазної конденсації насичених карбонільних сполук до акрилатних мономерів, які застосовують для виробництва цінних полімерних матеріалів та як проміжні продукти органічного синтезу.

5 Відомий спосіб отримання каталізатора синтезу акрилатних мономерів у газовій фазі, що включає введення до носія - оксиду силіцію активної фази, а саме водних розчинів сполук бору та фосфору, а також перехідного металу - ванадію або вольфраму, висушування та прожарювання. [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.]. Використання такого каталізатора дозволяє при 10 температурі реакції 375 °С, часі контакту 12 с досягнути вихід акрилової кислоти 50,7 % при конверсії оцтової кислоти 57,1 % та селективність утворення акрилової кислоти 88,8 %.

Проте отриманий даним способом каталізатор характеризується нерівномірним розподілом пор за розміром, параметри його поруватої структури не є оптимальними. Це зумовлює порівняно низькі конверсію оцтової кислоти та селективність утворення акрилової кислоти, яка є 15 цільовим продуктом реакції. Наслідком порівняно низької селективності утворення акрилової кислоти (88,8 %) є збільшення енергетичних витрат на стадії розділення продуктів реакції та втрата частини вихідних реагентів, що зумовлює збільшення витратних коефіцієнтів за сировиною. Щодо важливості забезпечення оптимальної поруватої структури каталізатора, то трапляються навіть ситуації, коли при незмінному якісному та кількісному складі каталізаторів 20 заміна носія змінює характер залежності селективності утворення цільового продукту від температури реакції. Таким чином, поряд з якісним та кількісним складом каталізаторів альдольної конденсації, їх кислотно-основними властивостями порувата структура каталізаторів також має значний вплив на їх ефективність в хімічних перетвореннях. У випадку нанесених 25 каталізаторів їх порувата структура визначається характеристиками носія.

В основу винаходу поставлено задачу розробити новий спосіб одержання каталізатора сумісного синтезу акрилатних мономерів у газовій фазі, у якому використання нових способів обробки носія та активної фази забезпечило б отримання каталізатора з оптимальними 30 параметрами поруватої структури (розмір пор, розподіл пор за розміром), що збільшить активність та селективність каталізатора і дасть можливість отримати високий вихід акрилатних мономерів при високій селективності їх утворення. Є відомості про використання структурованих носіїв типу SBA-15 в процесах одержання акрилової кислоти та метилакрилату альдольною конденсацією оцтової кислоти та формальдегіду [Aldol condensation of acetic acid with formaldehyde to acrylic acid over SiO<sub>2</sub>-, SBA-15-, and HZSM-5-supported V-P-O catalysts / Jing Hu, Zhipeng Lu, Hengbo Yin, Wuping Xue, Aili Wang, Lingqin Shen, Shuxin Liu // Journal of Industrial and Engineering Chemistry-2016. - Vol.40. - PP. 145-151]. Проте, методики приготування таких каталізаторів є трудомісткі, а собівартість вельми висока, що ставить під сумнів використання 35 таких каталітичних систем в багатотоннажному виробництві. Альтернативою використанню структурованих носіїв типу SBA-15 може бути розроблення інструментарію регулювання поруватої структури поширених в промисловості носіїв для каталізаторів з використанням гідротермальних способів. Реалізація такого підходу може значно спростити та здешевити виробництво каталітичних систем із заданою поруватою структурою. Порувату структуру каталізаторів можна змінювати як на стадіях синтезу, так і різними способами обробки готових 40 каталізаторів та їхніх носіїв.

45 Поставлене задача вирішується тим, що в способі отримання каталізатора синтезу акрилатних мономерів у газовій фазі, що включає введення до носія - оксиду силіцію активної фази, а саме водних розчинів сполук бору та фосфору, а також перехідного металу, висушування та прожарювання, згідно з винаходом, носій попередньо піддають гідротермальній обробці, як носій використовують оксид силіцію, алюмінію, титану, стануму, цирконію, цезію, ніобію або їх суміш, до активної фази вводять водночас оксиди двох перехідних металів - 50 ванадію і вольфраму з отриманням каталізатора з атомним співвідношенням компонентів В:Р:V:W=3:1:(0,05-0,25):(0,05-0,25) та розміром мезопор 10-20 нм.

Це дозволить отримати каталізатор з оптимальними параметрами поруватої структури (розмір пор, розподіл пор за розміром), що збільшить активність та селективність каталізатора і 55 дасть отримати високий вихід акрилатних мономерів при високій селективності їх утворення, і при цьому спростити та здешевити процес приготування каталізатора порівняно з використанням структурованих мезопористих носіїв.

60 Спосіб отримання каталізатора сумісного синтезу акрилової кислоти та метил акрилату у газовій фазі здійснюють так. Носій, а саме оксид силіцію, алюмінію, титану, стануму, цирконію, цезію, ніобію або їх суміш попередньо піддають гідротермальній обробці в діапазоні температур

100-250 °С, а також введення в активну фазу водних розчинів сполук бору та фосфору, а також водночас оксидів двох перехідних металів - ванадію та вольфраму з отриманням каталізатора з атомним співвідношенням компонентів В:Р:V:W=3:1:(0,05-0,25):(0,05-0,25) та розміром мезопор 10-20 нм.

- 5 Для одержання каталізаторів були використані:  
 $H_3BO_3$ , х.ч.;  
 $(NH_4)_2HPO_4$ , х.ч.;  
 $NH_4VO_3$ , х.ч.;  
 $H_7(P(W_2O_7)_6 \cdot H_2O)$ , х.ч.;
- 10 Оксиди  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Nb_2O_5$ , які піддано гідротермальній обробці в діапазоні температур 100-250 °С (інтервал 25 °С).

Приклад 1.

Наважки:

1,12 г	$H_3BO_3$
0,80 г	$(NH_4)_2HPO_4$
0,052 г	$NH_4VO_3$
0,072 г	$H_7(P(W_2O_7)_6 \cdot H_2O)$
4,80 г	$SiO_2$ (модифікований гідротермальною обробкою)

- розчиняють в 25 см<sup>3</sup> дистильованої води при 60 °С. Ставлять на киплячу водяну баню, після цього у розчин при перемішуванні додають оксид силіцію на просочування. Водний розчин компонентів каталізатора з силікагелем випаровують на водяній бані при постійному перемішуванні. Потім каталізатор висушують 8 год. при температурі 150 °С в сушильній шафі та прожарюють 6 год. при температурі 400 °С в муфельній печі. Отримано каталізатор з атомним співвідношенням компонентів В:Р:V:W=3:1:0,18:0,12 та середнім розміром мезопор 12,6 нм.
- 20 Масова частка  $SiO_2$  в каталізаторі - 80 %.

Приклад 2.

Наважки:

1,12 г	$H_3BO_3$
0,80 г	$(NH_4)_2HPO_4$
0,052 г	$NH_4VO_3$
0,072 г	$H_7(P(W_2O_7)_6 \cdot H_2O)$
4,80 г	$SiO_2 (Al_2O_3, TiO_2)$

- розчиняють в 25 см<sup>3</sup> дистильованої води при 60 °С. Водний розчин компонентів і носія, а саме  $SiO_2 (Al_2O_3, TiO_2)$  залишають на 24 год. для насичення. Потім каталізатор висушують 8 год. при температурі 150 °С в сушильній шафі та прожарюють 6 год. при температурі 400 °С в муфельній печі. Отримано каталізатор з атомним співвідношенням компонентів В:Р:V:W=3:1:0,18:0,12 та розміром мезопор 10-20 нм. Масова частка  $SiO_2 (Al_2O_3, TiO_2)$  в каталізаторі - 80 %.

Приклад 3.

- 30 3 г каталізатора, одержаного за прикладом 1 при температурі гідротермальної обробки носія 150 °С, завантажують у реактор проточного типу з імпульсною подачею реагентів, який являє собою трубку з нержавіючої сталі діаметром 6,5 мм. Здійснюють окиснювальну конденсацію метанолу з оцтовою кислотою при мольному співвідношенні метанол:оцтова кислота 1,2:1, при температурі 400 °С та часі контакту 8 с, як окисник використано кисень. Сумарний вихід акрилової кислоти та метилакрилату, отриманих за цих умов, становить 50 % при конверсії оцтової кислоти 57,1 %, сумарна селективність утворення акрилової кислоти та метилакрилату 93,4 %.

Приклад 4.

- 40 Аналогічно як у прикладі 3 при температурі гідротермальної обробки носія 150 °С здійснюють окиснювальну конденсацію метанолу з оцтовою кислотою при мольному співвідношенні метанол:оцтова кислота 1:1, при температурі 350 °С та часі контакту 16 с, як окисник використано повітря. Сумарний вихід акрилової кислоти та метилакрилату, отриманих за цих умов, становить 9,1 % при конверсії оцтової кислоти 32,7 %, сумарна селективність утворення акрилової кислоти та метилакрилату 75,6 %.

- 45 Приклад 5.

Аналогічно як у прикладі 3 при температурі гідротермальної обробки носія 150 °С здійснюють окиснювальну конденсацію метанолу з оцтовою кислотою при мольному співвідношенні метанол:оцтова кислота 1:1, при температурі 400 °С та часі контакту 8 с, як

окисник використано кисень. Сумарний вихід акрилової кислоти та метилакрилату, отриманих за цих умов, становить 31,7 % при конверсії оцтової кислоти 50,4 %, сумарна селективність утворення акрилової кислоти та метилакрилату 69,5 %.

Приклад 6.

5 Аналогічно як у прикладі 3 при температурі гідротермальної обробки носія 100 °C здійснюють альдольну конденсацію оцтової кислоти з формальдегідом при мольному співвідношенні оцтова кислота:формальдегід 1:1 при температурі 375 °C і часі контакту 8 с. Вихід акрилової кислоти, отриманої за цих умов, становить 57,2 % при конверсії оцтової кислоти 71,2 %, селективність утворення акрилової кислоти 80,3 %.

10 Приклад 7

Аналогічно як у прикладі 3 при температурі гідротермальної обробки носія 250 °C здійснюють альдольну конденсацію оцтової кислоти з формальдегідом при мольному співвідношенні оцтова кислота:формальдегід 1:1 при температурі 375 °C і часі контакту 8 с. Вихід акрилової кислоти, отриманої за цих умов, становить 35,5 % при конверсії оцтової кислоти 41,7 %, селективність утворення акрилової кислоти 85 %.

15 Приклад 8.

Аналогічно як у прикладі 3 (як носій використано модифікований гідротермальною обробкою  $\text{SiO}_2$  за прикладом 2) здійснюють альдольну конденсацію оцтової кислоти з формальдегідом при мольному співвідношенні оцтова кислота:формальдегід 1:1, при температурі 400 °C і часі контакту 8 с. Вихід акрилової кислоти, отриманої за цих умов, становить 46,1 % при конверсії оцтової кислоти 62,8 %, селективність утворення акрилової кислоти 73,3 %.

20 Приклад 9.

Аналогічно як у прикладі 3 (як носій використано модифікований гідротермальною обробкою  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за прикладом 2) здійснюють альдольну конденсацію оцтової кислоти з формальдегідом при мольному співвідношенні оцтова кислота: формальдегід 1:1, при температурі 350 °C і часі контакту 8 с. Вихід акрилової кислоти, отриманої за цих умов, становить 46 % при конверсії оцтової кислоти 55,9 %, селективність утворення акрилової кислоти 82,3 %.

25 Приклад 10.

Аналогічно як у прикладі 3 (як носій використано модифікований гідротермальною обробкою  $\text{TiO}_2$  за прикладом 2) здійснюють газозфазну конденсацію оцтової кислоти з формальдегідом при мольному співвідношенні оцтова кислота:формальдегід 1:1, при температурі 400 °C і часі контакту 8 с. Вихід акрилової кислоти, отриманої за цих умов, становить 59,1 % при конверсії оцтової кислоти 66,7 %, селективність утворення акрилової кислоти 88,7 %.

35

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб отримання каталізатора сумісного синтезу акрилової кислоти та метилакрилату у газовій фазі, що включає введення до носія - оксиду силіцію активної фази, а саме водних розчинів сполук бору та фосфору, а також перехідного металу, висушування та прожарювання, який відрізняється тим, що носій попередньо піддають гідротермальній обробці, як носій додатково використовують оксид алюмінію, титану, тануму, цирконію, цезію, ніобію або їх суміш, до активної фази вводять водночас оксиди двох перехідних металів - ванадію і вольфраму, до отримання каталізатора з атомним співвідношенням компонентів B:P:V:W=3:1:(0,05-0,25):(0,05-0,25) та розміром мезопор 10-20 нм.

45

---

Комп'ютерна верстка Г. Паяльников

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ - 42, 01601



## **ДОДАТОК В**



**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Перший заступник  
генерального директора –  
головний інженер  
ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»  
Підсадюк І.М.

"17" грудня 2015 р.

## А К Т

*випробувань зразка каталізатора для процесу одностадійного одержання  
акрилової кислоти з метанолу і оцтової кислоти*

*м. Калуш, Івано-Франківська обл.*

*"17" грудня 2015 р.*

### **Комісія в складі:**

від ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" – начальник цеху аналітичного контролю  
Паньо 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, д.х.н., професора Піха З.Г.,  
докторанта кафедри технології органічних продуктів, к.т.н. Небесного Р.В.,  
аспіранта кафедри технології органічних продуктів Шпирки І.І.

Складено даний акт у тому, що за період з "02" 12 до "16" 12 2015 р.  
у лабораторії з обслуговування виробництва поліхлорвінілової смоли  
суспензійної і каустичної соди ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" виконано  
випробування каталізатора складу  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  для процесу  
одностадійного одержання акрилової кислоти з метанолу і оцтової кислоти у  
присутності кисню повітря; каталізатор розроблено на кафедрі технології  
органічних продуктів Національного університету "Львівська політехніка".

Дослідження газофазного процесу одностадійного одержання акрилової  
кислоти шляхом окиснення метанолу у формальдегід з наступною його  
альдольною конденсацією з оцтовою кислотою виконано на зразку  $B_2O_3-P_2O_5-$   
 $WO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізатора (500 г). Каталізатор нанесеного типу, в якості носія  
використано силікагель марки КСКГ з питомою поверхнею  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ ; насипна  
густина каталізатора  $495 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

### **Параметри процесу:**

- температура реакції – 623 К;
- час контакту – 8 с.;

- співвідношення вихідних реагентів – еквімолярне;
- тиск в реакторі – атмосферний.

**Параметри реактора:**

- довжина трубки реактора – 1,6 м;
- внутрішній діаметр трубки – 30 мм;
- матеріал трубки – нержавіюча сталь;
- коефіцієнт заповнення реактора – 0,9.

**Отримано результати:**

- вихід акрилової кислоти за один прохід 29 %
- вихід метилакрилату за один прохід 3 %
- сумарна селективність утворення акрилової кислоти та метилакрилату 93 %

За період досліджень зниження активності каталізатора не спостерігалось.

Виконані випробування показали, що:

1.  $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізатор є ефективним у процесі газофазного окиснення метанолу у формальдегід з наступною його альдольною конденсацією з оцтовою кислотою у акрилову кислоту;
2. Запропонований каталізатор може бути використаний для одностадійного промислового одержання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти.

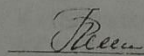
**Від ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ"**

Начальник цеху аналітичного контролю



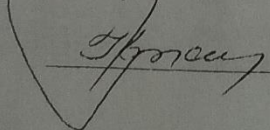
Паньо О.І.

Начальник лабораторії з обслуговування виробництва поліхлорвінілової смоли суспензійної і каустичної соди



Проник Л.Б.

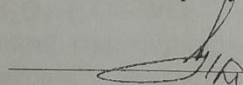
Провідний фахівець технічного відділу, к.т.н.



Курташ Ю.А.

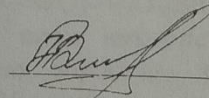
**Від Національного університету "Львівська політехніка"**

Завідувач кафедри технології органічних продуктів



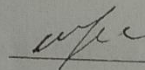
Піх З.Г.

Докторант кафедри технології органічних продуктів



Небесний Р.В.

Аспірант кафедри технології органічних продуктів



Шпирка І.І.

## **ДОДАТОК Г**

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

В.о. першого заступника  
генерального директора –  
головного інженера  
ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»

Бумбу Р.Ф.

"20" грудня 2017 р.



**А К Т**

**випробувань зразка каталізатора процесу окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в акрилову кислоту та метилакрилат**

м. Калуш, Івано–Франківська обл.

"20" грудня 2017 р.

**Комісія в складі:**

від ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" – начальник цеху аналітичного контролю Пня О.І., провідного фахівця технічного відділу, к.т.н. Курташа Ю.А.

від Національного університету "Львівська політехніка" – завідувача кафедри технології органічних продуктів, д.х.н., професора Піха З.Г., провідного наукового співробітника ДБ/КС при кафедрі технології органічних продуктів, к.т.н. Небесного Р.В., аспіранта кафедри технології органічних продуктів Шпирки І.І.

Складено даний акт у тому, що за період з "15" 11 по "15" 12 2017 р. у лабораторії з обслуговування виробництва поліхлорвінілової смоли суспензійної і каустичної соди ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" виконано випробування каталізатора складу  $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$  нанесеного на силікагель марки КСКГ, що модифікований гідротермальною обробкою, для процесу сумісного одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою; каталізатор розроблено на кафедрі технології органічних продуктів Національного університету "Львівська політехніка".

Дослідження процесу окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою виконано на зразку  $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізатора (500 г). Каталізатор нанесеного типу, в якості носія використано силікагель марки КСКГ, модифікований гідротермальною обробкою з питомою поверхнею  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ ; насипна густина каталізатора  $495 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

**Параметри процесу:**

- температура реакції – 683 К;
- час контакту – 8 с;
- мольне співвідношення метанол : оцтова кислота = 1,2 : 1;

- тиск в реакторі – атмосферний.

**Параметри реактора:**

- довжина трубки реактора – 1,6 м;
- внутрішній діаметр трубки – 30 мм;
- матеріал трубки – нержавіюча сталь;
- коефіцієнт заповнення реактора – 0,9.

**Отримано результати:**

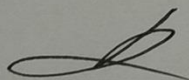
- вихід акрилової кислоти за один прохід 45 %
- вихід метилакрилату за один прохід 5 %
- сумарна селективність утворення акрилової кислоти та метилакрилату 94 %

За період досліджень зниження активності каталізатора не спостерігалось. Виконані випробування показали, що:

1.  $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$  каталізатор, нанесений на модифікований силікагель марки КСКГ є ефективним у процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в акрилову кислоту та метилакрилат;
2. Запропонований каталізатор може бути використаний в промисловості для одностадійного сумісного одержання акрилової кислоти та метилакрилату з метанолу та оцтової кислоти.

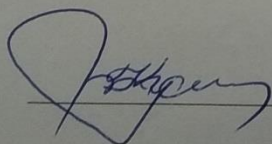
**Від ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ"**

Начальник цеху аналітичного контролю



Паньо О.І.


Провідний фахівець технічного відділу, к.т.н.



Курташ Ю.А.

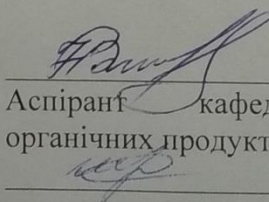
**Від Національного університету "Львівська політехніка"**

Завідувач кафедри технології органічних продуктів, проф., д.х.н.

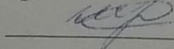


Піх З.Г.

Провідний науковий співробітник ДБ/КС при кафедрі технології органічних продуктів, к.т.н.



Небесний Р.В.  
Аспірант кафедри технології органічних продуктів



Шпирка І.І.