

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

НЕБЕСНИЙ РОМАН ВОЛОДИМИРОВИЧ



УДК 541.128.13

**НАУКОВІ ОСНОВИ І ТЕХНОЛОГІЯ КАТАЛІТИЧНОГО ОДЕРЖАННЯ
НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ЕСТЕРІВ**

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів – 2020

Дисертацією є рукопис

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

Науковий консультант доктор хімічних наук, професор,
заслужений діяч науки і техніки України
Піх Зорян Григорович,
Національний університет "Львівська політехніка",
завідувач кафедри технології органічних продуктів

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України
Кучмій Степан Ярославович,
Інститут фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського НАН
України, завідувач відділу фотохімії

доктор технічних наук, професор
Попов Євген Вадимович,
Інститут хімічних технологій Східноукраїнського
національного університету імені Володимира Даля,
завідувач кафедри екології

доктор технічних наук, професор
Курта Сергій Андрійович,
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені
Василя Стефаника», професор кафедри хімії

Захист відбудеться "25" вересня 2020 р. о 11⁰⁰ год на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті “Львівська політехніка” (79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, ауд. 226).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” (79013, Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розіслано " ____ " _____ 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07,
доктор технічних наук, професор



Б.О. Дзіняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Ненасичені карбонові кислоти та їх естери, зокрема, акрилатні мономерні є багатотоннажними продуктами промисловості органічного синтезу, сумарне світове виробництво яких перевищує 10 млн тонн на рік. Основним напрямком використання акрилатних мономерів є виробництво полімерних матеріалів, які широко застосовуються як у багатотоннажних виробництвах (суперабсорбенти, лакофарбові вироби, модифікуючі добавки до бетонів), так і у високотехнологічних галузях (виробництво оптоволоконних кабелів, імплантатів медичного призначення, систем доставки ліків тощо). Згідно з даними маркетингових досліджень аналітичної компанії ICIS (Chemical Industry News & Chemical Market Intelligence), у довгостроковій перспективі передбачається щорічне зростання попиту на акрилати на рівні 3 – 5 % (300 – 500 тис. тонн на рік).

Традиційною сировиною для одержання акрилатних мономерів у сучасній хімічній промисловості є продукти переробки нафти. Зокрема, основним промисловим методом синтезу акрилової кислоти (АК) є двостадійне окиснення пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну. Метилакрилат (МА) в основному одержують естерифікацією АК з метанолом. Проте, в останні роки все більшої актуальності набуває виробництво органічних сполук з альтернативної сировини. Причинами є залежність економічної ефективності виробництва при використанні традиційних методів від значних коливань на ринку нафти і нафтопродуктів, а також систематичне підвищення уваги світового співтовариства до проблем екології. Саме тому розроблення нових методів синтезу ненасичених карбонових кислот та їх естерів, зокрема, АК та МА з альтернативної сировини є новим перспективним напрямом і має високу актуальність.

Альтернативними методами одержання АК є синтез з метанолу (широкодоступний багатотоннажний продукт) та з гліцерину (широкодоступний і дешевий побічний продукт виробництва біодизелю). Щодо потенційного впровадження виробництва акрилатів в Україні, то їх синтез на основі метанолу (за схемою метанол → оцтова кислота → акрилова кислота та метилакрилат) та на основі гліцерину (за схемою гліцерин → акролеїн → акрилова кислота та метилакрилат) має добрі перспективи завдяки наявності власної сировинної бази.

Ключовою проблемою на шляху до промислової реалізації виробництва ненасичених карбонових кислот та їх естерів методами конденсації залишається недостатня ефективність (активність та селективність) відомих каталізаторів процесів. Що ж до окиснення акролеїну в АК, то вдосконалення цього процесу має значну цінність не тільки з точки зору промислового впровадження синтезу акрилової кислоти з гліцерину, а й з точки зору підвищення ефективності роботи діючих виробництв АК з пропілену через проміжну стадію окиснення акролеїну.

Таким чином, розроблення селективних та високоактивних каталізаторів процесів конденсації карбонільних сполук, окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою (ОК), окиснення ненасичених альдегідів та створення основ технології каталітичного одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів є актуальним, комплексним науково-технічним завданням.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Тематика роботи відповідає науковому напрямку досліджень 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”. Робота виконана у рамках Держбюджетних науково-дослідних робіт: “Створення ефективних каталітичних систем для процесів одержання карбонових кислот, естерів та етерів” (номер держреєстрації 0111U001209), “Теоретичні основи розроблення нових каталітичних систем для селективних перетворень органічних сполук” (номер держреєстрації 0116U004139), “Розроблення високоселективних каталітичних систем синтезу акрилатних мономерів” (номер держреєстрації 0119U002254), а також в рамках НДР за Грантами Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених “Розроблення альтернативного ресурсозберігаючого та екологічно безпечного методу одержання акрилатних мономерів, що ґрунтується на використанні власних сировинних ресурсів України” (№ держреєстрації 0113U007230), “Інтенсифікація процесів одержання акрилатних мономерів шляхом суміщення стадій їх виробництва в присутності нових каталітичних систем” (№ держреєстрації 0115U004703), “Розроблення основ технології одностадійного сумісного одержання акрилової кислоти і метилакрилату з метанолу та оцтової кислоти” (№ держреєстрації 0117U003689), в рамках НДР за грантом Національного університету “Львівська політехніка” “Розроблення нових каталітичних систем та реакційного вузла процесу сумісного одержання акрилової кислоти та метилакрилату” (№ держреєстрації 0116U008627) та в рамках Держбюджетної науково-дослідної роботи для молодих учених “Розроблення технології гнучкого за сировиною виробництва акрилатних мономерів” (№ держреєстрації 0117U007175). Автор дисертації – керівник усіх НДР за наведеними грантовими програмами (гранти Президента України та грант Національного університету “Львівська політехніка”) та Держбюджетної НДР для молодих учених, виконавець за іншими НДР.

Мета і завдання досліджень.

Метою роботи є розроблення наукових основ і технології каталітичних процесів одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів за реакціями конденсації та окиснення.

Завдання досліджень:

- розробити каталізатори одержання АК конденсацією ФА з ОК у газовій фазі та встановити вплив якісного і кількісного складу каталітичних систем на їх ефективність;
- встановити закономірності впливу технологічних параметрів на перебіг процесу конденсації ФА з ОК в АК та оптимальні параметри здійснення процесу з використанням розроблених каталізаторів;
- встановити вплив гідротермальної обробки (ГТО), механохімічної обробки (МХО) та мікрохвильової обробки (МХВО) носіїв та каталізаторів на їх фізико-хімічні та каталітичні властивості в реакціях конденсації;
- встановити ефективність кращих каталітичних систем в процесі конденсації пропіонової кислоти (ПК) з ФА в метакрилову кислоту (МАК), окиснювальної конденсації метанолу з ОК та ПК в АК та МА та метилметакрилат (ММА) відповідно;

- встановити закономірності впливу технологічних параметрів на перебіг процесу окиснювальної конденсації метанолу з ОК в АК та МА, встановити оптимальні параметри здійснення процесу;
- визначити фізико-хімічні властивості поверхні розроблених каталітичних систем та встановити зв'язок: параметри синтезу каталізатора – фізико-хімічні властивості каталізатора – активність і селективність каталізатора при одержанні АК та МА за реакціями конденсації;
- розробити високоактивні та високоселективні каталітичні системи окиснення ненасичених альдегідів у відповідні ненасичені карбонові кислоти та їх естери в присутності пероксиду водню у рідкій фазі на мікрогелевих (гетерогенізованих) каталізаторах;
- встановити закономірності впливу будови мікрогелевого каталізатора та впливу технологічних параметрів на перебіг процесів окиснення та окиснювального алкоксилування ненасичених альдегідів до відповідних ненасичених карбонових кислот та їх естерів;
- розробити технологічні схеми виробництва акрилатних мономерів за реакціями конденсації та окиснення і запропонувати методи виділення та повторного використання мікрогелевого каталізатора;
- виконати порівняльний аналіз розроблених каталізаторів та технологій синтезу акрилатних мономерів та розробити рекомендації щодо вибору способу виробництва акрилатних мономерів.

Об'єкт досліджень – технології синтезу ненасичених карбонових кислот і їх естерів за реакціями конденсації та окиснення.

Предмет досліджень – каталітичні реакції конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом, метанолом та окиснення ненасичених альдегідів.

Методи дослідження. Ефективність розроблених каталітичних систем досліджено в газофазному реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром каталізатора та в рідиннофазному реакторі з мішалкою з мікрогелевим каталізатором. Аналіз продуктів реакцій здійснювали методом газової хроматографії (GC). Фізико-хімічні дослідження каталізаторів виконано методами трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ), рентгенофазового аналізу (XRD), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS), ІЧ-спектроскопії (FTIR), раман-спектроскопії, ядерного магнітного резонансу (NMR), динамічного розсіювання світла (DLS), низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (BET, VJH), термопрограмованої десорбції аміаку (TPD), диференціально-термічного та термогравіметричного аналізу (DTA, TGA).

Наукова новизна одержаних результатів. На основі систематичних досліджень встановлено залежності технологічних показників процесів синтезу ненасичених карбонових кислот та їх естерів за реакціями конденсації та окиснювальної конденсації від складу та параметрів поруватої структури твердих каталізаторів, сформованої гідротермальними методами; встановлено закономірності впливу будови Se-вмісних каталізаторів на основі мікрогелевих (полімерних) носіїв на технологічні показники процесів одержання ненасичених карбонових кислот та естерів за реакціями окиснення. При цьому вперше:

- Встановлено, що розроблений B–P–V–W–O_x/SiO₂ каталізатор за оптимального якісного та кількісного складу проявляє високу активність водночас у реакціях окиснення, конденсації та естерифікації і тому є ефективним в процесі сумісного одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою; виявлено кореляцію між розміром пор B–P–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора і селективностями утворення акрилової кислоти (коефіцієнт парної кореляції -0,96), метилацетату (0,99) та метилакрилату (0,64), що дозволяє змінюючи розмір пор каталізатора (визначається температурою гідротермальної обробки носія) впливати на напрям перебігу реакції та регулювати співвідношення цільових продуктів.

- Показано, що гідротермальна модифікація поруватої структури SiO₂-носія впливає на розподіл компонентів активної фази B–P–V–W–O_x на поверхні каталізатора і змінює його кислотно-основні та каталітичні властивості в реакціях конденсації, забезпечує формування на поверхні слабких і помірної сили активних центрів, підвищує здатність сорбувати оцтову кислоту, що в комплексі дозволяє підвищити ефективність каталізаторів процесів конденсації.

- Встановлено, що в процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом найвищою активністю та селективністю характеризуються каталізатори кислотного типу: B–P–V–W–O_x/SiO₂, TiPO₄, що характеризуються широким розподілом пор за розміром (мультимодальною мезопористою структурою), питомою поверхнею в межах 90–200 м²/г, переважаючою часткою пор розміром пор 10–20 нм, об'ємом пор 0,5–1,0 см³/г та які не містять мікропор чи мезопор розміром менше 8 нм; зазначені параметри поверхні та поруватої структури каталізаторів можна ефективно контролювати шляхом гідротермальної обробки каталізатора або його носія.

- Встановлено, що мікрохвильова, механохімічна та гідротермальна обробка SiO₂-носія чи B–P–V–W–O_x/SiO₂-каталізатора, а також TiPO₄-каталізатора суттєво впливає на фізико-хімічні та каталітичні властивості каталізаторів і дає змогу підвищити конверсію реагентів та селективність утворення акрилової кислоти в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом або метанолом.

- Показано, що природа носія впливає на ефективність B–P–V–W–O_x каталізаторів, при цьому найвищі селективність та вихід акрилової кислоти в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом одержано при використанні носіїв SiO₂ та TiO₂ (анатаз), вихід акрилової кислоти становить 67,6 та 58,8 % при селективності її утворення 90,5 та 92,1 % відповідно.

- Показано, що розроблені Se-вмісні мікрогелеві каталізатори дозволяють здійснювати реакцію не тільки на зовнішній поверхні полімерного каталізатора, але і в його об'ємі; показано, що ефективність Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів не поступається ефективності низькомолекулярних органічних і неорганічних Se-вмісних сполук.

- Встановлено, що Se-вмісний зшивач (біс(11-гідроксиундецил)диселенід), інтегрований в структуру мікрогелю на основі полівінілкапролактаму, проявляє високу селективність в процесах окиснення (окиснювального алкоксилування) ненасичених альдегідів пероксидом водню до відповідних ненасичених карбонових

кислот (естерів) що пов'язано з розщепленням Se-Se-ланок внаслідок дії пероксиду водню та утворенням $-\text{Se}(\text{O})\text{OH}$ груп, які проявляють каталітичну активність.

- Показано, що при окисненні ненасичених альдегідів пероксидом водню у спиртах на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах будова спирту впливає на співвідношення кислота : естер – при збільшенні довжини вуглецевого ланцюга спирту вихід ненасиченого естеру зменшується, а ненасиченої кислоти зростає.

- Встановлено, що утворення акрилової кислоти та метилакрилату при окисненні акролеїну пероксидом водню в спиртах на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах відбувається за окремими реакціями окиснення та окиснювального алкоксилування, а естерифікація кислоти чи гідроліз естеру не відбувається.

Практичне значення одержаних результатів.

- Розроблено склад ефективного $\text{B-P-V-W-O}_x/\text{SiO}_2$ каталізатора та спосіб його одержання із застосуванням попередньої гідротермальної обробки носія, що дозволяє підвищити вихід акрилової кислоти на 17,5 % (до 67,6 %) порівняно з вихідним $\text{B-P-W-O}_x/\text{SiO}_2$ каталізатором на основі необробленого носія. Спосіб одержання каталізатора захищено патентом України на винахід (Пат. №117896, а 2018 00045).

- На основі створеної високоефективної каталітичної системи $\text{B-P-V-W-O}_x/\text{SiO}_2$ розроблено технологію одержання акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом або метанолом. Показано, що попередня гідротермальна обробка носія дає змогу покращити ефективність каталізатора в процесах одержання акрилової кислоти та метилакрилату за реакціями конденсації.

- Встановлено, що за оптимального складу $\text{B-P-V-W-O}_x/\text{SiO}_2$ каталізатора зі співвідношенням компонентів $\text{B:P:V:W} = 3:1:0,18:0,12$ забезпечується селективність утворення акрилової кислоти – 90,5 % та її вихід – 67,6 % у процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, і ефективна сумарна селективність утворення акрилової кислоти і метилакрилату – 80,1 % та їх сумарний вихід – 54,7 % у процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою.

- Показано, що гідротермальна обробка як носія $\text{B-P-V-W-O}_x/\text{SiO}_2$ каталізатора, так і Ti-PO_4 каталізатора, дозволяє сповільнювати процеси коксоутворення на поверхні каталізаторів, що підтверджується даними диференціально-термічного та термогравіметричного аналізу.

- Розроблений $\text{B-P-V-W-O}_x/\text{SiO}_2$ каталізатор є ефективним у процесі одержання метакрилової кислоти за реакціями конденсації; при цьому максимальний вихід метакрилової кислоти становить 53,4 % при селективності її утворення 85,5 %.

- Розроблено технологію одержання акрилової кислоти та її естерів окисненням акролеїну пероксидом водню в присутності Se-вмісних органічних сполук, інтегрованих в структуру мікрогелю на основі полівінілкапролактаму. Розроблені Se-вмісні мікрогелеві каталізатори здатні до агрегації під впливом температури чи ряду органічних розчинників, що дозволяє здійснювати синтез в умовах колоїдного розчину, а після попереднього осадження каталізатора легко його відділяти і повторно використовувати.

- Встановлено, що мікрогелевий каталізатор з кількістю Se-вмісних ланок (1 % мас.) дозволяє одержувати акрилову кислоту в діоксані при селективності її

утворення 96,8 % та виході 91,0 %; мікрогелевий каталізатор з кількістю Se-вмісних ланок (2 % мас.) дозволяє одержувати метилакрилат та акрилову кислоту в метанолі із сумарною селективністю 99,1 % та сумарним виходом 89,1 % у м'яких умовах реакції (атмосферний тиск, температура 50 °C).

- Показано, що Se-вмісні мікрогелеві каталізатори за температури 50 °C також є ефективними в процесах одержання метакрилової кислоти (вихід 44,9 %), етилакрилової кислоти (вихід 29,0 %), кротонової кислоти (вихід 63,0 %) та сумісного одержання акрилової кислоти і етилакрилату (вихід 59,7 %), акрилової кислоти і бутилакрилату (вихід 50,0 %) з відповідних ненасичених альдегідів.

- Результати дослідно-промислових випробувань розроблених B-P-V-W-O_x/SiO₂ каталізаторів, що проведені на ТОВ "Карпатнафтохім" (м. Калуш, Івано-Франківської обл.), підтверджують їх високу ефективність для одержання акрилової кислоти та метилакрилату за реакціями конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, метанолом; розроблені каталітичні системи рекомендовані до промислового використання.

- Результати дослідно-промислових випробувань розроблених Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів, що проведені на ТОВ "Інтер-Синтез" (м. Борислав, Львівської обл.), підтверджують їх високу ефективність для одержання акрилової кислоти та її естерів за реакціями окиснення ненасичених альдегідів; розроблені каталітичні системи рекомендовані до промислового використання.

- Здійснено випуск дослідних партій акрилової кислоти (55 кг) та метилакрилату (60 кг) за реакціями окиснення з використанням Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця, Тисменицький р-н., Івано-Франківська обл.) та підтверджено високу ефективність розроблених каталізаторів, можливість їх відділення від реакційної суміші та повторного використання зі збереженням високої активності.

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

Особистий внесок здобувача є визначальним на всіх етапах виконання досліджень і полягає у науковому обґрунтуванні мети та формулюванні завдань дисертаційної роботи, плануванні і виконанні основного масиву експериментальних досліджень, теоретичному обґрунтуванні та узагальненні результатів експериментів, визначенні напрямків практичної реалізації результатів наукових досліджень та їх промислового випробуванні, формулюванні висновків. Результати досліджень протягом виконання роботи обговорювалися з науковим консультантом – д.х.н., професором Піхом З.Г.

Експериментальні дані, що одержані автором, є найважливішою складовою частиною опублікованих наукових праць, у яких викладено результати роботи. Фізико-хімічні дослідження поверхні твердих каталізаторів виконано у співпраці з п.н.с. В.В. Сидорчуком та с.н.с. С.В. Халамейдою, Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України, м. Київ. Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів виконано у

співпраці з професором А. Піхом (Prof. Dr. Andrij Pich), доктором Т. Харандюк (Dr. Tetiana Kharandiuk) та К.Х. Таном (Kok-Hui Tan), Рейнсько-Вестфальський технічний університет Аахена (RWTH Aachen University), м. Аахен, Німеччина.

Вклад автора у вирішення завдань, що виносяться на захист, є основним.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації представлялись, обговорювались та опубліковані в матеріалах міжнародних і всеукраїнських конференцій та симпозіумів: Міжнародної конференції „Modern problems of physical chemistry” (м. Донецьк, 2011, 2013 р.); Міжнародної науково-технічної конференції „Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (м. Львів, 2012, 2016, 2018 рр.); наукової конференції "Львівські хімічні читання" (м. Львів, 2015, 2017 рр.); Міжнародної конференції молодих вчених “Chemistry and Chemical Technology” (м. Львів, ССТ – 2013, 2015, 2016, 2017); Польсько-українському симпозіумі “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications” (м. Закопане, м. Львів, м. Люблін, 2014, 2016, 2018рр.); Міжнародної науково-практичної конференції “Nanotechnology and nanomaterials” (Nano – 2015) (м. Львів, 2015 р.); 10-ої, 11-ої Міжнародної конференції аспірантів та молодих вчених "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology" (м. Варшава, Польща, 2015, 2016 рр.); II Міжнародної наукової конференції “Actual Problems of Chemistry and Technology of Organic Substances” (м. Львів, 2015 р.); 18-ої Міжнародної конференції “School Advanced Materials and Technologies” (м. Паланга, Литва, 2016 р.); Міжнародної наукової конференції “Chemical Technology and Engineering” (м. Львів, 2017 р.); 7-мій міжнародній конференції з наноматеріалів: застосування та властивості (NAP-2017) (Україна, Затока, 2017); II Симпозіумі “Сучасні проблеми нанокаталізу” NANOCAT-2017 (Україна, Київ, 2017); Міжнародній конференції з каталізу та хімії поверхні 2018 та 50-ому польському каталітичному колоквиумі (Польща, Краків, 2018); IV Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів – 2018» (м. Рубіжне, 2018 р.); Міжнародної наукової конференції «EastWest chemistry conference» (м. Львів, 2018 р.), 32-ій Міжнародній науковій конференції «European Colloid and Interface Society (ECIS) conference» (м. Любляна, Словенія).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи висвітлено у 33 наукових публікаціях, у тому числі в 1 монографії, 23 статтях у наукових фахових виданнях, з яких 13 у виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз, 1 патенті України на винахід та 8 матеріалах і тезах доповідей на міжнародних наукових конференціях.

Об’єм та структура дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, основної частини (6 розділів), висновків, списку використаних джерел літератури (274 найменування), 12 додатків. Матеріали основної частини дисертації викладені на 305 сторінках, містять 129 рисунків і 34 таблиці. Загальний обсяг дисертації 373 сторінки; ілюстрації, таблиці, список використаних джерел літератури і додатки займають 68 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання досліджень, висвітлено наукову новизну та практичне значення результатів, наведено інформацію про апробацію результатів досліджень та публікації, в яких відображено основний зміст роботи.

У першому розділі виконано огляд науково-технічної літератури і наведено критичний аналіз методів та технологій одержання АК та МА, а також підходів до розроблення каталізаторів конденсації та окиснення, сформульовано мету і завдання досліджень. Визначено перспективні напрямки синтезу ненасичених карбонових кислот та їх естерів (схема 1), зокрема показано, що суміщення послідовних стадій синтезу мономерів є перспективним способом інтенсифікації виробництва, однак пов'язане з проблемами контролю селективності реакцій і вимагає розроблення та використання більш ефективних каталітичних систем. Виділено напрямки розроблення нових каталізаторів реакцій конденсації та окиснення. На основі огляду науково-технічної літератури визначено мету та завдання роботи.

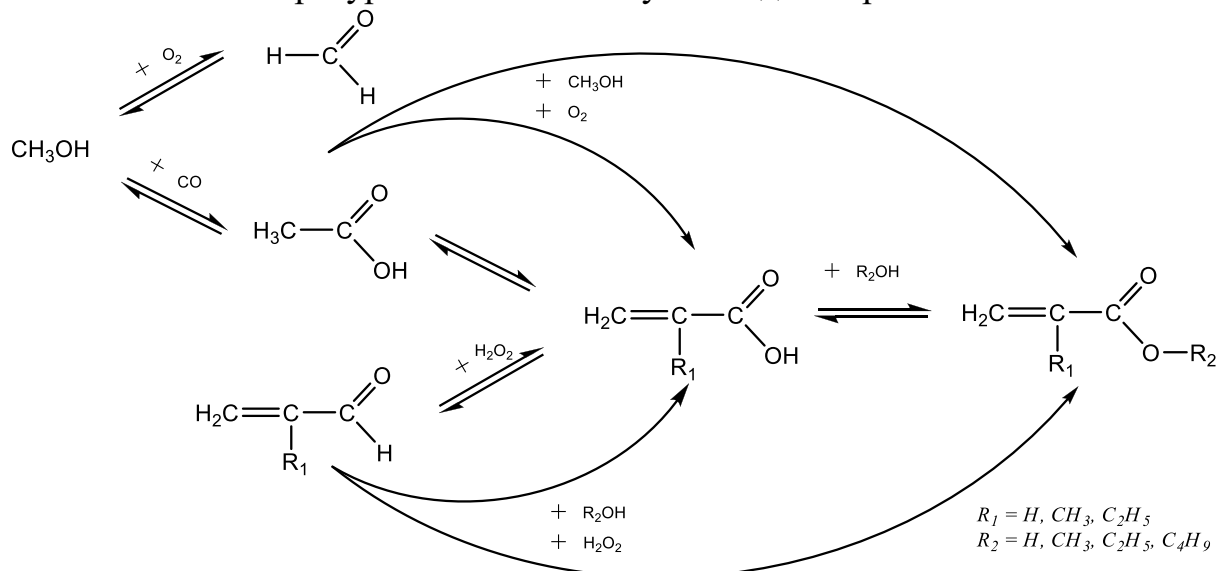


Схема 1. Перспективні напрямки синтезу ненасичених карбонових кислот та їх естерів.

У другому розділі наведено характеристики речовин та матеріалів, які використано у дослідженнях при виконанні дисертаційної роботи, детально описано методики приготування каталізаторів, аналіз їх фізико-хімічних характеристик та дослідження в каталітичних процесах. Ефективність розроблених каталізаторів одержання насичених карбонових кислот та їх естерів за реакціями конденсації досліджували у реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром каталізатора. Ефективність розроблених каталізаторів для одержання акрилової кислоти, метилакрилату та їх гомологів за реакціями окиснення досліджували у реакторі з мішалкою. Будову та фізико-хімічні властивості каталізаторів характеризували методами трансмісійної електронної мікроскопії, рентгенофазового аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, раман-спектроскопії, ядерного магнітного резонансу, динамічного розсіювання світла, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, термопрограмованої десорбції аміаку, диференціально-термічного та термогравіметричного аналізу. Продукти реакцій визначали хроматографічним методом. Рідкі продукти ідентифікували з

використанням полум'яно-іонізаційного або мас-спектроскопічного детектора, а газоподібні продукти – детектора по теплопровідності (катарометра).

У третьому розділі розроблено та всебічно охарактеризовано ефективні каталітичні системи одержання АК за реакціями конденсації ФА з ОК. Розроблення нових каталітичних систем базувалося на пошуку унікальних комбінацій якісного та кількісного складу каталізатора, а також на встановленні оптимальних параметрів поруватої структури каталізаторів, що в цілому визначає унікальний набір фізико-хімічних властивостей каталізаторів та дозволяє суттєво підвищити їх ефективність у процесах конденсації. У роботі значний акцент зроблено на встановленні зв'язку: параметри синтезу каталізатора → фізико-хімічні властивості каталізатора → каталітичні властивості каталізатора в реакціях конденсації.

Розроблено серії масивних і нанесених на різні носії каталізаторів та досліджено їх в реакції конденсації ОК з ФА. Високу активність в досліджуваному процесі демонструють каталізатори на основі оксидів бору та фосфору, промотованих сумішшю оксидів перехідних металів – ванадію і молібдену або ванадію і вольфраму (табл. 1). Для приготування каталізаторів (методом просочування) використовували комерційно доступні носії – силікагелі марок КСС-3 та КСКГ. Ефективність каталізаторів у процесі конденсації ФА з ОК в газовій фазі досліджували в реакторі проточного типу в інтервалі температур 290 – 410 °С при часі контакту 2 – 16 с та еквімолярному співвідношенні реагентів. Як джерело ФА використовували формалін – 37 % розчин ФА у воді. У зазначених умовах здійснення реакції на всіх розроблених каталізаторах побічним продуктом є ацетон – продукт конденсації (кетонізації) двох молекул ОК.

Таблиця 1

Склад розроблених каталізаторів

Кт	Носій	Компоненти каталізаторів	Атомне співвідношення В:Р:V:Me	X, %	S, %	Y, %
К ₁	Силікагель марки КСС-3, S _{пит} = 600 м ² /Г	В–Р–V–Mo–O _x /SiO ₂	3:1:0,015:0,285	61,8	86,9	53,7
К ₂			3:1:0,09:0,21	63,3	85,6	54,2
К ₃			3:1:0,18:0,12	64,9	80,2	52,0
К ₄	Силікагель марки КСКГ, S _{пит} = 365 м ² /Г	В–Р–V–W–O _x /SiO ₂	3:1:0,06:0,24	58,5	83,7	49,0
К ₅			3:1:0,12:0,18	62,7	85,5	53,6
К ₆			3:1:0,18:0,12	69,4	87,0	60,3
К ₇			3:1:0,24:0,06	70,0	76,3	53,4
К ₈	Силікагель марки КСКГ, S _{пит} = 365 м ² /Г	В–Р–V–W–O _x /SiO ₂	3:1:0,06:0,24	61,1	86,5	52,9
К ₉			3:1:0,12:0,18	63,0	88,1	55,5
К ₁₀			3:1:0,18:0,12	64,1	89,0	57,0
К ₁₁			3:1:0,24:0,06	68,3	80,5	55,0

Примітка: Кт – каталізатор, S_{пит} – питома площа поверхні, Me – метал: Mo або W, X – конверсія ОК, S – селективність утворення АК, Y – вихід АК. Результати наведено в оптимальних умовах реакції (температура 350 °С, час контакту 12 с для каталізаторів К₁₋₇ та температура 380 °С, час контакту 8 с для каталізаторів К₈₋₁₁).

Серед групи каталізаторів K_{1-11} для реалізації процесу конденсації ОК з ФА оптимальним за селективністю утворення та виходом цільового продукту є каталізатор складу $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ з атомним співвідношенням компонентів $B:P:V:W$ 3:1:0,18:0,12 на носії КСКГ (K_{10}). Показано, що ефективність каталітичних систем, які містять оксиди ванадію і вольфраму (вихід цільового продукту 57 %) є вищою порівняно з каталітичними системами, які містять лише індивідуальні оксиди перехідних металів вольфраму чи ванадію (вихід АК до 50,6 %) – табл. 2. Селективність АК (при максимальному виході) на $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізаторі становить 89 % (при конверсії ОК 64,1 %).

Таблиця 2

Порівняння ефективності каталізаторів

Каталізатор	$B-P-W-O_x/SiO_2$	$B-P-V-O_x/SiO_2$	$B-P-V-W-O_x/SiO_2$ (K_{10})
Конверсія ОК, %	57,1	62,2	64,1
Селективність АК, %	88,8	76,5	89,0
Вихід АК, %	50,6	47,6	57,0
Оптимальні умови	$T = 380\text{ }^\circ\text{C}, \tau = 8\text{ c}$	$T = 380\text{ }^\circ\text{C}, \tau = 8\text{ c}$	$T = 380\text{ }^\circ\text{C}, \tau = 8\text{ c}$

Підсумовуючи дослідження часткової заміни оксиду вольфраму на оксид ванадію у $B-P-W-O_x/SiO_2$ каталізаторі, можна стверджувати, що введення ванадію до каталізатора сприяє збільшенню його активності.

Показано, що поряд з якісним та кількісним складом каталізатора на його каталітичні властивості в реакціях конденсації великий вплив має природа використовуваного носія та параметри поруватої структури каталізатора. Так, здійснено порівняльний аналіз використання гідротермальних методів обробки (мікрохвильової обробки (МХВО), механохімічної обробки (МХО) та гідротермальної обробки (ГТО)) як носіїв, так і готових каталізаторів з метою модифікації поруватої структури каталізаторів та встановлення її оптимальних значень для забезпечення максимальної ефективності роботи каталізаторів.

Для встановлення особливостей впливу МХВО, МХО та ГТО носіїв та каталізаторів на їх фізико-хімічні та каталітичні властивості за основу використано каталізатор K_{10} з атомним співвідношенням компонентів $B:P:V:W$ 3:1:0,18:0,12. Характеристики нових (модифікованих) каталізаторів наведено в табл. 3–6.

Таблиця 3

Характеристики $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізаторів, модифікованих МХВО

№	Метод обробки	Температура обробки, $^\circ\text{C}$	S_{N_2} , m^2/g	V , cm^3/g	d , нм	X , %	S , %	Y , %
K_{10}	Без обробки	-	238	0,74	9,7	64,1	89,0	57,0
K_{12}	МХВО (1 год)	140	195,1	0,78	10,4	54,6	85,1	46,5
K_{13}	носія КСКГ з подальшим	170	275,2	0,72	9,6	72,0	77,8	56,0
K_{14}	нанесенням активної фази	195	242,1	0,71	9,6	71,4	83,5	59,6

Примітка: Температура реакції $375\text{ }^\circ\text{C}$, час контакту 8 с; S_{N_2} – питома поверхня, V_Σ – загальний об'єм пор каталізатора, d – середній діаметр пор.

Щодо впливу МХВО, то кращим серед каталізаторів серії K_{12-14} для здійснення процесу конденсації ОК з ФА є каталізатор K_{14} , на якому за оптимальних умов

(температура 375 °С, час контакту 8 с) вдалося досягти виходу АК 59,7 % при селективності її утворення 83,5 % та конверсії ОК 71,4 % (табл. 4). Таким чином, мікрохвильова обробка носія КСКГ В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора дозволяє дещо підвищити вихід АК (на 2,7 %) порівняно з необробленим каталізатором (К₁₀). Проте, дане підвищення виходу АК, яке відбувається за рахунок суттєвого росту конверсії реагентів, супроводжується зниженням селективності утворення акрилової кислоти (83,5 % порівняно з 89,0 % на каталізаторі К₁₀).

Показано, що спосіб виконання МХО впливає на фізико-хімічні, а відтак на каталітичні властивості каталізаторів при синтезі АК (табл. 4). За оптимальних параметрів проведення механохімічна обробка носія В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора (силікагелю марки КСКГ) з водним розчином компонентів активної фази дозволяє суттєво збільшити питому поверхню (від 238 до 383,3 м²/г) та об'єм пор каталізатора (від 0,74 до 0,98 см³/г) при незначному зниженні розміру пор (від 9,7 до 7,8 нм). Конверсія реагентів в присутності каталізатора, модифікованого механохімічною обробкою, зростає до 72,1 %, селективність утворення АК до 91,3 %, вихід до 65,8 %.

Серед досліджених методів модифікації В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів найбільший вплив має попередня ГТО носія (SiO₂) перед нанесенням активної фази каталізатора. За оптимальних параметрів проведення гідротермальна обробка носія каталізатора (силікагелю марки КСКГ) дозволяє при незмінному об'ємі пор (0,74 см³/г) збільшити середній діаметр пор (від 9,7 до 12,6 нм) та збільшити доступну для реагентів поверхню (від 178 до 197 м²/г). Конверсія реагентів на каталізаторі, що модифікований ГТО, зростає до 74,7 %, селективність утворення АК – до 90,5 %, вихід – до 67,6 % (табл. 5).

ГТО готового В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора (після нанесення активної фази) має незначний вплив на порувату структуру каталізатора і, як наслідок, є менш ефективною для покращення його каталітичних властивостей.

Таблиця 4

Характеристики В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів, модифікованих МХО

№	Метод обробки	Швидкість обертів, об/хв	S _{N2} , м ² /г	V _Σ , см ³ /г	d, нм	X, %	S, %	Y, %
К ₁₅	МХО носія КСКГ у воді (1 год) з подальшим нанесенням активної фази	500	280,3	0,73	7,8	68,8	82,0	56,4
К ₁₆	Нанесення готової активної фази на носій КСКГ шляхом їх спільної МХО у воді	500	302,3	0,74	7,8	54,5	-	-
К ₁₇	МХО носія КСКГ з водним розчином компонентів активної фази	300	383,3	0,98	7,8	72,1	91,3	65,8
К ₁₈		800	336	0,84	7,8	56,8	87,1	49,5
К ₁₉	МХО вологого гелю SiO ₂ (носія) з водним розчином компонентів активної фази	300	326,6	0,34	7,6	31,9	60,5	19,3
К ₂₀		500	481,2	0,64	3,8	41,5	80,5	33,4
К ₂₁		800	484	0,65	3,8	44,9	81,1	36,4

Примітка: Температура реакції 375 °С, час контакту 8 с.

Характеристики В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів, модифікованих ГТО

№	Температура ГТО, °С	Свіжий каталізатор				Відпрацьований каталізатор			X, %	S, %	Y, %
		S _{N2} , м ² /Г	S _{OK} (м ² /Г)	V _Σ , см ³ /Г	d, нм	S _{N2} , м ² /Г	V _Σ , см ³ /Г	d, нм			
K ₁₀	Без ГТО	238	178	0,74	9,7	238	0,69	8,0	64,1	89,0	57,0
K ₂₂	100	245	180	0,75	9,7	251	0,72	8,7	71,2	80,3	57,2
K ₂₃	125	232	190	0,74	11,1	241	0,75	9,6	74,2	84,6	62,8
K ₂₄	150	193	197	0,72	12,6	199	0,74	12,3	74,7	90,5	67,6
K ₂₅	175	130	128	0,65	14,8	138	0,64	14,8	72,6	88,1	64,0
K ₂₆	200	107	110	0,73	17,8	110	0,74	17,8	62,6	87,8	55,0
K ₂₇	225	84	–	0,70	24,4	79	0,69	23,4	54,5	86,2	47,0
K ₂₈	250	62	–	0,72	31,8	55	0,72	32,0	41,7	85,0	35,5

Примітка: Температура 380 °С, час контакту 8 с; S_{N2} – питома поверхня визначена за тепловою десорбцією азоту, S_{OK} – питома поверхня визначена за десорбцією ОК. Тривалість ГТО 3 год.

ГТО носіїв при помірній температурі (100 – 150 °С) дозволяє збільшити конверсію ОК (рис. 1). Зростання конверсії ОК на В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторі після ГТО носія (на K₂₄ порівняно з K₁₀) пов'язане зі збільшенням питомої поверхні, доступної для реагентів (до температури ГТО 150 °С), та з підвищенням здатності поверхні каталізатора сорбувати ОК (табл. 5, S_{OK}). Максимум конверсії ОК при температурі ГТО носія каталізатора 150 °С відповідає максимуму питомої поверхні каталізатора, що доступна для молекул ОК (рис. 1, табл. 5). Подальше зростання температури ГТО носія каталізатора супроводжується різким зниженням питомої поверхні каталізатора, розрахованої як за десорбцією азоту, так і за десорбцією ОК і супроводжуються зниженням конверсії реагентів.

Зростання температури реакції зумовлює збільшення конверсії ОК. Найвище досягнуте значення конверсії ОК становить 81,2 %.

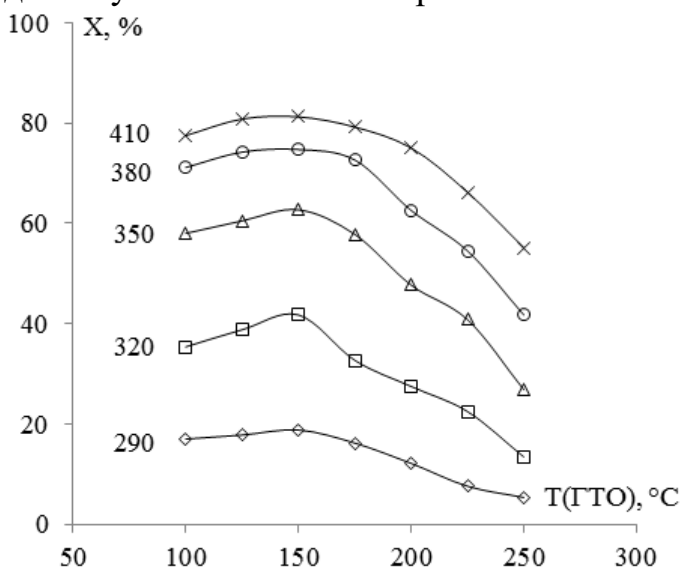


Рис. 1. Залежність конверсії ОК (X, %) від температури ГТО носія (T(ГТО), °С) та температури реакції (290 – 410 °С)

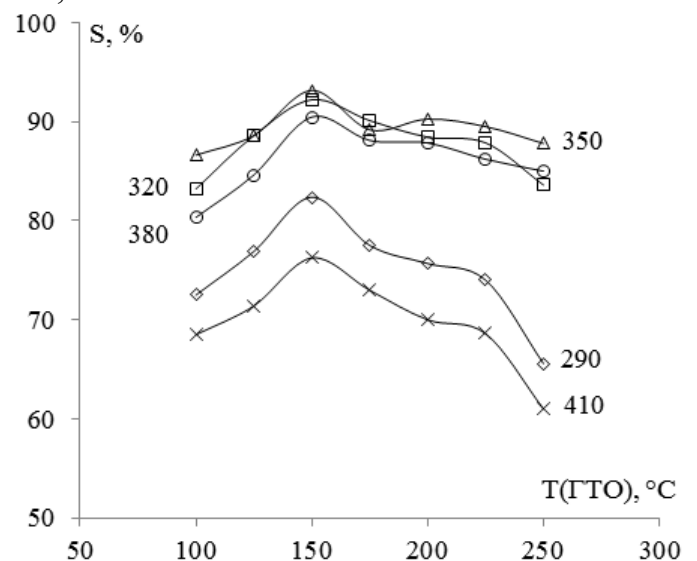


Рис. 2. Залежність селективності утворення акрилової кислоти (S, %) від температури ГТО носія (T(ГТО), °С) та температури реакції (290 – 410 °С)

Селективність утворення АК також сягає найвищих значень при температурі ГТО носія 150 °С (рис. 2). Залежність селективності утворення АК від температури реакції має максимум при 350 °С. Таким чином, найвища селективність АК (93,1 %) досягається при 350 °С на каталізаторі K_{24} (ГТО при 150 °С).

Зростання селективності утворення АК пов'язане зі зміною балансу кислотних та основних властивостей поверхні каталізатора. Встановлено, що розмір пор і питома поверхня розроблених каталізаторів впливають на ступінь покриття поверхні активною фазою (питома поверхня каталізаторів змінюється за постійної кількості активної фази в каталізаторі – 20 % мас.). Також встановлено, що на поверхні каталізатора, яка сформована порами різного розміру змінюється розподіл елементів активної фази (підтверджено XPS аналізом, табл. 6), що в свою чергу призводить до зміну балансу В-ОН та Р-ОН груп на поверхні каталізатора (підтверджено FTIR аналізами, рис. 4 – 6), які є слабкими та середньої сили кислотними центрами, відповідно. Результатом є зміна кислотно-основних властивостей каталізатора (підтверджено термопрограмованою десорбцією аміаку та сорбцією ОК – рис. 7, табл. 5).

Більш детальне розуміння впливу ГТО носія каталізатора на його каталітичні властивості в реакції одержання АК конденсацією ОК з ФА впливає з аналізу кристалічної структури (рис. 3) каталізаторів, яку досліджено методом рентгенофазового аналізу (XRD), та хімічної структури (рис. 4-6), дослідженої методом FTIR. Оскільки концентрація компонентів активної фази у нанесених В-Р-В-В- O_x /SiO₂ каталізаторах є доволі низькою (маса активної фази становить 20 % від маси каталізатора), то для порівняння досліджено і зразки масивних В-Р-В-В- O_x каталізаторів (без носія SiO₂).

На всіх дифрактограмах, як для масивного, так і нанесеного каталізаторів, синтезованих за однакових умов чітко видно тільки відбиття, що відносяться до оксиду бору В₂О₃ (рис. 3). На дифрактограмах присутні піки при $2\Theta = 14,64; 24,60; 28,06$ та декілька піків з низькою інтенсивністю біля $2\Theta = 39 - 41^\circ$. Положення та інтенсивність основних відбиттів дещо відрізняються після нанесення активної фази на носій.

Так, відбиття при $2\Theta = 24,60^\circ$ накладаються на гало, яке характерне для аморфного силікагелю. Важливим є те, що дифракційна картина не змінюється після каталізу

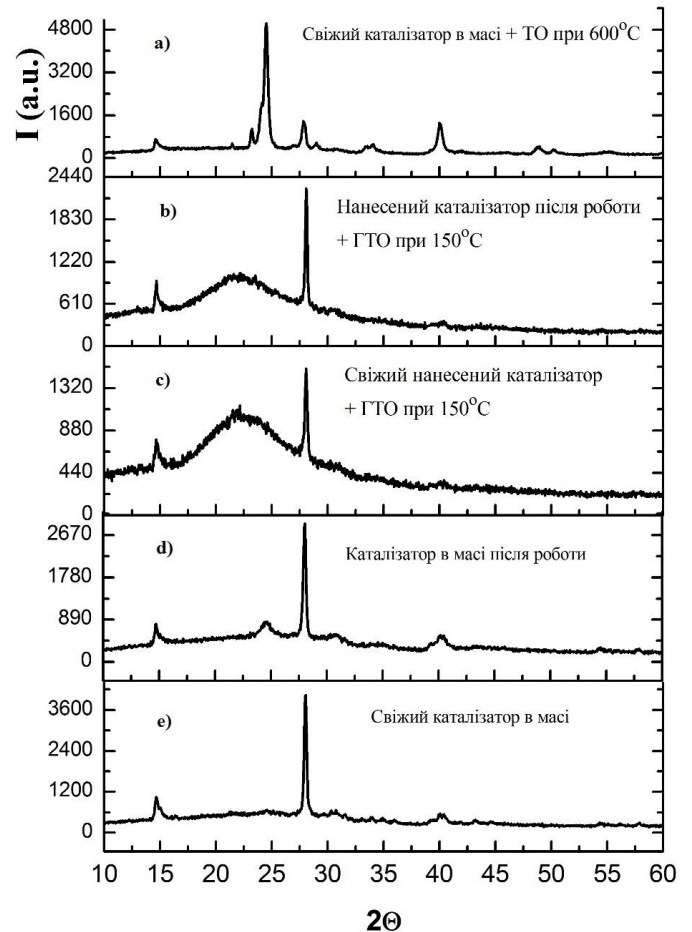


Рис. 3. Дифрактограми масивного каталізатора В-Р-В-В- O_x до (е) і після каталізу (d); після прожарювання (a); каталізатор, нанесений на силікагель та оброблений ГТО при 150 °С, до (с) та після каталізу (b)

(порівняння кривих (b) і (c) або (d) і (e), рис. 3). Дані результати свідчать про стійкість кристалічної структури розроблених каталізаторів в умовах реакції.

Розмір кристалітів V_2O_3 (D_{hkl}), розрахований за рівнянням Шеррера дозволяє оцінити ступінь дисперсії нанесеної фази на поверхні каталізатора. Порівняння значень D_{hkl} для масивних та нанесених каталізаторів показує, що кристаліти V_2O_3 є меншими для нанесених каталізаторів. Так, для масивного каталізатора значення D_{hkl} , становить 37,2 нм, для каталізатора, нанесеного на необроблений силікагель – 29,6 нм і для каталізаторів нанесених на силікагель після ГТО при 150 – 250 °С 23 – 25 нм. Це показує дисперсію активної фази на поверхні носія.

Оксид фосфору, очевидно, є частиною рентгеноаморфної фази і, наприклад, може утворювати аморфний борофосфат BPO_4 з частиною оксиду бору. Так, каталізатор в масі після прожарювання при 600 °С містять суміш кристалічного V_2O_3 і BPO_4 , що формуються кристалізуванням аморфного компоненту (рис. 3 (a)). Так, піки при $2\Theta = 24,52$ і $40,02^\circ$ відносяться до BPO_4 (JCPDS N 00-034-0132).

Спектри FTIR підтверджують дані XRD. Найбільш інтенсивні смуги поглинання у спектрах FTIR (рис. 4) відносять до V_2O_3 : 3208, 1459, 1379, 1195, 885, 800, 651, 549 cm^{-1} . Варто зазначити, що інтенсивна смуга поглинання навколо 3208 cm^{-1} є у спектрах масивних і нанесених каталізаторів (рис. 4, б). Ця смуга відповідає коливанням поверхневих ОН-груп як оксиду бору, так і фосфатів. При підвищенні температури ГТО інтенсивність смуги поглинання при 3208 cm^{-1} зменшується (рис. 4, б). Це зумовлено зниженням питомої поверхні каталізатора (табл. 5).

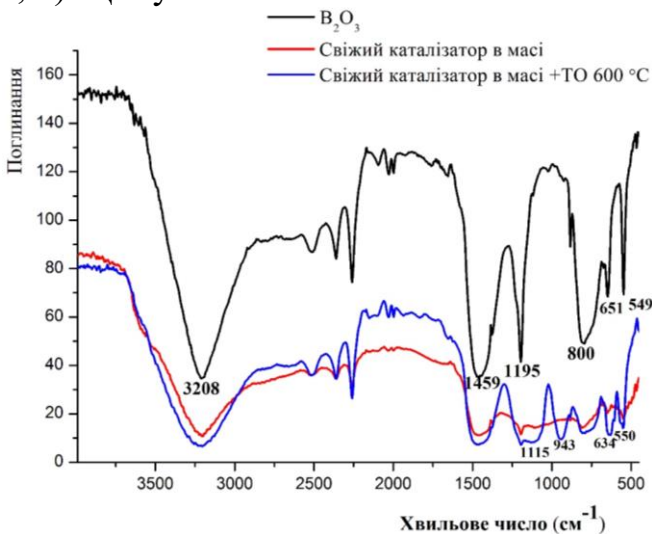


Рис. 4. FTIR-спектри каталізатора в масі, того ж каталізатора після прожарювання при 600 °С і чистого V_2O_3

Додатково смуги поглинання, зосереджені в діапазонах 1090-1100, 930-940, 610-630 та 550-560 cm^{-1} , виявлено в спектрах каталізаторів у масі. Вони відносяться до BPO_4 . Дані смуги поглинання краще видно в спектрах, представлених у координатах рівняння Кубелки-Мунка. FTIR-спектри нанесених каталізаторів у такому вигляді наведено на рис. 5. Проте ці смуги не можуть бути чітко виявлені для нанесених каталізаторів через сильне перекриття зі смугами, що відносяться до силікагелевого носія (рис. 5).

Також, смуга поглинання у вигляді плеча при 3650-3700 cm^{-1} присутня у всіх спектрах (рис. 6). Дане плече відповідає валентним коливанням поверхневих SiOH-груп силікагелевого носія. Очевидно, що інтенсивність цієї смуги для чистого діоксиду кремнію є вищою, порівняно зі смугами поглинання нанесених каталізаторів (рис. 6). Для розроблених каталізаторів інтенсивність смуги при 3650-3700 cm^{-1} зменшується з підвищенням температури ГТО носія. Останнє пояснюється зменшенням питомої поверхні (табл. 5), а також більш щільним покриттям поверхні носія нанесеною фазою (постійний вміст нанесеної фази (20 % мас.) розподіляється на меншу поверхню і покриває її більш щільно).

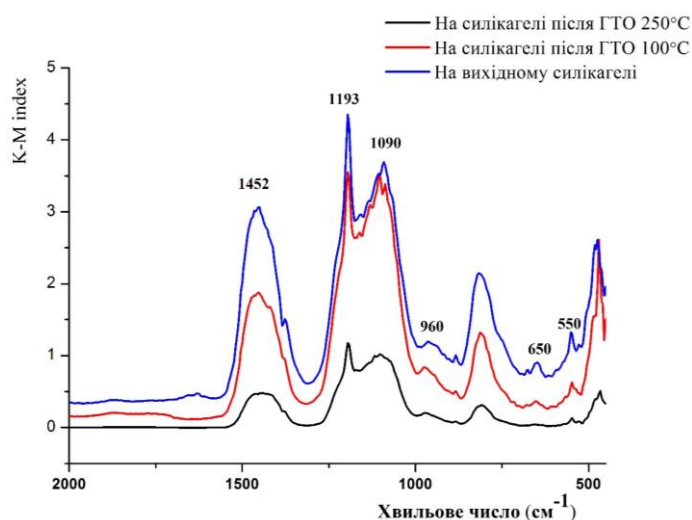


Рис. 5. FTIR-спектри В-Р-В-В-О_x/SiO₂ каталізатора, нанесеного на вихідний силікагель та силікагелі, піддані ГТО при 100 °С та 250 °С

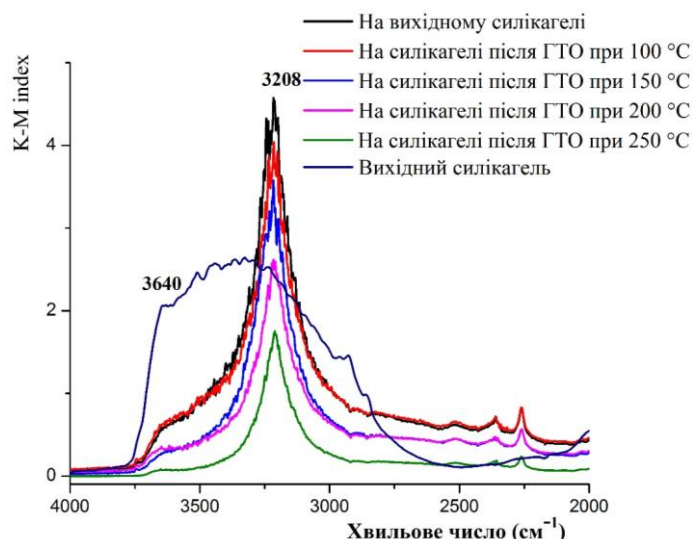


Рис. 6. Смуги коливань поверхневих ОН-груп в FTIR-спектрах для чистого силікагелю та В-Р-В-В-О_x/SiO₂ каталізатора, нанесеного на вихідний та на модифікований ГТО при різних температурах силікагель

Важливим є той факт, що згідно даних рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) та елементного аналізу поверхні каталізаторів (табл. 6), внаслідок ГТО силікагелевого носія каталізатора (зміни поруватої структури) змінюється розподіл компонентів активної фази на поверхні каталізатора. Так, менший атомний вміст Si на поверхні каталізатора K₂₄ (16,7 %) порівняно з K₁₀ (21,5 %) підтверджує вищий ступінь покриття ГТО носіїв активною фазою (внаслідок зниження питомої поверхні при постійній кількості активної фази – 20 % мас.). Зміна співвідношення компонентів активної фази каталізаторів (В, Р, W) вказує на високу імовірність зміни балансу кислотно-основних властивостей каталізатора на основі ГТО носія (підтверджено TPD NH₃, рис. 7). Так, вміст Р в поверхневому шарі каталізатора з попередньою ГТО носія при 150 °С зменшується, а вміст В, навпаки, зростає – табл. 6. Цікавим є те, що V у поверхневому шарі каталізатора, що доступний для аналізу (2 – 3 нм), зареєструвати не вдалося. Це свідчить про різний розподіл компонентів за товщиною активної фази.

Таблиця 6

Елементний склад (ат. %) поверхневого шару каталізаторів

Каталізатор	O	Si	P	B	W	C
K ₁₀ (без ГТО)	58,0	21,5	1,3	15,6	0,4	3,4
K ₂₄ (ГТО 150 °С)	58,7	16,7	1,1	21,3	0,2	2,0

Отже, виходячи з результатів XRD, FTIR та XPS можна підсумувати, що нанесений шар складається з фаз оксиду бору та фосфату в аморфному та кристалічному станах. Стан ванадію та вольфраму в структурі каталізатора важко чітко визначити за допомогою методів XRD та FTIR через їхню низьку концентрацію (близько 1,5 % у нанесених каталізаторах).

Як зазначалося раніше, найвищу селективність утворення АК в реакції конденсації ОК з ФА показав В-Р-В-В-О_x/SiO₂ каталізатор, носій якого

модифікований ГТО при 150 °С. Цей катализатор характеризується найнижчою концентрацією кислотних активних центрів, вираженою в мкмоль/м² (табл. 7) і, в той же час, найвищою здатністю сорбувати ОК (табл. 5). Зростання селективності утворення АК на В–Р–V–W–O_x/SiO₂ катализаторах при підвищенні температури ГТО носія від 100 до 150 °С також пов'язане зі збільшенням середнього розміру пор катализатора та, як наслідок, суттєвим уповільненням процесів коксоутворення на поверхні (підтверджено DTA та TG аналізами). Так, ступінь закоксування катализаторів зменшується при збільшенні температури ГТО (від 5 % мас. на немодифікованому катализаторі до 0,7 % мас. на модифікованому при 250 °С). Як наслідок збільшується тривалість роботи катализатора.

Криві TPD аміаку, що зображені на рис. 7, мають один широкий пік десорбції аміаку з максимумом в межах інтервалу температур 207 – 233 °С (температура максимуму піку десорбції аміаку є характеристикою сили кислотних центрів катализатора). Винятком є крива TPD для катализатора з необробленого силікагелю, максимум цього піку є при нижчій температурі, ніж для катализаторів на основі модифікованих силікагелів. Це вказує на наявність на поверхні переважно слабких кислотних центрів та кислотних центрів середньої сили. Проте асиметрія піків при вищих температурах свідчить про наявність сильніших кислотних центрів на поверхні. Так, на кривій TPD катализатора, нанесеного на силікагель, оброблений при 250 °С, спостерігається другий пік орієнтовно при 544 °С (рис. 7). Ці центри можуть бути віднесені до фосфатних груп ВРО₄. Можна підсумувати, що поверхневі групи В-ОН та Р-ОН є слабкими та сильними кислотними центрами відповідно, а на селективність утворення АК впливає баланс (співвідношення) В-ОН та Р-ОН груп, яке змінюється при ГТО (табл. 6, 7, рис. 4). Зміщення максимуму піку десорбції аміаку з поверхні катализатора та поява другого піку в області високих температур при збільшенні температури ГТО добре пояснює зниження селективності утворення АК при збільшенні температури ГТО понад 150 °С.

Таблиця 7

Кислотні властивості В–Р–V–W–O_x/SiO₂ катализаторів, розраховані за кривими TPD аміаку

№	Температура ГТО, °С	Загальна концентрація кислотних центрів	
		ммоль/г	мкмоль/м ²
K ₁₀	Без ГТО	0,44	1,85
K ₂₂	100	0,42	1,72
K ₂₃	125	0,24	1,05
K ₂₄	150	0,16	0,82
K ₂₅	175	0,12	0,92
K ₂₆	200	0,13	1,21
K ₂₇	225	0,10	1,24
K ₂₈	250	0,08	1,29

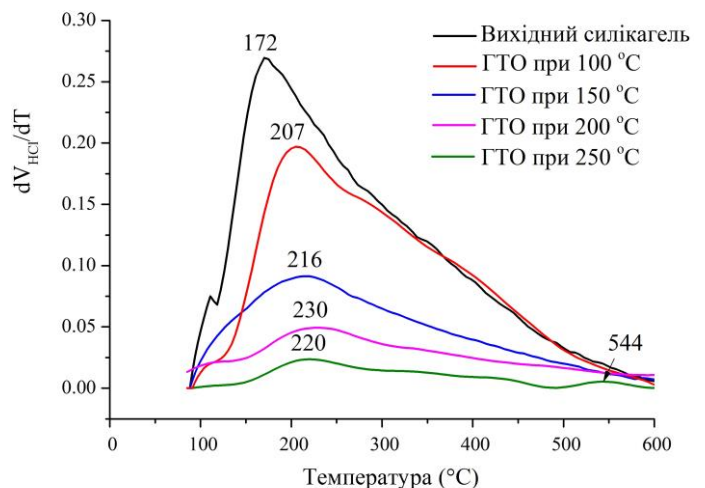


Рис. 7. Криві NH₃-TPD для В–Р–V–W–O_x катализатора, нанесеного на вихідний силікагель та силікагель, що пройшов ГТО при різних температурах

Зміна технологічних параметрів здійснення процесу конденсації ОК з ФА в АК на катализаторі K_{24} в межах часу контакту 2 – 12 с та температури 290 – 410 °С дозволяє оптимізувати селективність утворення та вихід АК. Збільшення часу контакту та температури процесу супроводжується суттєвим зростанням конверсії ОК (рис. 8). В той же час значне збільшення конверсії спостерігається до досягнення часу контакту 8 с та температури 380 °С. Подальше підвищення даних параметрів мало впливає на приріст конверсії ОК. Найвищої конверсії ОК досягнуто при температурі 410 °С і часі контакту 12 с – 86 %.

При збільшенні часу контакту від 2 до 8 с селективність утворення АК збільшується (рис. 9). Краще значення селективності одержано за температури 350 °С та часу контакту 8 с, а саме 93,1 %. При здійсненні процесу конденсації за часу контакту 8 – 12 с селективність утворення АК практично не змінюється.

Вихід АК при збільшенні часу контакту і температури суттєво зростає до досягнення часу контакту 8 с та температури 380 °С (рис. 10). Подальше зростання виходу АК при збільшенні часу контакту є вельми незначним, а тому здійснення процесу при часі контакту понад 8 с недоцільне. Максимальний вихід АК отримано за температури 380 °С. Таким чином, оптимальними технологічними параметрами здійснення процесу є температура 380 °С та час контакту 8 с.

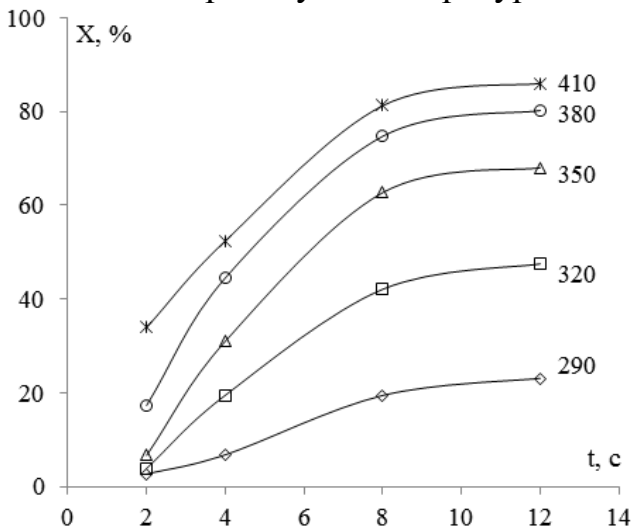


Рис. 8. Залежність конверсії ОК (X, %) від часу контакту (t, c) та температури, катализатор K_{24}

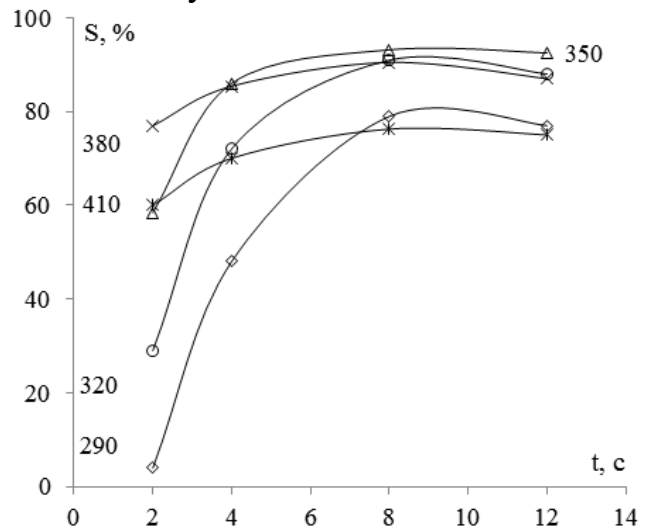


Рис. 9. Залежність селективності утворення акрилової кислоти (S, %) від часу контакту (t, c) та температури

Підсумовуючи дослідження впливу ГТО катализатора (носія) на його каталітичні властивості в реакції конденсації ОК з ФА, слід виділити наступне. Катализатор $B-P-V-W-O_x$, нанесений на мезопористий силікагель, є ефективним в газофазній конденсації ОК з ФА до АК. ГТО силікагелевого носія перед нанесенням активної фази навіть при постійному якісному та кількісному складі катализатора дозволяє змінювати фізико-хімічні властивості поверхні катализатора в широкому діапазоні та покращити його каталітичні властивості.

Оптимальна температура ГТО носія при її тривалості 3 год становить 150 °С. Оптимальними умовами здійснення реакції конденсації є час контакту 8 с та температура 380 °С. Вихід АК, що досягається при цих умовах, становить 67,6 % при селективності її утворення 90,5 %. Катализатор, нанесений на силікагель,

оброблений при оптимальній температурі (150 °С), дозволяє досягти виходу АК на 10,6 % вище порівняно з тим, який отримано на катализаторі, що нанесений на необроблений силікагель (рис. 11).

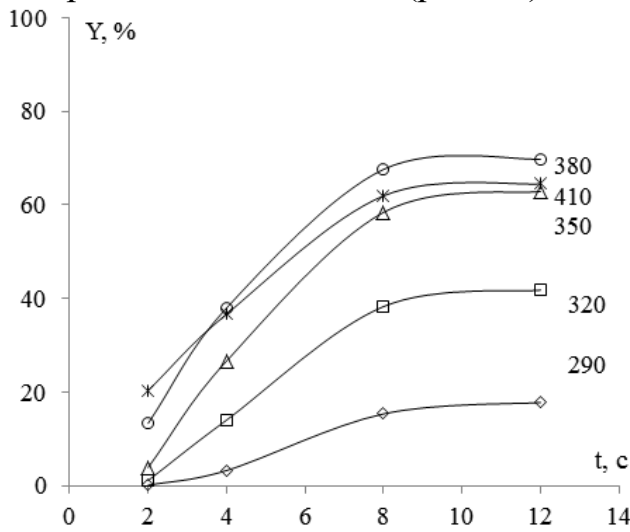


Рис. 10. Залежність виходу АК (Y, %) від часу контакту (t, с) та температури

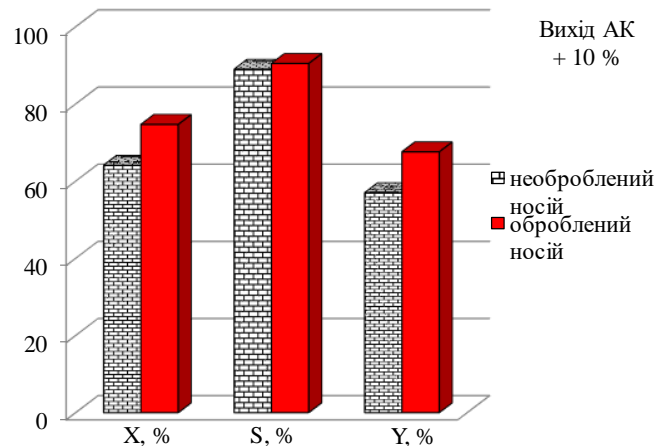


Рис. 11. Порівняння ефективності В-Р-В-В-О_x/SiO₂ катализаторів на основі обробленого та необробленого носіїв. Температура 380 °С, час контакту 8 с

ГТО носія катализатора позитивно впливає на продуктивність катализатора і дозволяє збільшити як конверсію ОК, так і селективність утворення АК. Модифіковані ГТО катализатори є термостабільними в діапазоні роботи катализаторів до 410 °С. Крім того, ГТО носія значно сповільнює процеси коксоутворення на поверхні катализатора, що є перспективним з точки зору терміну його роботи. ГТО носія слід розглядати як дешевий і дієвий спосіб модифікації фізико-хімічних властивостей катализаторів для підвищення їх ефективності.

Встановлено, що окрім силікагелю *мезопористі носії різної природи* з розміром пор близько 10 – 15 нм також є придатними для приготування ефективних В-Р-В-В-О_x катализаторів (табл. 8).

Таблиця 8

Характеристика В-Р-В-В-О_x катализаторів на носіях різної природи

№	Носій	Умови МХО носія	S, м ² /г	V _Σ , см ³ /г	V _{ме} , см ³ /г	V _{ма} , см ³ /г	d, нм	X, %	S, %	Y, %
K ₂₉	Sn(OH) ₄ - TiO ₂	600 об/хв на повітрі	15	0,41	0,19	0,28	16,7	8,0	74,1	5,9
K ₃₀	Al ₂ O ₃	300 об/хв у воді	49	0,50	0,16	0,34	56,0	51,5	84,9	43,7
K ₃₁	TiO ₂ анатаз	300 об/хв у воді	28	0,32	0,10	0,22	21,4	63,8	92,1	58,8

Примітка: Температура реакції 375 °С, час контакту 8 с.

За максимальними значеннями конверсії ОК розроблені катализатори можна розмістити в ряд (температура процесу 400 °С):

K₂₄ (81,2 %) > K₁₀ (77,1 %) > K₃₁ (65,6 %) > K₃₀ (58,4 %) > K₂₉ (13,7 %).

Таким чином, всі В-Р-В-В-О_x катализатори, нанесені на альтернативні носії, демонструють нижчу активність в процесі конденсації ОК з ФА. Очевидно, це пов'язано із значно нижчою питомою поверхнею та об'ємом пор (табл. 8). Тим не менше, конверсія ОК для такої малої питомої поверхні є доволі значною. Сумарний об'єм пор катализаторів K₂₉₋₃₁ знаходиться в межах 0,32 – 0,50 см³/г, при цьому

переважають макропори. Доволі високу селективність АК на каталізаторах K_{29-31} (до 92,1 %, табл. 8) також можна пов'язати з великим розміром пор (в тому числі з наявністю макропор), що узгоджується з результатами, наведеними у табл. 3 – 5.

За значенням максимального виходу АК каталізатори можна розмістити в ряд:
 K_{24} (67,6 %) > K_{31} (59,1 %) > K_{10} (57,0 %) > K_{30} (47,0 %) > K_{29} (10,8 %).

Високий вихід АК на $B-P-W-V-O_x/TiO_2$ каталізаторі (K_{31}) є вельми несподіваним, зважаючи на питому поверхню даного каталізатора (всього 28 м²/г). Таким чином, TiO_2 -анатаз є добрим носієм для нанесення активної фази $B-P-W-V-O_x$. Використання каталізатора K_{31} при оптимальній температурі (375 °С) дозволяє досягти конверсії ОК 63,8 %, селективності за АК 92,1 % та виходу АК 58,8 %.

Зважаючи на те, що порувата структура каталізаторів K_{29-31} зазнала суттєвих змін після нанесення активної фази (на відміну від силікагелевих носіїв), то однозначно судити про вплив природи носія в даному випадку важко. Крім різного хімічного складу носія, суттєві відмінності в поруватій структурі каталізаторів K_{29-31} та K_{24} , K_{10} не дозволяють виокремити котрийсь з цих факторів. Тим не менше, виконані дослідження дозволяють стверджувати, що розроблена каталітична система складу $B-P-W-V-O_x$ є ефективною на носіях різної природи.

Використання носія для $B-P-V-W-O_x$ каталізатора пов'язана з необхідністю забезпечення потрібної поруватої структури та питомої поверхні. **Масивні $B-P-V-W-O_x$ каталізатори** (табл. 9) проявляють низькі конверсію та селективність, що очевидно пов'язано з нерозвиненою поверхнею (до 7 м²/г) та дрібними порами.

Таблиця 9

Характеристики масивних $B-P-V-W-O_x$ каталізаторів (час контакту 8 с)

№	Метод обробки	Умови обробки	S, м ² /г	V, см ³ /г	d, нм	X, %	S, %	Y, %	Температура реакції, °С
K_{32}	–	–	7			10,8	31,6	3,4	410
K_{33}	МХвО	250 °С	3,78	0,01	1,7	10,0	69,3	6,9	400
K_{34}	МХО у воді	500 об/хв	5,98	0,02	1,9	43,9	80,0	35,1	400

Встановлено, що МХвО, МХО, а особливо ГТО є вельми дієвим методом модифікації фізико-хімічних властивостей **масивних $Ti-PO_4$ каталізаторів** та їх каталітичних властивостей в реакції конденсації. В даному випадку ГТО також впливає на порувату структуру та кислотні властивості поверхні каталізаторів, проте, більш вираженою є зміна фазового складу каталізатора, що має чіткий вплив на його кислотні та каталітичні властивості. Так, поряд з рентгено-аморфним вихідним $Ti-PO_4$ каталізатором (K_{35}), оброблений у формі ксерогелю $Ti-PO_4$ каталізатор (K_{42}) має найбільш чітко виражену кристалічну структуру і в цей же час характеризується високою кислотністю та, на відміну від вихідного $Ti-PO_4$ каталізатора, має розвинену поверхню та значний об'єм макропор (табл. 10).

Встановлено вплив параметрів ГТО каталізатора та визначено оптимальні технологічні параметри синтезу АК. Кращим серед $Ti-PO_4$ каталізаторів є каталізатор, оброблений ГТО при 300 °С протягом 3 год. При температурі реакції 350 °С та часі контакту 12 с вихід АК становить 61,5 % при селективності її утворення 80,4 %; конверсія ОК становить 76,4 %.

Умови обробки та параметри поруваної структури розроблених
Ti-PO₄ каталізаторів

№	Умови обробки	S _{пит} , м ² /г	V _Σ , см ³ /г	V _s , см ³ /г	V _{ме} , см ³ /г	V _{ма} , см ³ /г	d _{ме} , нм	X, %	S, %	Y, %	t, °C
K ₃₅	Необроблений (вихідний)	109	1,60	1,34	1,35	0,25	32; 52	26	4	1	350
K ₃₆	МХО ксерогель повітря 300 об/хв	86	1,23	0,39	0,39	0,84	9,0	62	23	14	380
K ₃₇	МХО ксерогель повітря 600 об/хв	22	0,43	0,11	0,10	0,32	19	51	70	36	380
K ₃₈	МХО ксерогель вода 300 об/хв	124	1,18	0,55	0,55	0,63	9,5; 32	42	36	15	350
K ₃₉	МХО гель 600 об/хв	140	1,01	0,54	0,54	0,57	9,4; 32-50	32	36	11,5	350
K ₄₀	МХВО ксерогель 190 °C	47	1,90	0,13	0,13	1,77	3,7; 52	56	80	45	380
K ₄₁	ГТО ксерогель 200 °C	163	1,90	1,01	1,03	0,87	32	56	68	38,5	420
K ₄₂	ГТО ксерогель 300 °C	107	1,72	0,20	0,19	1,53	3,7; 49	76	80	61	350
K ₄₃	ГТО гель 200 °C	33	0,66	0,24	0,25	0,41	12	36	57	20	380

Підсумовуючи результати досліджень модифікації каталізаторів конденсації ОК з ФА, можна констатувати факт, що всі розглянуті гідротермальні методи обробки носіїв та каталізаторів (МХВО, МХО, ГТО) є простим та ефективним інструментом впливу на фізико-хімічні і каталітичні властивості каталізаторів. Навіть незначні зміни фізико-хімічних властивостей каталізаторів внаслідок обробки гідротермальними методами мають значний вплив на перебіг процесу конденсації ОК з ФА в АК.

До основних характеристик поверхні розроблених каталізаторів, які, мають позитивний вплив на їх каталітичні властивості в реакціях конденсації, слід віднести:

- наявність у каталізаторів пор розміром більше 10 нм;
- об'єм пор каталізаторів 0,5 см³/г і більше;
- питома поверхня, доступна для реагентів 100 м²/г і більше;
- значна частка макропор у випадку широкого розподілу пор за розміром;
- відсутність мікропор або мезопор розміром до 8 нм;
- висока кислотність поверхні (ммоль/г, мкмоль/м²);
- відсутність сильних кислотних центрів на поверхні каталізатора;
- висока здатність сорбувати оцтову кислоту;
- наявність кристалічної структури.

Важливо, що модифікований ГТО В-Р-В-В-О_x/SiO₂ каталізатор є вельми ефективним і в процесі одержання МАК конденсацією ПК з ФА. В оптимальних

умовах реакції (температура 350 °С та час контакту 12 с) одержано вихід МАК 53,4 % при селективності її утворення 85,5 % та конверсії ПК 62,5 %, що перевищує раніше відомі результати для даного процесу.

У четвертому розділі показано можливість скорочення кількості стадій виробництва АК з метанолу та ОК, використовуючи кращий В-Р-В-В-О_x/SiO₂ каталізатор (К₂₄) конденсації ОК з ФА для реалізації процесу окиснювальної конденсації метанолу з ОК. На першій стадії послідовного процесу метанол окиснюється у ФА, після чого останній на тому ж каталізаторі вступає в реакцію конденсації з ОК в АК. Як зазначено вище ГТО носія при 150 °С підвищує активність та селективність В-Р-В-В-О_x/SiO₂ каталізатора в реакції конденсації ОК з ФА, яка відбувається відносно важко. В той же час ГТО носія дещо знижує активність вихідного В-Р-В-В-О_x/SiO₂ каталізатора в процесі окиснення метанолу до ФА (рис. 12), зсуваючи значення оптимальної температури окиснення в область вищих температур (375 – 400 °С), де краще відбувається власне реакція конденсації. Таким чином, завдяки ГТО створюється можливість «синхронізувати» оптимальні температури процесів окиснення і конденсації та збільшити вихід акрилатів з 34,9 % (рис. 13) до 54,7 % (рис. 14) (порівняно з немодифікованим каталізатором), а отже, ефективно сумістити процеси окиснення метанолу до ФА та конденсації останнього з ОК до АК на одному каталізаторі.

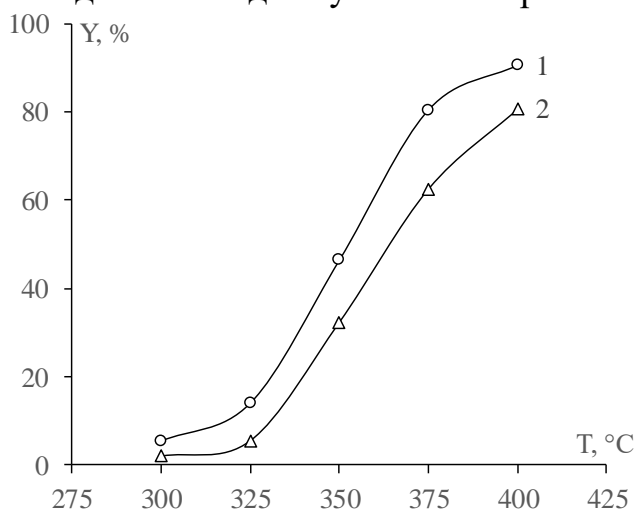
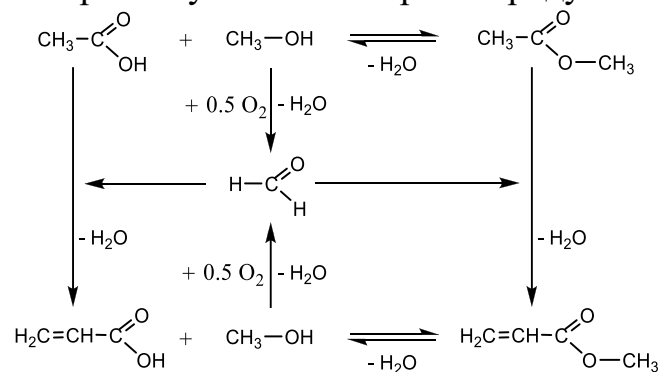


Рис. 12. Вплив температури на вихід ФА в процесі окиснення метанолу в присутності В-Р-В-В-О_x каталізаторів на необробленому (1) і на обробленому ГТО при 150 °С (2) носіях. Час контакту 8 с, мольне співвідношення [метанол : кисень] = [1 : 1].

Зважаючи на те, що в реакційній системі є метанол, спостерігається перебіг процесів перехресної конденсації та естерифікації. Так, окрім АК, в процесі утворюється невелика кількість іншого цінного мономеру – метилакрилату, який можна виділяти та використовувати як товарний продукт.



Порувата структура опосередковано має значний вплив на активність та селективність В-Р-В-В-О_x/SiO₂ каталізаторів в процесі окиснювальної конденсації метанолу з ОК в АК. При зміні середнього розміру пор від 31,8 до 9,7 нм селективність АК змінюється в межах від 16,0 % до 74,4 %, а селективність утворення побічного продукту – метилацетату (МАц) – змінюється в межах від 51,1 % до 0,3 % (рис. 15, 16). Найбільш ефективним для одержання АК і МА за реакціями конденсації є В-Р-В-В-О_x/SiO₂ каталізатор з переважаючим середнім розміром пор в межах 11,1 – 14,8 нм (рис. 15).

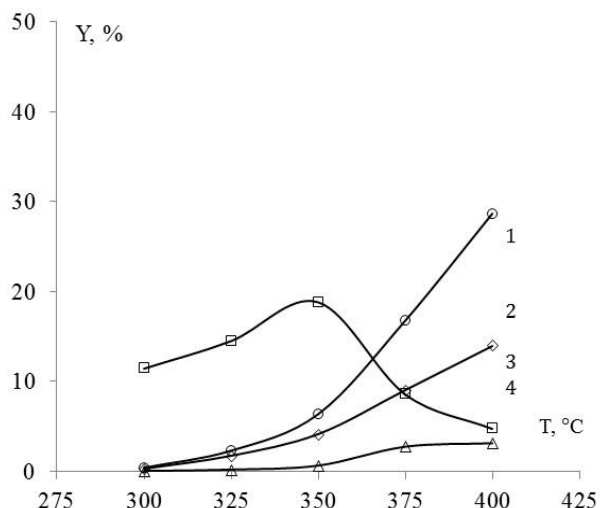


Рис. 13. Залежність виходу АК (1), АЦ (2), МАц (3), МА (4) від температури реакції у присутності каталізатора K_{24} . Час контакту 8 с, мольне співвідношення $[OK : M] = [1 : 1]$

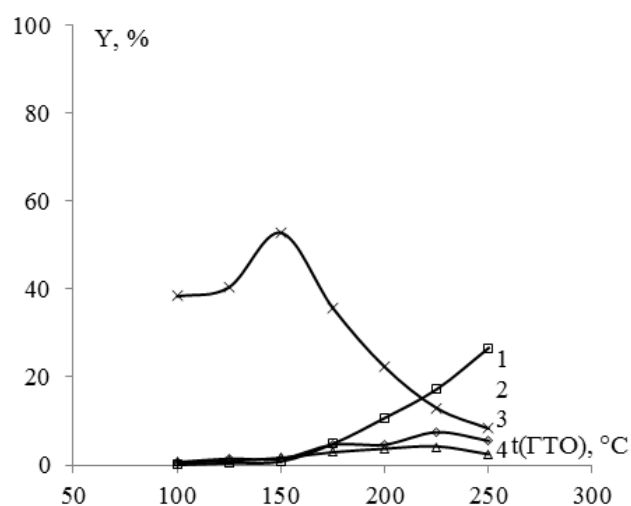


Рис. 14. Залежність виходу МАц (1), АК (2), АЦ (3) та МА (4) від температури ГТО носія. Час контакту 8 с; температура реакції 400 °С

Оптимальними технологічними параметрами синтезу АК окиснювальною конденсацією є температура 400 °С, час контакту 8 с, співвідношення реагентів $[метанол : ОК] = [1,2 : 1]$; за таких умов сумарний вихід акрилатів складає 54,7 % при сумарній ефективній селективності їх утворення 80,1 %. Ефективну селективність утворення акрилатів визначено без врахування перетворення ОК в МАц, оскільки МАц можна рециркулювати як вихідний реагент для синтезу МА.

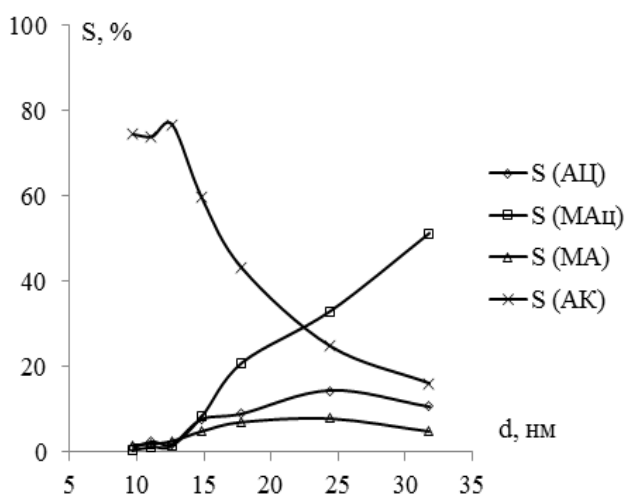


Рис. 15. Залежність селективності утворення продуктів реакції окиснювальної конденсації метанолу з ОК (S, %) від розміру пор (d, нм); температура 400 °С, час контакту 8 с

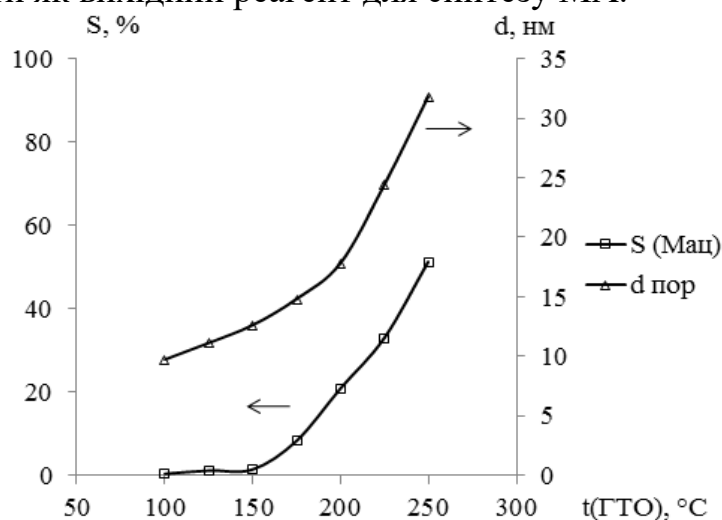


Рис. 16. Залежність селективності утворення метилацетату (S, %) та середнього діаметру пор (d, нм) від температури ГТО носія

Порівняння результатів, одержаних на модифікованому і не модифікованому каталізаторах, дозволяє стверджувати, що попередня ГТО носія $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора покращує його каталітичні властивості в процесі синтезу АК та МА окиснювальною конденсацією ОК з метанолом (рис. 17). На каталізаторі з немодифікованим носієм сумарний вихід акрилатів (АК та МА) становить 34,9 %, ефективна сумарна селективність їх утворення 76,1 %, конверсія ОК 47,9 %. А на

каталізаторі з модифікованим носієм сумарний вихід акрилатів становить 54,7 %, ефективна сумарна селективність їх утворення 80,1 %, конверсія ОК 68,2 %.

Модифікований ГТО В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатор (K₂₄) є ефективним і в процесі одержання МАК окиснювальною конденсацією ПК з метанолом. Оптимальними за сумарним виходом МАК та ММА є температура 375 °С та час контакту 12 с при співвідношенні реагентів [ПК : метанол : O₂] = [1 : 1,2 : 1,5]. В зазначених умовах одержано сумарний вихід МАК та ММА 31,2 % при ефективній сумарній селективності їх утворення 65,9 % та конверсії ПК 47,4 % (рис. 18).

Порівнюючи ефективність каталізатора K₂₄ в процесах окиснювальної конденсації метанолу з ОК та ПК видно, що даний каталізатор є більш ефективним саме в процесі окиснювальної конденсації метанолу з ОК (рис. 18). Так, сумарний вихід акрилатів є на 23,4 % вищим, порівняно з сумарним виходом метакрилатів. Порівняно низький вихід метакрилатів в процесі окиснювальної конденсації метанолу з ПК пов'язаний з тим, що за температури 350 °С (оптимальна температура здійснення процесу конденсації ПК з ФА) вихід ФА з метанолу є невисокий (рис. 12). Як наслідок, низька концентрація ФА в реакційній суміші не дозволяє досягти високого виходу МАК. Необхідне підвищення температури реакції окиснювальної конденсації для забезпечення достатнього виходу ФА з метанолу супроводжується суттєвим зниженням селективності процесу конденсації ПК з ФА.

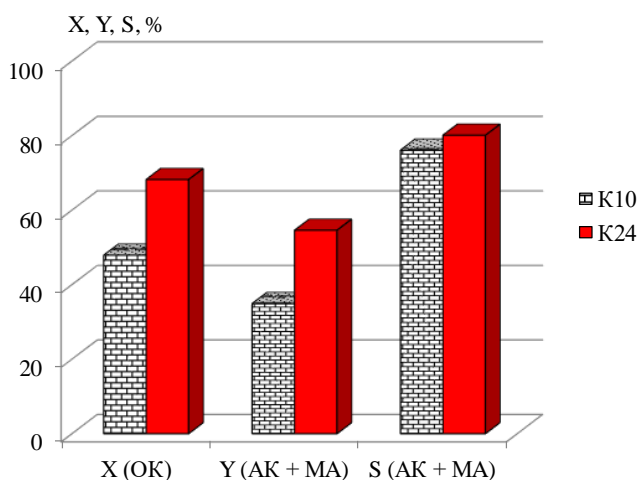


Рис. 17. Порівняння ефективності каталізаторів K₁₀ (вихідний) та K₂₄ (модифікований) в реакції окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в оптимальних умовах

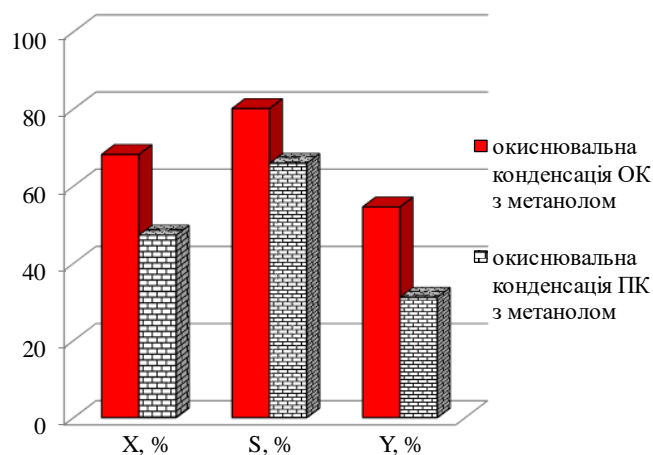


Рис. 18. Порівняння ефективності каталізатора K₂₄ для конденсації ОК з метанолом в АК та МА (час контакту 8 с, температура 375 °С) та для окиснювальної конденсації ПК з метанолом в МАК та ММА (час контакту 12 с, температура 400 °С) в оптимальних умовах

Поряд з розробленням у попередніх розділах нових каталізаторів синтезу акрилатів за методами конденсації, що спрямоване на розширення сировинної бази їх виробництва, у **п'ятому розділі** представлено результати розроблення новітніх гетерогенних (гетерогенізованих) каталізаторів одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів в м'яких умовах (20 – 50 °С, атмосферний тиск) за реакціями окиснення ненасичених альдегідів пероксидом водню. Акцент зроблено на окиснення акролеїну, який є проміжним продуктом багатотоннажного одержання АК з пропілену, а також є проміжним продуктом перспективного “зеленого” методу виробництва АК з гліцерину. Розроблені каталізатори дозволяють з винятково

високою селективністю (96,7 – 99,1 %) та виходом (89,1 – 91,0 %) одержувати АК та МА за температури реакції 20 – 50 °С, що робить даний метод енергоощадним.

Висока активність та селективність досягається за рахунок використання Se-вмісних каталізаторів, які іммобілізовані на мікрогель – інтерактивний полімерний матеріал, що може змінювати свої фізико-хімічні властивості (ступінь набухання, гідродинамічний радіус частинки тощо) під дією температури. Принциповою перевагою розроблених Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів є можливість перебігу реакції в усьому об'ємі полімерних частинок, оскільки вони володіють 3D-розгалуженою структурою, що дозволяє реагентам без ускладнень проникати всередину мікрогелю (рис. 19).

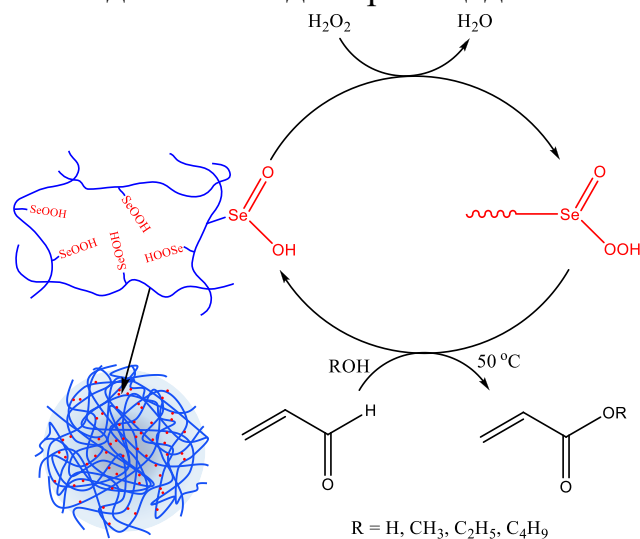


Рис. 19. Схема реакції окиснення ненасичених альдегідів за участю Se-вмісного мікрогелевого каталізатора

Розроблено ряд Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів з різною концентрацією диселенідних фрагментів (табл. 11). Будову та схему дії (рис. 20) Se-вмісного мікрогелевого каталізатора підтверджено методами ТЕМ, FTIR-спектроскопії, раман-спектроскопії, динамічного розсіювання світла (рис. 21).

Таблиця 11

Склад Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів на основі ПВКЛ

№	Каталізатор	МБА, моль %	Se-зшивач, моль %
1	B1,5 Se0,0	1,5	0,0
2	B1,5 Se1,0	1,5	1,0
3	B1,5 Se2,0	1,5	2,0
4	B1,5 Se3,0	1,5	3,0
5	B1,5 Se5,0	1,5	5,0
6	B0,0 Se2,0	0,0	2,0

Примітка: ПВКЛ – полі-N-вінілкапролактан, МБА – N,N'-метиленбіс-акриламід.

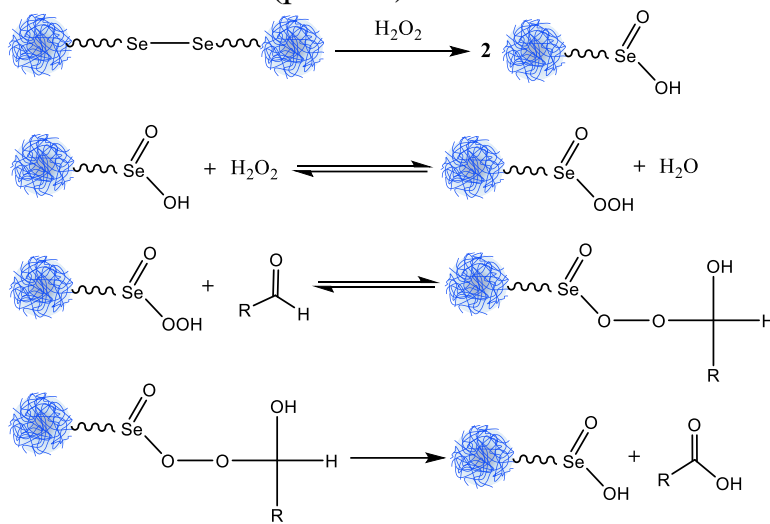


Рис. 20. Схема активації (взаємодії з перексидом водню) Se-вмісного мікрогелевого каталізатора.

Зразок каталізатора B1.5 Se2.0, який містить два типи зшивачів: диселенідний (який розщеплюється під дією перексиду водню) і МБА зшивач (стійкий до дії перексиду водню), показав лише незначне зниження гідродинамічного радіусу після окиснення (Рис. 21б). Візуальні зображення (фотографії) мікрогелевих дисперсій фіксувалися до і після деградації мікрогелів (рис. 21а-в). Видно, що після окиснення мікрогелів, що містять МБА-зшивач, їх розчини залишаються мутними (рис. 21г-д),

а у випадку окиснення зразка каталізатора B0.0 Se2.0 (не містить МБА-зшивача), його розчин перетворюється з мутного до прозорого (рис. 21е). Це вказує на те, що дисперговані мікрогелі розпадаються на окремі ланцюги ПВКЛ (зразок B0.0 Se2.0). Таким чином, на основі зазначених даних запропоновано схему роботи Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів (рис. 20).

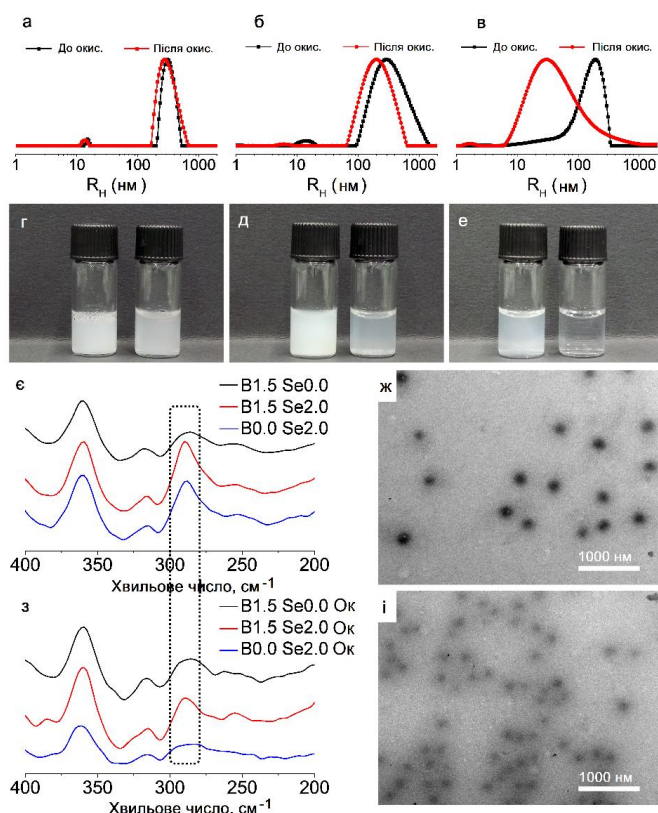


Рис. 21. Криві розподілу розміру частинок Se-вмісних мікрогелів, до і після окиснення H_2O_2 (а) МБА 1,5% Se 0,0%, (б) МБА 1,5% Se 2,0%, (в) МБА 0,0% Se 2,0%. Фотографії (ліворуч: до окиснення; праворуч: після окиснення) (г), (д) і (е) відповідають (а), (б) і (в) відповідно. Раман-спектри МБА 1,5% Se 2,0% (є) до і (з) після окиснення H_2O_2 . ТЕМ зображення МБА 1,5% Se 2,0% (ж) до і (і) після окиснення H_2O_2 (шкала масштабу 1000 нм).

Після чергового каталітичного циклу каталізатор осаджували гексаном, відфільтровували і повторно використовували в реакції за аналогічних умов здійснення процесу та концентрацій реагентів. Для демонстрації стабільності роботи розроблених гетерогенізованих каталізаторів кожен з каталітичних циклів проводили 24 години.

Мікрогелевий каталізатор Se 2.0 зберігає високу ефективність навіть після 5-го використання в реакції окиснення акролеїну до АК (вихід 72,2%, рис. 22). Незначне зниження виходу АК пов'язано із частковими втратами мікрогелю в процесі його осадження та відділення з реакційної суміші в лабораторних умовах. Для уникнення втрат каталізатора в промисловому виробництві доцільно відділяти каталізатор центрифугуванням.

Слід зазначити, що після окиснення пероксидом водню частинки Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів дещо зменшуються в розмірі (рис. 21). Так, з одного боку розщеплення Se-Se зв'язків призводить до зменшення загальної кількості поперечних зв'язків у мікрогелі і повинно б призвести до його набухання. Але з іншого боку, алкільні фрагменти диселенідного зшивача є гідрофобними і отримують додаткові ступені свободи після розщеплення. Вони можуть агрегуватися між собою та з гідрофобними групами ПВКЛ, що призводить до часткового ущільнення мікрогелю. Таким чином, ці два ефекти майже компенсують один одного, і мікрогелі навіть дещо ущільнюються після окиснення.

Унікальною особливістю використання полімерного носія активних центрів каталізатора (Se) є те, що Se-вмісні каталізатори легко виділяються з реакційного об'єму. Повторне використання розроблених каталізаторів не супроводжується суттєвим зниженням їх активності (рис. 22).

FTIR-спектри каталізатора після 1-го та 5-го циклів підтверджують, що будова Se-вмісного каталізатора не змінюється після багаторазового використання каталізатора – Se=O, Se–OH групи присутні в мікрогелі (рис. 23).

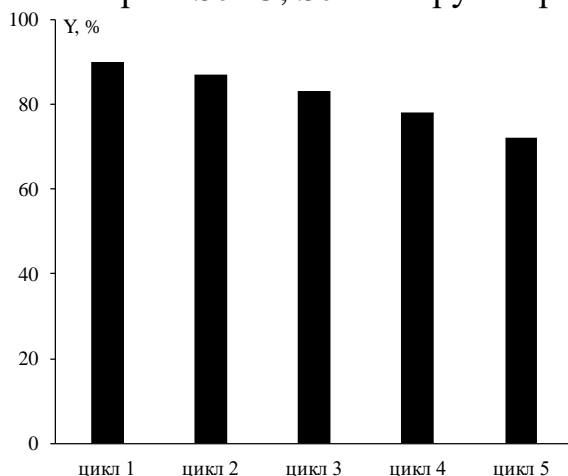


Рис. 22. Вихід АК (Y) при повторному використанні каталізатора в процесі окиснення акролеїну 60 % H₂O₂. Акр/H₂O₂ = 1:1,3. Розчинник – діоксан. Каталізатор – Se 2.0 (C = 0,0044 моль/дм³). Тривалість реакції – 24 год.

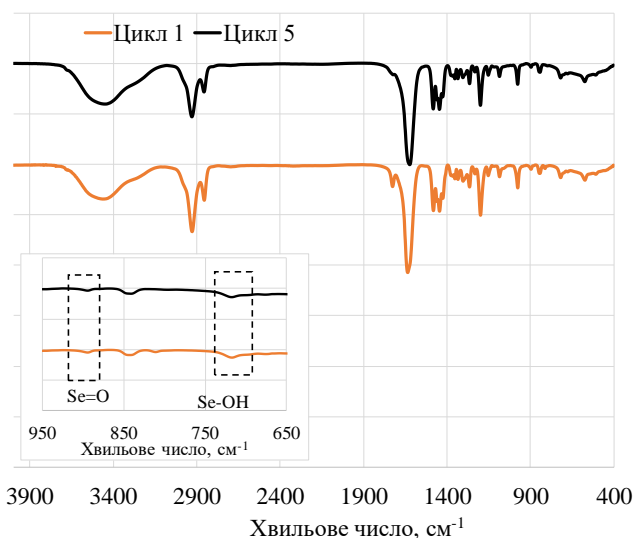


Рис. 23. FTIR-спектри мікрогелю Se 2.0 після першого та п'ятого циклів окиснення акролеїну 60 % пероксидом водню.

Найкращих результатів в діоксані досягнуто при використанні мікрогелю Se 1.0: конверсія акролеїну 94 %, вихід АК – 91%, селективність утворення АК - 96,8 % (рис. 24). Подальше збільшення вмісту Se-блоків у мікрогелі веде до зниження виходу АК – при використанні мікрогелю Se 5.0 вихід АК знижується до 6 %.

При взаємодії акролеїну з пероксидом водню в метанолі крім АК утворюється інший цінний продукт – МА внаслідок перебігу реакції окиснювального алкоксилування акролеїну. Найвищий сумарний вихід МА та АК одержано на каталізаторі Se 2.0 – 89,1 %. При цьому сумарна селективність утворення акрилатів на даному каталізаторі є дуже високою і становить 99,1 %. Інші мікрогелеві каталізатори показують меншу ефективність; за значенням сумарного виходу акрилатів їх можна розмістити в ряд: Se 2,0 (89,1 %) > Se 5,0 (47,7 %) > Se 3,0 (39,4 %) > Se 1,0 (39,3 %). Таким чином, оптимальна кількість Se-блоків у мікрогелі не повинна перевищувати 1–2 % залежно від цільового продукту реакції (АК чи МА відповідно).

Незважаючи на постійну концентрацію Se-груп в реакційному об'ємі, вихід акрилатів значною мірою залежить від концентрації Se-груп у мікрогелі (рис. 24, 25). Отже, структура мікрогелю суттєво впливає на перебіг процесу.

Як зазначено вище, для синтезу мікрогелевих каталізаторів використовується два типи зшиваючих агентів – МБА (постійний) та Se-вмісний зшиваючий агент. Морфологія мікрогелів формується під час їх синтезу і залежить від загального вмісту обох зшивачів. Щільність зшивання мікрогелю збільшується при підвищенні вмісту Se-вмісних зшиваючих агентів, що імовірно може перешкоджати дифузії реагентів та продуктів всередині мікрогелю. Саме це може бути причиною того, що збільшення концентрації Se-зшиваючих агентів у мікрогелі супроводжується зменшенням виходу акрилатів (рис. 24, 25), незважаючи на те, що загальна

концентрація Se-груп в реакційному об'ємі залишається незмінною. Дослідження мікрогелевих катализаторів з меншим вмістом постійного зшиваючого агента (МБА) підтверджують обґрунтованість таких міркувань (рис. 26). Зниження концентрації постійного зшивача МБА з 1,5% до 0,5% у катализаторі з вмістом Se-зшивача 5 % (B0,5Se5,0) зумовило значне збільшення виходу АК, що можна пояснити кращою доступністю каталітично активних Se-груп при меншій щільності зшивання.

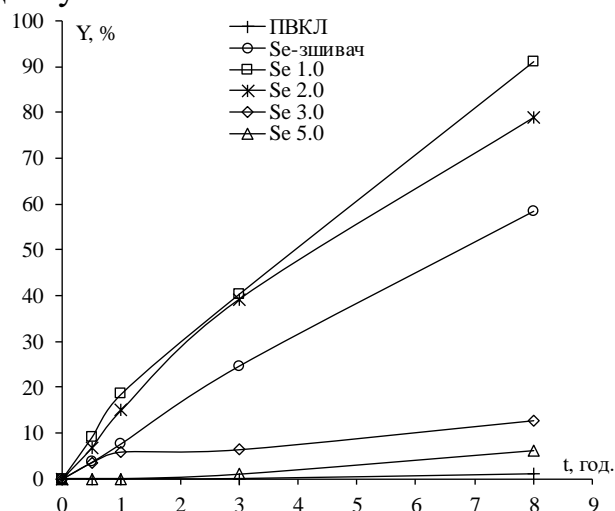


Рис. 24. Залежність виходу АК (Y) від тривалості реакції окиснення акролеїну 60 % H_2O_2 та вмісту Se в мікрогелі. Співвідношення Акр/ H_2O_2 = 1:1,3. Концентрація Se-вмісного мікрогелю (в перерахунку на Se) – 0,0044 моль/дм³. Розчинник – діоксан.

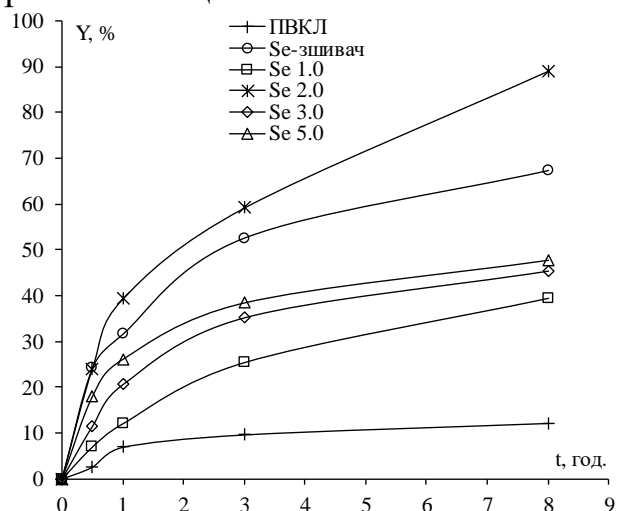


Рис. 25. Залежність сумарного виходу МА та АК (Y) від тривалості реакції окиснення акролеїну 60 % H_2O_2 та вмісту Se в мікрогелі. Співвідношення Акр/ H_2O_2 = 1:1,3. Концентрація Se-вмісного мікрогелю (в перерахунку на Se) – 0,0044 моль/дм³. Розчинник – метанол.

Однакові значення виходу АК для B0.5Se2.0 та B1.5Se2.0 катализаторів (рис. 26) свідчать про те, що при загальному вмісті зшиваючих агентів щонайменше до 3,5 % не виникає дифузійних ускладнень. Для підтвердження цього припущення проведено додаткове дослідження впливу розміру колоїдних частинок мікрогелевого катализатора на вихід АК. Результати досліджень (79,1% вихід АК для катализатора B1,5Se2,0 розміром 280 нм та 80,6 % виходу АК для катализатора B1,5Se2,0 розміром 75 нм) досить добре співпадають, що свідчить про відсутність дифузійних ускладнень при використанні каталітичної системи B1.5Se2.0 для окиснення акролеїну.

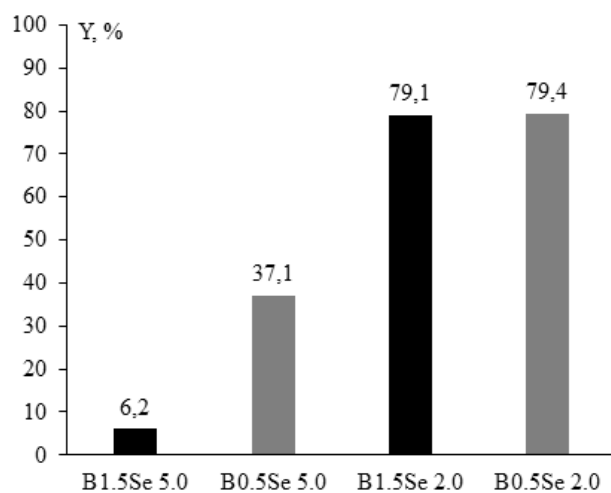


Рис. 26. Вплив концентрації МБА на вихід АК (Y). Розчинник - діоксан. Час реакції - 8 год. Співвідношення Акр/ H_2O_2 = 1:1,3. Концентрація Se-вмісного мікрогелю (в перерахунку на Se) – 0,0044 моль/дм³.

Встановлено *вплив технологічних параметрів* здійснення процесу (температура, тривалість реакції, концентрація катализатора) і впливу природи розчинника на перебіг процесу. Підвищення концентрації катализатора позитивно

впливає на швидкість реакції, і в діапазоні $0,0022 \text{ моль/дм}^3$ – $0,0044 \text{ моль/дм}^3$ вихід АК лінійно зростає (рис. 27). При підвищенні концентрації каталізатора до $0,0088 \text{ моль/дм}^3$ швидкість приросту виходу АК знижується, що пов'язано з обмеженою розчинністю мікрогелевого каталізатора. З огляду на отримані результати, кращою концентрацією каталізатора є $0,0044 \text{ моль/дм}^3$.

Показово, що реакція окиснювального алкоксилування відбувається навіть за кімнатної температури, вихід МА при цьому становить 38,3 % (рис. 28). Важливо, що в діапазоні $20 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$ продуктом реакції є тільки МА, а АК (до 7,6 %) утворюється за $40 \text{ }^\circ\text{C}$ і вище. При збільшенні температури вихід АК та МА зростає. Максимальна температура $50 \text{ }^\circ\text{C}$ обрана з врахуванням кипіння акролеїну при $53 \text{ }^\circ\text{C}$.

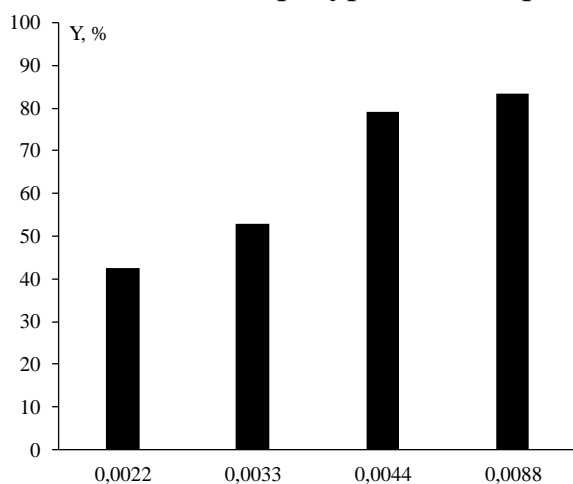


Рис. 27. Залежність виходу АК (Y) від концентрації мікрогелю Se 2,0 (моль/дм³) в реакції окиснення акролеїну 60 % H₂O₂. Співвідношення Акр/H₂O₂ = 1:1,3. Розчинник – діоксан. Тривалість реакції – 8 год.

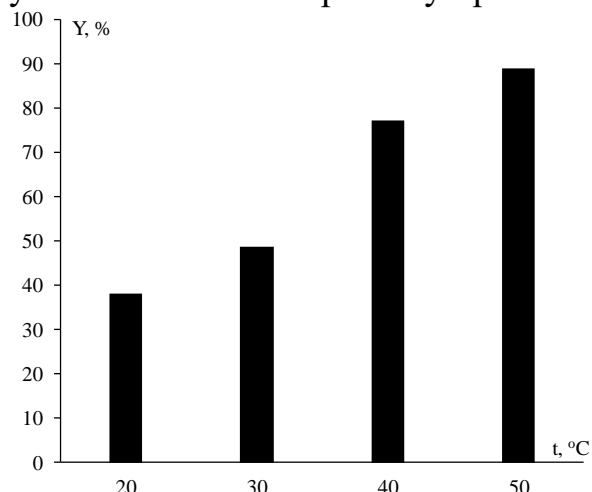


Рис. 28. Залежність сумарного виходу МА та АК (Y) від температури в реакції окиснення акролеїну 60% H₂O₂. Співвідношення Акр/H₂O₂ = 1:1,3. Розчинник – метанол. Каталізатор – Se 2.0 ($0,0044 \text{ моль/дм}^3$). Тривалість реакції - 8 год.

Експериментально встановлено, що естерифікація АК метанолом чи гідроліз естеру в умовах реакції не відбувається. Таким чином, утворення АК та МА при окисненні акролеїну H₂O₂ в спиртах на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах відбувається за окремими реакціями окиснення та окиснювального алкоксилування. Що ж до окиснення акролеїну, то воно відбувається через проміжну стадію утворення гідратів чи напівацеталів, ацеталів (у воді чи спирті відповідно), яка проходить доволі легко.

Розроблені Se-вмісні мікрогелеві каталізатори дозволяють одержувати етилакрилат та бутилакрилат при здійсненні реакції окиснення акролеїну в етанолі чи бутанолі відповідно (рис. 29). За впливом на сумарний вихід акрилатів спирти можна розмістити в ряд: Метанол (89,1 %) > Етанол (59,7 %) > Бутанол (50,0 %).

Таким чином, зі збільшенням карбонового ланцюга спирту знижується вихід естеру і збільшується вихід АК. Збільшення довжини карбонового ланцюга спирту не тільки впливає на співвідношення продуктів (естер/кислота), але й призводить до зниження сумарного виходу акрилатів та зниження конверсії акролеїну: для метанолу сумарний вихід становить 89,1 %, а конверсія акролеїну – 89,6 %, для етанолу сумарний вихід – 59,7 %, конверсія акролеїну – 87 %, для бутанолу сумарний вихід – 50 %, конверсія акролеїну 67 %. Така поведінка, імовірно,

пов'язана зі зменшенням здатності відповідних спиртів до утворення проміжних продуктів – напівацеталів – при збільшенні довжини вуглецевого ланцюга. Як результат, спостерігається зниження виходу ненасичених естерів при збільшенні довжини ланцюга спирту і, навпаки, збільшення виходу АК (в усіх випадках концентрація води є постійною).

Розроблені Se-вмісні мікрогелеві каталізатори також є ефективними в процесі окиснення метакролеїну, 2-етилакролеїну та кротонового альдегіду (рис. 30). В аналогічних умовах реакції вихід МАК становить 44,9 %, кротонової кислоти (КК) – 63,1 %, етакрилової кислоти (ЕАК) – 29,0 %.

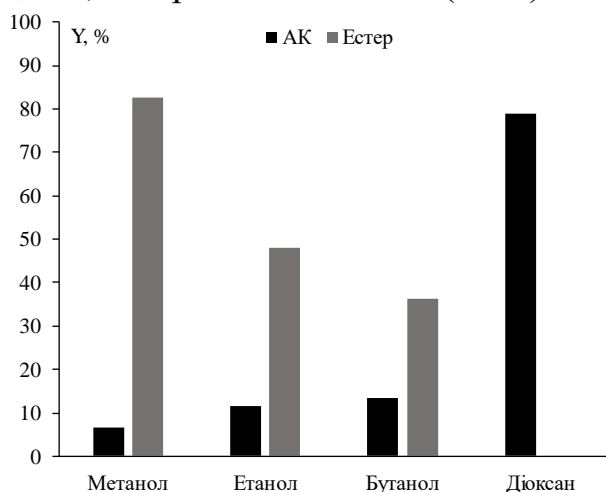


Рис. 29. Вплив природи розчинника на вихід АК та її естерів в процесі окиснення акролеїну 60 % пероксидом водню. Співвідношення $\text{Акр}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1,3$. Каталізатор – Se 2.0 (0,0044 моль/дм³). Тривалість реакції – 8 год.

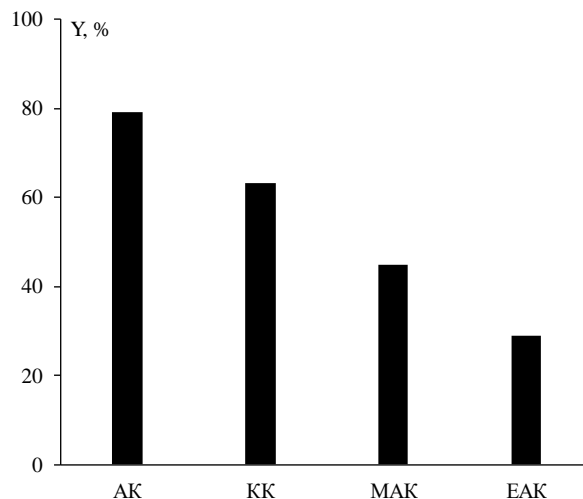


Рис. 30. Вплив природи ненасиченого альдегіду на вихід ненасичених кислот. Співвідношення $\text{Альдегід}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1,3$. Каталізатор – Se 2.0 (0,0044 моль/дм³). Тривалість реакції – 8 год, температура 50 °С

Таким чином, Se-вмісні мікрогелеві каталізатори дозволяють окиснювати широкий спектр альдегідів, отримуючи цінні продукти – ненасичені карбонові кислоти. Як видно з рис. 30, виходи кротонової, метакрилової та етакрилової кислоти є нижчими, ніж АК. Отже за реакційною здатністю в процесах окиснення в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів альдегіди можна розмістити в ряд: акролеїн > кротоновий альдегід > α -алкіл акролеїни.

У шостому розділі на основі виконаних експериментальних досліджень та теоретичних узагальнень створено основи технології ненасичених карбонових кислот та їх естерів за реакціями конденсації та окиснення і запропоновано принципові технологічні схеми одержання АК та метилакрилату (рис. 31 – 33).

Ефективність створених технологій одержання акрилової кислоти та її естерів за реакціями конденсації та окиснення підтверджено результатами дослідно-промислових випробувань розроблених В–Р–V–W–O_x/SiO₂ та Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів на ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш, Івано-Франківська обл.) та на ТОВ "Інтер-Синтез" (м. Борислав, Львівської обл.).

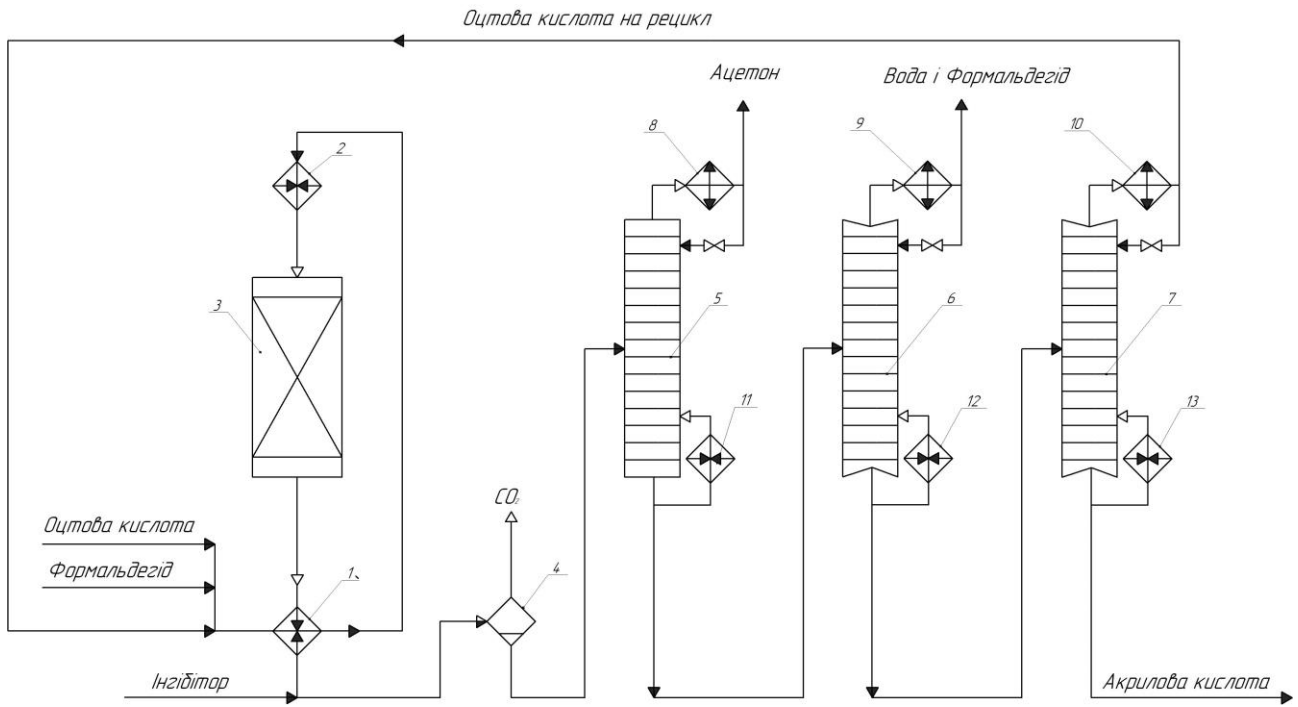


Рис. 31. Технологічна схема процесу одержання АК за реакцією конденсації ОК з ФА: 1 – рекупераційний теплообмінник; 2 – теплообмінник-підігрівач; 3 – реактор; 4 – сепаратор; 5, 6, 7 – ректифікаційні колони; 8, 9, 10 – дефлегматори; 11, 12, 13 – кип'ятильники.

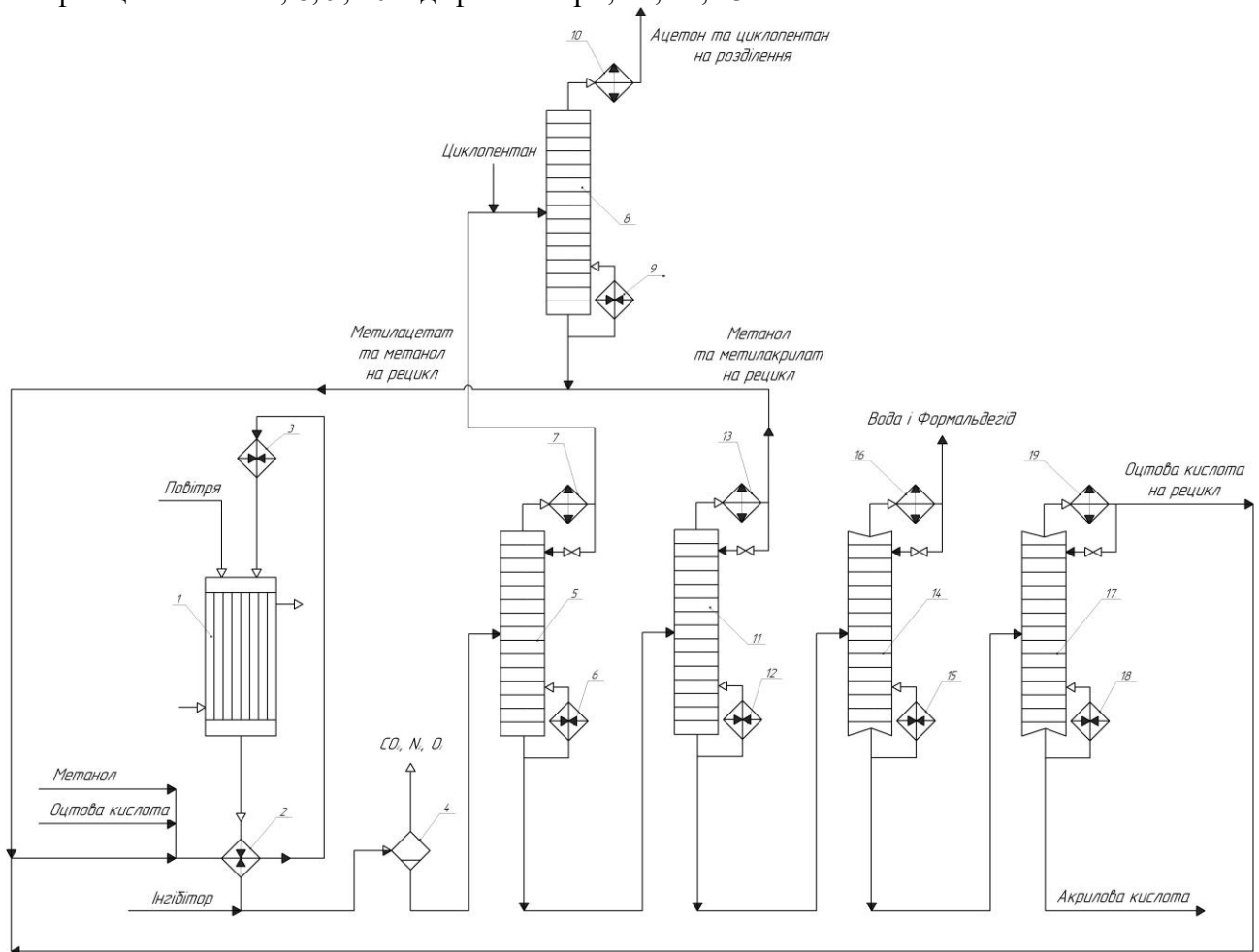


Рис. 32 – Принципова технологічна схема одержання АК за реакціями окиснювальної конденсації метанолу та ОК: 1 – реактор; 2, 3 – теплообмінники; 4 – сепаратор; 5, 8, 11, 14, 17 – ректифікаційні колони; 6, 9, 12, 15, 18 – кип'ятильники; 7, 10, 13, 16, 19 – дефлегматори.

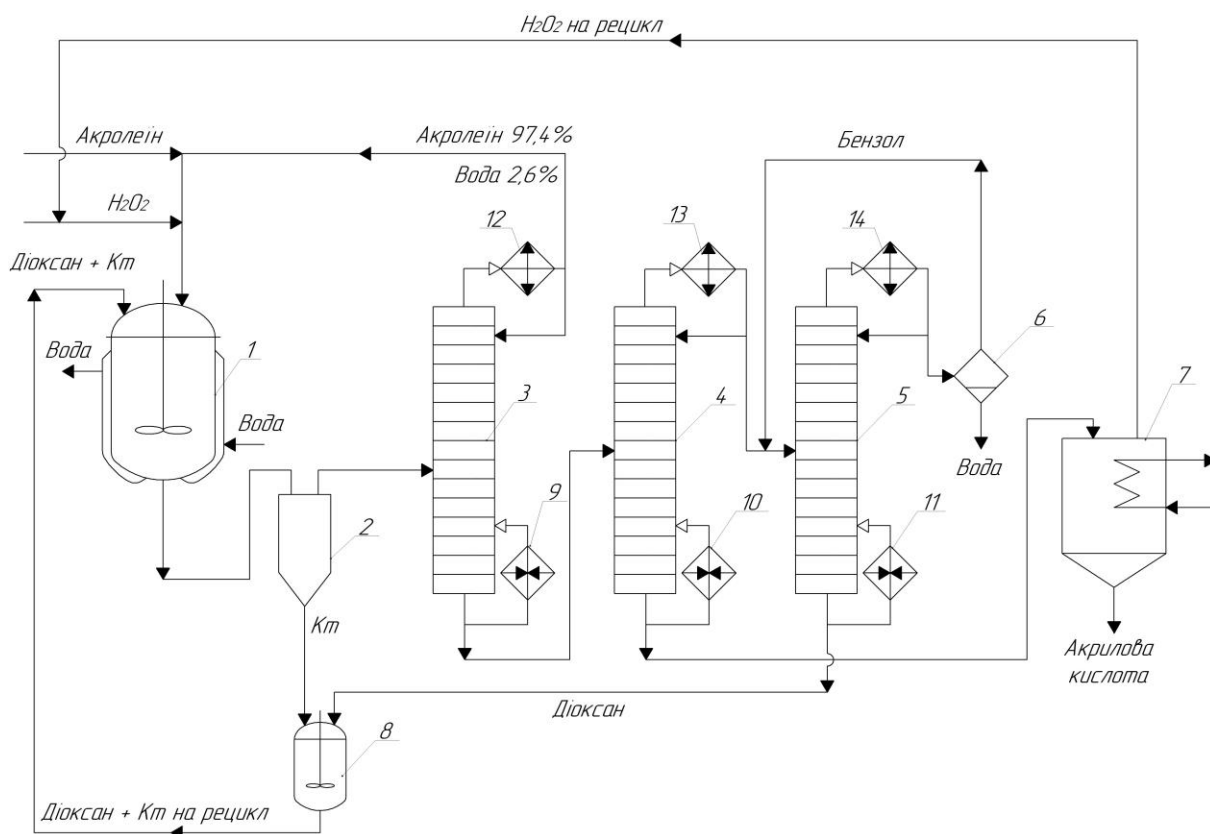


Рис. 33. Принципова технологічна схема одержання АК окисненням акролеїну пероксидом водню в присутності Se-вмісних мікротгелевих каталізаторів: 1 – реактор; 2 – центрифуга; 3, 4, 5 – ректифікаційні колони; 6 – сепаратор; 7 – кристалізатор; 8 – змішувач; 9, 10, 11 – кип’ятильники; 12, 13, 14 – дефлегматори.

Технологічна схема одержання АК, наведена на рис. 33, шляхом модифікації може бути використана і для процесу сумісного одержання метилакрилату та акрилової кислоти.

Виготовлення дослідних партій акрилової кислоти (55 кг) та метилакрилату (60 кг) за реакціями окиснення та окиснювального алкоксидування акролеїну з використанням Se-вмісних мікротгелевих каталізаторів на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця, Тисменицький р-н., Івано-Франківська обл.) підтверджує ефективність запропонованих технологічних рішень; підтверджено можливість повторного використання розроблених гетерогенізованих Se-вмісних мікротгелевих каталізаторів та стабільність їх ефективної роботи протягом не менше 80 годин.

Порівняльний аналіз розроблених технологій одержання АК та МА (табл. 12) дозволяє швидко орієнтуватися на поточний попит на дані мономери та вибрати найбільш оптимальну з них (залежно від наявності тієї чи іншої сировинної бази, поточного стану цін). Варто зазначити, що найбільшу цінність розроблені каталізатори та технології ненасичених карбонових кислот та естерів за реакціями конденсації і окиснення мають у випадку невеликих виробництв АК, МА чи їх похідних, коли використання зазначеної сировини – ОК, ФА (метанолу), акролеїну (гліцерину) є єдиним способом одержати акрилати з високою селективністю.

Порівняння розроблених технологій з основним промисловим методом одержання акрилової кислоти – двостадійним окисненням пропілену підтверджує

доцільність їх реалізації в промисловості (табл. 12). Застосування розроблених катализаторів для одержання акрилової кислоти з оцтової кислоти та формальдегіду або метанолу дозволяє розширити сировинну базу одержання акрилатних мономерів та знизити витрати на сировину на 9 – 27 %, а для одержання акрилової кислоти та її естерів з акролеїну на Se-вмісних мікрогелевих катализаторах дозволяє суттєво знизити енергетичні затрати виробництва за рахунок зниження температури реакції з 320 °С до 50 °С та тиску з 0,5 МПа до 0,1 МПа при вищій селективності утворення акрилової кислоти та метилакрилату (96,8 – 99,1 %).

Таблиця 12

Порівняння технологій одержання АК та МА

Метод одержання АК та МА	X, %	S _Σ , %	S _{МА} , %	Y _Σ , %	T, °С	P, МПа	Q, кг/(м ³ ·год)	Витрати на сировину, евро/т
<i>Окиснення акролеїну (промисловий процес)</i>	94,4	90	-	85	320	0,5	82,2*	755,2
Конденсація ФА з ОК	74,7	90,5	-	67,6	380	0,1	85,1*	686,5
Окиснювальна конденсація метанолу з ОК	68,3	80,1	2,5	54,7	400	0,1	86,7*	553,8
Окиснення акролеїну на Se-вмісних мікрогелевих катализаторах	93,6	96,8	-	91	50	0,1	16,4**	705,4
Окиснювальне алкоксилування акролеїну на Se-вмісних мікрогелевих катализаторах	89,6	99,1	82,6	89,1	50	0,1	19,0**	720,4

Позначення: S^Σ та Y^Σ, – відповідно сумарна селективність утворення та вихід АК та МА за один прохід (без врахування рециркуляції реагентів; при рециркуляції непрореагованих реагентів вихід продукту наближається до селективності його утворення), S_{МА} – селективність утворення МА, Q – продуктивність реакційного об'єму; * – на од. об'єму катализатора, ** – на од. об'єму реакційної суміші.

Принциповою перевагою використання Se-вмісних мікрогелевих катализаторів над іншими каталітичними системами окиснення ненасичених альдегідів у рідкій фазі є можливість їх виділення з реакційного об'єму та повторного використання без втрати активності. Для регулювання асортименту продуктів (ненасичених естерів – метилакрилат, етилакрилат, бутилакрилат) достатньо використати потрібний розчинник (метанол, етанол, бутанол відповідно).

ВИСНОВКИ

1. На основі системного дослідження складних каталітичних систем вирішено важливу науково-технічну проблему створення наукових основ та технології селективного одержання ненасичених карбонових кислот та естерів, яка ґрунтується на розроблених нових катализаторах реакцій конденсації та окиснення, що дає змогу

отримувати ненасичені карбонові кислоти та їх естери з високими селективністю та продуктивністю, достатніми для промислової реалізації цих процесів.

2. Розроблено ефективні каталізатори процесу одержання акрилової кислоти конденсацією формальдегіду з оцтовою кислотою на основі сумішей оксидів бору, фосфору, вольфраму та ванадію. Показано, що ефективність каталізаторів, що містять водночас оксиди вольфраму і ванадію, є більшою порівняно з каталізаторами, що містять лише індивідуальні оксиди перехідних металів вольфраму чи ванадію. Встановлено оптимальний склад $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора (атомне співвідношення компонентів $B:P:V:W=3:1:0,18:0,12$). Використання даного каталізатора дозволяє підвищити вихід акрилової кислоти за один прохід до 57,0 % (при 50,1 % на відомому каталізаторі), що дає змогу підвищити продуктивність каталізатора за акриловою кислотою від 63,1 до 71,8 $кг_{\text{прод}}/M^3_{\text{кат}}$.

3. Запропоновано прості та дієві методи модифікації поруватої структури $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізаторів конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом шляхом здійснення гідротермальної, механохімічної або мікрохвильової обробки каталізатора або його носія. Зокрема, застосування попередньої гідротермальної обробки носія – силікагелю КСКГ (при температурі 150 °C протягом 3 годин) дозволяє збільшити вихід акрилової кислоти від 57,0 % на вихідній каталітичній системі до 67,6 % на модифікованій і дає змогу додатково підвищити продуктивність каталізатора за акриловою кислотою від 71,8 до 85,1 $кг_{\text{прод}}/M^3_{\text{кат}}$. Визначено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу: температура 380 °C, час контакту 8 с.

4. Розроблений $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатор з оптимізованою поруватою структурою є універсальним каталізатором – є ефективним у процесах сумісного одержання (мет)акрилової кислоти та метил(мет)акрилату за реакціями окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою чи пропіоновою кислотами. Зокрема, розроблений каталізатор дозволяє реалізувати одностадійне одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою та одержувати акрилати з сумарним виходом 54,7 % при ефективній сумарній селективності їх утворення 80,1 %. Визначено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу: температура 400 °C, час контакту 8 с. Продуктивність каталізатора за акрилатами становить 86,7 $кг_{\text{прод}}/M^3_{\text{кат}}$.

5. Показано, що природа носія $B-P-V-W-O_x$ каталізатора впливає на його фізико-хімічні, а отже і на каталітичні властивості в процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту; кращими носіями для нанесення активної фази $B-P-V-W-O_x$ каталізатора є силікагель (SiO_2) та оксид титану (TiO_2 -анатаз), вихід акрилової кислоти при цьому становить 67,6 та 58,8 % при селективності 90,5 та 92,1 % відповідно.

6. Встановлено, що гідротермальна обробка є дієвою і для модифікації простих за складом масивних каталізаторів, зокрема фосфату титану ($Ti-PO_4$). Застосування гідротермальної обробки $Ti-PO_4$ каталізатора (при 300 °C протягом 3 годин) дозволяє одержувати акрилову кислоту з виходом за один прохід 61,0 %.

7. Показано, що застосування методів гідротермальної та механохімічної обробки носія $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора дозволяє точно регулювати порувату

структуру каталізатора, яка, як встановлено, поряд з хімічним складом каталізатора суттєво впливає на активність та селективність в реакціях конденсації. Показано, що найбільш ефективним для одержання акрилової кислоти і метилакрилату за реакціями конденсації є В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатор з середнім розміром пор в межах 11,1 – 14,8 нм. Виявлено зв'язок між селективністю утворення цільових продуктів реакції та середнім діаметром пор, що дозволяє змінюючи розмір пор каталізатора (визначається температурою гідротермальної обробки носія) впливати на напрям перебігу реакції та регулювати співвідношення цільових продуктів.

8. Показано, що порувата структура носія В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора впливає на його каталітичні властивості в реакціях конденсації як безпосередньо – за рахунок зміни доступної для реагентів поверхні та сповільнення процесів коксоутворення, так і опосередковано – за рахунок впливу на розподіл компонентів активної фази та рівномірність її покриття на поверхні каталізатора, що в свою чергу створює певний баланс слабких і помірної сили активних центрів, впливає на здатність каталізатора сорбувати оцтову кислоту і, таким чином, впливає на активність та селективність каталізатора; підвищення ефективності складних оксидних каталітичних систем процесів конденсації, які забезпечують вихід цільового продукту понад 50 % можливо досягти лише в комплексі оптимізації як складу так і поруватої структури каталізаторів.

9. Розроблено принципово нові високоефективні Se-вмісні мікрогелеві каталізатори для одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів окисненням та окиснювальною естерифікацією ненасичених альдегідів в м'яких умовах реакції (температура 20 – 50 °С, атмосферний тиск). Використання мікрогелевого полімерного носія для нанесення (введення) Se-вмісних каталітично-активних ланок розв'язує ключову проблему гомогенно-каталітичного окиснення ненасичених альдегідів – дозволяє легко виділяти і повторно використовувати каталізатор. Показано, що при повторному використанні Se-вмісний мікрогелевий каталізатор зберігає свою активність на високому рівні.

10. Розроблені Se-вмісні мікрогелеві каталізатори дозволяють одержувати акрилову кислоту з виходом 91 % при селективності її утворення 96,8 %, а також сумісно одержувати метилакрилат та акрилову кислоту з сумарним виходом 89,1 % при сумарній селективності їх утворення 99,1 %. Низька температура здійснення процесів – 50 °С свідчить про енергоощадність даного методу виробництва акрилатів порівняно з промисловими процесами.

11. Se-вмісні мікрогелеві каталізатори за температури 50 °С також є ефективними в процесах одержання МАК (вихід 44,9 %), етилакрилової кислоти (вихід 29,0 %), кротонової кислоти (вихід 63,0 %) та сумісного одержання акрилової кислоти і етилакрилату (вихід 59,7 %), акрилової кислоти і бутилакрилату (вихід 50,0 %) з відповідних ненасичених альдегідів.

12. Запропоновано принципові технологічні схеми процесів одержання акрилової кислоти та метилакрилату за реакціями конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту, окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в акрилову кислоту та метилакрилат, окиснення акролеїну в акрилову кислоту та окиснювального алкоксилування акролеїну з метанолом в метилакрилат та акрилову кислоту. Порівняння розроблених технологій з основним

промисловим методом одержання акрилової кислоти – двостадійним окисненням пропілену підтверджує ефективність розроблених каталітичних систем та доцільність їх реалізації в промисловості, що у випадку одержання акрилової кислоти з оцтової кислоти та формальдегіду або метанолу дозволяє розширити сировинну базу одержання акрилатних мономерів та знизити витрати на сировину на 9 – 27 %, а у випадку одержання акрилової кислоти та її естерів з акролеїну на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах дозволяє суттєво знизити енергетичні затрати виробництва за рахунок зниження температури реакції з 320 °С до 50 °С при вищій селективності утворення акрилової кислоти та метилакрилату (96,8 – 99,1 %).

Основний зміст роботи викладено в таких публікаціях:

1. Tan K. H. Selenium-Modified Microgels as Bio-Inspired Oxidation Catalysts / K.H. Tan, W. Xu, S. Stefka, D. Demco, T. Kahrandiuk, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, V. Petrovskii, I. Potemkin, A. Pich // *Angewant Chemie – International edition*. – 2019. – V. 58. – № 29. – P. 9791–9796. (*Scopus*). *Участь автора полягає в постановці завдання, розробленні будови каталізаторів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
2. Khalameida S. Catalytic aldol condensation of formaldehyde with acetic acid on titanium phosphates modified by different techniques / S. Khalameida, R. Nebesnyi, Z. Pikh, V. Ivasiv, V. Sydoruk, Yu. Nebesna, I. Shpyrka, B. Charnas, K. Kucio // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2018. – P. 807- 825. (*Scopus*). *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
3. Nebesnyi R. Complex oxide catalysts of acrylic acid obtaining by aldol condensation method / R. Nebesnyi // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2015. V. 1, N 6(73). – P. 13-16. (*Scopus*). *Участь автора полягає в постановці завдання, виконанні всіх експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів.*
4. Nebesnyi R. Acrylic acid synthesis by oxidative condensation of methanol and acetic acid on B–P–V–W–O_x/SiO₂ catalyst / R. Nebesnyi, Z. Pikh, I. Kubitska, O. Orobchuk, A. Lukyanchuk // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2019. – № 1/6 (97). – P. 21 – 27. (*Scopus*). *Участь автора полягає в постановці завдання, визначенні каталітичних властивостей каталізаторів, узагальненні результатів досліджень.*
5. Nebesnyi R. Low Temperature Acrolein to Acrylic Acid Oxidation with Hydrogen Peroxide on Se-Organic Catalysts / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, T. Kharandiuk, I. Shpyrka, T. Voronchak, A.-B. Shatan // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2019. – V. 13. – № 1. – P. 38–45. (*Scopus*). *Участь автора полягає в постановці завдання, визначенні впливу технологічних параметрів на процес та узагальненні результатів.*
6. Pikh Z. Oxidation of unsaturated aldehydes by peracetic acid / Z. Pikh, R. Nebesnyi, V. Ivasiv, A. Pich, S. Vynnytska // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2016. – V. 10. – № 4. – P. 401-411. (*Scopus*). *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
7. Небесний Р. В. Виробництво акрилової кислоти: порівняння промислового та нових перспективних методів її одержання / Небесний Р. В. // *Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України*. – 2018. – №28(11). – С. 108–111. (*Index Copernicus*). *Участь автора полягає в постановці завдання, виконанні всіх експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
8. 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. – 2015. – № 62 (1171). – С. 125 - 130. (*Index Copernicus*). *Участь автора полягає в постановці завдання, визначенні впливу технологічних параметрів на процес, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
9. Шпирка І.І. Одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на V-TiPO₄ каталізаторах / І.І. Шпирка, Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Сидорчук, В.В. Івасів, С.В. Халамейда, К.В. Завалій. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2017. – № 32 (1254). – С. 117-122. (*Index Copernicus*). *Участь автора полягає в постановці завдання, визначенні каталітичних властивостей каталізаторів, обробленні та узагальненні результатів.*
10. Шпирка І.І. Синтез VPO каталізаторів та їх використання для одержання акрилової кислоти з оцтової кислоти та формальдегіду / І.І. Шпирка, Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2017. – №5(235). – С. 106-110. (*Index Copernicus*). *Участь автора полягає в постановці завдання, визначенні впливу технологічних параметрів на процес, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
11. Шпирка І.І. Сумісне одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою / І.І. Шпирка, Р.В. Небесний, З.Г. Піх // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2018. – № 16 (1292). – С. 191-197. (*Index Copernicus*). *Участь автора полягає в постановці завдання, визначенні оптимальних технологічних параметрів процесу, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
12. Шпирка І.І. Одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом в присутності В–Р–W–V–Ox каталізаторів на мезопористих носіях / І.І. Шпирка, Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда, О.В. Цимбаліста, Х.Р. Хома // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2018. – №28(6). – С. 89–92. (*Index Copernicus*). *Участь автора полягає в постановці завдання, визначенні оптимальних технологічних параметрів процесу, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
13. Шпирка І.І. Вплив гідротермальної обробки каталізаторів на їх ефективність у процесі одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою / І.І. Шпирка, Р.В. Небесний, О.М. Орбчук, С.В. Халамейда // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2018. – № 26 (1302). – Т. 2. – С. 115-120. (*Index Copernicus*). *Участь автора полягає в постановці завдання, визначенні оптимальних параметрів обробки каталізаторів та технологічних параметрів процесу, обробленні і узагальненні результатів.*
14. Nebesnyi R. Methacrylic acid gas-phase obtaining over V₂O₃–P₂O₅–MoO₃/SiO₂ catalysts / R. Nebesnyi // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – 2013. - № 70 (1043). – Р. 200-204. *Участь автора полягає в постановці завдання, виконанні всіх експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів.*
15. Небесний Р.В. Дослідження процесу одержання акрилової кислоти за допомогою альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в газовій фазі / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, Ю.В. Дмитрук, С.В. Шибанов, С.В. Майкова // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 199–201. *Участь автора полягає в постановці завдання, розробленні будови каталізаторів та узагальненні результатів.*

16. Дмитрук Ю.В. Одержання акрилової кислоти на аеросильних каталізаторах / Ю.В. Дмитрук, Н.І. Лапичак, Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда, О.О. Мацьків, В.О. Зажигалов // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С. 136–139. *Участь автора полягає в постановці завдання, розробленні будови каталізаторів, обробленні та узагальненні результатів.*
17. 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 / Р.В. Небесний, І.І. Шпирка, О.А. Петелька, В.В. Івасів, Ю.В. Дмитрук, Н.І. Лапичак // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. – № 812. – С. 147–151. *Участь автора полягає в постановці завдання, визначенні впливу технологічних параметрів на процес конденсації, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
18. 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 / Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Івасів, В.В. Сидорчук, І.І. Шпирка, Н.І. Лапичак // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. – № 841. – С. 113–118. *Участь автора полягає в постановці завдання, розробленні будови каталізаторів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
19. 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. – 2016. – № 25. – С. 41–44. *Участь автора полягає в постановці завдання, розробленні будови каталізаторів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
20. Небесний Р.В. Модифікація поруватої структури $V-Ti-PO_4$ каталізатора та дослідження його ефективності в процесі одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією / Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Сидорчук, В.В. Івасів, С.В. Халамейда, І.І. Шпирка, К.В. Завалій, А.В. Лук'янчук // Вісник східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля. – 2016. – №5(229). – С. 38-41. *Участь автора полягає в постановці завдання, визначенні методів та умов модифікації каталізаторів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
21. Піх З. Г. Сумісне окиснення ненасиченого альдегіду та олефіну / Піх З. Г., Небесний Р. В., Винницька С. І. // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – № 868. – С. 122–127. *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
22. Кубіцька І.І. Одержання акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на $B-P-W-V-O_x$ каталізаторах на основі аеросилів різних марок / І.І. Кубіцька, А.А. Комарецька, Р.В. Небесний // Вісник східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля. – 2018. – №7(248). – С. 38-42. *Участь автора полягає в постановці завдання, розробленні будови каталізаторів, впливі технологічних параметрів на процес, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
23. Небесний Р. В. Синтез акрилової кислоти на $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізаторах, модифікованих механохімічною обробкою / Р.В. Небесний, І.І. Кубіцька, Т.В.

- Харандюк // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. 2019, т. 29, № 2. С. 131–134. *Участь автора полягає в постановці завдання, визначенні методів модифікації каталізаторів, обробленні та узагальненні результатів.*
24. Пат. №117896 Україна МПК В01J 37/02 (2006.01), В01J 37/08 (2006.01), В01J 27/186 (2006.01), В01J 32/00, В01J 21/00. Спосіб одержання каталізатора сумісного синтезу акрилової кислоти та метилакрилату у газовій фазі / Небесний Р.В., Піх З.Г., Шпирка І.І., Івасів В.В., Сидорчук В.В., Халамейда С.В. (Україна)- а 2018 00045; Заявл. 02.01.2018. Опубл. 10.10.2018, Бюл.№ 19. *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
25. Піх З.Г. Окиснення ненасичених сполук. Кінетика, механізми, проблеми селективності реакцій / З.Г. Піх, В.В. Івасів, Р.В. Небесний // Монографія. Видавництво Львівської політехніки. Львів – 2017. 234 с. *Участь автора полягає в постановці завдання, визначенні каталітичних властивостей Se-вмісних каталізаторів в реакціях окиснення та окиснювального алкоксилування ненасичених альдегідів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
26. Nebesnyi R. Prospects of acrylic acid obtaining by gas phase catalytic condensation of acetic acid with formaldehyde / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, V. Zhyznevskiy, Z. Pikh, Yu. Dmytruk // Book of abstracts of V International Scientific-Technical Conference „Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”. – Lviv, April 25-28, 2012. – P.79. *Участь автора полягає в постановці завдання, визначенні оптимальних технологічних параметрів процесу, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
27. Nebesnyi R. Application of hydrothermal method for synthesis of aldol condensation catalysts / R. Nebesnyi, V. Sydorчук, Z. Pikh, I. Shpyrka, S. Khalameida, V. Ivasiv, Yu. Nebesna // II Symposium “Modern problems of nanocatalysis” NANOCAT-2017. – Kyiv, Ukraine, September 24 – 29, 2017. – P. 95. *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
28. Nebesnyi R. Synthesis of Acrylic Acid via Aldol Condensation Reaction on Titanium and Mixed Vanadium-Titanium Phosphate Catalysts with Different Porous Structure / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, I. Shpyrka, Yu. Nebesna V. Sydorчук, S. Khalameida // Proceedings of the 2017 IEEE 7 th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017). Zatoka, Ukraine, September 10 – 15, 2017. – P. 95. *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
29. Nebesnyi R. Hydrothermally treated solid catalysts for acrylic acid synthesis via aldol condensation / R. Nebesnyi, Z. Pikh, V. Sydorчук, I. Shpyrka, S. Khalameida, V. Ivasiv // International Conference of Catalysis and Surface Chemistry 2018 & 50-te Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne. – Kraków, Poland, March 18 – 23, 2018. – P. 193 – 194. *Участь автора полягає в постановці завдання, визначенні впливу технологічних параметрів на перебіг процесу конденсації та узагальненні результатів досліджень.*
30. Nebesnyi R. Acrylic acid synthesis. Conventional (oil-based) method vs new approaches / R. Nebesnyi, Z. Pikh // Book of abstracts of VIII International Scientific-Technical Conference „Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”. – Lviv, May 14-18, 2018. – P.161. *Участь автора полягає в постановці завдання, порівнянні технологічних та економічних характеристик методів синтезу акрилової кислоти.*
31. Nebesnyi R.V. Acrylic acid synthesis via aldol condensation method using B-P-V-W-O_x catalysts with different supports / R.V. Nebesnyi, Z.G. Pikh, V.V. Sydorчук, S.V.

- Khalameida, I.I. Shpyrka, K.V. Zavalii // XVI Polish-Ukrainian Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications”. – Lublin, Poland, August 28-31, 2018. – P.104. *Участь автора полягає в постановці завдання, визначенні умов обробки катализаторів на перебіг процесу конденсації, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
32. Tan K.H. Bio-inspired Selenium Modified Microgels / K.H. Tan, R. Nebesnyi, I.I. Potemkin and A. Pich // 32nd European Colloid and Interface Society (ECIS) conference, September 2–7, 2018, Ljubljana, Slovenia. – P. 488. *Участь автора полягає в постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
33. Kharandiuk T. Se-microgel Catalysts for Methyl Acrylate and Acrylic Acid Synthesis / T. Kharandiuk, R. Nebesnyi, I. Kubitska, V. Ivasiv, A. Pich, K. H. Tan // EastWest chemistry conference: book of abstracts – Lviv, October 10–12, 2018 – P. 77. *Участь автора полягає в постановці завдання, визначенні каталітичних властивостей катализаторів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

АНОТАЦІЯ

Небесний Р.В. Наукові основи і технологія каталітичного одержання ненасичених карбонових кислот та естерів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04. – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет “Львівська політехніка” МОН України, Львів, 2020.

Дисертація присвячена розробленню наукових основ та технології каталітичного одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів за реакціями конденсації та окиснення.

Розроблено нові складні оксидні та фосфатні каталітичні системи та додатково застосовано гідротермальні методи модифікації їх поверхні: мікрохвильову, механохімічну та гідротермальну обробки. З’ясовано закономірності впливу гідротермальних методів модифікації катализаторів процесів конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом та встановлено зв’язок: умови синтезу катализаторів → фізико-хімічні властивості катализаторів → каталітичні властивості катализаторів в досліджуваних процесах.

Розроблено та охарактеризовано гетерогенізовані Se-вмісні мікрогелеві каталітичні системи на основі мікрогелів (полівінкапролактаму) з розвиненою 3D-розгалуженою структурою, в яку легко проникають реагенти, що дозволяє здійснювати реакції окиснення ненасичених альдегідів не тільки на зовнішній поверхні полімерного катализатора, але і в його об’ємі.

Встановлено вплив технологічних параметрів на процеси синтезу акрилової кислоти, метилакрилату та їх гомологів; запропоновано принципові технологічні схеми одержання акрилової кислоти та метилакрилату за реакціями конденсації та окиснення на розроблених катализаторах. Виконано дослідно-промислову апробацію кращих каталітичних систем, порівняння їх між собою та порівняння розроблених технологій з промисловими аналогами.

Ключові слова: реакції конденсації, реакції окиснення, ненасичені карбонові кислоти та естери, акрилова кислота, метилакрилат, оксидні катализатори, фосфатні катализатори, мікрогелеві катализатори, Se-вмісні катализатори, модифікація поверхні, порувата структура.

АННОТАЦИЯ

Небесный Р.В. Научные основы и технология каталитического получения ненасыщенных карбоновых кислот и эфиров. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.04. – Технология продуктов органического синтеза. – Национальный университет "Львовская политехника" МОН Украины, Львов, 2020.

Диссертация посвящена разработке научных основ и технологии каталитического получения ненасыщенных карбоновых кислот и их эфиров по реакциях конденсации и окисления.

Разработаны новые сложные оксидные и фосфатные каталитические системы и дополнительно применены гидротермальные методы модификации их поверхности: микроволновая, механохимическая и гидротермальная обработки. Выявлены закономерности влияния гидротермальных методов модификации катализаторов процессов конденсации насыщенных карбоновых кислот с формальдегидом и установлена связь: условия синтеза катализаторов → физико-химические свойства катализаторов → каталитические свойства катализаторов в исследуемых процессах.

Разработаны и охарактеризованы гетерогенизированные Se-содержащие микрогелевые каталитические системы на основе микрогеля (поливинилкапролактама) с развитой 3D-разветвленной структурой, в которую легко проникают реагенты, что позволяет осуществлять реакции окисления ненасыщенных альдегидов не только на внешней поверхности полимерного катализатора, но и в его объеме.

Определено влияние технологических параметров на процессы синтеза акриловой кислоты, метилакрилата и их гомологов; предложены принципиальные технологические схемы получения акриловой кислоты и метилакрилата по реакциях конденсации и окисления на разработанных катализаторах. Осуществлена опытно-промышленная апробация лучших каталитических систем, сравнение их между собой и сравнения разработанных технологий с промышленными аналогами.

Ключевые слова: реакции конденсации, реакции окисления, ненасыщенные карбоновые кислоты и сложные эфиры, акриловая кислота, метилакрилат, оксидные катализаторы, фосфатные катализаторы, микрогелевые катализаторы, Se-содержащие катализаторы, модификация поверхности, пористая структура.

ABSTRACT

Nebesnyi R.V. Scientific basis and technology of catalytic synthesis of unsaturated carboxylic acids and esters. – Manuscript.

Thesis for Doctor of Science degree (technical sciences) of the specialty 05.17.04. – Technology of organic products synthesis. – National University "Lviv Polytechnic" NAS of Ukraine, Lviv, 2020.

The thesis is devoted to the development of technology of unsaturated carboxylic acids and their esters by the reactions of aldol condensation, oxidative condensation and oxidation with heterogeneous catalysts. Both individual and combined chemical synthesis processes for the production of individual products or mixtures thereof (unsaturated acid /

unsaturated ester) are described in this work. Much emphasis is placed on the production of acrylic acid and methyl acrylate as the most in demand among monomers.

Effective complex oxide and phosphate catalysts have been developed and modified additionally by means of hydrothermal methods: microwave, mechanochemical and hydrothermal treatment. The development of new catalytic systems was based on the search for unique combinations of qualitative and quantitative composition of the catalyst, as well as on the establishment of optimal parameters of the porous structure of the catalysts, which generally determines the unique set of physicochemical properties of the catalysts and can significantly improve their efficiency in the condensation processes.

The regularities of the effect of hydrothermal methods of the catalysts modification for the condensation processes of saturated carboxylic acids with formaldehyde have been investigated and the connection: catalyst synthesis parameters \rightarrow physicochemical properties of the catalyst \rightarrow catalytic properties of the catalyst in the condensation reactions have been established. On the best hydrothermally modified B–P–V–W–O_x/SiO₂ catalyst the conversion of acetic acid increases is 74.7 % at 90.5 % acrylic acid selectivity and 67.6 % yield. The use of the B–P–V–W–O_x/SiO₂ catalyst for the synthesis of acrylic acid and methyl acrylate by oxidative condensation of methanol with acetic acid allows to achieve total yield of acrylates 54.7 % with the total selectivity 80.1 %.

New heterogeneous (heterogenized) catalysts for the production of unsaturated carboxylic acids and their esters under mild conditions (20 – 50 °C) by oxidation of unsaturated aldehydes are developed. Emphasis is placed on the oxidation of acrolein, which is an intermediate product of the industrial production of acrylic acid from propylene, and also is an intermediate product of a promising "green" method of production of acrylic acid from glycerol. The developed catalytic systems allow to achieve exceptionally high selectivity (96.7 – 99.1 %) and yield (89.1 – 91.0 %) of acrylic acid and methyl acrylate at reaction temperatures of 20 – 50 °C, which makes this method energy efficient.

High activity and selectivity are achieved through the use of Se-containing catalysts that are immobilized on a microgel – an interactive polymeric material that can change its physicochemical properties (degree of swelling, hydrodynamic radius of the particle, solubility) under the effect of temperature. A major advantage of the developed Se-containing microgel catalysts is the ability to react throughout the bulk of the polymer particles, since they have a branched 3D porous structure that allows the reagents to easily penetrate the microgel. It is shown that due to the presence of the active sites of the catalyst (Se groups) on the polymeric support, the Se-containing catalysts are easily separated from the reaction volume. The reuse of the developed microgel catalysts is not accompanied by a significant decrease in their activity.

Based on the performed experiments and theoretical generalizations, the basis of the technology of unsaturated carboxylic acids and esters by condensation and oxidation reactions was created and the basic technological schemes of acrylic acid and methyl acrylate production were proposed. The pilot tests of the best catalytic systems were conducted.

Keywords: condensation reactions, oxidation reactions, unsaturated carboxylic acids and ethers, acrylic acid, methyl acrylate, oxide catalysts, phosphate catalysts, microgel catalysts, Se-containing catalysts, surface modification, porous structure.