

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

ІВАСІВ ВОЛОДИМИР ВАСИЛЬОВИЧ



УДК 541.128.13: 66.095.3:661.742.24

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

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів – 2021

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

доктор технічних наук, доцент
Глікіна Ірина Маратівна,
Східноукраїнський національний університет імені
Володимира Даля, професор кафедри хімічної інженерії
та екології

Захист відбудеться "12" травня 2021 р. о 14⁰⁰ 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 "___" квітня 2021 р.

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



Б.О. Дзіняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

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

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

Мета і завдання досліджень.

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

Завдання досліджень:

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

Об'єкт досліджень – процеси одержання акрилатних мономерів.

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

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

Наукова новизна одержаних результатів.

На основі систематичних досліджень встановлено залежності технологічних показників процесів синтезу акрилатних мономерів за реакціями конденсації від складу та фізико-хімічних властивостей бор-фосфор-оксидних каталізаторів, промотованих оксидами металів. При цьому вперше:

- Встановлено, що оптимальними за виходом і селективністю утворення цільових продуктів промоторами для конденсації насичених карбонових кислот та їх

естерів з формальдегідом є оксид вольфраму, оксид цирконію та їх суміш. Промотування вихідного В–Р–O_x/SiO₂ каталізатора оксидом вольфраму дозволяє підвищити вихід метакрилової кислоти з 21,0 % до 44,6 %, при цьому селективність утворення метакрилової кислоти зростає від 71,2 % до 93,5 %.

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

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

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

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

Практична цінність одержаних результатів:

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

- Розроблено технології процесів одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти за реакціями конденсації пропіонової кислоти з

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

- Розроблено високоселективний $B-P-W-O_x/SiO_2$ каталізатор з атомним співвідношенням $B:P:W = 3:1:0,3$, що забезпечує вихід метакрилової кислоти 44,6 % при селективності її утворення 93,5 % у процесі конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом. Даний каталізатор також є ефективним у процесі газофазної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, що дозволяє одержувати акрилову кислоту з виходом 50,6 % при селективності її утворення 88,8 %.

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

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

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

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

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

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

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

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

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати дисертаційної роботи обговорені на: IV Науково-технічній конференції "Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості" (м. Львів, 2007 р.), IV Міжнародній конференції „Сучасні проблеми фізичної хімії” (м. Донецьк, 2009 р.), V Науково-технічній конференції „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (м. Львів, 2009 р.), I Міжнародній конференції молодих вчених “ССТ–2010” (м. Львів, 2010 р.), Тринадцятій науковій конференції "Львівські хімічні читання - 2011" (м. Львів, 2011 р.), V Міжнародній конференції „Modern problems of physical chemistry” (м. Донецьк, 2011 р.), II Міжнародній конференції молодих вчених “ССТ–2011” (м. Львів, 2011 р.), V науково-технічній конференції „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (м. Львів, 2012 р.), VIII Міжнародній конференції “Стратегия качества в промышленности и образовании” (м. Варна, Болгарія, 2012 р.), Міжнародній науковій конференції "Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин" (м. Львів, 2012 р.), VI Міжнародній конференції „Modern problems of physical chemistry” (м. Донецьк, 2013 р.), III Міжнародній конференції молодих вчених “ССТ–2013” (м. Львів, 2013 р.), VI Українській конференції «Домбровські хімічні читання – 2015» (м. Чернівці, 2015 р.), V Міжнародній конференції “Chemistry and Chemical Technology 2016” (м. Львів, 2016 р.), II Міжнародній науковій конференції "Chemical technology and engineering" (м. Львів, 2019 р.), X Міжнародній науково-технічній конференції "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості" (м. Львів, 2020 р.).

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

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

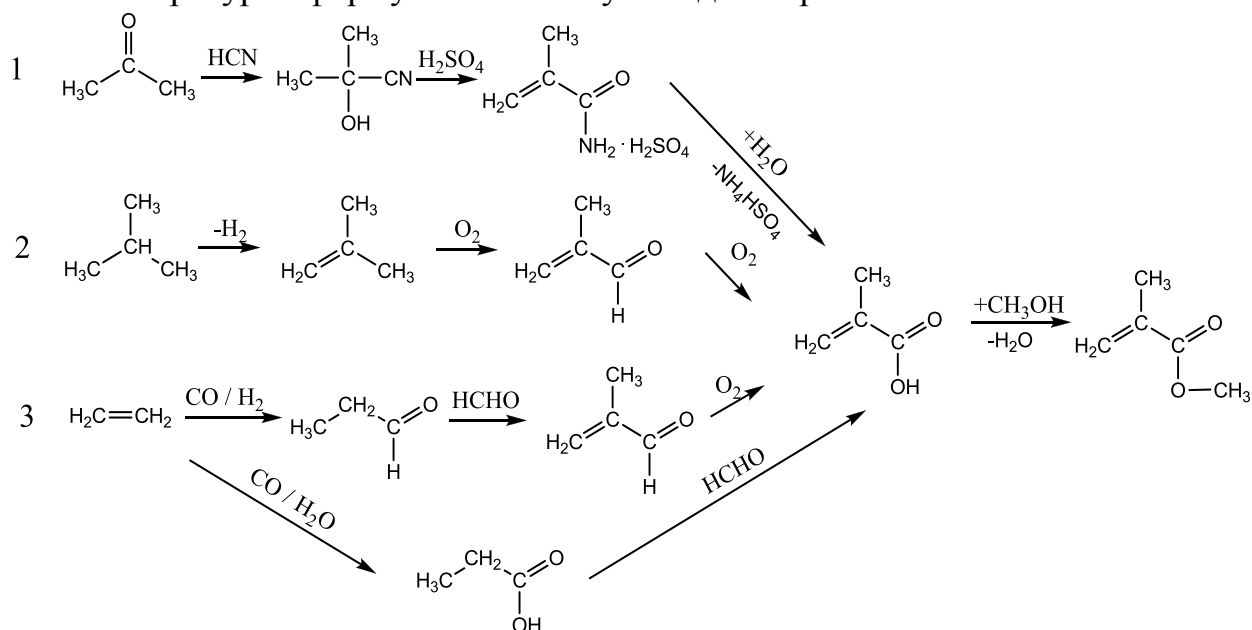


Схема 1. Існуючі промислові та нові перспективні напрямки синтезу акрилатних мономерів.

У другому розділі описано методики здійснення експериментальних досліджень. Наведено методику приготування каталізаторів та дослідження їх каталітичних властивостей. Для здійснення досліджень використовували реактор проточного типу зі стаціонарним шаром каталізатора. Значення питомої поверхні каталізаторів визначали хроматографічним методом за тепловою десорбцією аргону. Кислотні властивості поверхні каталізаторів досліджували на установці імпульсного типу за хемосорбцією аміаку. Адсорбцію ПК і ФА на поверхні каталізаторів та їх програмовану термодесорбцію визначали імпульсним хроматографічним методом. Термогравіметричні та диференціально-термічні аналізи для визначення фазового складу каталізаторів здійснювали на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey, фірми "MOM" (Угорщина). Кінетичні дослідження виконували на проточній установці у диференційному реакторі в кінетичній області перебігу реакції.

У третьому розділі наведено результати досліджень та описано основні закономірності реакцій конденсації насичених карбонових кислот з ФА на твердих катализаторах на основі сумішей оксидів бору та фосфору, промотованих оксидами цинку, ванадію, молібдену або вольфраму, нанесених на силікагель (табл. 1). Каталітичні властивості катализаторів у процесі конденсації ПК з ФА в газовій фазі досліджували в інтервалі температур 563 – 683 К при часі контакту 12 с при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів.

Таблиця 1

Склад та площа питомої поверхні катализаторів

Kt	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:Ме	S _{пит.} , м ² /г	Kt	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:Ме	S _{пит.} , м ² /г
K ₁	В–Р–Zn–O _x /SiO ₂	3:1:0,1	310	K ₉	В–Р–Mo–O _x /SiO ₂	3:1:0,1	347
K ₂		3:1:0,3	398	K ₁₀		3:1:0,3	374
K ₃		3:1:0,6	423	K ₁₁		3:1:0,6	389
K ₄		3:1:1,0	437	K ₁₂		3:1:1,0	390
K ₅	В–Р–V–O _x /SiO ₂	3:1:0,1	297	K ₁₃	В–Р–W–O _x /SiO ₂	3:1:0,1	358
K ₆		3:1:0,3	316	K ₁₄		3:1:0,3	389
K ₇		3:1:0,6	330	K ₁₅		3:1:0,6	412
K ₈		3:1:1,0	335	K ₁₆		3:1:1,0	417

Примітка: Kt – катализатор, S_{пит.} – площа питомої поверхні катализатора.

Конверсія ПК зростає зі збільшенням вмісту промотора, за винятком ZnO (рис. 1). На всіх розроблених катализаторах залежність селективності утворення МАК від вмісту промотора має максимум при атомному співвідношенні Ме/Р = 0,3 (рис. 2). За значенням селективності утворення МАК промотори можна розмістити в такий ряд: WO₃ (K₁₄, 93,6 %) > ZnO (K₂, 92,2 %) > MoO₃ (K₁₀, 86,3 %) > V₂O₅ (K₆, 80,7 %). Отже, В–Р–W–O_x/SiO₂ каталітична система проявляє найвищу селективність утворення цільового продукту в досліджуваному процесі.

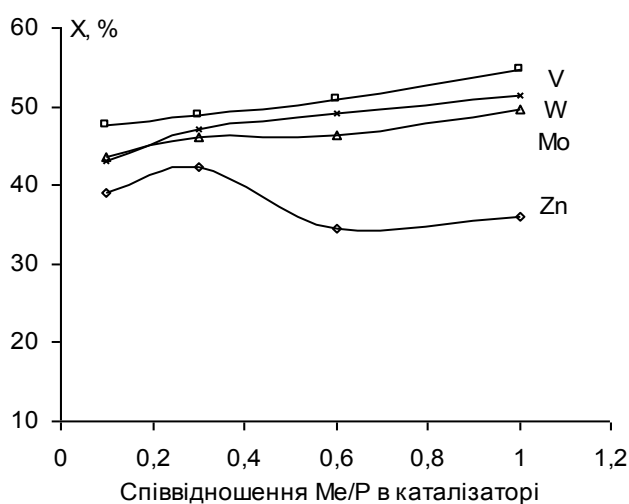


Рис. 1 Вплив складу В–Р–Ме–O_x/SiO₂ катализатора на конверсію ПК при температурі 593 К; час контакту – 12 с.

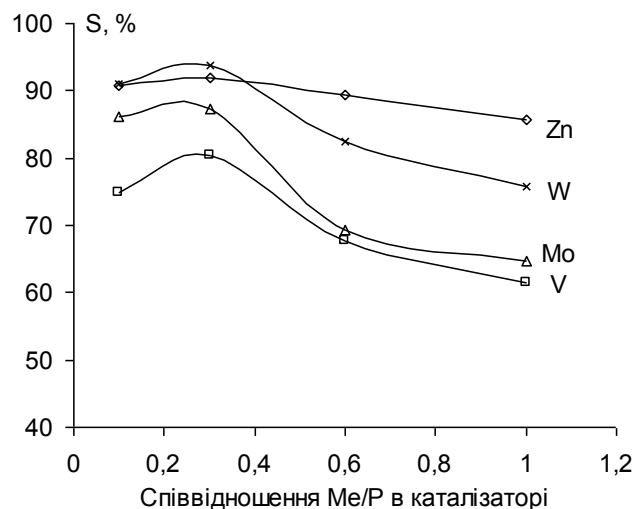


Рис. 2 Вплив складу В–Р–Ме–O_x/SiO₂ катализатора на селективність утворення МАК при температурі 593 К; час контакту – 12 с.

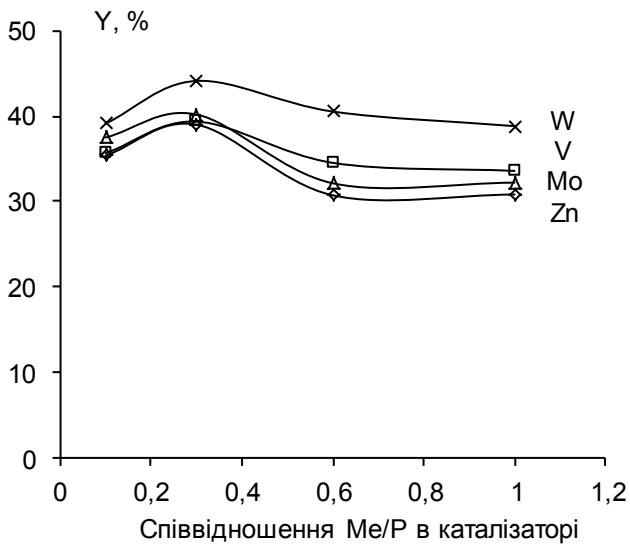


Рис. 3 Вплив складу В-Р-Ме-О_x/SiO₂ каталізатора на вихід МАК при температурі 593 К; час контакту – 12 с.

За максимальним виходом МАК в оптимальних умовах В₂O₃ – Р₂O₅ – МеО_x/SiO₂ каталітичні системи можна розмістити в ряд: WO₃ (К₁₄, 44,1 %) > MoO₃ (К₁₀, 40,2 %) > V₂O₅ (К₆, 39,4 %) > ZnO (К₂, 39,0 %) (рис. 3). Таким чином, каталізатор К₁₄, промотований оксидом вольфраму, є найефективнішим каталізатором здійснення процесу конденсації ПК з ФА в МАК.

На всіх досліджених каталітичних системах з ростом температури конверсія ПК зростає, селективність утворення МАК знижується (рис. 4), а вихід МАК має максимум при 593 К (рис. 5). В умовах здійснення реакції єдиним побічним продуктом є диетилкетон (ДЕК) – продукт конденсації двох молекул ПК.

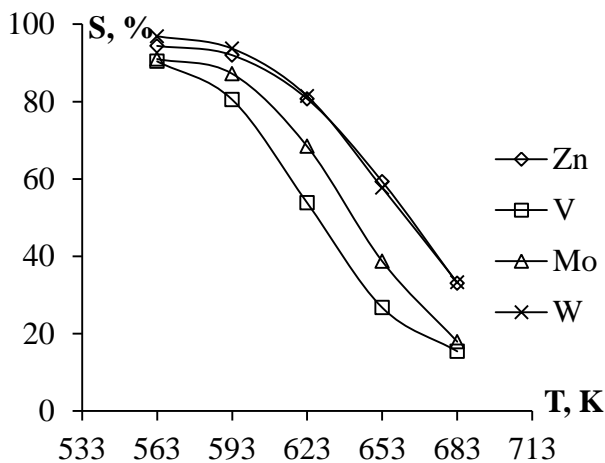


Рис. 4. Вплив температури на селективність утворення МАК у присутності каталізаторів К₂ (Zn), К₆ (V), К₁₀ (Mo) та К₁₄ (W) з атомним співвідношенням Ме/Р=0,3; час контакту 12 с.

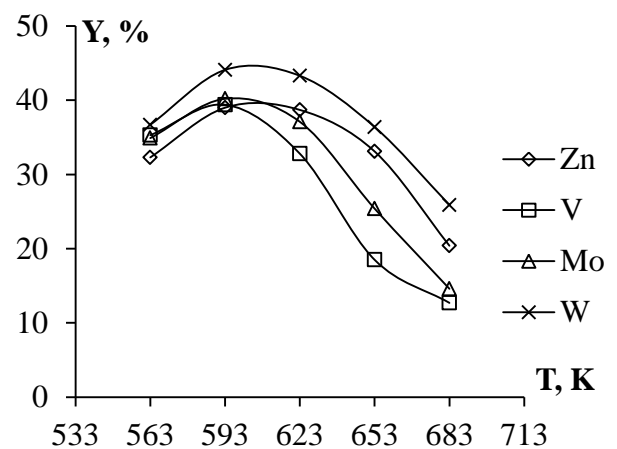


Рис. 5. Вплив температури на вихід МАК у присутності каталізаторів К₂ (Zn), К₆ (V), К₁₀ (Mo) та К₁₄ (W) з атомним співвідношенням Ме/Р=0,3; час контакту 12 с.

На цих каталітичних системах досліджено вплив часу контакту на параметри конденсації ПК з ФА в газовій фазі при температурі 593 К. Як видно з табл. 2, селективність утворення МАК практично не залежить від часу контакту. Селективність утворення ненасиченої кислоти на каталізаторах, промотованих оксидами цинку та вольфраму, становить біля 92 та 93 % відповідно. Деяко нижчі значення селективності спостерігалися в присутності каталізаторів К₁₀ – близько 86 % та К₆ – близько 80 %. Щодо конверсії ПК та виходу МАК, то на всіх

досліджених каталізаторах їх значення помітно зростали до досягнення часу контакту 12 с. Подальше збільшення тривалості процесу не супроводжувалось суттєвим приростом виходу МАК, тому є недоцільним з техніко-економічних міркувань (табл. 2). Таким чином, оптимальними умовами одержання МАК газофазною конденсацією ПК з ФА є температура 593 К та час контакту 12 с.

Таблиця 2

Вплив часу контакту на каталітичні властивості В–Р–Ме–O_x/SiO₂ каталізаторів зі співвідношенням Ме/Р = 0,3 в процесі альдольної конденсації ПК з ФА в газовій фазі (температура 593 К, співвідношення ПК:ФА = 1:1)

Kt	τ _к , с	X _{ПК} , %	S _{МАК} , %	S _{ДЕК} , %	B _{МАК} , %	Kt	τ _к , с	X _{ПК} , %	S _{МАК} , %	S _{ДЕК} , %	Y _{МАК} , %
K ₂	4	30,5	91,9	8,1	28,0	K ₁₀	4	35,8	86,1	13,9	30,8
	8	36,0	92,2	7,8	33,2		8	40,5	86,3	13,7	35,0
	12	42,4	92,0	8,0	39,0		12	46,1	87,2	12,8	40,2
	16	43,5	91,1	8,9	39,6		16	47,6	85,8	14,2	40,8
K ₆	4	43,1	82,0	18,0	35,3	K ₁₄	4	32,0	92,4	7,6	29,6
	8	45,7	80,7	19,3	36,9		8	40,5	93,5	6,5	37,9
	12	48,9	80,5	19,5	39,4		12	47,1	93,7	6,3	44,1
	16	51,1	77,9	22,1	39,8		16	48,2	91,9	8,1	44,3

Примітка: Kt – каталізатор; τ_к – час контакту; X_{ПК} – конверсія ПК; S_{МАК} – селективність за МАК; S_{ДЕК} – селективність за ДЕК; Y_{МАК} – вихід МАК.

Узагальнюючи результати експериментів, можна зробити висновок, що використання оксидних каталізаторів кислотного типу на основі суміші оксидів бору, фосфору та оксидів металів, нанесених на силікагель, дозволяє одержувати МАК з високою селективністю її утворення та високим виходом навіть при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів. На всіх досліджених каталітичних системах оптимальним за виходом МАК вмістом промотора в каталізаторі є такий, при якому атомне співвідношення Ме/Р становить 0,3. Каталізатор K₁₄ складу В–Р–W–O_x/SiO₂ з атомним співвідношенням компонентів В:Р:Ме 3:1:0,3 є найефективнішим каталізатором процесу альдольної конденсації ПК з ФА в газовій фазі. Використання даного каталізатора в оптимальних умовах дозволяє одержувати МАК з виходом 44,1 % при селективності її утворення 93,7 % в умовах еквімолярного співвідношення вихідних реагентів, тоді як на непротованому каталізаторі вихід МАК становив всього 21,0 % при селективності її утворення 71,2 % та конверсії ПК 29,5%.

Ефективність кращої каталітичної системи K₁₄ також досліджено в процесі конденсації оцтової кислоти (ОК) з ФА в акрилову кислоту (АК).

Крім АК, в процесі утворювався продукт конденсації двох молекул ОК – ацетон. Як і в процесі конденсації ПК з ФА, час контакту майже не впливає на селективність утворення АК (рис. 6). Кращі значення селективностей спостерігаються в інтервалі температур 563 – 623 К, а саме 92,5 – 96,1 %. При високих температурах здійснення реакції конденсації ОК з ФА селективність утворення ненасиченої кислоти на каталізаторі K₁₄ є значно вищою, ніж при

конденсації ПК з ФА. Так, при 683 К мінімальна селективність утворення АК становить 73,9 %, а МАК – 32,4 %.

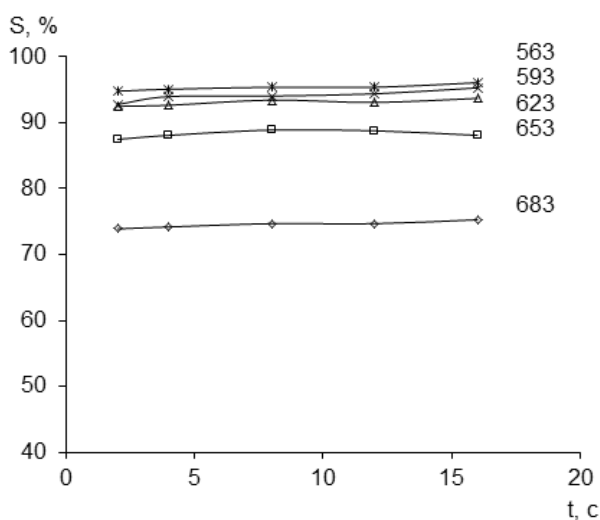


Рис. 6. Вплив часу контакту та температури на селективність утворення АК у присутності каталізатора K_{14} .

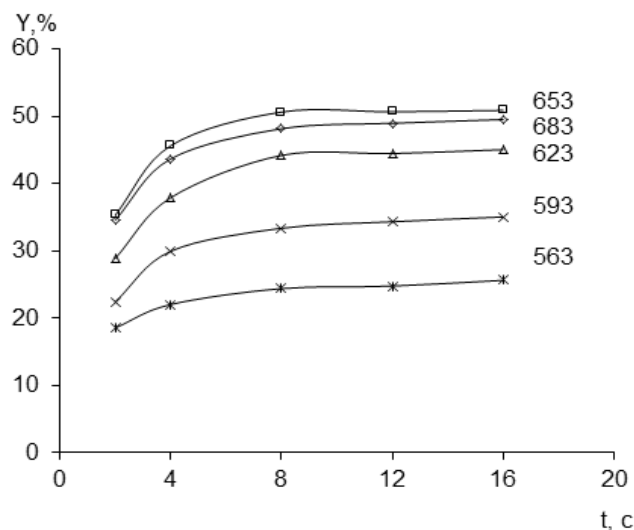


Рис. 7. Вплив часу контакту та температури на вихід АК у присутності каталізатора K_{14} .

Вплив часу контакту на вихід АК є аналогічним його впливу на вихід МАК (рис. 7). Час контакту 8 с можна вважати оптимальним для здійснення процесу конденсації ОК з ФА на досліджуваному каталізаторі. Залежність виходу АК від температури здійснення процесу має максимум при 653 К при всіх часах контакту. Підсумовуючи, можна сказати, що каталітична система K_{14} складу $B-P-W-O_x/SiO_2$ є ефективною і в процесі конденсації ФА з ОК, та, в оптимальних умовах (температура 653 К, час контакту 8 с), дозволяє досягнути виходу АК 50,6 % при селективності її утворення 88,8 % та конверсії ОК 57,0 %.

Далі досліджено фізико-хімічні властивості поверхні каталізаторів і встановлено їх вплив на каталітичні властивості. Всі розроблені каталізатори мають сильно розвинену внутрішню поверхню – від 297,2 до 437,9 m^2/g , залежно від типу промотора та його кількості (табл. 1).

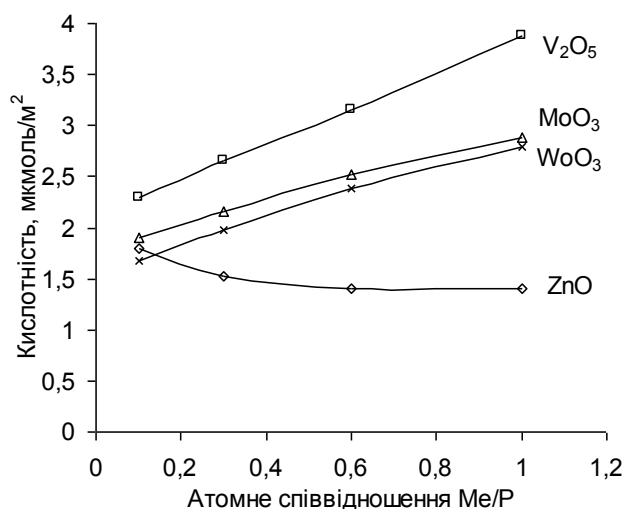


Рис. 8. Вплив вмісту оксидів металів на кислотність поверхні каталізаторів.

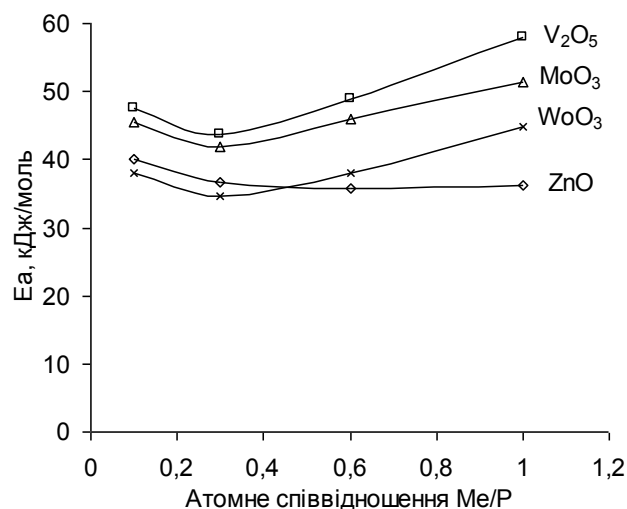


Рис. 9. Вплив вмісту оксидів металів на енергію активації десорбції NH_3 з поверхні каталізаторів.

Збільшення вмісту промотора в каталізаторі супроводжується збільшенням його питомої поверхні, що корелює зі збільшенням активності каталітичних систем при зростанні вмісту промотора.

Як видно з рис. 1 та 8, поверхнева кислотність каталітичних систем, промотованих оксидами V, Mo та W, корелює з їх каталітичною активністю. Це дозволяє зробити висновок, що реакція конденсації ПК з ФА відбувається саме на кислотних активних центрах каталізатора. Збільшення кількості промотора супроводжується ростом поверхневої кислотності каталізаторів, що, в свою чергу, зумовлює збільшення конверсії насиченої кислоти. Найбільша поверхнева кислотність характерна для каталізаторів, промотованих V_2O_5 ($K_5 - K_8$). На цих же каталітичних системах спостерігалася і максимальна конверсія реагентів (рис. 1). Дещо інші залежності спостерігаються на каталізаторах, промотованих оксидом цинку. На цих каталізаторах значення поверхневої кислотності є найменшими, причому вона знижується зі збільшенням вмісту ZnO в каталізаторі (рис. 8). Це може бути пов'язане з амфотерними властивостями оксиду цинку, внаслідок чого він може створювати як кислотні, так і основні активні центри. Таким чином, в присутності каталізаторів, промотованих оксидом цинку, реакції конденсації можуть відбуватися на активних центрах як кислотного, так і основного типів. Внаслідок цього спостерігається складна залежність конверсії ПК від вмісту оксиду цинку (рис. 1). За значеннями поверхневої кислотності каталізаторів промотори можна розмістити в ряд: $ZnO < WO_3 \approx MoO_3 < V_2O_5$. В такий же ряд можна розмістити розроблені каталізатори за їх каталітичною активністю (рис. 1, 8).

Важливою фізико-хімічною характеристикою поверхні каталізатора є сила кислотних центрів поверхні, яку визначали за значенням енергії десорбції аміаку з поверхні каталізаторів. Порівнюючи дані, наведені на рис. 2 та 9, бачимо, що селективність утворення МАК має зворотну кореляцію із силою кислотних центрів. Винятком є оксид цинку, збільшення вмісту якого зумовлює незначне зниження кислотності поверхні каталізатора. Як наслідок, селективність утворення основного продукту мало залежить від вмісту цинку в каталізаторі (рис. 2).

Найменша сила кислотних активних центрів характерна для каталізатора, промотованого оксидом вольфраму (K_{14}). На цьому ж каталізаторі селективність утворення МАК є максимальною – 93,7 % (рис. 2, 4). Найбільша сила кислотних центрів властива для каталітичних систем, промотованих оксидом ванадію ($K_5 - K_8$). В присутності цих каталізаторів селективність утворення МАК є порівняно низькою, особливо при високих температурах здійснення реакції (рис. 4). З цього можна зробити висновок, що утворення побічного продукту реакції конденсації ПК з ФА – ДЕК – відбувається на сильних кислотних центрах каталізатора.

Також здійснено дериватографічні дослідження хімічних сполук, з яких готували каталізатори $B-P-W-O_x/SiO_2$. При програмованому нагріванні цих речовин спостерігався екзотермічний пік у межах 843 – 928 K, який не супроводжується втратою маси і може відповідати процесу утворення кристалічної структури. Величина цього екзоефекту зростає зі збільшенням вмісту вольфраму в каталізаторі і корелює з активністю каталізатора (активність досліджених каталітичних систем також збільшується в ряді $K_{13} < K_{14} < K_{15} < K_{16}$). Отже, даний екзоефект можна віднести до утворення активної фази каталізатора. Дані

диференційно-термічного аналізу були використані для розрахунку кінетичних параметрів і температурних меж утворення активної фази розроблених катализаторів, та час, що необхідний для прожарювання катализаторів у процесі їх приготування.

Четвертий розділ присвячено розробленню ефективних катализаторів та визначенню оптимальних умов здійснення процесів альдольної конденсації МП та МАЦ з ФА в газовій фазі. Склад досліджених катализаторів наведено в табл. 3. Для першого етапу досліджень використано катализатор K_{14} складу $B-P-W-O_x/SiO_2$, який є активним у процесі альдольної конденсації ПК з ФА з утворенням МАК. Дослідження здійснювали при часі контакту 8 с в інтервалі температур 503 – 683 К. Окрім ММА та МАК, в процесі також утворюються продукти гідролізу МП: метанол та ПК (пропіонову кислоту можна подавати на рецикл через стадію естерифікації з метанолом з виходом 97 %, або піддавати альдольній конденсації з ФА з утворенням МАК з виходом 93,7 %, або виділяти та використовувати як товарний продукт); та діетилкетон (ДЕК), який також можна виділяти та використовувати як товарний продукт, наприклад, як розчинник.

Встановлено, що при еквімолярному мольному співвідношенні реагентів конверсія МП при температурі 563 К і вище має значення понад 90 % (рис. 10). Однак у присутності даного катализатора значною мірою відбувається гідроліз МП, внаслідок чого селективність утворення ПК становить понад 50 % при всіх температурах здійснення процесу, а сумарна селективність утворення ММА та МАК є досить низькою, і загальний їх вихід не перевищує 34 %.

Таблиця 3

Склад розроблених катализаторів

Kt	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:Ме	Kt	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:Ме
K_{13}	$B-P-W-O_x/SiO_2$	3:1:0,1	K_{21}	$B-P-K-O_x/SiO_2$	3:1:0,3
K_{14}	$B-P-W-O_x/SiO_2$	3:1:0,3	K_{22}	$B-P-K-O_x/SiO_2$	3:1:1,0
K_{15}	$B-P-W-O_x/SiO_2$	3:1:0,6	K_{23}	$B-P-K-O_x/SiO_2$	3:1:2,0
K_{16}	$B-P-W-O_x/SiO_2$	3:1:1,0	K_{24}	$B-P-K-O_x/SiO_2$	3:1:3,0
K_{17}	$B-P-Na-O_x/SiO_2$	3:1:0,3	K_{25}	$B-P-Zr-O_x/SiO_2$	3:1:0,1
K_{18}	$B-P-Cs-O_x/SiO_2$	3:1:0,3	K_{26}	$B-P-Zr-O_x/SiO_2$	3:1:0,3
K_{19}	$B-P-Ca-O_x/SiO_2$	3:1:0,3	K_{27}	$B-P-Zr-O_x/SiO_2$	3:1:0,6
K_{20}	$B-P-Ce-O_x/SiO_2$	3:1:0,3	K_{28}	$B-P-Zr-O_x/SiO_2$	3:1:1,0

При використанні надлишку МП в реакційній суміші сумарна селективність утворення ММА та МАК різко знижується за рахунок посилення гідролізу МП до ПК (рис. 11). Тому можна зробити висновок, що в присутності кислотного катализатора використовувати надлишок МП недоцільно. З іншого боку, використання надлишку ФА призведе до необхідності рециркуляції великої кількості формаліну, що містить значну частку води, а це суттєво підвищить собівартість цільових продуктів. Тому для подальших досліджень використовували еквімолярне співвідношення МП:ФА в реакційній суміші.

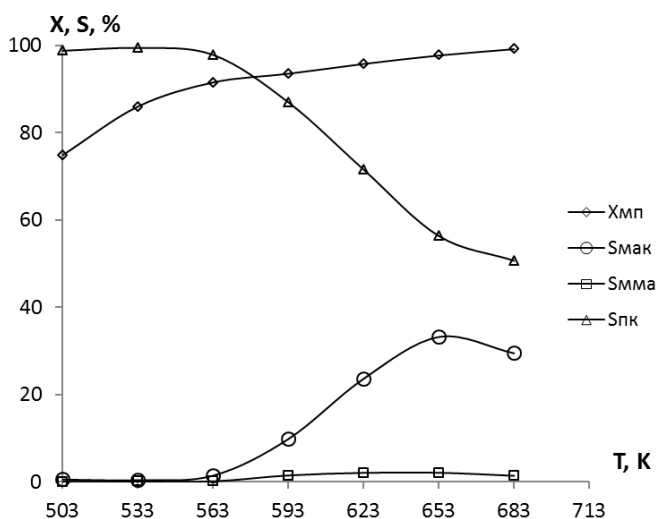


Рис. 10. Залежність параметрів процесу конденсації МП з ФА від температури при часі контакту 8 с.

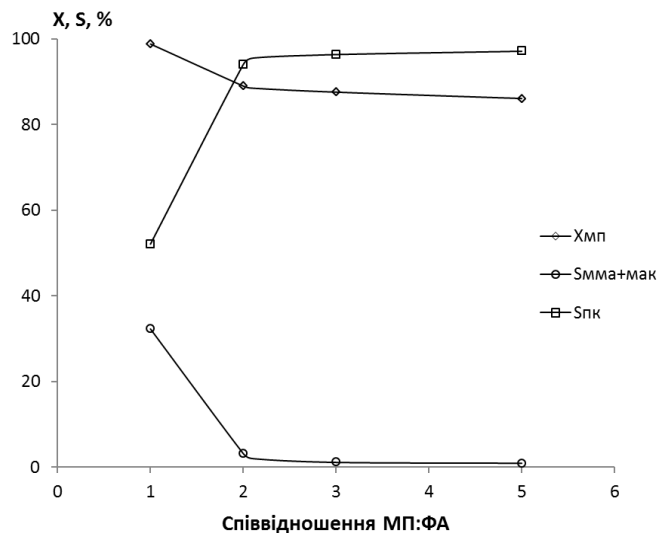


Рис. 11. Залежність параметрів процесу конденсації МП з ФА від надлишку МП при температурі 653 К та часі контакту 8 с.

Для запобігання гідролізу МП та ММА та зменшення частки менш цінної ПК в продуктах було вирішено додати метанол в реакційну суміш, що теоретично мало б змістити рівновагу реакції гідролізу в бік утворення естерів. Встановлено, що зі збільшенням вмісту метанолу в реакційній суміші конверсія МП та сумарний вихід ММА та МАК знижуються, а селективність утворення ПК при цьому суттєво зростає (рис. 12). Підвищення селективності утворення ПК в присутності даного каталізатора зі зростанням вмісту метанолу, незважаючи на теоретичний зсув рівноваги в бік утворення естерів, можна пояснити тим, що надлишок метанолу в більшій мірі гальмує реакцію конденсації, ніж реакцію гідролізу, що може бути зумовлено, зокрема, значною адсорбцією метанолу на поверхні каталізатора та блокуванням ним активних центрів, на яких відбувається реакція конденсації. Внаслідок цього знижується селективність за метакрилатами та, відповідно, підвищується селективність утворення ПК; це також пояснює факт зниження конверсії МП. Отже, додавання метанолу в реакційну суміш не вирішує проблему гідролізу естерів.

При дослідженні впливу часу контакту встановлено, що конверсія МП є високою і при часах контакту 12-16 с перевищує 90 % в усьому інтервалі температур. Найвища сумарна селективність утворення ММА та МАК (32,3 %) зафіксована при температурі 653 К та часі контакту 12 с. Максимальне значення сумарного виходу (31,7 %) одержано при 653 К при часах контакту 12 с та 16 с (рис. 13). Оптимальними умовами одержання метакрилатів на даному каталізаторі вважаємо час контакту 12 с та температуру 653 К, оскільки нижчий час контакту забезпечує вищу продуктивність процесу. За цих умов селективність утворення ПК становить 52,6 %, а її вихід досягає 51,9 %. Враховуючи можливість рециркуляції МП та ПК, загальний вихід цільових продуктів у цих умовах становить 84,9 %.

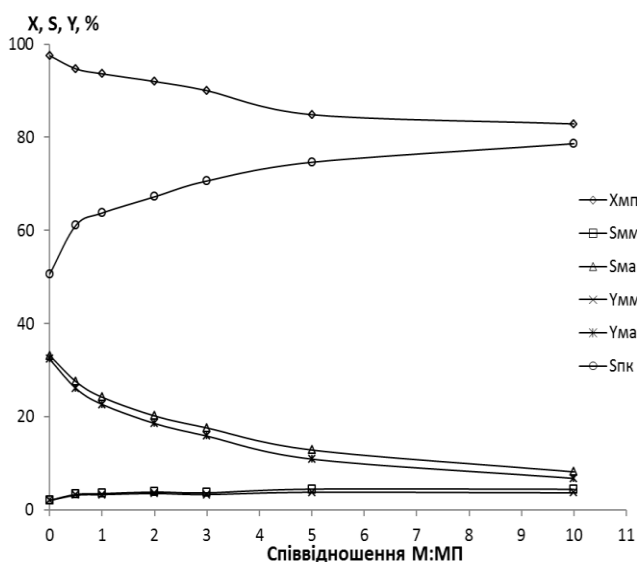


Рис. 12. Залежність параметрів процесу конденсації МП з ФА від вмісту метанолу в реакційній суміші при 653 К та часі контакту 8 с

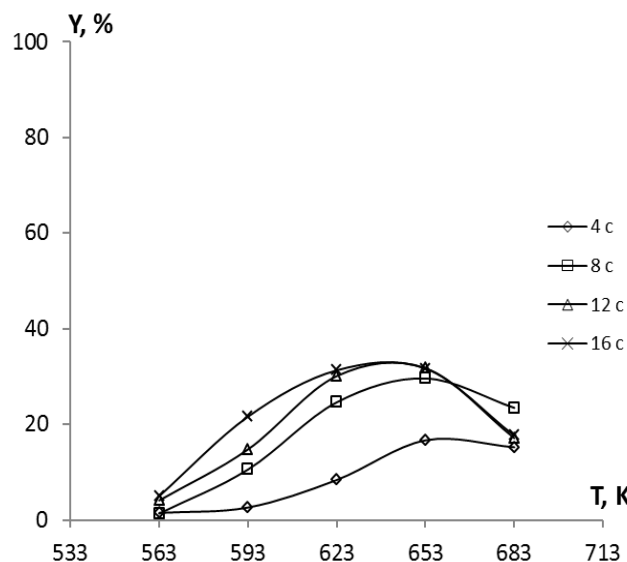


Рис. 13. Залежність сумарного виходу ММА та МАК від температури при різному часі контакту (4 ÷ 16 с).

Наступним етапом досліджень було визначення впливу вмісту промотора (WO_3) в каталізаторі на його активність у процесі альдольної конденсації МП з ФА. Встановлено, що конверсія насиченого естеру незначно залежить від вмісту WO_3 в каталізаторі. Сумарний вихід МАК та ММА в усьому дослідженому інтервалі температур зростає зі збільшенням вмісту WO_3 до 0,3 і далі знижується (рис. 14); сумарна селективність за метакрилатами має аналогічну залежність. Таким чином, оптимальним за сумарним виходом ММА та МАК у процесі конденсації МП з ФА є каталізатор K_{14} з атомним співвідношенням $W/P = 0,3$. При температурі 653 К та часі контакту 12 с цей каталізатор забезпечує сумарний вихід ММА та МАК 48,8 % за один прохід при сумарній селективності їх утворення 49,1 %.

Отже, каталітичні системи $B-P-W-O_x/SiO_2$ є активними в процесі альдольної конденсації МП з ФА в газовій фазі з утворенням ММА та МАК. Однак селективність утворення обох цільових продуктів є досить низькою, що пов'язано з утворенням великої кількості ПК внаслідок гідролізу МП, причиною якого є кислотний характер каталізатора.

Відомо, що в процесах альдольної конденсації активними є каталізатори основного типу, що містять сполуки лужних та лужноземельних металів. Зокрема, каталізатори на основі оксиду або гідроксиду цезію, нанесених на силікагель, забезпечують високу селективність за продуктами конденсації, однак їх вихід є невисоким унаслідок низької конверсії реагентів. Тому з метою підвищення селективності $B-P-W-O_x/SiO_2$ каталізатора, який забезпечує високу конверсію МП в процесі його конденсації з ФА, замість оксиду вольфраму як промотор використано основні оксиди, а саме оксиди натрію, калію, цезію та кальцію (склад каталізаторів наведено в табл. 3).

Встановлено, що серед досліджених каталізаторів максимальна конверсія МП спостерігається на каталізаторі K_{19} , промотованому CaO (рис. 15). Каталізатор K_{21} , промотований K_2O , характеризується дещо нижчою конверсією МП, однак при

оптимальній температурі 653 К забезпечує вищу селективність за метакрилатами – 42,4 %, та, відповідно, найвищий сумарний вихід ММА та МАК – 40,0 % (рис. 15). На катализаторі K_{17} , промотованому Na_2O , одержано суттєво нижчий вихід метакрилатів – 33,5 %. Катализатор K_{18} , промотований CS_2O , виявився найменш активним та селективним.

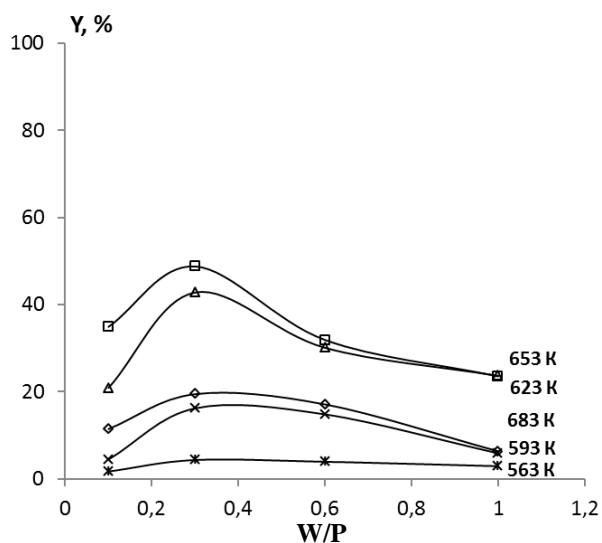


Рис. 14. Залежність сумарного виходу ММА та МАК від атомного співвідношення W/P в катализаторі в інтервалі температур 563 – 683 К.

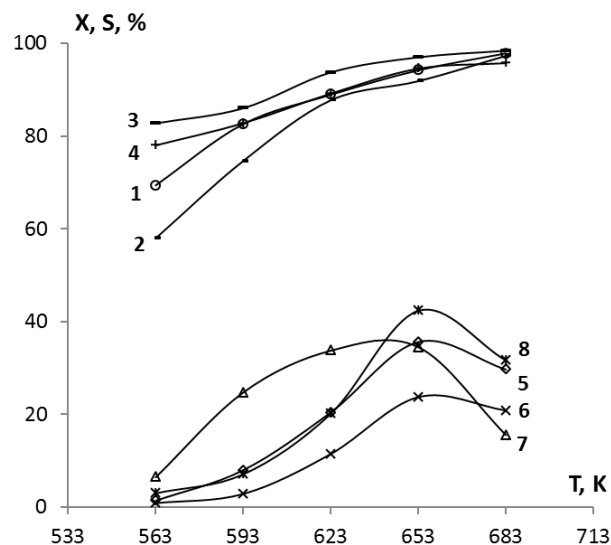


Рис. 15. Залежність конверсії МП (1-4) та сумарного виходу ММА та МАК (5-8) від температури в присутності катализаторів K_5 , K_6 , K_7 , K_9 відповідно.

Таким чином, найкращим промотором до катализатора $B-P-O_x/SiO_2$ серед досліджених основних оксидів є K_2O , оскільки катализатор з його вмістом забезпечує найвищі сумарний вихід та селективність утворення ММА та МАК.

Наступним етапом досліджень було визначення впливу вмісту оптимального основного промотора (K_2O) на процес конденсації МП з ФА. Досліджено катализатори $K_{21} - K_{24}$ з атомним співвідношенням К/Р 0,3; 1,0; 2,0; 3,0 відповідно. Встановлено, що збільшення вмісту оксиду калію в катализаторі не сприяє підвищенню селективності утворення метакрилатів та їх виходу. Однак, у присутності катализатора K_{24} при 563 К селективність утворення ММА становить 56,9 %, а МАК взагалі не утворюється. Конверсія МП за цих умов становить усього 5,9 %. При зниженні температури до 533 К вдалося досягти селективності утворення ММА 100%, однак конверсія насиченого естеру при цьому не перевищувала 1 %.

Отже, катализатори з високим вмістом компонентів основного типу забезпечують високу селективність утворення ненасичених продуктів у досліджуваному процесі, проте конверсія вихідних реагентів при цьому є дуже низькою. Тому для подальшого розроблення ефективних катализаторів процесу газофазної конденсації МП з ФА промотори основного типу не використовували.

Оскільки введення WO_3 як промотора забезпечує суттєво вищу селективність утворення ММА та МАК при співмірній конверсії МП в однакових умовах здійснення процесу (49,1 % на $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ порівняно з 42,4 % на $B_2O_3-P_2O_5-K_2O/SiO_2$ при температурі 653 К та часі контакту 12 с), доцільно було

дослідити сполуки інших перехідних металів як промотори, а саме оксиди церію та цирконію.

Встановлено, що практично при всіх температурах конверсія МП на катализаторі K_{26} , промотованому ZrO_2 , є вищою, ніж на катализаторі K_{20} , промотованому Ce_2O_3 (рис. 16). Сумарна селективність утворення ММА та МАК та їх сумарний вихід також є значно вищими при використанні катализатора $B-P-Zr-O_x/SiO_2$ при всіх температурах.

Таким чином, ZrO_2 є значно ефективнішим промотором катализатора на основі суміші оксидів бору та фосфору, ніж оксиди церію та вольфраму. Окрім цього, катализатор $B-P-Zr-O_x/SiO_2$ дозволяє досягти максимуму селективності і виходу при температурі на 30 К нижчій, ніж інші розроблені катализатори. Тому цей катализатор використано для подальших досліджень, а саме для визначення впливу вмісту ZrO_2 на активність катализатора в процесі сумісного одержання ММА та МАК конденсацією МП з ФА.

Досліджено катализатори $K_{13}-K_{16}$ з атомним співвідношенням Zr/P 0,1; 0,3; 0,6; 1,0 відповідно. Встановлено, що конверсія МП є високою на всіх досліджених катализаторах і при температурах 623 К і вище має значення понад 92 % (рис. 17). Найвища сумарна селективність утворення метакрилатів становить 65,4 % при 623 К на катализаторі K_{26} . В цих же умовах одержано максимальне значення виходу ненасичених продуктів 63,2 % (рис. 16). Враховуючи можливість рециркуляції МП та ПК, селективність утворення якої в цих умовах становить 22,1 %, загальний вихід цільових продуктів у цих умовах становить 87,5 %. Отже, оптимальним у процесі конденсації МП з ФА є катализатор K_{14} , у якому атомне співвідношення Zr/P становить 0,3.

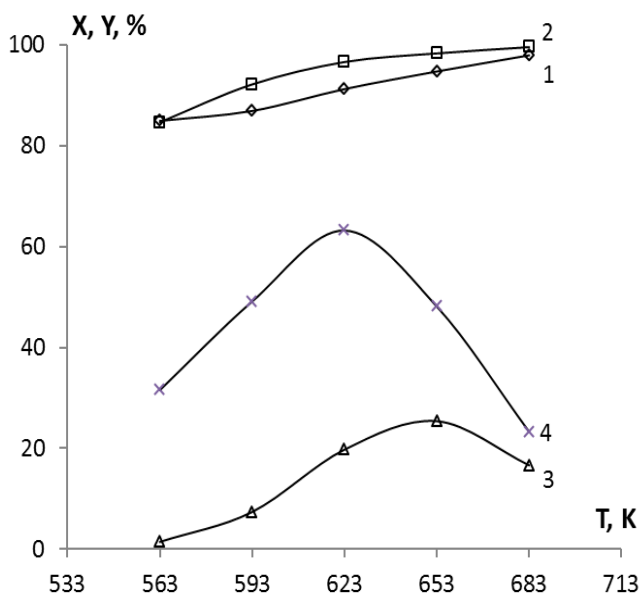


Рис. 16. Залежність конверсії МП (1-2) та сумарного виходу ММА та МАК (3-4) від температури в присутності катализаторів K_{20} , K_{26} відповідно.

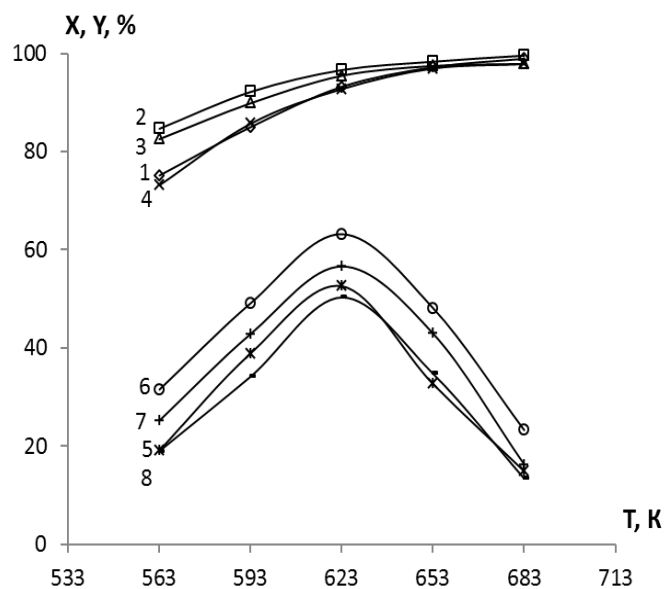


Рис. 17. Залежність конверсії МП (1-4) та сумарного виходу ММА та МАК (5-8) від температури в присутності катализаторів $K_{25}-K_{28}$ відповідно.

Активність катализатора K_{26} , що виявився найбільш ефективним у процесі альдольної конденсації МП з ФА, доцільно було перевірити у процесі альдольної

конденсації метилацетату (МАЦ) з ФА. Використовували еквімолярне співвідношення МАЦ та ФА у реакційній суміші, час контакту становив 12 с. При порівнянні результатів досліджень процесів конденсації МАЦ та МП з ФА встановлено, що в усьому дослідженому інтервалі температур конверсія МАЦ є дещо нижчою, ніж конверсія МП. Так, при 563 К конверсія МП становить 84,7 %, а конверсія МАЦ – всього 62,6 %.

Щодо селективності утворення ненасичених продуктів, то при 563 – 593 К суттєво вищою є селективність утворення ММА та МАК, ніж метилакрилату (МА) та акрилової кислоти (АК), однак при 623 – 683 К селективність утворення акрилатів є більшою і досягає максимуму 68,4 % при 653 К. Сумарний вихід акрилатів (МА та АК) досягається вищий, ніж метакрилатів – 72,2 % порівняно з 63,4 %, однак для цього необхідно процес конденсації здійснювати при температурі на 30 К вищій (653 К для конденсації МАЦ з ФА та 623 К для МП з ФА).

На цьому ж каталізаторі визначено оптимальні умови здійснення процесу альдольної конденсації МАЦ з ФА, а саме температуру та час контакту. Як видно з рис. 18 та 19, оптимальними умовами одержання МА та АК є температура 653 К та час контакту 12 с, оскільки в цих умовах сумарна селективність утворення акрилатів та їх сумарний вихід є найвищими.

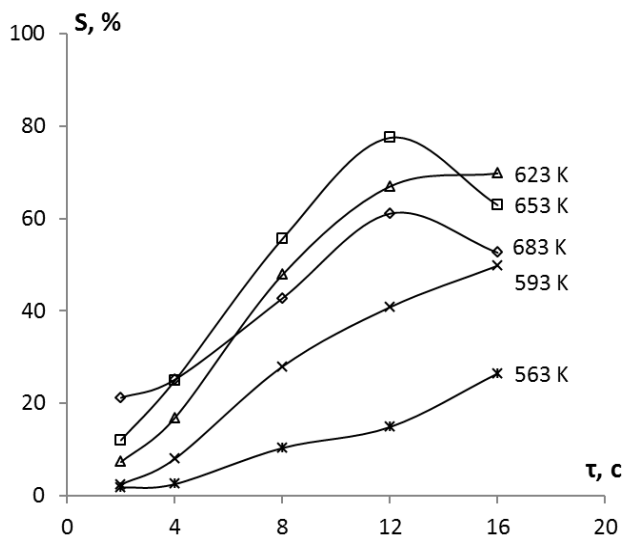


Рис. 18. Залежність сумарної селективності утворення МА та АК від часу контакту в інтервалі температур 563 – 683 К.

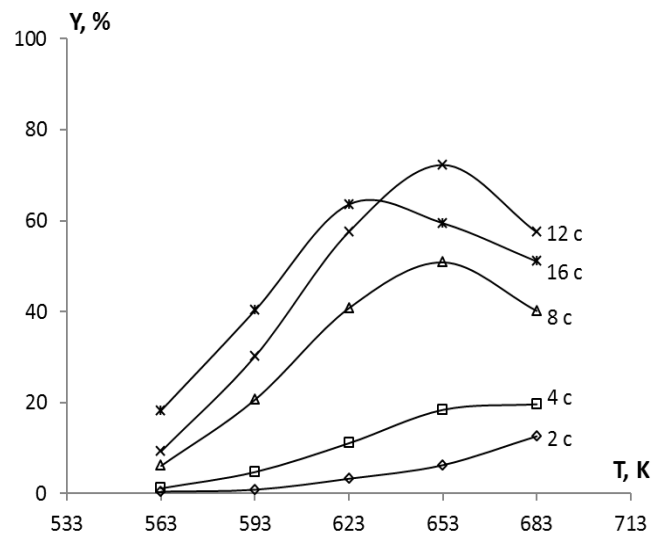


Рис. 19. Залежність сумарного виходу МА та АК від температури при часах контакту 2 – 16 с.

Таким чином, каталізатор В–Р–Zr–O_x/SiO₂ із атомним співвідношенням компонентів Zr/P 0,3 є активним і в процесі газофазної конденсації МАЦ з ФА. При температурі 653 К та часі контакту 12 с цей каталізатор дозволяє досягти сумарного виходу МА та АК 72,2 % за один прохід при сумарній селективності їх утворення 77,4 % та конверсії метилацетату 93,2 %.

Далі досліджено фізико-хімічні властивості поверхні каталізаторів та встановлено їх зв'язок з активністю каталізаторів у процесі альдольної конденсації МП з ФА. Для цього визначено питому поверхню каталізаторів, кислотні властивості поверхні та пористість каталізаторів. При збільшенні вмісту промотора в складі каталізаторів їх питома поверхня змінюється незначно. При порівнянні

значень $S_{\text{пит}}$ каталізаторів, промотованих основними оксидами (K_{17} – K_{19} , K_{21} – K_{24} , табл. 4), видно, що каталізатор K_{19} , що містить CaO , має дещо вищу питому площу поверхні, ніж решта каталізаторів з основними промоторами. Цей же каталізатор забезпечував дещо вищу конверсію МП. При збільшенні вмісту K_2O в каталізаторі питома площа поверхні дещо знижується і досягає значень менше $200 \text{ м}^2/\text{г}$, при цьому зменшується і конверсія МП. Загалом, активність каталізаторів корелює з питомою площею їх поверхні.

Таблиця 4

Характеристики пористої структури досліджених каталізаторів

Позначення	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$R_{\text{пор}}, \text{нм}$	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	Позначення	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$R_{\text{пор}}, \text{нм}$	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$
K_{13}	0,607	3,30	358	K_{21}	0,635	3,95	256
K_{14}	0,547	3,30	389	K_{22}	0,737	3,93	239
K_{15}	0,636	3,31	412	K_{23}	0,736	4,85	200
K_{16}	0,639	3,31	417	K_{24}	0,745	4,84	191
K_{17}	0,758	3,91	249	K_{25}	0,73	3,94	293
K_{18}	0,772	3,94	254	K_{26}	0,792	3,93	286
K_{19}	0,782	3,94	274	K_{27}	0,761	3,94	280
K_{20}	0,81	3,94	284	K_{28}	0,729	3,93	268

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

В результаті досліджень пористої структури каталізаторів виявлено, що середній радіус пор розроблених каталізаторів коливається в межах 3,3 – 4,85 нм (табл. 4). Каталізатори, промотовані ZrO_2 (K_{25} – K_{28}) мають практично однаковий середній радіус пор, проте залежно від вмісту промотора змінюється розподіл пор за розміром (рис. 20). Одержані дані показали, що існує чітка кореляція між часткою пор радіусом 3,6 – 6 нм ($n_{3,6-6}$) в каталізаторах та їх селективністю за метакрилатами (рис. 21).

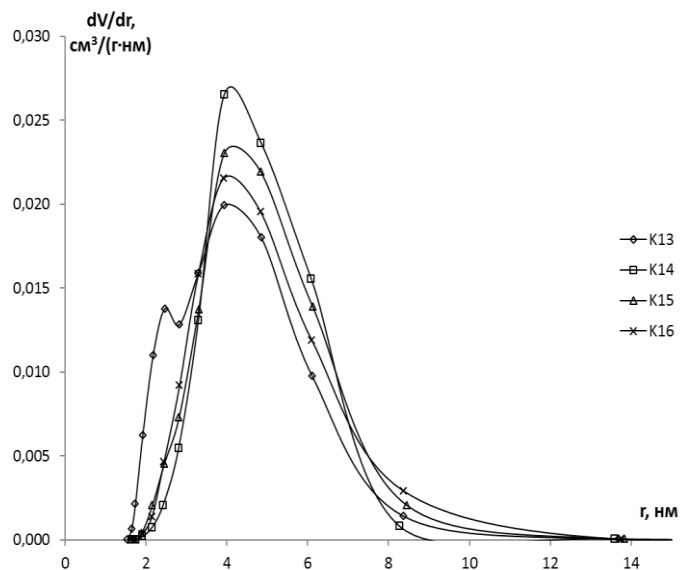


Рис. 20. Диференційний розподіл об'єму пор (dV/dr) каталізаторів K_{25} – K_{28} із різним вмістом ZrO_2 за радіусом (r)

Каталізатор K_{26} , який має найбільшу частку пор з радіусом 3,6 – 6 нм, забезпечує найвищу в даній серії каталізаторів селективність утворення ММА та МАК. Таким чином, можна зробити висновок, що процес конденсації МП з ФА найбільш сприятливо відбувається саме в порах з радіусом 3,6 – 6 нм.

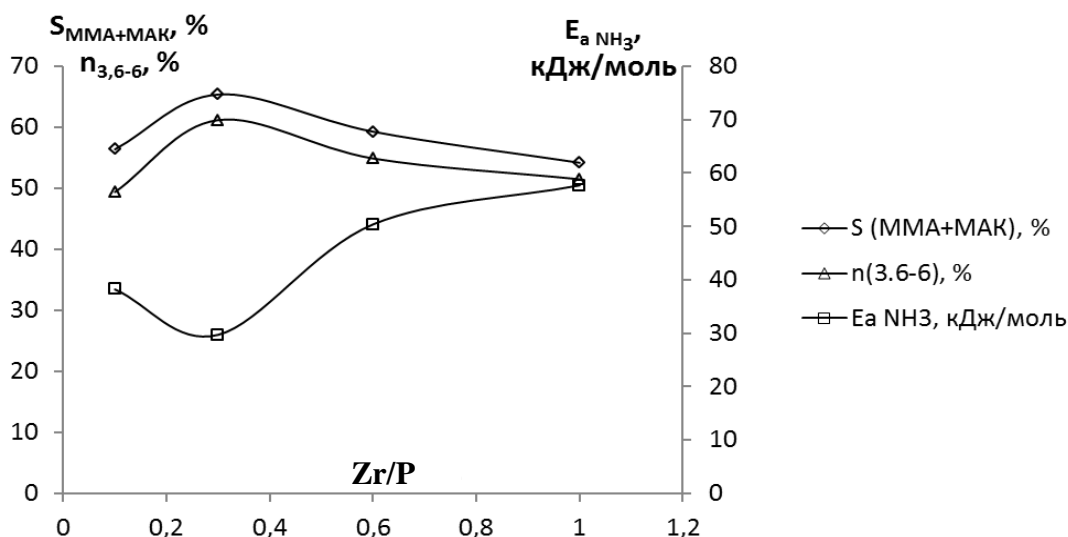


Рис. 21. Залежність сумарної селективності утворення MMA та МАК при температурі 623 К та часі контакту 12 с, частки пор з радіусом 3,6 – 6 нм та енергії активації десорбції аміаку з поверхні каталізаторів від атомного співвідношення Zr/P в каталізаторі

Дослідження кислотності поверхні каталітичних систем, промотованих оксидами вольфраму ($K_{13} - K_{16}$) та цирконію ($K_{25} - K_{28}$), показали, що поверхнева кислотність цих каталізаторів корелює з їх каталітичною активністю. Каталізатори, промотовані WO_3 , характеризуються збільшенням кислотності поверхні при збільшенні вмісту промотора та загалом мають вищу поверхневу кислотність порівняно з цирконійвмісними каталізаторами (табл. 5). Цим пояснюється дещо вища конверсія МП в присутності $B-P-W-O_x/SiO_2$ каталітичних систем порівняно з $B-P-Zr-O_x/SiO_2$.

Таблиця 5

Кислотність поверхні каталізаторів, промотованих WO_3 ($K_{13} - K_{16}$) та ZrO_2 ($K_{25} - K_{28}$)

Позначення	Загальна кислотність поверхні, мкмоль/м ²	$E_{a NH_3}$, кДж/моль	Позначення	Загальна кислотність поверхні, мкмоль/м ²	$E_{a NH_3}$, кДж/моль
K_{13}	1,73	38,0	K_{25}	1,71	38,2
K_{14}	1,95	34,8	K_{26}	1,49	29,7
K_{15}	2,41	38,3	K_{27}	1,35	50,4
K_{16}	2,79	44,8	K_{28}	1,22	57,7

Примітка: $E_{a NH_3}$ – енергія активації десорбції аміаку з поверхні каталізатора, кДж/моль.

При збільшенні вмісту ZrO_2 в каталізаторах $K_{25} - K_{28}$ їх поверхнева кислотність знижується. Це можна пояснити тим, що оксид цирконію, який замінює в каталізаторах оксиди бору та фосфору (оскільки загальна кількість активних компонентів у каталізаторі залишається незмінною), має слабші кислотні властивості порівняно з P_2O_5 . Разом з тим, збільшення співвідношення Zr/P в каталізаторі від 0,3 до 1,0 та зменшення поверхневої кислотності супроводжується зниженням конверсії МП, що підтверджує кореляцію між активністю каталізатора та кількістю кислотних центрів на його поверхні. Каталізатор K_{25} , у якому атомне

співвідношення компонентів Zr/P становить 0,1, має найвищу поверхневу кислотність, проте забезпечує дещо нижчу конверсію насиченого естеру. Це можна пояснити великою часткою дрібних пор із радіусом менше 3 нм у цьому катализаторі (рис. 20).

Силу кислотних центрів катализаторів, промотованих ZrO₂, оцінювали за значенням енергії активації десорбції аміаку ($E_{a \text{ NH}_3}$) з поверхні катализатора (табл. 5). Встановлено, що катализатор K₂₆ має найменшу $E_{a \text{ NH}_3}$ і, відповідно, найслабші кислотні активні центри. Цей же катализатор забезпечує найвищу сумарну селективність утворення ММА та МАК. З рис. 21 видно, що існує зворотна кореляція між силою кислотних центрів катализатора та селективністю за метакрилатами. Отже, оптимальними для процесу конденсації МП з ФА є відносно слабкі кислотні центри з $E_{a \text{ NH}_3}$ не вище 30 кДж/моль.

П'ятий розділ присвячено розробці ефективних катализаторів та визначенню оптимальних умов здійснення процесу сумісної конденсації МП і ПК з ФА в газовій фазі. Склад досліджених катализаторів наведено в табл. 6. На першому етапі досліджено каталітичні системи В–Р–Zr–O_x/SiO₂ (K₂₆) та В–Р–W–O_x/SiO₂ (K₁₄) на їх активність у процесі сумісної конденсації МП і ПК з ФА, оскільки вони є найбільш ефективними у індивідуальних процесах альдольної конденсації МП і ФА та ПК і ФА відповідно. Також з аналізу літературних даних виявлено, що промотування катализаторів альдольної конденсації сполуками вісмуту дозволяє підвищити селективність утворення цільових продуктів, тому було створено В–Р–Bi–O_x/SiO₂ каталітичну систему для перевірки промотуючої здатності оксиду вісмуту.

Таблиця 6

Склад та характеристики пористої структури розроблених катализаторів

Позначення	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:Ме	S _{пит} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	R _{пор} , нм
K ₂₆	В–Р–Zr–O _x /SiO ₂	3:1:0,3	286	0,792	3,93
K ₂₉	В–Р–Bi–O _x /SiO ₂	3:1:0,3	318	0,634	3,51
K ₁₄	В–Р–W–O _x /SiO ₂	3:1:0,3	389	0,547	3,30
K ₃₀	В–Р–Zr–Bi–O _x /SiO ₂	3:1:0,15:0,15	284	0,782	3,94
K ₃₁	В–Р–Zr–Sr–O _x /SiO ₂	3:1:0,15:0,15	317	0,737	3,93
K ₃₂	В–Р–Bi–Sr–O _x /SiO ₂	3:1:0,15:0,15	239	0,736	4,85
K ₃₃	В–Р–Bi–W–O _x /SiO ₂	3:1:0,15:0,15	274	0,745	4,84
K ₃₄	В–Р–W–Sr–O _x /SiO ₂	3:1:0,15:0,15	256	0,810	3,94
K ₃₅	В–Р–Zr–W–O _x /SiO ₂	3:1:0,15:0,15	348	0,691	3,61
K ₃₆	В–Р–Zr–W–O _x /SiO ₂	3:1:0,3:0,3	280	0,761	3,94

Примітка: V_{пор} – об'єм пор катализатора, см³/г; R_{пор} – середній радіус пор катализатора, нм; S_{пит} – питома площа поверхні катализаторів, м²/г.

Дослідження здійснювали при часі контакту 12 с в інтервалі температур 563 – 683 К. Мольне співвідношення реагентів МП:ПК:ФА у реакційній суміші становило 1:1:2. Вихід та селективність утворення продуктів реакції розраховували за сумішшю МП і ПК.

Встановлено, що сумарна конверсія МП і ПК є досить високою і зростає з підвищенням температури, а при температурі вище 653 К має значення понад 60 % (рис. 22). Сумарна селективність утворення цільових продуктів у межах температур 563-593 К досягає значень понад 92 % на усіх досліджуваних катализаторах (рис. 23).

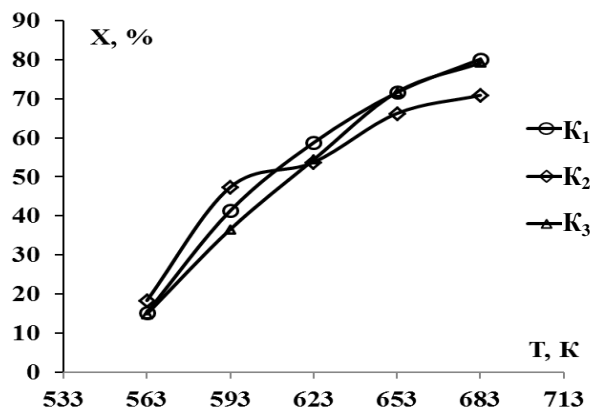


Рис. 22. Залежність сумарної конверсії МП і ПК від температури процесу при часі контакту 12 с в присутності катализаторів K_{26} , K_{29} , K_{14} , відповідно.

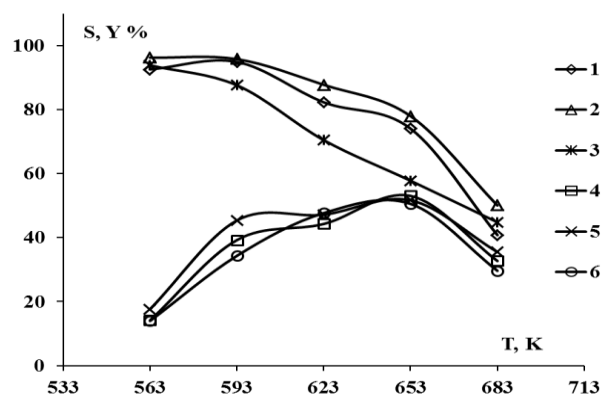


Рис. 23. Залежність сумарної селективності (1-3) та сумарного виходу (4-6) MMA та МАК від температури процесу при часі контакту 12 с на катализаторах K_{26} , K_{29} , K_{14} .

Оптимальними умовами одержання MMA та МАК в даному випадку вважаємо температуру 653 К, час контакту 12 с та катализатор K_{26} , промотований оксидом цирконію. За цих умов сумарна конверсія процесу становить – 71,6 %, а сумарний вихід за один прохід – 53,1 %.

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

Виявлено, що додавання метанолу в реакційну суміш дійсно збільшує частку MMA в продуктах у всьому інтервалі температур. Особливо це помітно на катализаторі промотованому оксидом цирконію (рис. 24), де селективність утворення MMA зростає до 17,9 % при температурі 653 К (селективність утворення MMA у процесі без метанолу становила всього лиш 5,2 %). Також встановлено, що вміст метанолу у реакційній суміші, окрім збільшення частки MMA у продуктах, збільшує і сумарну селективність одержання MMA і МАК (рис. 25).

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

Отже, каталітичні системи $B-P-Zr-O_x/SiO_2$, $B-P-Bi-O_x/SiO_2$ та $B-P-W-O_x/SiO_2$ є активними та селективними в процесі сумісної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом в газовій фазі з утворенням метилметакрилату та метакрилової кислоти. Однак селективність утворення одного з цільових продуктів – метилметакрилату (більш цінного) – є досить низькою.

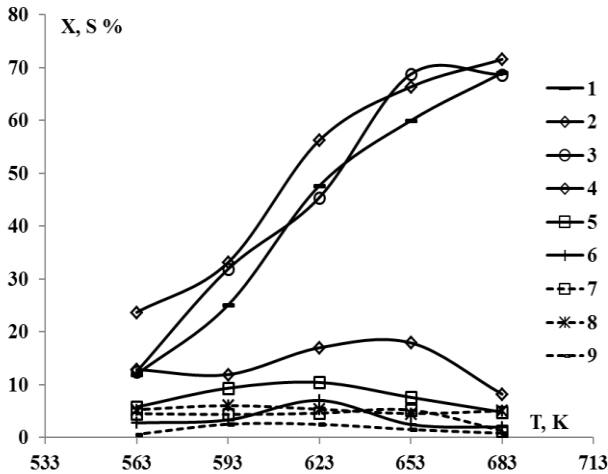


Рис. 24. Залежність сумарної конверсії МП і ПК (1-3) та селективності утворення ММА у присутності метанолу (3-6) та без нього (7-9) від температури процесу при часі контакту 12 с на каталізаторах K_{26} , K_{29} , K_{14} .

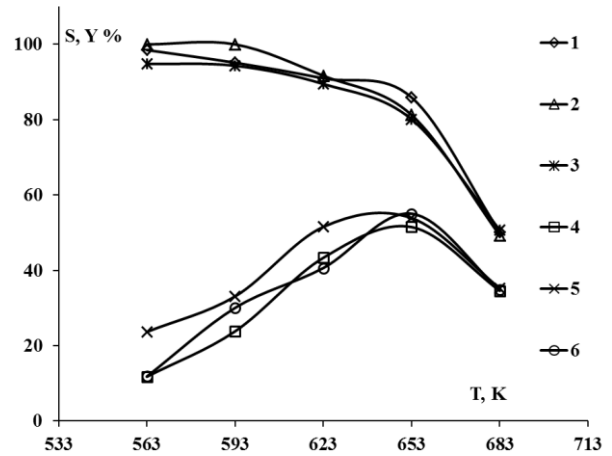


Рис. 25. Залежність сумарної селективності (1-3) та сумарного виходу (4-6) ММА та МАК від температури здійснення процесу при часі контакту 12 с у присутності метанолу на каталізаторах K_{26} , K_{29} , K_{14} .

Також у літературних джерелах знайдено інформацію про використання суміші двох промоторів кислотного типу, на яких одержано кращі результати досліджень, ніж при використанні індивідуальних сполук. Тому в подальших дослідженнях до вихідного $B-P-O_x/SiO_2$ було введено суміші промоторів кислотного типу. Вміст оксидів промоторів обрано так, щоб атомне співвідношення компонентів $B:P:X:Y$ становило $3:1:0,15:0,15$, де X , Y – перехідні метали з ряду Zr , Bi , Sr , W . Досліджували наступні пари промоторів $ZrO_2:Bi_2O_3$, $ZrO_2:SrO$, $Bi_2O_3:SrO$, $Bi_2O_3:WO_3$, $WO_3:SrO$, $ZrO_2:WO_3$.

Встановлено, що конверсія вихідних реагентів зростає з ростом температури, а сумарна селективність утворення ММА та МАК спадає, тому що при температурі вище 623 К активно відбувається процес утворення ДЕК (рис. 26). На усіх досліджених каталізаторах сумарна селективність у інтервалі температур 563-593 К коливається в межах 94-98 %, тобто розроблені каталізатори є високоселективними.

Сумарний вихід цільових продуктів суттєво зростає до температури 623 К на всіх досліджуваних каталізаторах. При підвищенні температури понад 623 К сумарний вихід ММА та МАК знижується, внаслідок зменшення селективності утворення цільових продуктів та збільшення виходу побічного продукту при високих температурах. Найбільший вихід естеру і кислоти одержано в присутності каталізатора, промотованого сумішшю оксидів $Bi_2O_3:WO_3$ – 63,9 % (рис. 26).

Найбільшу селективність утворення ММА, котрий є більш цінним продуктом, одержано на каталізаторі промотованому сумішшю оксидів $ZrO_2:WO_3$, тому саме цей каталізатор є оптимальним за виходом ММА. Оптимальними параметрами

процесу на вказаному катализаторі є час контакту 12 с і температура 623 К, при яких сумарна селективність становить 90,3 % та сумарний вихід за один прохід 56,7 %.

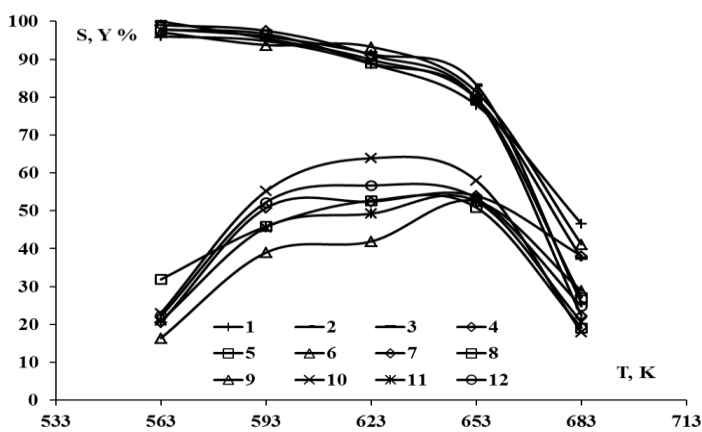


Рис. 26. Залежність сумарної селективності утворення (1-6) і сумарного виходу (7-12) MMA і МАК від температури, час контакту 12 с у присутності катализаторів K_{30} - K_{35} .

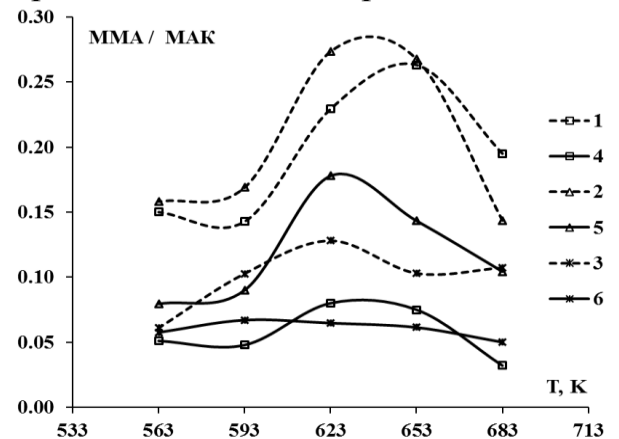


Рис. 27. Залежність співвідношення MMA/МАК від температури з додаванням метанолу (1-3) і без нього (4-6) на катализаторах K_{26} , K_{29} , K_{35} .

Далі був проведений процес з додаванням метанолу у реакційну суміш на вказаній оптимальній системі. Встановлено, що додавання метанолу дозволяє збільшити співвідношення MMA/МАК (рис. 27), що свідчить про збільшення селективності утворення MMA. На катализаторі, промотованому сумішшю оксидів цирконію і вольфраму, співвідношення MMA/МАК змінилось найбільш відчутно, що робить цей катализатор найкращим за селективністю утворення MMA у процесі з метанолом серед найкращих досліджуваних катализаторів кожної з серій. Найбільше значення селективності утворення MMA досягнуто при температурі 623 К, за якої сумарна селективність МАК і MMA становить 93,3 % при сумарному виході 46,7 %. Отже, що каталітична система $B-P-Zr-O_x/SiO_2$ є найбільш ефективною у досліджуваному процесі сумісної конденсації МП, ПК з ФА у присутності метанолу.

Далі було вирішено змінити вміст суміші промоторів цирконію і вольфраму у катализаторі та визначити зміну параметрів процесу. Було створено катализатор $K_{36} - B-P-Zr-O_x/SiO_2$ з співвідношенням компонентів 3:1:0.3:0.3. Однак, отримані результати (зменшення сумарної селективності на 10 % та конверсії на 8 %) означають, що збільшення вмісту цирконію і вольфраму є негативним. Це показує, що збільшення сумарного вмісту промоторів в катализаторі вище 0,3 негативно впливає на параметри процесу.

Підсумовуючи отримані результати досліджень можна зробити висновок, що оптимальними умовами проведення процесу сумісної конденсації МП і ПК з ФА у присутності метанолу та без нього є час контакту 12 с і температура 623 К. За цих умов активно та селективно є каталітична система $B-P-Zr-O_x/SiO_2$, на якій одержується найбільше MMA у продуктах.

Враховуючи утворення в процесі значної кількості МАК, яку можна естерифікувати метанолом у MMA, доцільно об'єднати стадії конденсації та естерифікації в одну. Тому далі досліджено процес конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у присутності метанолу в газовій фазі на катализаторі K_{26} , який є

активний у схожому процесі конденсації МП і ФА, та на катализаторі K_{35} , що проявив найвищу активність у процесі сумісної конденсації МП і ПК з ФА у присутності метанолу. Використовували еквімолярне співвідношення вихідних реагентів.

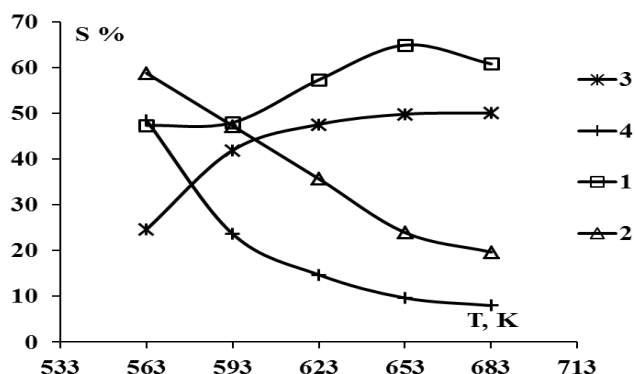


Рис. 28. Залежність сумарної селективності утворення ММА і МАК (1,3) та селективності утворення МП (2,4) від температури здійснення процесу на катализаторах K_{26} (3-4) і K_{35} (1-2) при часі контакту 12 с.

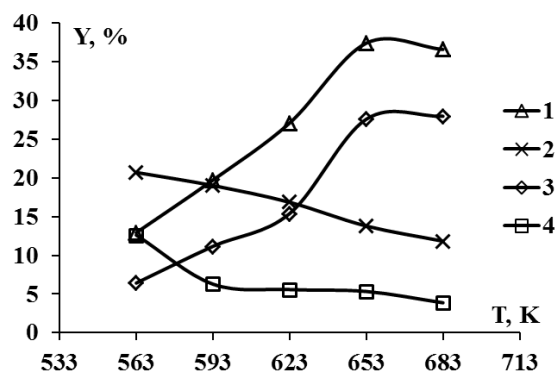


Рис. 29. Залежність сумарного виходу ММА і МАК (1,3) та виходу МП (2,4) від температури здійснення процесу на катализаторах K_{26} (3-4) і K_{35} (1-2) при часі контакту 12 с.

Встановлено (рис. 28), що сумарна селективність утворення цільових продуктів ММА та МАК зростає зі збільшенням температури, а селективність утворення МП спадає. На катализаторі K_{26} найбільше значення сумарної селективності акрилатів становить – 50 %, яке досягнуто при температурі 683 К. У свою чергу сумарна селективність утворення ММА і МАК на катализаторі K_{35} становить 64,9 % при температурі 653 К. Щодо виходу продуктів реакції, то зі збільшенням температури вихід МП спадає, а сумарний вихід ММА і МАК має максимум при температурі 653 К на обох катализаторах (рис. 29).

Найбільше значення сумарного виходу цільових продуктів досягнуто за температури 653 К на катализаторі K_{35} і становить 37,4 %. У свою чергу вихід МП за даної температури становить 13,8 % відповідно. Ще одним нецільовим продуктом процесу є діетилкетон. Таким чином, одержуються чотири товарних продукти – метилметакрилат, метакрилову кислоту, метилпропіонат і діетилкетон..

Отже, оптимальними умовами процесу конденсації ПК з ФА у присутності метанолу є час контакту 12 с та температура 653 К, а катализатор K_{35} В–Р–Zr–W–O_x/SiO₂ є більш активним, забезпечує вищий сумарний вихід і вищу селективність акрилатів. У випадку використання рециклу вихід становитиме 64,9 %.

Виконані дослідження показали, що розроблена каталітична система В–Р–Zr–W–O_x/SiO₂ є ефективною і у процесі альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у присутності метанолу в газовій фазі, а сам метод є перспективним. Порівняно з дослідженнями проведеними раніше лише з використанням ПК і ФА вдалось досягнути одержання одразу трьох важливих продуктів – метилметакрилату, метакрилової кислоти, метилпропіонату при еквімолярному співвідношенні реагентів. Таким чином можна зробити висновок, що запропонований метод одержання суміші акрилатних мономерів може бути конкурентоспроможним, оскільки вихідна сировина – етилен є легкодоступною.

Далі наведено результати дослідження фізико-хімічних властивостей поверхні каталізаторів та встановлено їх зв'язок з активністю каталізаторів у процесі сумісної конденсації МП і ПК з ФА. Визначено питому поверхню каталізаторів, досліджено поверхневу кислотність та пористість каталізаторів (табл. 6).

Серед розроблених каталізаторів, промотованих індивідуальними оксидами цирконію, вольфраму та їх сумішшю, їх питома поверхня загалом корелює з каталітичною активністю у процесі сумісної конденсації МП і ПК з ФА та естерифікації метанолом. Каталізатор K_{14} , промотований оксидом вольфраму, характеризується найвищою конверсією вихідних реагентів (68,7 % при 653 К) та питомою поверхнею серед розглянутих каталізаторів, що складає $389 \text{ м}^2/\text{г}$, тоді як каталізатор K_{26} , промотований оксидом цирконію, має найменшу питому поверхню – $286 \text{ м}^2/\text{г}$ і є менш активним у даному процесі (конверсія 59,9 % при 653 К). Каталізатор K_{35} , промотований сумішшю оксидів, має середні значення конверсії (63,6 % при 653 К) та питомої поверхні ($348 \text{ м}^2/\text{г}$).

В результаті досліджень пористої структури каталізаторів виявлено, що середній радіус пор досліджених каталізаторів коливається в межах 3,3 – 3,93 нм (табл. 6). При порівнянні значень об'єму пор та площі питомої поверхні складу каталізаторів (K_{14} , K_{26} та K_{35}) видно, що залежності об'єму пор та селективності утворення цільових продуктів корелюють між собою.

Так, каталізатор K_{26} , у якому атомне співвідношення Zr/P становить 0,3, забезпечує високу селективність утворення ММА та МАК і характеризується вищим об'ємом пор серед зазначених каталізаторів. Крім того, хоча каталізатор, промотований оксидом вольфраму, має найбільшу питому площу поверхні, однак об'єм пор і їх радіус є меншими, тому селективність утворення акрилатів на ньому є дещо менша. Каталізатори K_{14} , K_{26} та K_{35} мають близький середній радіус пор, проте залежно від складу промотора змінюється розподіл пор за розміром (рис. 30).

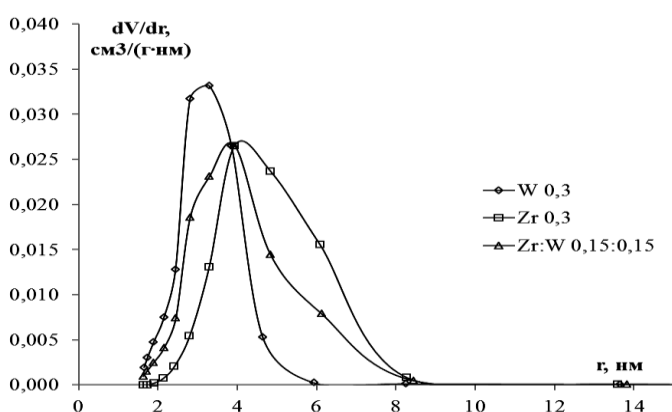


Рис. 30. Диференційний розподіл об'єму пор каталізаторів K_{14} , K_{26} та K_{35} із різним складом промоторів.

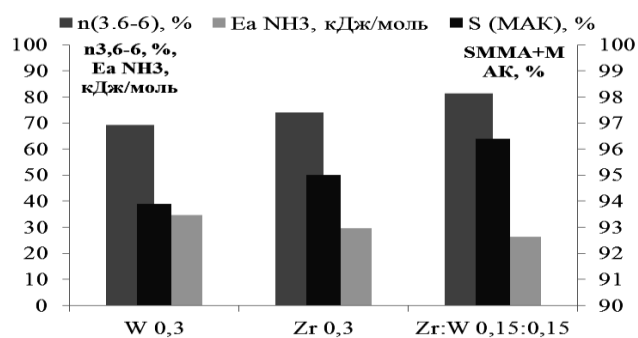


Рис. 31. Залежність сумарної селективності утворення ММА та МАК при температурі 623 К та часі контакту 12 с, частки пор з радіусом 3,6 – 6 нм та енергії активації десорбції аміаку з поверхні каталізаторів.

Одержані дані показали, що існує чітка кореляція між часткою пор радіусом 3,6 – 6 нм ($n_{3,6-6}$) в каталізаторах та їх селективністю за метакрилатами (рис. 31). Каталізатор K_{35} , який має найбільшу частку пор з радіусом 3,6 – 6 нм, забезпечує найвищу в даній серії каталізаторів селективність утворення ММА та МАК. Таким

чином, можна зробити висновок, що процес сумісної конденсації МП і ПК з ФА найбільш сприятливо відбувається саме в порах з радіусом 3,6 – 6 нм.

Поверхнева кислотність каталізаторів, що промотовані сумішшю оксидів Zr і W та індивідуальними оксидами, наведені в табл. 7. Каталізатор K₁₄, що промотований оксидом вольфраму, характеризується найвищою кислотністю поверхні серед розглянутих каталізаторів, що досягає значення 1,95 мкмоль/м², а найменша поверхнева кислотність становить 1,48 мкмоль/м² і характерна для каталізатора K₂₆ з атомним співвідношенням Zr/P = 0,3.

Таблиця 7

Кислотність каталізаторів K₁₄, K₂₆ та K₃₅

Позначення	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:Ме	Загальна кислотність поверхні, мкмоль/м ²	E _{aNH₃} , кДж/моль
K ₁₄	В–Р–W–O _x /SiO ₂	3 : 1 : 0,3	1,95	34,8
K ₂₆	В–Р–Zr–O _x /SiO ₂	3 : 1 : 0,3	1,49	29,7
K ₃₅	В–Р–Zr–W–O _x /SiO ₂	3 : 1 : 0,15 : 0,15	1,78	26,4

Примітка: E_{aNH₃} – енергія активації десорбції аміаку з поверхні каталізатора, кДж/моль.

У випадку вмісту суміші промоторів оксидів цирконію та вольфраму в каталізаторі його поверхнева кислотність дещо нижча в порівнянні з індивідуальним промотором оксидом вольфраму, однак дещо більша за кислотність каталізатора, промотованого індивідуальним оксидом цирконію, і становить 1,78 мкмоль/м² для каталізатора K₃₅. Це можна пояснити тим, що оксид цирконію, який замінює в каталізаторах оксиди бору та фосфору (оскільки загальна кількість активних компонентів у каталізаторі залишається незмінною), має слабші кислотні властивості порівняно з оксидом фосфору P₂O₅. Разом з тим, збільшення вмісту промотора та зменшення поверхневої кислотності супроводжується зниженням конверсії метилпропіонату, що підтверджує кореляцію між активністю каталізатора та кількістю кислотних центрів на його поверхні. Каталізатор K₁₄ має найвищу поверхневу кислотність, проте забезпечує дещо нижчу конверсію процесу. Це можна пояснити вищою часткою дрібних пор із радіусом менше 3 нм у цьому каталізаторі.

Окрім загальної кислотності поверхні, визначено силу кислотних центрів каталізаторів K₁₄, K₂₆ та K₃₅, яку оцінювали за значенням енергії активації десорбції аміаку (E_{aNH₃}) з поверхні каталізатора.

Встановлено, що каталізатор K₃₅ має найменшу E_{aNH₃} і, відповідно, найслабші кислотні активні центри. Цей же каталізатор забезпечує найвищу сумарну селективність утворення ММА та МАК. Очевидно, що існує зворотна кореляція між силою кислотних активних центрів каталізатора та селективністю за метакрилатами (рис. 31). Отже, оптимальними для процесу сумісної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом є відносно слабкі кислотні центри з E_{aNH₃} не вище 30 кДж/моль.

В табл. 8, 9 наведено порівняння ефективності найкращих розроблених каталітичних систем (K_{14} , K_{26} та K_{35}) за сумарним виходом та селективністю утворення метакрилової кислоти і метилметакрилату у всіх досліджених процесах одержання метакрилатів в оптимальних для кожного процесу умовах.

Таблиця 8.

Сумарний вихід метакрилової кислоти і метилметакрилату, %

Позначення	Каталізатор	ПК+ФА 593 К	МП+ФА 653 К	МП+ПК+ФА 653 К	МП+ПК+ФА+М 623 К
K_{14}	$B-P-W-O_x/SiO_2$	44,1	48,8	53,1	40,6
K_{26}	$B-P-Zr-O_x/SiO_2$	39,7	63,2	50,5	43,3
K_{35}	$B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$	42,4	57,3	56,6	46,7

Таблиця 9.

Сумарна селективність утворення метакрилової кислоти і метилметакрилату, %

Позначення	Каталізатор	ПК+ФА 593 К	МП+ФА 653 К	МП+ПК+ФА 653 К	МП+ПК+ФА+М 623 К
K_{14}	$B-P-W-O_x/SiO_2$	93,7	49,1	74,2	89,5
K_{26}	$B-P-Zr-O_x/SiO_2$	88,4	65,4	70,5	91,0
K_{35}	$B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$	90,2	59,8	90,3	93,3

Виходячи з наведених даних, обрано наступні оптимальні каталітичні системи:

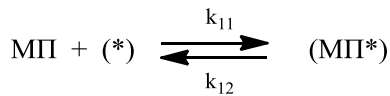
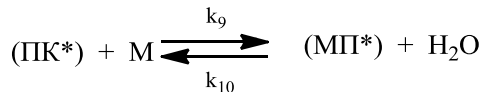
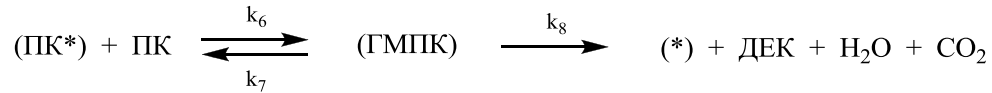
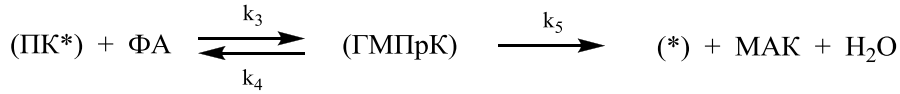
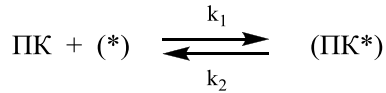
- $B-P-W-O_x/SiO_2$ (3:1:0,3) для конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом (ПК+ФА)
- $B-P-Zr-O_x/SiO_2$ (3:1:0,3) для конденсації метилпропіонату з формальдегідом (МП+ФА)
- $B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$ (3:1:0,15:0,15) для суміщеної конденсації пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом (ПК+МП+ФА)
- $B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$ (3:1:0,15:0,15) для суміщеної конденсації пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом та естерифікації метанолом (ПК+МП+ФА+М)

Дані каталізатори були використані в подальших дослідженнях з метою встановлення кінетики процесів.

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

У шостому розділі встановлено залежності швидкостей реакцій від концентрацій реагентів та розраховано умовні порядки реакцій за реагентами для процесів конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом, конденсації метилпропіонату з формальдегідом та суміщеного процесу конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом у присутності оптимальних для них каталізаторів K_{14} , K_{26} та K_{35} ,

промотованих оксидами вольфраму, цирконію та їх сумішшю відповідно. На основі отриманих даних запропоновано наступну схему реакції.



Молекули ПК адсорбуються на активних центрах поверхні каталізатора (*) з утворенням активованих метиленових компонент (ПК*), що далі атакуються молекулами ФА з об'єму з утворенням адсорбованої 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти (ГМПрК), яка далі дегідратується до МАК. У випадку взаємодії адсорбованої молекули ПК з іншою молекулою ПК з об'єму формується 3,3-дигідрокси-2-метилпентанова кислота (ГМПК), що далі перетворюється в ДЕК за рахунок відщеплення CO₂ і води. При взаємодії адсорбованої молекули ПК і метанолу відбувається утворення активованої молекули МП (МП*) і води. Також активовані молекули МП утворюються внаслідок адсорбції МП з об'єму на вільних активних центрах поверхні каталізатора. При взаємодії активованих молекул МП з молекулами ФА з об'єму утворюється адсорбований метиловий естер 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти (МЕГМПрК), що далі внаслідок дегідратації перетворюється в ММА.

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

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

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

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

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

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

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

$$W_M = W_{ММА} - W_{МП} \quad (7)$$

Для одержаних рівнянь (1) – (7) на основі експериментальних даних розраховано значення ефективних констант швидкості $K^{ef}_1 - K^{ef}_{10}$ та їх енергій активації (табл. 10). Найвище та найнижче значення енергії активації мають константи швидкості утворення ДЕК (K^{ef}_4) та ПК (K^{ef}_7) відповідно, що пояснює спостережуване експериментально зростання селективності за ДЕК та зниження селективності за ПК зі зростанням температури реакції.

Таблиця 10

Константи швидкості кінетичних рівнянь та їхні енергії активації (каталізатор K_{35})

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

Примітка: $K^{ef}_1 - K^{ef}_8$ – ефективні константи швидкості; E_a – енергія активації.

Коефіцієнт кореляції між експериментальними даними залежностей швидкостей реакцій від концентрацій реагентів та теоретично розрахованими з кінетичних рівнянь (1) – (7) становить 0,95-0,99. Таким чином, розроблена кінетична модель добре описує процес газофазної конденсації МП і ПК з ФА з сумісним одержанням ММА і МАК в присутності каталізатора В–Р–Zr–O_x/SiO₂, і її можна використовувати для технологічного розрахунку

Якщо в даній кінетичній моделі прийняти $C_M = 0$ і $C_{МП} = 0$, то вона описує процес конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом. Аналогічно, якщо прийняти лише $C_M = 0$, то вона описує процес конденсації метилпропіонату з формальдегідом. Таким чином, кінетичну модель (1) – (7) можна розглядати як універсальну для всіх досліджених процесів одержання метакрилатів.

У цьому розділі на основі виконаних експериментальних досліджень та теоретичних узагальнень створено основи технології акрилатних мономерів за

реакціями конденсації та естерифікації і запропоновано принципові технологічні схеми одержання ММА і МАК (рис. 32 – 34).

Ефективність створених технологій одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти за реакціями конденсації та естерифікації підтверджено результатами дослідно-промислових випробувань розроблених $V-P-W-O_x/SiO_2$ та $V-P-Zr-O_x/SiO_2$ та $V-P-Zr-W-O_x/SiO_2$ каталізаторів на ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш, Івано-Франківська обл.).

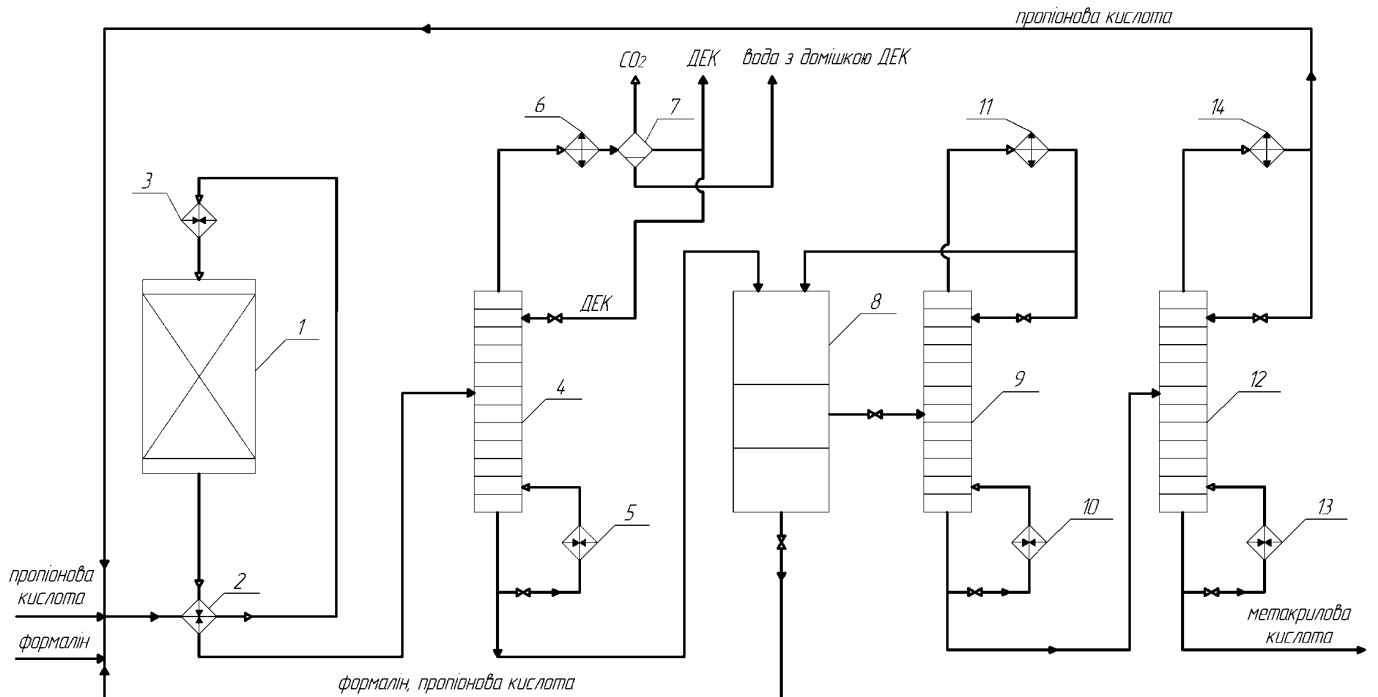


Рис. 32. Принципова технологічна схема одержання метакрилової кислоти газофазною конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом: 1 – реактор; 2, 3 – теплообмінники; 4, 9, 12 – ректифікаційні колони; 5, 10, 13 – кип’ятильники; 6, 11, 14 – конденсатори; 7 – сепаратор, 8 – екстрактор.

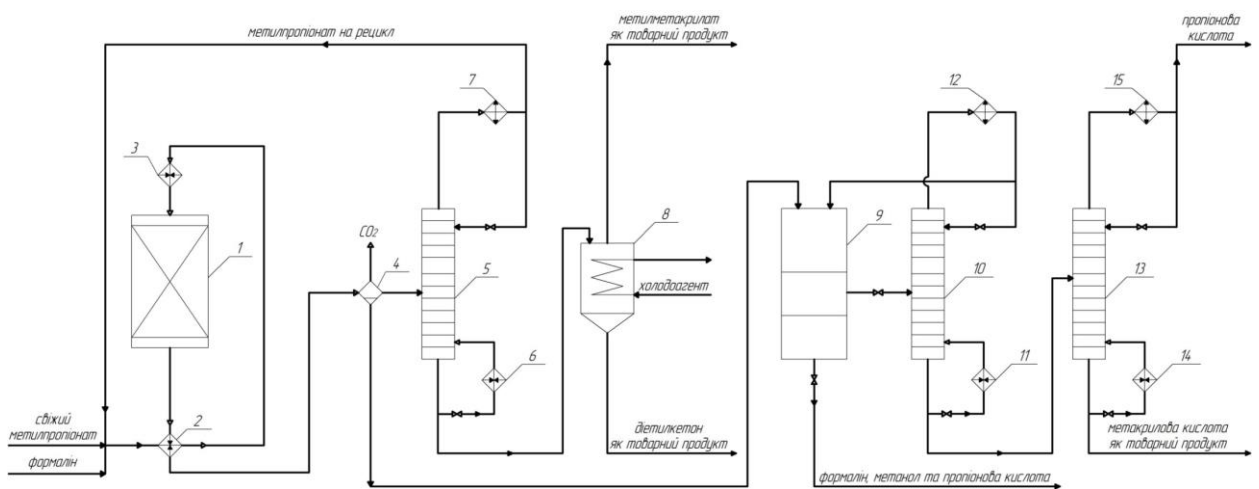


Рис. 33. Принципова технологічна схема сумісного одержання ММА і МАК газофазною конденсацією МП і ФА: 1 – реактор; 2, 3 – теплообмінники; 4 – сепаратор; 5, 10, 13 – ректифікаційні колони; 6, 11, 14 – кип’ятильники; 7, 12, 15 – конденсатори; 8 – кристалізатор; 9 – екстрактор.

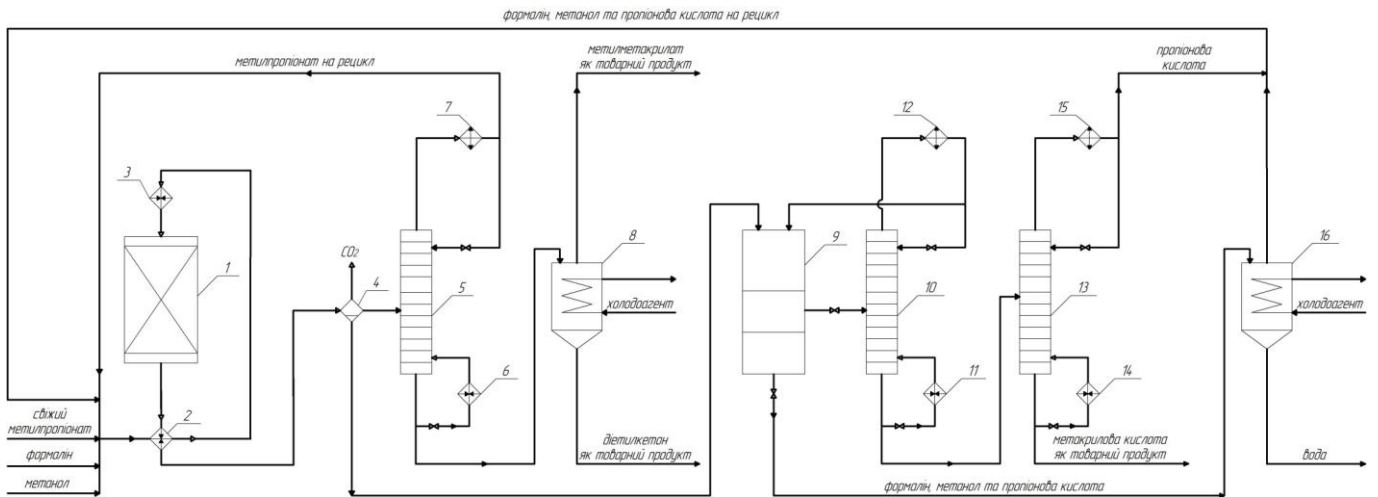


Рис. 34. Принципова технологічна схема сумісного одержання МА та ММА газозфазною конденсацією МП і ПК з ФА та метанолом: 1 – реактор; 2, 3 – теплообмінники; 4 – сепаратор; 5, 10, 13 – ректифікаційні колони; 6, 11, 14 – кип’ятильники; 7, 12, 15 – конденсатори; 8, 16 – кристалізатор; 9 – екстрактор.

На основі розробленої в попередньому розділі кінетичної моделі виконано оптимізацію процесів, розраховано та експериментально підтверджено їх оптимальні умови та технологічні параметри. Також для порівняння розроблених технологій виробництва метакрилової кислоти і метилметакрилату між собою та з існуючою промисловою технологією їх виробництва з етилену (BASF процес), виконано розрахунок продуктивності реакційного об’єму та витрат на виробництво одиниці продукції за кожним з методів (табл. 11).

Таблиця 11

Порівняння технологій виробництва метакрилової кислоти і метилметакрилату

Метод одержання МАК та ММА	X, %	S ^Σ , %	Y ^Σ , %	T, °C	P, МПа	Q, кг/(м ³ ·год)	Витрати на сировину, євро/т
<i>BASF (промисловий процес)</i>	96,7	74,6	72,1	300	0,3	66,2	979,2
Конденсація пропіонової кислоти з формальдегідом	47,7	93,5	44,6	320	0,1	61,4	824,0
Конденсація метилпропіонату з формальдегідом	98,1	66,0	64,7	350	0,1	84,8	875,2
Суміщена конденсація пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом	54,4	94,1	51,1	350	0,1	66,9	816,4
Суміщена конденсація пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом та естерифікація метанолом	49,3	96,3	47,5	340	0,1	62,2	804,8

Позначення: S^Σ та Y^Σ, – відповідно сумарна селективність утворення та вихід МА і МАК за один прохід (без врахування рециркуляції реагентів; при рециркуляції непрореагованих реагентів вихід продукту наближається до селективності його утворення), Q – продуктивність реакційного об’єму.

Як видно, застосування розроблених каталізаторів для одержання метакрилової кислоти і метилметакрилату дозволяє знизити робочий тиск процесу, підвищити селективність утворення цільових продуктів на ~20 % та знизити витрати на сировину на 10 – 18 %, а для процесу конденсації метилпропіонату з формальдегідом дозволяє підвищити продуктивність реакційного об'єму. Також перевагами розроблених методів є менша кількість стадій порівняно з BASF процесом за рахунок усунення низькоселективної стадії окиснення, та можливість використання як сировини пропіонової кислоти або метилпропіонату або їх суміші залежно від кон'юнктури ринку.

Зазначені переваги розроблених методів дозволяють скласти конкуренцію промислового методу одержання акрилатних мономерів з етилену. Також слід зазначити, що, на відміну від іншого промислового методу виробництва метилметакрилату – ацетонціангідринового – розроблені методи конденсації не вимагають використання високотоксичних реагентів та утилізації великої кількості стічних вод. Побічний продукт розроблених процесів – диетилкетон також є цінною речовиною в промисловості органічного синтезу.

ВИСНОВКИ

1. На основі системних досліджень вирішено важливу науково-прикладну проблему – розроблення наукових основ і створення технології гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі, що дає змогу отримувати акрилатні мономери з високими виходами і селективностями, достатніми для промислової реалізації цих процесів.

2. Розроблено активні та високоселективні каталізатори газофазної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом в метакрилову кислоту на основі суміші оксидів бору та фосфору, промотовані оксидом вольфраму. Встановлено оптимальне атомне співвідношення компонентів каталізатора (B:P:W = 3:1:0,3) та оптимальні умови процесу (температура 593 К та час контакту 12,3 с). Промотування вихідного B–P–O_x/SiO₂ каталізатора оксидом вольфраму дозволяє підвищити вихід метакрилової кислоти з 21,0 % до 44,6 %, при цьому селективність утворення метакрилової кислоти зростає від 71,2 % до 93,5 %. Встановлено, що розроблений каталізатор також є ефективним у процесі газофазної конденсації оцтової кислоти і формальдегіду, що дозволяє одержувати акрилову кислоту з виходом 50,6 % при селективності її утворення 88,8 %.

3. Розроблено високоефективні каталітичні системи сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти методом конденсації метилпропіонату з формальдегідом на основі оксидів бору та фосфору, промотовані оксидом цирконію. Встановлено оптимальний склад каталізатора (атомне співвідношення компонентів B:P:Zr = 3:1:0,3). У оптимальних умовах процесу (температура 623 К і час контакту 13 с) сумарний вихід метилметакрилату і метакрилової кислоти за один прохід складає 64,7 %. Встановлено високу ефективність розробленого каталізатора також у процесі сумісного одержання метилакрилату і акрилової кислоти конденсацією метилацетату і формальдегіду в газовій фазі з максимальним сумарним виходом акрилатів 72,2 % за один прохід.

4. Розроблено високоселективні $B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$ каталізатори, промотовані сумішшю оксидів вольфраму та цирконію, для процесу одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти сумісною конденсацією пропіонової кислоти та метилпропіонату з формальдегідом. Встановлено оптимальний склад каталізатора (атомне співвідношення компонентів $B:P:Zr:W = 3:1:0,15:0,15$). В оптимальних умовах процесу (температура 623 К і час контакту 13,2 с) сумарний вихід метилметакрилату і метакрилової кислоти складає 51,1 % за один прохід при селективності їх утворення 94,1 %.

5. Розроблений $B-P-Zr-W-O_x/SiO_2$ каталізатор також дозволяє сумістити реакції конденсації пропіонової кислоти та метилпропіонату з формальдегідом та естерифікації метанолом, що забезпечує підвищення сумарної селективності за метакрилатами та частки метилметакрилату в продуктах процесу. Встановлено оптимальні умови процесу – температура 613 К та час контакту 11,2 с, за яких одержано сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти 47,5 % при сумарній селективності їх утворення 96,3 %, що на 2,2 % вище порівняно з процесом без використання метанолу. Частка метилметакрилату в продуктах при цьому підвищується в 1,5 рази.

6. Розроблено $B-P-Bi-O_x/SiO_2$ каталізатор, що при температурі 593 К та часі контакту 12 с забезпечує селективність 100 % за метакрилатами, що є перспективним з точки зору створення безвідходного виробництва.

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

8. Показано, що в присутності каталізаторів кислотного типу відбувається небажаний гідроліз метилпропіонату до пропіонової кислоти та метанолу. Встановлено, що додавання пропіонової кислоти у реакційну суміш усуває гідроліз метилпропіонату та підвищує селективність утворення цільових продуктів. Показано можливість рециркуляції утворених в результаті гідролізу пропіонової кислоти та метанолу.

9. Встановлено, що активність каталізаторів зростає зі збільшенням їх поверхневої кислотності, а селективність утворення акрилатів знижується зі збільшенням сили кислотних активних центрів. Показано, що утворення метилметакрилату та метакрилової кислоти відбувається на слабких кислотних активних центрах, а побічні реакції – гідроліз метилпропіонату та утворення диетилкетону – на сильних кислотних активних центрах. Показано, що процеси конденсації на розроблених каталізаторах найбільш ефективно відбуваються у порах радіусом 3,6 – 6 нм на відносно слабких кислотних активних центрах з енергією активації десорбції аміаку не вище 30 кДж/моль. Встановлено кінетичні параметри і температурні межі утворення активної фази розроблених каталізаторів, та час, що необхідний для прожарювання каталізаторів у процесі їх приготування.

10. Встановлено залежності швидкостей реакцій від концентрацій реагентів та розраховано умовні порядки реакцій за реагентами для процесів конденсації

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

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

12. Ефективність створених технологій одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату за реакціями конденсації та стабільність ефективної роботи розроблених каталізаторів протягом не менше 48 годин підтверджено результатами дослідно-промислових випробувань розроблених бор-фосфор-оксидних каталізаторів, промотованих оксидами вольфраму, цирконію та їх сумішшю, на ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш, Івано-Франківська обл.).

Основний зміст роботи викладено в таких публікаціях:

1. Івасів В. В. Одержання метакрилової кислоти на ванадійвмісних каталізаторах в газовій фазі / В. В. Івасів // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – №4/6 (58). – С. 10–12. (**Index Copernicus**).
2. Nebesnyi R. Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2013. – V. 6, N 6(66). – С. 40–42. (**Index Copernicus**) (Здобувачем здійснено постановку завдання, встановлення оптимальних умов процесу, теоретичну інтерпретацію результатів досліджень).
3. Nebesnyi R. The kinetic of the gas phase aldol condensation reaction of propionic acid with formaldehyde on $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ catalyst / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, V. Zhyznevskiy, Y. Dmytruk // Chemistry & Chemical Technology. – Lviv. – 2014. – V. 8. – № 1. – Р. 29–34. (**Scopus**) (Здобувачем здійснено постановку завдання, розрахунок кінетичних параметрів, розроблення кінетичної моделі, теоретичну інтерпретацію результатів досліджень).
4. Dmytruk, Y. Optimum conditions determination of methyl methacrylate obtaining over tungsten-containing catalyst / Y. Dmytruk, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, S. Maykova // Eastern-European Journal

- of Enterprise Technologies. – 2015. – Vol. 4, Issue 6(76). – P. 4–7. (**Scopus**) *(Здобувачем здійснено постановку завдання, встановлення впливу метанолу та оптимальних умов процесу, теоретичну інтерпретацію результатів досліджень).*
5. Небесна, Ю. В. Промотування основними оксидами B_2O_3 - P_2O_5 / SiO_2 каталізатора процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти / Ю. В. Небесна, В. В. Івасів, Р. В. Небесний, Н. І. Лапичак // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2015. – № 25.6. – С. 211–216. (**Index Copernicus**) *(Здобувачем здійснено постановку завдання, встановлення оптимального складу каталізатора, узагальнення отриманих результатів).*
 6. Небесна, Ю. В. Дослідження технологічних та кінетичних закономірностей сумісного одержання метакрилатів на цирконійвмісних каталізаторах / Ю. В. Небесна, В. В. Івасів, Р. В. Небесний // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 5, Т. 6 (77). – С. 49–52. (**Scopus**) *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення кінетичних закономірностей, теоретичну інтерпретацію результатів досліджень).*
 7. Дмитрук, Ю. В. Альдольна конденсація метилпропіонату з формальдегідом на B_2O_3 – P_2O_5 – WO_3 / SiO_2 каталізаторах / Ю. В. Дмитрук, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, О. О. Мацьків // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – 2015. – № 39. – С. 98–102. (**Index Copernicus**) *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення впливу вмісту оксиду вольфраму в каталізаторі на каталітичну активність, теоретичну інтерпретацію результатів досліджень).*
 8. Лапичак Н.І. Розробка нових каталітичних систем на основі оксидів B_2O_3 та P_2O_5 для одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти / Н.І. Лапичак, В.В. Івасів, Р.В. Небесний, С.В. Майкова // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2016. – № 4/4 (30). – С. 4 – 7. (**Index Copernicus**) *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення впливу умов процесу на технологічні параметри одержання метакрилатів, узагальнення отриманих результатів).*
 9. Larychak N. Synthesis of acrylates from methyl propionate, propionic acid and formaldehyde in the gas phase on solid catalysts / N. Larychak, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, Z.G. Pikh, I.I. Shpyrka // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – № 5/6 (83). – P. 44 – 48. (**Scopus**) *(Здобувачем здійснено обґрунтування мети досліджень, визначення оптимальних умов одержання метакрилатів, розрахунок та інтерпретацію отриманих результатів).*
 10. Івасів В.В. Синтез акрилатів з метилпропіонату та пропіонової кислоти на B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 / SiO_2 каталізаторі, промотованому основними оксидами / В.В. Івасів, З.Г. Піх, Н.І. Лапичак // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – 2018. – № 26. – С. 66–70. (**Index Copernicus**) *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення впливу вмісту основних оксидів на вихід та селективність одержання метакрилатів, теоретичну інтерпретацію результатів досліджень).*
 11. Жизневський В. М. Фізико-хімічні властивості твердих каталізаторів газозфазної конденсації карбонільних сполук / В. М. Жизневський, В. В. Івасів, С. В. Шибанов, В. В. Кочубей // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2006. – № 553 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С.169-171. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, встановлення взаємозв'язку між фізико-хімічними та каталітичними властивостями каталізаторів конденсації карбонільних сполук, розрахунок та інтерпретацію отриманих результатів).*
 12. Небесний Р. В. Конденсація оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом в акрилову та метакрилову кислоти у газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 3. – С. 35-36. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, синтез каталізаторів, встановлення оптимальних умов одержання метакрилової кислоти, теоретичну інтерпретацію результатів досліджень).*
 13. Небесний Р. В. Конденсація метилацетату з формальдегідом у метилакрилат на молібденвмісних каталізаторах в газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов, С. В. Майкова // Вісник Національного університету

- "Львівська політехніка". – 2009. – № 644 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 132-134. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, синтез каталізаторів, встановлення впливу вмісту оксиду молібдену на каталітичні властивості каталізаторів, теоретичну інтерпретацію результатів досліджень).*
14. Жизневський В. М. Одержання акрилатних мономерів газофазно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі / В. М. Жизневський, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, С. В. Шибанов // Доповіді НАН України. – 2010. – № 10. – С. 114-118. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, синтез каталізаторів, встановлення оптимального каталізатора синтезу метакрилової кислоти, теоретичну інтерпретацію результатів досліджень).*
 15. Небесний Р. В. Конденсація оцтової кислоти з формальдегідом у акрилову кислоту на В–Р–Мо–Сs–O_x каталізаторах в газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов, С. В. Майкова // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2010. – № 667 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 196-199. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, синтез каталізаторів, встановлення впливу вмісту оксиду цезію на каталітичні властивості каталізаторів, теоретичну інтерпретацію результатів досліджень).*
 16. Небесний Р. В. Одержання метакрилової кислоти в присутності В₂О₃–Р₂О₅–WО₃/SiO₂ каталізаторів / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, Ю. В. Дмитрук, С. В. Шибанов // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2011. – № 700 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 205-207. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, синтез каталізаторів, встановлення оптимальних умов одержання метакрилової кислоти, розрахунок та інтерпретацію отриманих результатів).*
 17. Івасів В. В. Фізико-хімічні властивості поверхні В₂О₃ – Р₂О₅ – MeO_x/SiO₂ каталізаторів та їх вплив на параметри процесу альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом / В. В. Івасів, З. Г. Піх, В. М. Жизневський, Р. В. Небесний // Доповіді НАН України. – 2011. – №11. – С. 126–130. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, встановлення взаємозв'язку між фізико-хімічними та каталітичними властивостями каталізаторів одержання метакрилової кислоти, розрахунок та інтерпретацію отриманих результатів).*
 18. Небесний Р. В. Метакрилова кислота. Одержання конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом у газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, З. Г. Піх // Хімічна промисловість України. – 2012. – № 1. – С. 3–6. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, синтез каталізаторів, визначення впливу умов процесу на параметри одержання метакрилової кислоти, теоретичну інтерпретацію результатів досліджень).*
 19. Небесний Р. В. Оптимальні умови здійснення реакції альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у метакрилову кислоту на В₂О₃–Р₂О₅–WО₃/SiO₂ каталізаторі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Майкова, О. О. Мацьків // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2012 – № 726 : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 184–186. *(Здобувачем здійснено обґрунтування мети досліджень, встановлення оптимальних умов одержання метакрилової кислоти, теоретичну інтерпретацію результатів досліджень).*
 20. Небесний, Р. В. Оптимізація процесу одержання метакрилової кислоти альдольною конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом з використанням кінетичної моделі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, Ю. В. Дмитрук // Хімічна промисловість України. – Київ. – 2013. – № 4. – С. 36–39. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, оптимізацію процесу одержання метакрилової кислоти на основі кінетичної моделі, розрахунок та інтерпретацію отриманих результатів).*
 21. Лапичак Н.І. Одержання акрилатних мономерів з пропіонової кислоти та формальдегіду в присутності метанолу в газовій фазі / Н.І. Лапичак, В.В. Івасів, Р.В. Небесний, О.О. Мацьків, А.-Б.В. Шатан // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 17 (1189). – С. 89 – 93. *(Здобувачем здійснено обґрунтування мети досліджень, визначення впливу умов процесу на технологічні параметри одержання метилметакрилату, теоретичну інтерпретацію результатів досліджень).*

22. Патент №31521 Україна МПК В01J 27/14, В01J 27/20, В01J 32/00, С07С 45/45. Спосіб отримання каталізатора газофазної конденсації карбонільних сполук з формальдегідом / Івасів В. В., Жизневський В. М., Шибанов С. В. – u 2007 14263; Заявл. 19.12.2007; Опубл. 10.04.2008, Бюл.№7 – 4с. *(Здобувачем розроблено формулу корисної моделі та методику синтезу каталізатора)*.
23. Патент №51555 Україна МПК В01J 27/00, В01J 32/00, В01J 37/02, С07С 45/45. Спосіб отримання каталізатора газофазної конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом / Небесний Р. В., Івасів В. В., Жизневський В. М., Шибанов С. В. – u 2009 13685; Заявл. 28.12.2009; Опубл. 26.07.2010, Бюл.№14 – 4с. *(Здобувачем розроблено формулу корисної моделі та методику синтезу каталізатора)*.
24. Патент №87760 Україна МПК В01J 27/18, В01J 27/232, В01J 32/00, В01J 37/02, С07С 45/45. Спосіб отримання каталізатора синтезу акрилатних мономерів у газовій фазі / Небесний Р. В., Івасів В. В., Дмитрук Ю. В., Жизневський В. М. – u 2013 10834; Заявл. 09.09.2013. Опубл. 25.02.2014, Бюл. №14 – 4с. *(Здобувачем розроблено формулу корисної моделі та методику синтезу каталізатора)*.
25. Івасів В. В. Адсорбційні та кислотно-основні властивості $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ каталізаторів конденсації карбонільних сполук / В. В. Івасів, Р. В. Небесний, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов // Тези доп. IV науково-технічної конференції "Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості". – Львів, 11 – 14 вересня 2007. – С.272–273. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, оброблення та узагальнення результатів досліджень)*
26. Небесний Р. В. Одержання акрилової та метакрилової кислот газофазно-каталітичною конденсацією оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов // IV Міжнародна конференція „Сучасні проблеми фізичної хімії”. – Донецьк, 2009. – С. 42–43. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, оброблення та узагальнення результатів досліджень)*
27. Небесний Р. В. Одержання акрилової та метакрилової кислот методом газофазно-каталітичної конденсації / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов // V науково-технічна конференція „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів, 2009. – С. 204–205. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, оброблення та узагальнення результатів досліджень)*
28. Небесний Р. В. Конденсація пропіонової кислоти з формальдегідом на каталізатор кислотного типу в газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, Ю. В. Дмитрук // Матеріали I Міжнародної конференції молодих вчених “ССТ–2010”. – Львів, 25 – 27 листопада 2010 р. – С. 34–35. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, оброблення та узагальнення результатів досліджень)*
29. Дмитрук Ю. В. Встановлення оптимальних умов здійснення процесу одержання метакрилової кислоти в газовій фазі на $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZnO/SiO}_2$ каталізаторі / Ю. В. Дмитрук, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов, // Матеріали Тринадцятої наукової конференції "Львівські хімічні читання - 2011". – Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р. – С. 16. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, оброблення та узагальнення результатів досліджень)*
30. Nebesnyi R. The effect of physical-chemical properties of solid catalysts surface on the parameters of the process of gas phase aldol condensation of propionic acid with formaldehyde / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, V. Zhyznevisky // Conference proceedings of the V International Conference „Modern problems of physical chemistry”. – Donetsk, 5 – 8 September 2011. – P. 58–59. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, оброблення та узагальнення результатів досліджень)*
31. Небесний Р. В. Кінетичні закономірності реакції альдольної конденсації пропіонової кислоти

- з формальдегідом на $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ каталізаторі в газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, Ю. В. Дмитрук // Матеріали II Міжнародної конференції молодих вчених "ССТ-2011". – Львів, 24 – 26 листопада 2011 р. – С. 34–35. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, оброблення та узагальнення результатів досліджень)*
32. Nebesnyi R. Prospects of acrylic acid obtaining by gas phase catalytic condensation of acetic acid with formaldehyde / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, V. Zhyznevsky, Z. Pikh, Y. Dmytruk // Матеріали V науково-технічної конференції „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів, 25-28 квітня 2012 р. – С.79. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, оброблення та узагальнення результатів досліджень)*
33. Небесний Р. В. Ефективний екологічно безпечний метод одержання акрилатних мономерів / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Майкова // Матеріали VIII Міжнародної конференції “Стратегія якості в промисленості и образованіи”. – Варна, Болгарія, 8 – 15 юня 2012 г. – С. 130 – 133. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, оброблення та узагальнення результатів досліджень)*
34. Небесний Р. В. Приготування каталізаторів конденсації карбонільних сполук у газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, В. В. Кочубей, Ю. В. Дмитрук // Матеріали міжнародної наукової конференції "Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин". – Львів, 6 – 8 листопада 2012 р. – С. 50. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, оброблення та узагальнення результатів досліджень)*
35. Nebesnyi R. Prospects of acrylic acid synthesis by catalytic condensation of acetic acid with formaldehyde in gas phase / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, V. Zhyznevsky // Conference proceedings of the VI International Conference „Modern problems of physical chemistry”. – Donetsk, 9 – 12 September 2013. – P. 51. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, оброблення та узагальнення результатів досліджень)*
36. Nebesnyi R. Optimization of Process of Methacrylic Acid Obtaining by Aldol Condensation of Propionic Acid with Formaldehyde Using a Kinetic Model / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak // Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists “ССТ-2013”. November 21-23, 2013. – Lviv, Ukraine. – P. 42 – 43. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, оброблення та узагальнення результатів досліджень)*
37. Дмитрук, Ю. В. Одержання метилметакрилату газозфазною конденсацією метилпропіонату з формальдегідом на $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізаторі / Ю. В. Дмитрук, В. В. Івасів, Р. В. Небесний // Матеріали VI Української конференції «Домбровські хімічні читання – 2015». – Чернівці, 22-25 вересня 2015 р. – С. 100. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, оброблення та узагальнення результатів досліджень)*
38. Lapychak N. Synthesis of methacrylate monomers by combined condensation of propionic acid and methylpropionate in the gas phase / N. Lapychak, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, A-B. Shatan // 5th International Academic Conference “Chemistry and Chemical Technology 2016” (CCT – 2016): Proceedings of the 6th International Youth Science Forum “Litteris et Artibus”. Lviv, November 24 – 26, 2016. – P. 406 – 407. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, оброблення та узагальнення результатів досліджень)*
39. Nebesnyi R. Effect of support nature on the efficiency of B–P–V–W–O_x catalysts of acrylic acid synthesis with aldol condensation of acetic acid with formaldehyde / R. Nebesnyi, I. Kubitska, O. Orobchuk, V. Ivasiv, V. Sydorhuk, S. Khalameida // Chemical technology and engineering : proceedings of the 2nd International scientific conference, June 24–28th, 2019, Lviv, Ukraine. –

2019. – С. 102–104. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, оброблення та узагальнення результатів досліджень)*

40. Ivasiv V. Acrylic acid and methyl acrylate synthesis by oxidative condensation of methanol and acetic acid on mixed oxide catalyst / V. Ivasiv, I. Kubitska, O. Orobchuk, A. Pavliuk, Z. Pikh, R. Nebesnyi // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, Львів, 18–23 травня 2020 р. – 2020. – С. 161–164. *(Здобувачем здійснено постановку завдання, визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, оброблення та узагальнення результатів досліджень)*

АНОТАЦІЯ

Івасів В.В. Теоретичні основи технологій гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів. – 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, 2021.

Дисертація присвячена розробленню наукових основ та технології гетерогенно-каталітичного одержання акрилатних мономерів.

Розроблено нові ефективні каталізатори виробництва метилметакрилату та метакрилової кислоти за реакціями конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом, конденсації метилпропіонату з формальдегідом, та суміщеної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом та естерифікації метанолом. Розроблені каталізатори також є ефективними у процесах виробництва метилакрилату та акрилової кислоти. Встановлено залежності між якісним і кількісним складом розроблених каталізаторів та їх фізико-хімічними і каталітичними властивостями. Встановлено вплив технологічних параметрів на процеси синтезу метилметакрилату та метакрилової кислоти.

Розроблено кінетичні моделі реакцій газофазної конденсації пропіонової кислоти та метилпропіонату з формальдегідом, їх основі яких виконано оптимізацію процесів та розроблено технологічні схеми виробництва акрилатних мономерів конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі. Виконано порівняльний аналіз розроблених каталізаторів та технологій виробництва акрилатних мономерів з існуючими в промисловості, та здійснено дослідно-промислову апробацію.

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

АННОТАЦИЯ

Ивасив В.В. Теоретические основы технологий гетерогенно-каталитического получения акрилатных мономеров. – 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, 2021.

Диссертация посвящена разработке научных основ и технологии гетерогенно-каталитического получения акрилатных мономеров.

Разработаны новые эффективные катализаторы производства метилметакрилата и метакриловой кислоты за реакциями конденсации пропионовой кислоты с формальдегидом, конденсации метилпропионата с формальдегидом, и совмещенной конденсации метилпропионата и пропионовой кислоты с

формальдегидом и этерификации метанолом. Разработанные катализаторы также эффективны в процессах производства метилакрилата и акриловой кислоты. Установлены зависимости между качественным и количественным составом разработанных катализаторов и их физико-химическими и каталитическими свойствами. Установлено влияние технологических параметров на процессы синтеза метилметакрилата и метакриловой кислоты.

Разработаны кинетические модели реакций газофазной конденсации пропионовой кислоты и метилпропионата с формальдегидом, на основе которых выполнено оптимизацию процессов и разработаны технологические схемы производства акрилатных мономеров конденсацией карбонильных соединений в газовой фазе. Выполнен сравнительный анализ разработанных катализаторов и технологий производства акрилатных мономеров с существующими в промышленности, и осуществлено опытно-промышленную апробацию.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, оксидные катализаторы, конденсация, этерификация, акрилатные мономеры, метакриловая кислота, метилметакрилат.

ABSTRACT

Ivasiv V.V. Theoretical basis of technologies of heterogeneous catalytic production of acrylate monomers. – 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, 2021.

The dissertation is devoted to the development of scientific foundations and technologies of heterogeneous catalytic production of acrylate monomers.

New efficient catalysts are developed for methyl methacrylate and methacrylic acid production by reactions of condensation of propionic acid with formaldehyde, condensation of methyl propionate with formaldehyde, and combined condensation of methyl propionate and propionic acid with formaldehyde and esterification with methanol. The effect of technological parameters on the processes of synthesis of methyl methacrylate and methacrylic acid is established.

It is determined that B–P–Zr–W–O_x/SiO₂ catalyst with an atomic ratio of components B:P:Zr:W = 3:1:0,15:0,15 is the most efficient by the yield and selectivity of methyl methacrylate and methacrylic acid. Under the optimal conditions of the process at a temperature of 623 K and the residence time of 12 second, the total yield of methyl methacrylate and methacrylic acid is 46.7% per pass, and 93.3%, taking into account recirculation.

The correlation between the activity of catalysts and the acidity of their surface was established and confirmed, as well as a reverse correlation between acrylate selectivity and the strength of acidic active sites. It is shown that the processes of condensation of methylpropionate, propionic acid and formaldehyde are most efficiently occurring in the pores of a radius of 3.6 - 6 nm on relatively weak acidic active sites with the activation energy of ammonia desorption less than 30 kJ/mol.

The kinetic models of gas-phase methyl methacrylate and methacrylic acid production by condensation reactions are developed, and based on them the process optimization is performed and technological schemes are developed for the heterogeneous catalytic

production of acrylate monomers. A comparative analysis of the developed catalysts and technologies for the production of acrylate monomers with existing in industry has been performed, and experimental and industrial testing was carried out. Industrial implementation of developed methods will eliminate the low-selective step of oxidation of acrolein to methacrylic acid, reduce the total number of stages, increase the selectivity of the target products by ~ 20% and reduce the cost of raw materials by 10-18%.

Keywords: heterogeneous catalysis, oxide catalysts, condensation, esterification, acrylate monomers, methacrylic acid, methyl methacrylate.