

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

НЕБЕСНИЙ РОМАН ВОЛОДИМИРОВИЧ



УДК 541.128.13

**ОДЕРЖАННЯ АКРИЛАТНИХ МОНОМЕРІВ АЛЬДОЛЬНОЮ
КОНДЕНСАЦІЄЮ КАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК В ГАЗОВІЙ ФАЗІ**

Спеціальність 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

АВТОРЕФЕРАТ

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

Львів – 2011

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті “Львівська політехніка”
Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Науковий керівник: *доктор хімічних наук, професор*
Жизневський В'ячеслав Михайлович
Національний університет "Львівська політехніка",
професор кафедри технології органічних продуктів

Офіційні опоненти: *доктор технічних наук, професор,*
заслужений діяч науки і техніки України
Глікін Марат Аронович
Технологічний інститут Східноукраїнського національного
університету імені Володимира Даля, професор кафедри
технології органічних речовин та палива

кандидат хімічних наук, доцент
Федевич Євгеній Васильович
Львівський національний аграрний університет,
доцент кафедри екології та біології

Захист відбудеться "3" червня 2011 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, VIII н. к., ауд. 339).

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

Автореферат розіслано "29" квітня 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07,
кандидат технічних наук, доцент



Дзіняк Б.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Основним напрямком використання акрилатів є виробництво полімерних матеріалів, що володіють цінними технічними властивостями, такими як прозорість, механічна міцність, пластичність, теплостійкість. Широка сфера застосування продуктів на основі акрилатних мономерів зумовлює швидке зростання світового попиту на акрилати. Існуючі промислові методи одержання акрилатних мономерів мають ряд суттєвих недоліків. Зокрема, одержання акрилатів ацетонціангідриновим методом є багатостадійним процесом, при здійсненні якого утворюється значна кількість амонійних відходів; окиснення олефінів (пропілену та ізобутилену) характеризується низькою селективністю утворення цільових продуктів, що зумовлює значні втрати сировини. Саме тому актуальним є розроблення нових, екологічно безпечних і економічно вигідних способів одержання акрилатних мономерів.

Значні перспективи застосування в хімічній промисловості мають процеси конденсації по карбонільній групі, оскільки вони дають можливість одержувати акрилати в дві-чотири стадії з доступної сировини – етилену. Особливої уваги заслуговує одержання таким методом метакрилової кислоти (МАК), адже реалізація даного методу дасть змогу спростити промисловий процес одержання метилметакрилату (ММА) з етилену, який включає стадії оксосинтезу пропіонового альдегіду з етилену, конденсацію пропіонового альдегіду в метакролеїн, його окиснення в МАК і естерифікацію останньої в ММА. Гідрокарбонілюванням етилену в промисловості отримують також пропіонову кислоту (ПК), з якої конденсацією з формальдегідом (ФА) можна безпосередньо отримати МАК. Отже, такий крок дасть змогу виключити низькоселективну стадію окиснення метакролеїну.

Відомі на сьогодні каталізатори конденсації насичених карбонових кислот з ФА є малоефективними, оскільки не забезпечують високого виходу бажаного продукту. Крім того, їх використання потребує значного надлишку одного з реагентів.

Отже, створення ефективного каталізатора конденсації карбонільних сполук в ненасичені карбонові кислоти та розроблення основ технології одержання акрилатних мономерів запропонованим методом є актуальною задачею.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Тематика досліджень пов'язана з науковим напрямком кафедри технології органічних продуктів Національного університету “Львівська політехніка” – “Теоретичні основи створення вискоелективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів і полімерів” і виконувалась за темою ДБ/Кетон “Створення селективних каталітичних систем для процесів синтезу кисневмісних органічних сполук” у рамках науково-технічної програми Міністерства освіти і науки України (номер держреєстрації 0106U000264).

Мета і завдання досліджень. *Метою досліджень* є створення основ технології одержання акрилатних мономерів альдольною конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі на твердих каталізаторах.

Для досягнення цієї мети потрібно було вирішити такі *завдання досліджень*:

- розробити ефективні каталізатори процесу газофазної альдольної конденсації ПК з ФА в МАК;
- встановити оптимальний каталізатор та оптимальні умови процесу газофазної альдольної конденсації ПК з ФА в МАК;
- визначити ефективність розроблених каталізаторів в процесі газофазної конденсації ФА з оцтовою кислотою (ОК) в акрилову кислоту (АК);
- визначити вплив фізико-хімічних властивостей поверхні каталізатора на його каталітичні властивості;
- створити кінетичну модель реакції альдольної конденсації ПК з ФА, здійснити оптимізацію процесу та запропонувати принципову технологічну схему одержання МАК запропонованим методом.

Об'єкт досліджень – альдольна конденсація карбонільних сполук.

Предмет досліджень – альдольна конденсація формальдегіду з карбоневими кислотами на твердих багатокомпонентних каталізаторах в газовій фазі.

Методи дослідження. Проточний метод визначення каталітичних властивостей каталізаторів з наступним хроматографічним аналізом продуктів реакції; диференціальний метод дослідження кінетичних закономірностей перебігу процесу конденсації; термографічний метод аналізу фазового складу розроблених каталізаторів; імпульсна хроматографічна адсорбція та температурно-програмована десорбція для визначення адсорбційних властивостей поверхні розроблених каталізаторів; хроматографічний метод визначення кислотних і основних властивостей поверхні каталізаторів.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше встановлено закономірності реакції газофазної альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом на розроблених ефективних каталітичних системах на основі сумішей оксидів бору та фосфору, промотованих оксидами перехідних металів. Показано, що найбільш ефективним для її здійснення є $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізатор. Встановлено, що розроблений каталізатор також є ефективним у процесі газофазної конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою в акрилову кислоту. Встановлено, що альдольна конденсація пропіонової кислоти з формальдегідом в метакрилову кислоту відбувається на кислотних активних центрах каталізатора помірної сили, а утворення диетилкетону – продукту конденсації двох молекул пропіонової кислоти – на сильних кислотних активних центрах. Визначено кінетичні та активаційні параметри реакції конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом в газовій фазі на твердому каталізаторі, запропоновано кінетичні рівняння перетворення пропіонової кислоти і формальдегіду та утворення метакрилової кислоти і диетилкетону, на основі яких розроблено кінетичну модель реакції.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено високоселективний та активний $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізатор для процесу газофазної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом в метакрилову кислоту, що дозволить з високою ефективністю одержувати метакрилову кислоту з доступної сировини – етилену. На основі розробленої кінетичної моделі виконано оптимізацію процесу конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом в газовій фазі. Створено основи

технології одержання метакрилової кислоти і запропоновано принципову технологічну схему її одержання з виходом метакрилової кислоти 93,5 % при рециркуляції непрореагованих реагентів. Застосування розробленого каталізатора в процесі газофазної альдольної конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою дає можливість одержувати акрилову кислоту з виходом 88,8 % при рециркуляції непрореагованих оцтової кислоти та формальдегіду.

Випробування розробленої каталітичної системи, здійснені на ТОВ “Карпатнафтохім”, підтвердили її високу ефективність та доцільність промислового впровадження.

Результати роботи можна використовувати при створенні промислової технології одержання метакрилової кислоти альдольною конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом в газовій фазі, а також для розробки нових ефективних каталізаторів гетерогенно-каталітичної конденсації карбонільних сполук.

Особистий внесок здобувача. Автор роботи приймав активну участь у постановці проблеми, розробці та опрацюванні методик досліджень, особисто виконав всі експериментальні дослідження, здійснив обробку та узагальнення отриманих результатів, сформулював основні положення дисертаційної роботи та висновки. Експериментальні результати, одержані автором, є найважливішою складовою опублікованих наукових праць, в яких викладено результати дисертації. Внесок автора у вирішення питань, що виносяться на захист, є основним.

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати дисертаційної роботи обговорені на: III Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених „Хімічні проблеми сьогодення” (м. Донецьк, 2009 р.), XII Науковій конференції "Львівські хімічні читання - 2009" (м. Львів, 2009 р.), V Науково-технічній конференції „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (м. Львів, 2009 р.), IV Міжнародній конференції „Сучасні проблеми фізичної хімії” (м. Донецьк, 2009 р.), II Міжнародній конференції “Техническая химия: от теории к практике” (Російська Федерація, м. Пермь, 2010 р.).

Публікації. За результатами експериментальних досліджень опубліковано 6 статей, з них 4 статті у фахових виданнях ВАК України, а також 5 тез доповідей на наукових конференціях та отримано патент.

Об’єм та структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, основної частини (шести розділів), висновків, списку використаних джерел (103 найменування) і 2 додатків. Матеріали основної частини викладені на 112 с., містять 38 рис. і 18 табл. Додаток А містить 6 табл. Загальний обсяг дисертації – 140 с.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми одержання акрилатних мономерів, сформульовано мету дисертаційної роботи та задачі досліджень, висвітлено наукову новизну та практичне значення роботи, наведено інформацію про апробацію роботи та публікації, в яких відображено основний зміст роботи.

У першому розділі проаналізовано сучасний стан досліджень в області одержання акрилатних мономерів. Здійснено критичний аналіз методів їх одержання, розглянуто особливості перебігу процесів газофазної альдольної

конденсації карбонільних сполук в присутності твердих каталізаторів. Встановлено переваги одержання акрилатів альдольною конденсацією насичених карбонових кислот з ФА над іншими методами та обґрунтовано необхідність подальших досліджень в цій області. Висвітлено особливості механізму реакцій конденсації карбонільних сполук. На основі здійсненого огляду літературних джерел сформульовано мету і основні завдання досліджень.

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 "МОН" (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 каталізаторах на основі сумішей оксидів бору та фосфору, промотованих оксидами цинку, ванадію, молібдену або вольфраму, нанесених на силікагель (табл. 1).

Таблиця 1

Склад та площа питомої поверхні каталізаторів

Kt	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:Ме	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	Kt	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:Ме	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$
K ₁	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - ZnO	3:1:0,1	310	K ₉	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - MoO ₃	3:1:0,1	347
K ₂	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - ZnO	3:1:0,3	398	K ₁₀	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - MoO ₃	3:1:0,3	374
K ₃	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - ZnO	3:1:0,6	423	K ₁₁	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - MoO ₃	3:1:0,6	389
K ₄	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - ZnO	3:1:1,0	437	K ₁₂	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - MoO ₃	3:1:1,0	390
K ₅	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - V ₂ O ₅	3:1:0,1	297	K ₁₃	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - WO ₃	3:1:0,1	358
K ₆	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - V ₂ O ₅	3:1:0,3	316	K ₁₄	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - WO ₃	3:1:0,3	389
K ₇	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - V ₂ O ₅	3:1:0,6	330	K ₁₅	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - WO ₃	3:1:0,6	412
K ₈	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - V ₂ O ₅	3:1:1,0	335	K ₁₆	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - WO ₃	3:1:1,0	417

Примітка: Kt – каталізатор, $S_{\text{пит}}$ – площа питомої поверхні каталізатора.

Каталітичні властивості каталізаторів 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. В умовах здійснення реакції на всіх досліджених каталізаторах єдиним побічним продуктом є диетилкетон (ДЕК) – продукт конденсації двох молекул ПК.

При дослідженні процесу конденсації ПК з ФА на B₂O₃ – P₂O₅ – ZnO/SiO₂ каталітичних системах встановлено, що з підвищенням температури конверсія

вихідних реагентів рівномірно збільшується. Максимальна конверсія ПК досягається на катализаторі з атомним співвідношенням $Zn/P = 0,3$ (K_2), і становить 61,8 % при температурі 683 К (рис.1).

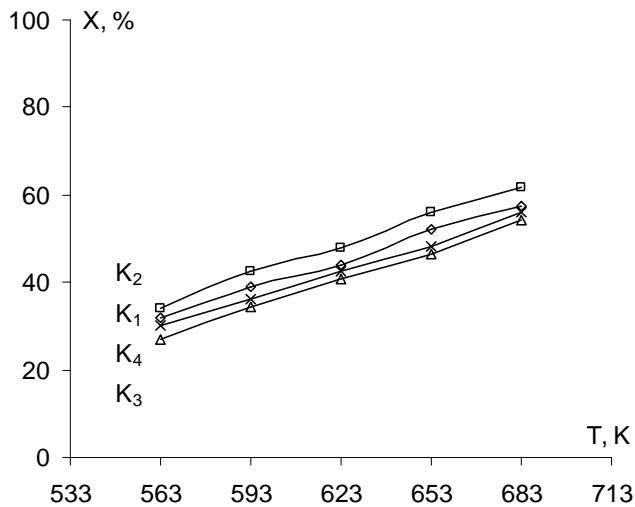


Рис. 1. Вплив температури на конверсію ПК у присутності катализаторів $K_1 - K_4$; час контакту 12 с.

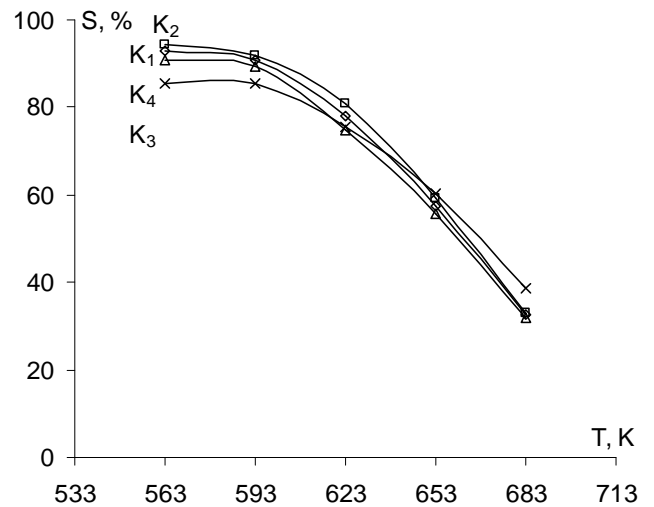


Рис. 2. Вплив температури на селективність утворення МАК у присутності катализаторів $K_1 - K_4$; час контакту 12 с.

Селективність утворення МАК мало залежить від вмісту цинку в катализаторі (рис. 2). Максимальна селективність утворення МАК становить 94,4 % на катализаторі K_2 (температура 563 К). На всіх катализаторах, промотованих оксидом цинку, селективність утворення МАК при температурах здійснення процесу понад 593 К різко знижується. Найвищий вихід – 39,0 % – одержано на катализаторі з атомним співвідношенням $Zn/P = 0,3$ (K_2) при температурі 593 К (конверсія ПК 42,4 %, селективність утворення МАК 92,0 %).

На каталітичних системах, промотованих оксидом ванадію, конверсія реагентів при збільшенні вмісту промотора та підвищенні температури зростає (рис. 3). Так, при збільшенні вмісту ванадію конверсія ПК поступово збільшується від 38,7 – 43,8 % при температурі 563 К до 81,5 – 83,8 % при температурі 683 К. Проте,

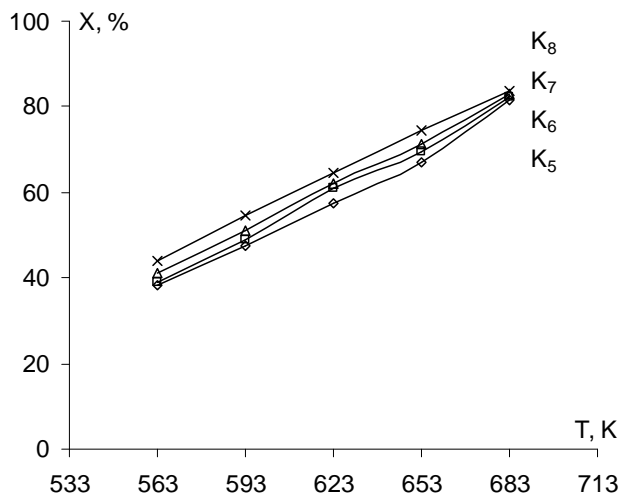


Рис. 3. Вплив температури на конверсію ПК у присутності катализаторів $K_5 - K_8$; час контакту 12 с.

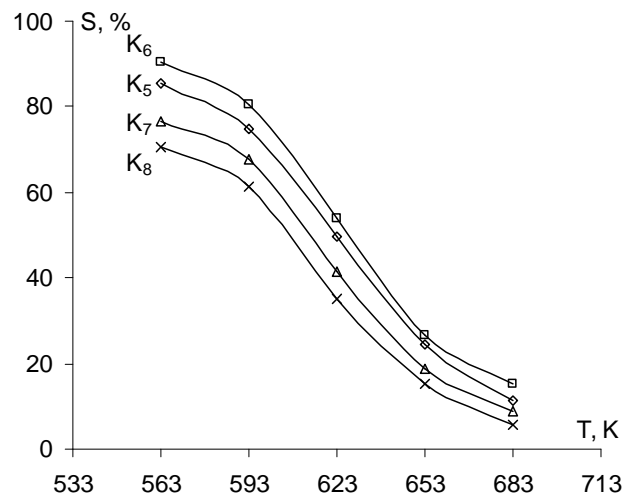


Рис. 4. Вплив температури на селективність утворення МАК у присутності катализаторів $K_5 - K_8$; час контакту 12 с.

підвищення температури негативно впливає на селективність утворення МАК (рис. 4). Найвищої селективності досягнуто на катализаторі з атомним співвідношенням $V/P = 0,3$ (K_6) при температурі 563 К – 90,4 %. При 593 К селективність зменшується до 80,5 %, проте в цих умовах спостерігається максимальний вихід МАК – 39,4 %.

З рис. 6 видно, що при використанні каталітичних систем, промотованих оксидом молибдену, утворення МАК з високою селективністю відбувається при невеликому вмісті промотора (до атомного співвідношення $Mo/P = 0,3$). Так, на катализаторах K_9 , K_{10} при здійсненні конденсації ПК з ФА при температурі 563 – 593 К селективність за основним продуктом склала 89,1 – 91,0 % ($Mo/P = 0,1$) та 86,2 – 87,2 % ($Mo/P = 0,3$).

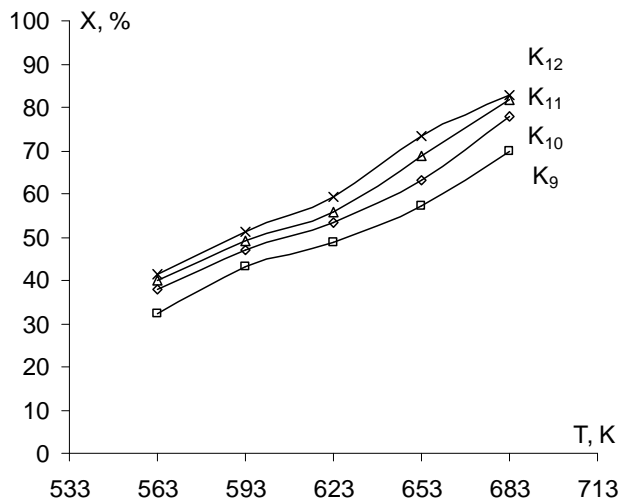


Рис. 5. Вплив температури на конверсію ПК у присутності катализаторів K_9 – K_{12} ; час контакту 12 с.

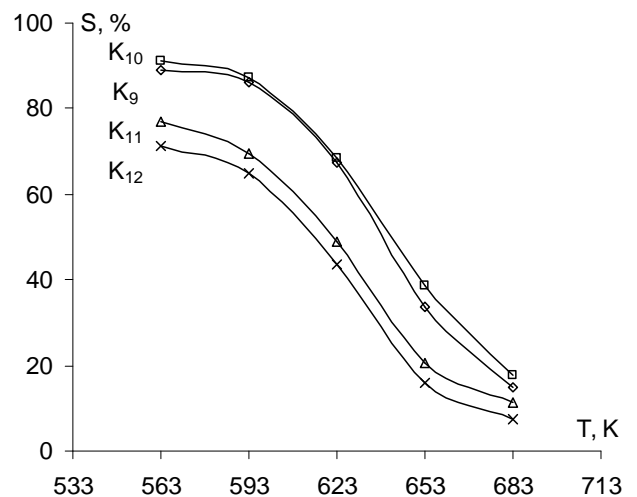


Рис. 6. Вплив температури на селективність утворення МАК у присутності катализаторів K_9 – K_{12} ; час контакту 12 с.

Подальше підвищення вмісту оксиду молибдену в катализаторах зумовлює суттєве зниження селективності процесу. Враховуючи, що при цьому підвищення активності катализатора є незначним (рис.5), то збільшення вмісту оксиду молибдену понад атомне співвідношення $Mo/P = 0,3$ (K_{10}) є недоцільним. Саме на цьому катализаторі спостерігаються максимальні селективність утворення та вихід МАК у всьому досліджуваному інтервалі температур (рис. 5, 6). При оптимальній температурі (593 К) вихід МАК становить 40,2 %.

Вплив вмісту оксиду вольфраму на каталітичну активність $V_2O_5 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ системи є аналогічним впливу інших промоторів (V_2O_5 і MoO_3). Збільшення кількості WO_3 в катализаторі зумовлює поступове збільшення конверсії ПК (рис. 7). Конверсія вихідних реагентів також збільшується з ростом температури. Максимальна конверсія ПК спостерігається на катализаторі K_{16} при температурі 683 К і становить 82,8 %.

Щодо селективності утворення МАК (рис. 8), то високі її значення спостерігаються при порівняно низькій температурі (563 – 623 К) та невеликому вмісті промотора в катализаторі (атомне співвідношення $W/P = 0,1 - 0,3$). Серед катализаторів, промотованих WO_3 , оптимальним за виходом МАК є катализатор K_{14} . На цьому катализаторі отримано максимальний вихід МАК – 44,1 % при температурі здійснення процесу 593 К.

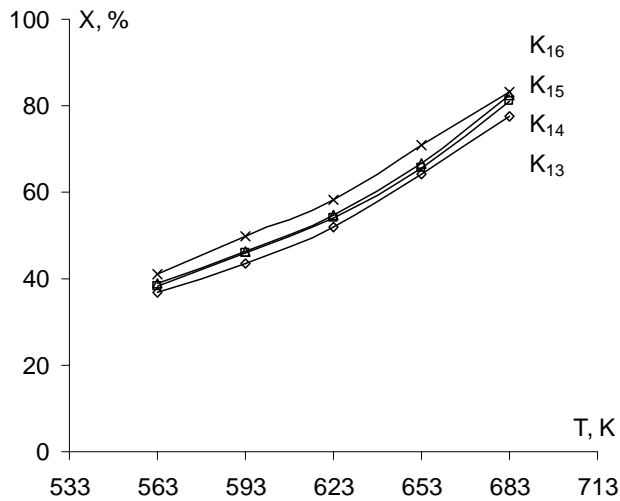


Рис. 7. Вплив температури на конверсію ПК у присутності каталізаторів K_{13} – K_{16} ; час контакту 12 с.

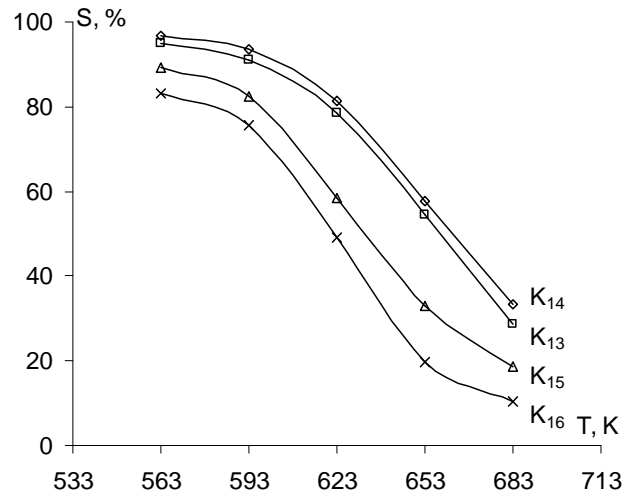


Рис. 8. Вплив температури на селективність утворення МАК у присутності каталізаторів K_{13} – K_{16} ; час контакту 12 с.

Узагальнюючи результати експериментів, наведені на рис. 1 – 8, можна зробити висновок, що використання оксидних каталізаторів кислотного типу на основі суміші оксидів бору, фосфору та оксидів перехідних 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 Me/P становить 0,3; оптимальна температура здійснення процесу – 593 К.

На цих каталітичних системах досліджено вплив часу контакту на параметри конденсації ПК з ФА в газовій фазі. Кращі значення виходу одержано при температурі 593 К (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив часу контакту на каталітичні властивості $B_2O_3 - P_2O_5 - MeO_x/SiO_2$ каталізаторів зі співвідношенням $Me/P = 0,3$ в процесі альдольної конденсації ПК з ФА в газовій фазі (температура 593 К, співвідношення ПК:ФА = 1:1)

Kt	τ_k, c	$X_{ПК}, \%$	$S_{МАК}, \%$	$S_{ДЕК}, \%$	$V_{МАК}, \%$	Kt	τ_k, c	$X_{ПК}, \%$	$S_{МАК}, \%$	$S_{ДЕК}, \%$	$V_{МАК}, \%$
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_k – час контакту; $X_{ПК}$ – конверсія ПК; $S_{МАК}$ – селективність за МАК; $S_{ДЕК}$ – селективність за ДЕК; $V_{МАК}$ – вихід МАК. Розрахунок селективності та виходу зроблено на конверсію ПК.

Як видно з табл. 2, селективність утворення МАК практично не залежить від часу контакту. Селективність утворення ненасиченої кислоти на катализаторах, промотованих оксидами цинку та вольфраму, становить біля 92 та 93 % відповідно. Дещо нижчі значення селективності спостерігалися в присутності катализаторів K_{10} – близько 86 % та K_6 – в області 80 %. Щодо конверсії ПК та виходу МАК, то на всіх досліджених катализаторах 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 газозафазною конденсацією ПК з ФА є температура 593 К та час контакту 12 с.

При виборі кращого катализатора в процесі конденсації ПК з ФА керувалися двома основними критеріями. Перший – це величина виходу основного продукту, другий – селективність його утворення. Для порівняння селективних характеристик катализаторів і вибору кращого катализатора за селективністю утворення МАК порівнювали їх селективність при однаковій конверсії ПК – 40 % (табл. 3).

Таблиця 3

Селективність утворення МАК в процесі конденсації ПК з ФА в газовій фазі (конверсія ПК 40 %, температура 593 К, мольне співвідношення ПК:ФА = 1:1)

Катализатор	Компоненти	Атомне співвідношення В:Р:Ме	$S_{\text{МАК}}, \%$	$S_{\text{ДЕК}}, \%$
K_0	$\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$	3:1	71,2	28,8
K_2	$\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZnO}$	3:1:0,3	92,2	7,8
K_6	$\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5$		80,7	19,3
K_{10}	$\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$		86,3	13,7
K_{14}	$\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$		93,6	6,4

Примітка: $S_{\text{МАК}}$ – селективність за МАК, $S_{\text{ДЕК}}$ – селективність за ДЕК.

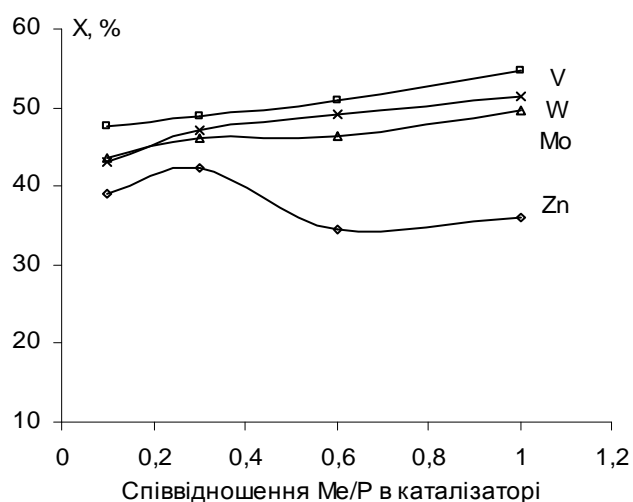


Рис. 9 Вплив складу $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MeO}_x$ катализатора на конверсію ПК при температурі 593 К; час контакту – 12 с.

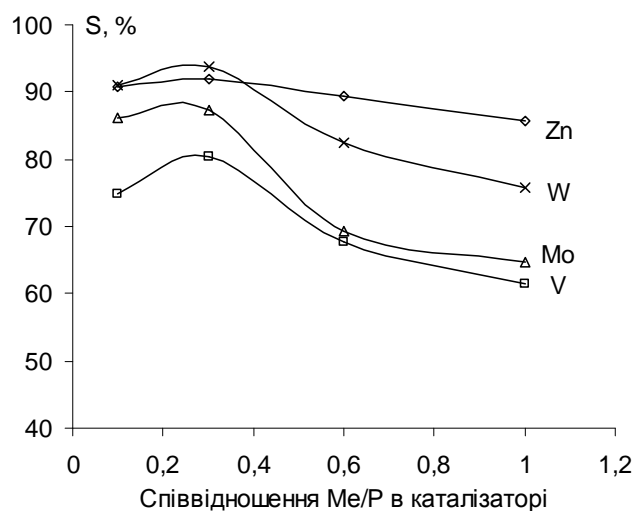


Рис. 10 Вплив складу $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MeO}_x$ катализатора на селективність утворення МАК при температурі 593 К; час контакту – 12 с.

На всіх розроблених каталізаторах залежність селективності утворення МАК від вмісту промотора має максимум при атомному співвідношенні $Me/P = 0,3$ (рис. 10). За значенням селективності утворення МАК $B_2O_3 - P_2O_5 - MeO_x/SiO_2$ каталізатори можна розмістити в такий ряд: K_{14} (93,6 %) > K_2 (92,2 %) > K_{10} (86,3 %) > K_6 (80,7 %) (табл. 3). Отже, $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ каталітична система проявляє найвищу селективність утворення цільового продукту в досліджуваному процесі при високій конверсії вихідних реагентів (рис. 9, 10).

За максимальним виходом МАК в оптимальних умовах $B_2O_3 - P_2O_5 - MeO_x/SiO_2$ каталітичні системи можна розмістити в ряд: $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ (44,1 %) > $B_2O_3 - P_2O_5 - MoO_3/SiO_2$ (40,2 %) > $B_2O_3 - P_2O_5 - V_2O_5/SiO_2$ (39,4 %) > $B_2O_3 - P_2O_5 - ZnO/SiO_2$ (39,0 %) > $B_2O_3 - P_2O_5$ (21,0 %) (табл. 2). Таким чином, K_{14} є найефективнішим каталізатором здійснення процесу конденсації ПК з ФА в МАК.

Отже, виконані дослідження показали, що каталізатор складу $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ з атомним співвідношенням компонентів $B:P:Me$ 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 непротерованому каталізаторі вихід МАК становив всього 21,0 % при селективності її утворення 71,2 % та конверсії ПК 29,5%.

Ефективність кращої каталітичної системи також досліджено в процесі конденсації ОК з ФА в АК.

Крім АК, в процесі утворювався продукт конденсації двох молекул ОК – ацетон. Вплив температури та складу каталізатора на конверсію ОК аналогічний їх впливу на процес конденсації ПК з ФА (рис. 11). При збільшенні вмісту оксиду вольфраму в каталізаторі і температури здійснення процесу спостерігається підвищення конверсії насиченої кислоти.

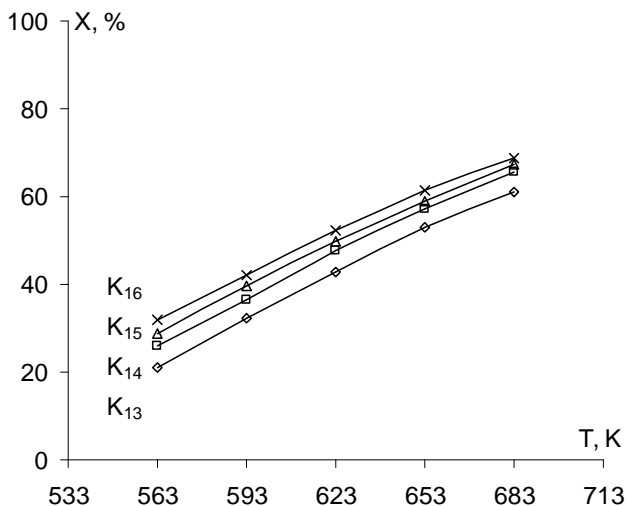


Рис. 11 Вплив температури на конверсію ОК у присутності каталізаторів $K_{13} - K_{16}$; час контакту 12 с.

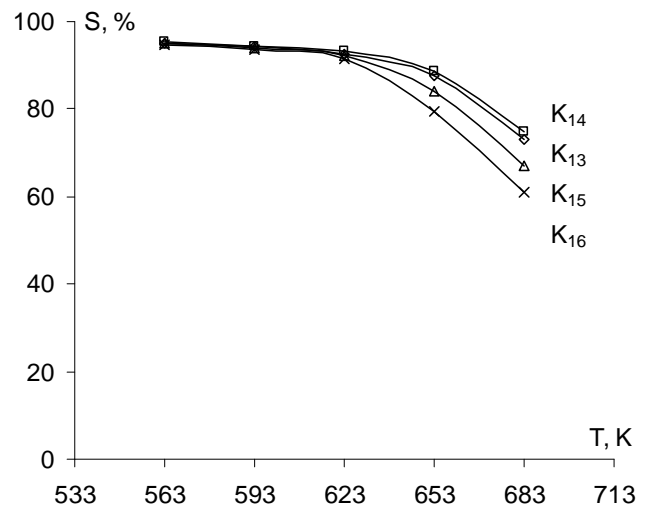


Рис. 12 Вплив температури на селективність утворення АК у присутності каталізаторів $K_{13} - K_{16}$; час контакту 12 с.

Як видно з рис. 12, в інтервалі температур 563 – 623 К селективності утворення АК практично не змінюються на всіх досліджуваних каталізаторах ($K_{13} - K_{16}$) і

мають значення в межах 91,5 – 95,4 %. Конверсія ОК є дещо нижчою, ніж конверсія ПК. Це може бути пов'язано з тим, що молекула ПК має вищу реакційну здатність внаслідок більшої довжиною її вуглецевого ланцюга.

Найвищий вихід АК – 50,7 % – отримано на катализаторі K_{14} . В присутності цього ж катализатора спостерігається і найвища селективність утворення АК. Саме тому на катализаторі K_{14} досліджено вплив часу контакту на перебіг реакції конденсації ОК з ФА. Час контакту змінювали в інтервалі від 2 до 16 секунд.

Як видно з рис. 13, при збільшенні часу контакту до 8 с конверсія ОК помітно зростає в усьому температурному інтервалі здійснення процесу. Максимальна конверсія ОК при цьому часі контакту – 64,5 % – одержана при 683 К. Подальше збільшення часу контакту майже не впливає на конверсію ОК, тому є недоцільним.

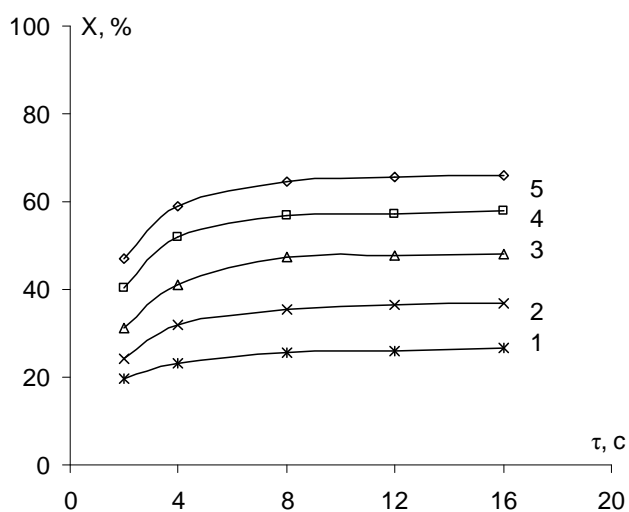


Рис. 13 Вплив часу контакту на конверсію ОК (1-5) у присутності катализатора K_{14} ; температура 563, 593, 623, 653, 683 К.

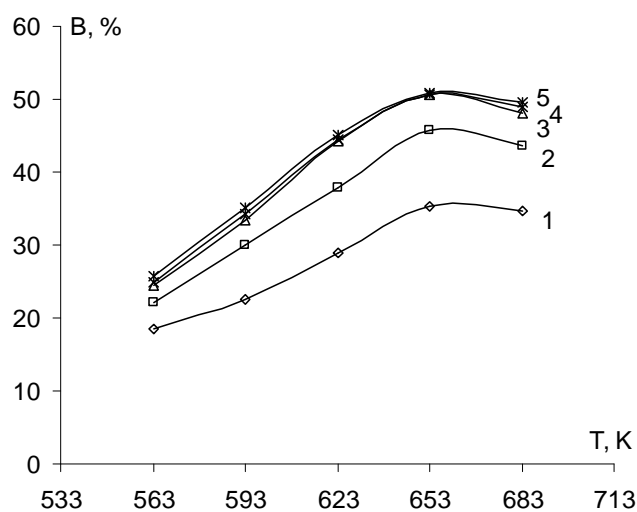


Рис. 14 Вплив температури на вихід АК (1-5) у присутності катализатора K_{14} ; час контакту 2, 4, 8, 12, 16 с.

Як і в процесі конденсації ПК з ФА, час контакту майже не впливає на селективність утворення АК. 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 катализаторі K_{14} є значно вищою, ніж при конденсації ПК з ФА. Так, при 683 К мінімальна селективність утворення АК становить 73,9 %, а МАК – 32,4 %. Вплив часу контакту на вихід АК є аналогічним його впливу на конверсію ОК. Таким чином, час контакту 8 с можна вважати оптимальним для здійснення процесу конденсації ОК з ФА на досліджуваному катализаторі. Залежність виходу АК від температури здійснення процесу має максимум при 653 К при всіх часах контакту. Отже, 653 К – оптимальна температура здійснення досліджуваного процесу.

Підсумовуючи, можемо сказати, що каталітична система $V_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ є ефективною і в процесі конденсації ФА з ОК. Кращим катализатором для здійснення цього процесу є катализатор K_{14} , використання якого в оптимальних умовах (температура 653 К, час контакту 8 с) дозволило досягнути виходу АК 50,6 % при селективності її утворення 88,8 % та конверсії ОК 57,0 %.

У четвертому розділі досліджено фізико-хімічні властивості поверхні катализаторів і встановлено їх вплив на каталітичні властивості. Всі розроблені

катализатори мають сильно розвинену внутрішню поверхню – від 297,2 до 437,9 м²/г, залежно від типу промотора та його кількості (табл. 1). Збільшення вмісту промотора в катализаторі супроводжується збільшенням його питомої поверхні, що корелює зі збільшенням активності каталітичних систем при зростанні вмісту промотора. Площа питомої поверхні носія (силікагель марки КСС-3) – 600 м²/г. Отже, активна фаза зменшує питому поверхню носія в результаті блокування дрібних пор.

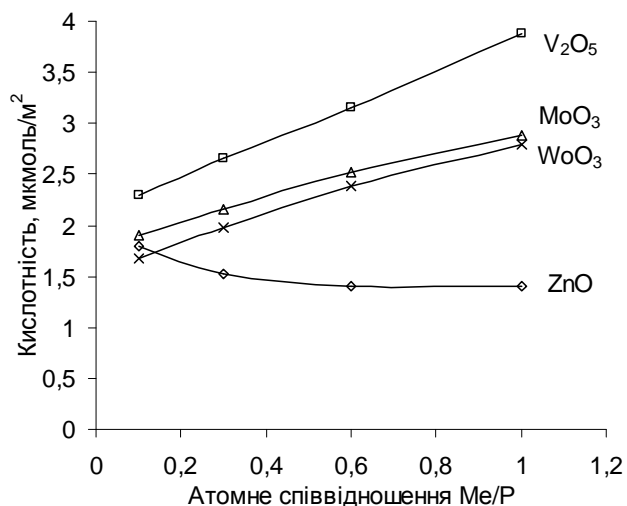


Рис. 15 Вплив вмісту оксидів перехідних металів на кислотність поверхні катализаторів.

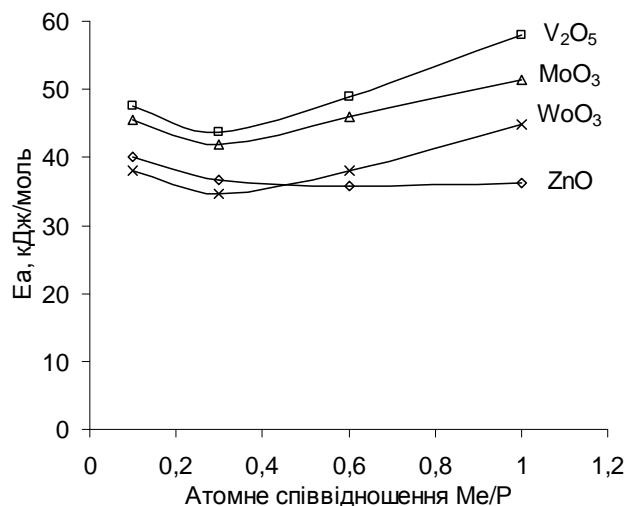


Рис. 16 Вплив вмісту оксидів перехідних металів на енергію активації десорбції NH₃ з поверхні катализаторів.

Як видно з рис. 9, 15, 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 катализатора. Збільшення кількості промотора супроводжується ростом поверхневої кислотності катализаторів, що, в свою чергу, зумовлює збільшення конверсії насиченої кислоти. Найбільша поверхнева кислотність характерна для катализаторів, промотованих V₂O₅ (К₅ – К₈). На цих же каталітичних системах спостерігалася і максимальна конверсія реагентів (рис. 9). Дещо інші залежності спостерігаються на катализаторах, промотованих оксидом цинку. На цих катализаторах значення поверхневої кислотності є найменшими, причому вона знижується зі збільшенням вмісту ZnO в катализаторі (рис. 15). 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 катализаторів К₁ – К₄ 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. 9).

За значеннями поверхневої кислотності катализаторів промотори можна розмістити в ряд: ZnO < WO₃ ≈ MoO₃ < V₂O₅. В такий же ряд можна розмістити розроблені катализатори за їх каталітичною активністю (рис. 9, 15).

Важливою фізико-хімічною характеристикою поверхні катализатора є сила кислотних центрів поверхні, яку визначали за значенням енергії десорбції аміаку з поверхні катализаторів. Порівнюючи дані, наведені на рис. 10 та 16, бачимо, що селективність утворення МАК має обернену залежність від сили 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. 8, 10). 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.

В роботі також досліджено хемосорбцію вихідних реагентів – ПК і ФА – на поверхні каталізаторів. Міцність утримування молекул реагентів корелює з силою кислотних активних центрів (табл. 4, рис. 16). Крім цього, спостерігається кореляція кількості хемосорбованої ПК з активністю та кислотністю поверхні каталізаторів (табл. 4, рис. 9, 15). На основі цього можна припустити, що на першій стадії процесу альдольної конденсації ПК з ФА молекули ПК сорбуються на кислотних центрах поверхні каталізатора. На другій стадії утворені активні комплекси атакуються вільними молекулами ПК і ФА. У випадку взаємодії активованої молекули ПК з молекулою ФА утворюється МАК, а при взаємодії активованої молекули ПК з іншою молекулою ПК утворюється ДЕК.

Таблиця 4

Адсорбція ПК та ФА на поверхні каталізаторів

Kt	Поглинуто ПК, мкмоль/м ²	E_d ПК, кДж моль	Поглинуто ФА, мкмоль/м ²	E_d ФА, кДж моль	Kt	Поглинуто ПК, мкмоль/м ²	E_d ПК, кДж моль	Поглинуто ФА, мкмоль/м ²	E_d ФА, кДж моль
K ₁	0,57	51,8	0,52	47,6	K ₉	0,63	61,6	0,60	57,6
K ₂	0,53	49,2	0,47	44,6	K ₁₀	0,67	60,2	0,61	53,2
K ₃	0,48	48,0	0,44	44,3	K ₁₁	0,71	64,0	0,64	55,4
K ₄	0,47	47,4	0,44	44,0	K ₁₂	0,79	71,8	0,67	63,2
K ₅	0,79	66,3	0,75	62,5	K ₁₃	0,59	56,0	0,55	46,7
K ₆	0,82	65,7	0,78	57,3	K ₁₄	0,62	51,4	0,58	43,1
K ₇	0,89	70,3	0,81	61,1	K ₁₅	0,66	54,4	0,62	48,0
K ₈	0,99	82,3	0,86	72,5	K ₁₆	0,74	63,8	0,64	56,5

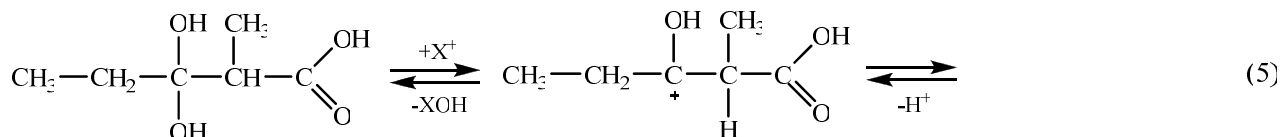
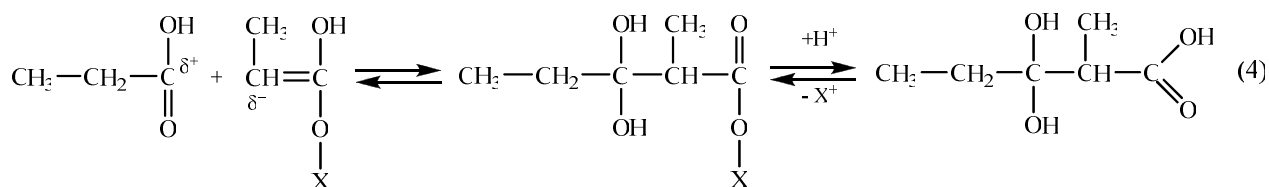
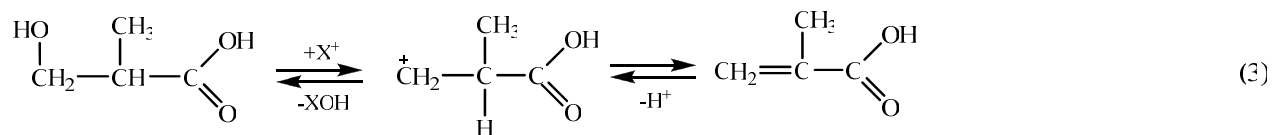
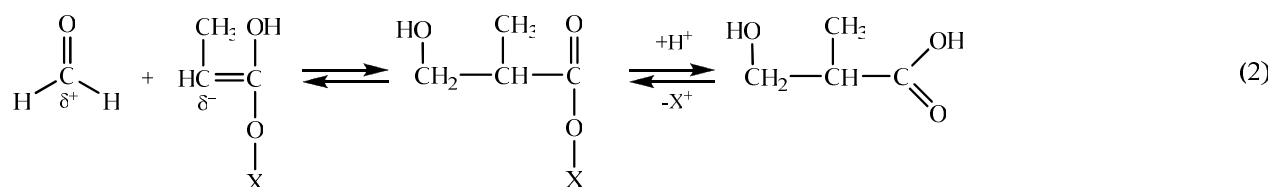
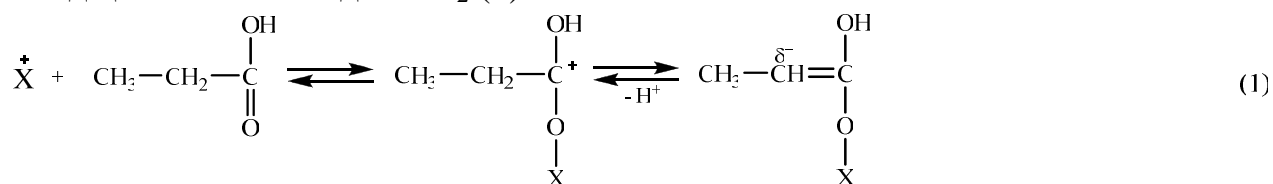
Примітка: Kt – каталізатор, E_d - енергія активації десорбції. Склад каталізаторів наведено в табл. 1.

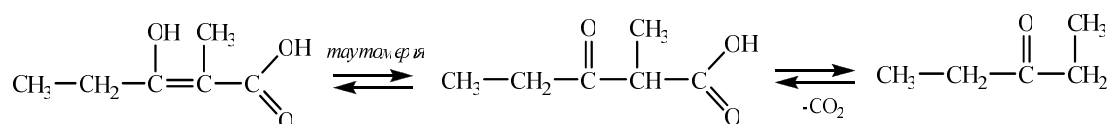
Також здійснено дериватографічні дослідження хімічних сполук, з яких готували каталізатор ($B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$). При програмованому нагріванні цих речовин спостерігався екзотермічний пік у межах 843 – 928 К, який не супроводжується втратою маси і може відповідати процесу утворення кристалічної структури. Величина цього екзоэффекту 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 екзоэффект можна віднести до утворення активної

фази каталізатора. Дані диференційно-термічного аналізу були використані для розрахунку кінетичних параметрів процесу формування активної фази каталізаторів.

Таким чином, на основі фізико-хімічних досліджень можна зробити висновок, що реакція конденсації ПК з ФА відбувається на активних центрах кислотного типу. Активність розроблених каталізаторів зростає зі збільшенням поверхневої кислотності і, незначною мірою, питомої поверхні, а селективність за цільовим продуктом зростає зі зменшенням сили кислотних активних центрів. Метакрилова кислота утворюється на кислотних активних центрах помірної сили, а побічний продукт – диетилкетон – на сильних кислотних центрах каталізатора.

У п'ятому розділі встановлено кінетичні закономірності перебігу реакції конденсації ПК з ФА в присутності $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ каталітичної системи з атомним співвідношенням компонентів $B:P:W = 3:1:0,3$, що є оптимальною за виходом МАК. На основі отриманих експериментальних даних запропоновано наступну схему реакції: першою стадією реакції конденсації ПК з ФА є адсорбція вільними активними центрами поверхні каталізатора (X^+) молекул ПК. В результаті утворюються активовані метиленові компоненти (1), які на другій стадії процесу атакуються з об'єму молекулами ФА (карбонільними компонентами). Наслідком такої взаємодії є утворення адсорбованої 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти (2), від якої відразу ж відщеплюється вода з утворенням МАК (3). У випадку атаки активованої метиленової компоненти іншою молекулою ПК утворюється ДЕК через проміжне утворення адсорбованої 3-гідрокси-2-метилпентанової кислоти (4), від якої відщеплюються вода і CO_2 (5):





На основі наведеної схеми виведено кінетичну модель реакції газозфазно-каталітичної конденсації ПК з ФА:

$$W_{\text{МАК}} = \frac{k_1 \cdot K_1^{\text{еф}} \cdot C_{\text{ПК}} \cdot C_{\text{ФА}}}{1 + K_1^{\text{еф}} \cdot C_{\text{ФА}} + K_2^{\text{еф}} \cdot C_{\text{ПК}}} \quad (1) \quad W_{\text{ДЕК}} = \frac{k_1 \cdot K_2^{\text{еф}} \cdot C_{\text{ПК}}^2}{1 + K_1^{\text{еф}} \cdot C_{\text{ФА}} + K_2^{\text{еф}} \cdot C_{\text{ПК}}} \quad (2)$$

$$W_{\text{ПК}} = k_1 \cdot \frac{K_1^{\text{еф}} \cdot C_{\text{ПК}} \cdot C_{\text{ФА}} + 2 \cdot K_2^{\text{еф}} \cdot C_{\text{ПК}}^2}{1 + K_1^{\text{еф}} \cdot C_{\text{ФА}} + K_2^{\text{еф}} \cdot C_{\text{ПК}}} \quad (3) \quad W_{\text{ФА}} = \frac{k_1 \cdot K_1^{\text{еф}} \cdot C_{\text{ПК}} \cdot C_{\text{ФА}}}{1 + K_1^{\text{еф}} \cdot C_{\text{ФА}} + K_2^{\text{еф}} \cdot C_{\text{ПК}}} \quad (4)$$

На основі експериментальних даних розраховані значення констант швидкостей та енергій активації (табл. 5).

Таблиця 5

Константи швидкості кінетичних рівнянь та їх енергії активації

T, К	$k_1 \cdot 10^7$, дм ³ /м ² ·с	$K_1^{\text{еф}} \cdot 10^{-2}$, дм ³ /м ² ·с	$K_2^{\text{еф}} \cdot 10^{-2}$, дм ³ /м ² ·с
563	2,44	1,96	0,072
593	2,83	3,05	0,241
623	3,24	4,54	0,716
653	3,66	6,52	1,93
E_a , кДж/моль	13,8	40,8	111,6

Примітка: k_1 , $K_1^{\text{еф}}$, $K_2^{\text{еф}}$ – константи швидкості, E_a – енергія активації.

Таким чином, результати виконаних кінетичних досліджень показали, що кінетика процесу конденсації ПК з ФА в МАК в газовій фазі в присутності $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{SiO}_2$ каталітичної системи описується рівняннями (1) – (4). Коефіцієнт кореляції теоретично виведених кінетичних рівнянь з експериментальними даними знаходиться в межах 0,95 – 0,99. Отже, розроблена кінетична модель достатньо добре описує конденсацію ПК з ФА в газовій фазі і її можна використовувати для технологічного розрахунку дослідженого процесу.

У шостому розділі розглянуто технологічні аспекти процесу газозфазно-каталітичної конденсації ПК з ФА в МАК. За розробленою кінетичною моделлю виконано оптимізацію процесу, на основі якої встановлено оптимальні умови його здійснення: температура - 593 К, час контакту - 12 с, концентрація ПК і ФА в реакційній суміші по 0,009 моль/дм³. Згідно з кінетичною моделлю, у даних умовах конверсія ПК становить 47,7 %, вихід МАК 44,6 % при селективності утворення МАК 93,5%.

Запропоновано принципову технологічну схему одержання МАК конденсацією ПК з ФА в газовій фазі (рис. 18).

Здійснено техніко-економічний розрахунок виробництва ММА з етилену через проміжну стадію одержання МАК запропонованим методом.

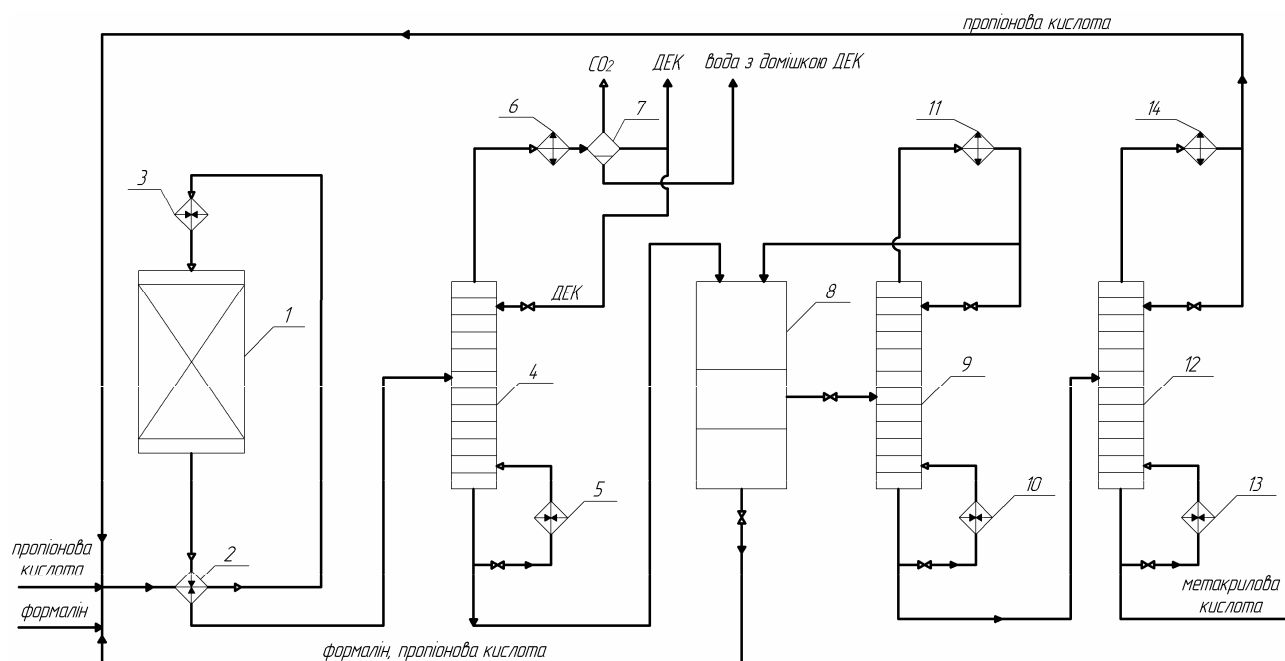


Рис. 18. Принципова технологічна схема одержання МАК газофазною конденсацією ПК з ФА: 1 – реактор; 2, 3 – теплообмінники; 4, 9, 12 – ректифікаційні колони; 5, 10, 13 – кип’ятильники; 6, 11, 14 – конденсатори; 7 – сепаратор, 8 – екстрактор.

ВИСНОВКИ

1. У дисертації наведено теоретичне узагальнення і нове вирішення наукової задачі – розроблення основ технології одержання акрилатних мономерів альдольною конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі на твердих катализаторах, що дозволяє одержувати метакрилову і акрилову кислоти з високими виходом та селективністю при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів.
2. Розроблено нові активні та високоселективні катализатори для здійснення процесу газофазної альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом в метакрилову кислоту на основі суміші оксидів бору, фосфору та вольфраму. Встановлено оптимальне атомне співвідношення компонентів катализатора (В:Р:W = 3:1:0,3). Промотування вихідного $B_2O_3 - P_2O_5/SiO_2$ катализатора 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 %.
3. Встановлено, що розроблений катализатор 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 %.
4. Встановлено, що реакція конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом відбувається на кислотних активних центрах катализатора. Активність розроблених катализаторів зростає зі збільшенням поверхневої кислотності, а селективність за цільовим продуктом – зі зменшенням сили кислотних активних центрів. Встановлено, що метакрилова кислота утворюється на кислотних активних центрах помірної сили, а диетилкетон – на сильних кислотних центрах катализатора.
5. Встановлено кінетичні закономірності перебігу реакції на кращому з досліджених катализаторів. Відповідно до запропонованих кінетичних рівнянь розраховано кінетичні параметри, які добре описують реакцію конденсації

пропіонової кислоти з формальдегідом на розробленому каталізаторі. Створено кінетичну модель, на основі якої виконано оптимізацію процесу.

6. Запропоновано принципову технологічну схему одержання метакрилової кислоти конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом в газовій фазі. Встановлено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу, при яких вихід метакрилової кислоти становить 44,6 % при селективності її утворення 93,5 % та конверсії пропіонової кислоти 47,7 %. У випадку рециркуляції непрореагованих реагентів вихід метакрилової кислоти становить до 93,5 %. Промислове впровадження розробленого методу виробництва метакрилової кислоти дозволить виключити низькоселективну стадію окиснення метакролеїну до метакрилової кислоти при виробництві метилметакрилату з етилену і, таким чином, підвищити сумарний вихід метилметакрилату з 73,9 % до 89,5 %, знизити витрати на сировину на 15,85 % і зменшити кількість стадій виробництва метилметакрилату з етилену з чотирьох до трьох.

Основний зміст роботи викладено в таких публікаціях:

1. 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.

Дисертантом розроблено каталізатори на основі оксидів бору, фосфору та молібдену і досліджено їх активність в процесі конденсації карбонових кислот з формальдегідом.

2. Небесний Р.В. Конденсація метилацетату з формальдегідом у метилакрилат на молібденвмісних каталізаторах в газовій фазі / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов, С.В. Майкова // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2009. – № 644. – С. 132-134.

Дисертантом встановлено можливість застосування $B_2O_3 - P_2O_5 - MoO_3/SiO_2$ каталізаторів для здійснення реакції конденсації метилацетату з формальдегідом.

3. Небесний Р.В. Газофазно-каталітична конденсація формальдегіду з оцтовою кислотою / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов // Катализ и нефтехимия. – 2009. – № 17. – С. 45-48.

Дисертантом експериментально встановлено оптимальні умови здійснення процесу конденсації оцтової кислоти з формальдегідом.

4. Небесний Р.В. Одержання акрилової кислоти газофазною конденсацією на В–Р–Мо–Са–O_x каталізаторі / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов, Ю.В. Дмитрук // Науковий вісник Чернівецького національного університету. – Вип. 473.: Хімія. – 2009. – С. 79-81.

Дисертантом встановлено ефективність В–Р–Мо–Са–O_x каталізаторів в процесі одержання акрилової кислоти в газовій фазі.

5. 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". Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2010. – № 667. – С. 196-199.

Дисертантом встановлено ефективність В-Р-Мо-Сs-О_x каталізаторів в процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в газовій фазі.

6. 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.

Дисертантом здійснено порівняння властивостей твердих оксидних каталізаторів в процесі одержання акрилатних мономерів газофазною конденсацією карбонільних сполук.

7. Пат. 51555 Україна, МПК В01J 27/00, В01J 32/00, В01J 37/02, С07С 45/45. Спосіб отримання каталізатора газофазної конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом / Небесний Р.В., Івасів В.В., Жизневський В.М., Шибанов С.В.; заявник і патентовласник НУ “Львівська політехніка”. – № u200913685; Заявл. 28.12.2009; Опубл. 26.07.2010, Бюл. № 14 – 4с.

Дисертантом розроблено активний та високоселективний каталізатор для здійснення процесу конденсації оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом.

8. Небесний Р.В. Одержання акрилової та метакрилової кислот газофазно-каталітичною конденсацією оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов // IV Міжнародна конференція „Сучасні проблеми фізичної хімії”: Тези доп. – Донецьк, 2009. – С. 42-43.

Дисертантом досліджено вплив вмісту оксиду молібдену на каталітичні властивості В₂О₃ – Р₂О₅ – МоО₃/SiO₂ каталізаторів в процесі конденсації карбонільних сполук.

9. Небесний Р.В. Одержання акрилової та метакрилової кислот методом газофазно-каталітичної конденсації / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов // V науково-технічна конференція „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”: Тези доп. – Львів, 2009. – С. 204-205.

Дисертантом досліджено вплив температури та часу контакту на процес конденсації оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом у газовій фазі.

10. Москвін М.М. Газофазно-каталітична конденсація метилацетату з формальдегідом в метилакрилат / М.М. Москвін, Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов // XII наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2009": Тези доп. – Львів, 2009. – С. Т14.

Дисертантом експериментально встановлено оптимальні умови здійснення процесу газофазної конденсації метилацетату з формальдегідом.

11. Небесний Р.В. Газофазно-каталітична конденсація оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом в акрилову та метакрилову кислоти / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов // III Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених „Хімічні проблеми сьогодення”: Тези доп. – Донецьк, 2009. – С. 68.

Дисертантом встановлено впливу складу оксидних каталізаторів та умов здійснення реакції на параметри конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом.

12. Небесний Р.В. Гетерогенно-каталитическая конденсация уксусной кислоты с формальдегидом на В-Р-Мо-Сs-О_x катализаторе / Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов, Ю.В. Дмитрук // II Міжнародна конференція “Техническая химия: от теории к практике”: Тези доп. – Пермь, Російська Федерація, 2010. – С. 175-178.

Дисертантом здійснено експериментальні дослідження впливу складу В–Р–Мо–Сs–O_x каталізаторів в процесі конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою в газовій фазі.

АНОТАЦІЯ

Небесний Р.В. Одержання акрилатних мономерів альдольною конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04. – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, 2011.

Дисертація присвячена розробленню основ технології одержання акрилатних мономерів альдольною конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі на твердих каталізаторах.

Розроблено активний, високоселективний за метакриловою кислотою та акриловою кислотою В₂O₃ – Р₂O₅ – WО₃/SiO₂ каталізатор конденсації карбонільних сполук в газовій фазі.

Встановлено залежності між фізико-хімічними та каталітичними властивостями розроблених каталізаторів. Встановлено кінетичні закономірності перебігу реакції альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом на кращому каталізаторі. Розроблено кінетичну модель реакції в присутності кращого каталізатора, на основі якої виконано оптимізацію процесу альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом в метакрилову кислоту в газовій фазі.

Розроблено основи технології одержання метакрилової кислоти.

Ключові слова: акрилатні мономери, метакрилова кислота, акрилова кислота, формальдегід, карбонільні сполуки, альдольна конденсація, гетерогенний каталіз, твердий каталізатор.

АННОТАЦИЯ

Небесный Р.В. Получение акрилатных мономеров альдольной конденсации карбонильных соединений в газовой фазе. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04. - Технология продуктов органического синтеза. - Национальный университет "Львовская политехника", Львов, 2011.

Диссертация посвящена разработке основ технологии получения акрилатных мономеров альдольной конденсацией карбонильных соединений в газовой фазе на твердых катализаторах. Создано каталитические системы на основе смесей оксидов бора и фосфора, промотированных оксидами цинка, ванадия, молибдена или вольфрама. Для обеспечения большой удельной поверхности использован силикагель марки КСС-3. Установлено влияние количества промотора, температуры и времени контакта на конверсию реагентов и селективность образования продуктов реакции альдольной конденсации пропионовой кислоты с формальдегидом. В присутствии созданных каталитических систем единственным побочным продуктом является диэтилкетон - продукт конденсации двух молекул пропионовой кислоты. Оптимальными условиями осуществления процесса на всех каталитических системах является температура 593 К и время контакта 12 с. Найдено, что оптимальным является катализатор с атомным соотношением В:Р:W = 3:1:0,3,

использование которого позволило достичь выхода метакриловой кислоты 44,6 % при селективности ее образования 93,5 %.

Эффективность лучшей каталитической системы исследовано в процессе конденсации уксусной кислоты с формальдегидом в акриловую кислоту. Установлено оптимальные условия получения акриловой кислоты - температура 653 К и время контакта 8 с, при которых выход акриловой кислоты составил 50,6 % при селективности ее образования 88,8 %.

Найдено взаимозависимость между каталитическими и физико-химическими свойствами созданных катализаторов. Установлено, что реакция конденсации пропионовой кислоты с формальдегидом происходит на активных центрах кислотного типа. Активность разработанных катализаторов возрастает с увеличением поверхностной кислотности и, в незначительной степени, удельной поверхности, а селективность по целевому продукту возрастает с уменьшением силы кислотных активных центров. Метакриловая кислота образуется на кислотных активных центрах умеренной силы, а побочный продукт - диэтилкетон - на сильных кислотных центрах катализатора.

Лучший катализатор использовано для исследования кинетических закономерностей реакции конденсации пропионовой кислоты с формальдегидом. Разработано кинетическую модель реакции и выполнено оптимизацию газофазной конденсации пропионовой кислоты с формальдегидом в метакриловую кислоту.

Разработано основы технологии получения метакриловой кислоты.

Ключевые слова: акрилатные мономеры, метакриловая кислота, акриловая кислота, формальдегид, карбонильные соединения, альдольная конденсация, гетерогенный катализ, твердый катализатор.

ABSTRACT

Nebesnyi R.V. Acrylate monomers obtaining by aldol condensation of carbonyl compounds in gas phase. - Manuscript.

Dissertation for the award of "Candidate of technical sciences" degree on the specialty 05.17.04. - Technology of organic synthesis. - National University "Lviv Polytechnic", Lviv, 2011.

Dissertation is dedicated to the basics of the technology of acrylic monomers obtaining by aldol condensation of carbonyl compounds in the gas phase on solid catalysts.

An active, highly selective for methacrylic acid and acrylic acid $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ catalyst for the condensation of carbonyl compounds in gas phase has been synthesized.

The relationship between physical-chemical and catalytic properties of the developed catalysts has been established. The kinetic regularities of the aldol condensation reaction of propionic acid with formaldehyde on the best catalyst has been detected. Kinetic model of the reaction in the presence of the best catalyst has been determined and on its base the optimization of the process of aldol condensation of propionic acid with formaldehyde to methacrylic acid in the gas phase has been made.

The basics of technology of methacrylic acid obtaining have been elaborated.

Keywords: acrylic monomers, methacrylic acid, acrylic acid, formaldehyde, carbonyl compounds, aldol condensation, heterogeneous catalysis, solid catalyst.