

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”**

НЕБЕСНА ЮЛІЯ ВІТАЛІЇВНА



УДК 541.128.13

**СУМІСНЕ ОДЕРЖАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ЇХ
ЕСТЕРІВ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОЮ КОНДЕНСАЦІЄЮ
КАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК**

Спеціальність 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

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

Львів – 2016

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник: кандидат технічних наук, старший науковий співробітник
Івасів Володимир Васильович,
докторант кафедри технології органічних продуктів
Національного університету "Львівська політехніка"

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Курта Сергій Андрійович,
професор кафедри органічної та аналітичної хімії ДВНЗ
«Прикарпатський національний університет імені
В. Стефаника» Міністерства освіти і науки України,
м. Івано-Франківськ

кандидат технічних наук, доцент
Бушуєв Андрій Сергійович,
доцент кафедри технології органічних речовини Інституту
хімічних технологій Східноукраїнського національного
університету ім. В. Даля, м. Рубіжне

Захист відбудеться «17» червня 2016 р. о 13 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, Львів, пл. св. Юра 3/4, 8 корп., ауд. 339).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий «16» травня 2016 року.

В.о. вченого секретаря спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07, д.т.н., професор



Скорохода В.Й.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Процеси альдольної конденсації карбонільних сполук займають чільне місце в промисловості органічного синтезу, оскільки дозволяють отримувати цінні речовини, зокрема, ненасичені карбонові кислоти та їх естери, серед яких особливо важливими є акрилова і метакрилова кислоти та їх естери. Ці сполуки легко піддаються полімеризації, а тому широко використовуються для виробництва полімерних матеріалів із хорошими технічними властивостями. Різноманітна сфера застосування акрилатних та метакрилатних мономерів зумовлює щорічне зростання світового попиту на ці речовини. У даний час реалізовано кілька промислових методів одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів, однак усі вони мають суттєві недоліки. Зокрема, ацетонціангідриновий метод характеризується складністю технологічного оформлення та експлуатації внаслідок багатостадійності та необхідності використання високотоксичних мінеральних кислот, зокрема, сульфатної та ціанідної, а недоліком методу окиснення алкенів є невисока загальна селективність процесу, і, як наслідок, великі втрати сировини та складність виділення цільових продуктів.

На противагу цим методам, одержання акрилатних та метакрилатних мономерів шляхом альдольної конденсації карбонільних сполук має ряд переваг, серед яких висока ефективність використання сировини та мала кількість побічних продуктів, відсутність необхідності використання токсичних кислот. Окрім того, реакції альдольної конденсації зробили б можливим промислове одержання метилметакрилату (ММА) та метакрилової кислоти (МАК) з легкодоступної сировини – етилену – усього в дві стадії. Так, у промисловості карбонілюванням етилену отримують метилпропіонат (МП) та пропіонову кислоту (ПК), а їх конденсацією з формальдегідом (ФА) можна одержати ММА та МАК. Перша стадія – синтез МП карбонілюванням етилену – є добре вивченим процесом, вихід МП в якому досягає 99,9 %. Основною перешкодою на шляху до промислової реалізації виробництва ММА та МАК з етилену в дві стадії є недостатня ефективність існуючих каталізаторів процесу конденсації МП з ФА. Тому створення активних та селективних каталізаторів альдольної конденсації естерів насичених карбонових кислот з формальдегідом та розроблення основ технології вказаного процесу є актуальним науково-технічним завданням.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертації відповідає науковому напрямку кафедри технології органічних продуктів Національного університету “Львівська політехніка” – “Теоретичні основи створення високоєфективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів і полімерів”; дисертаційна робота виконана в межах НДР “Створення ефективних каталітичних систем для процесів одержання карбонових кислот, естерів та етерів” (номер держреєстрації 0111U001209).

Мета і завдання досліджень. *Метою досліджень* є розроблення основ технології сумісного одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів гетерогенно-каталітичною альдольною конденсацією карбонільних сполук.

Для досягнення цієї мети потрібно було вирішити такі завдання досліджень:

- розробити ефективні каталізатори процесу газофазної альдольної конденсації МП з ФА в ММА та МАК;
- встановити оптимальний каталізатор та оптимальні умови процесу газофазної альдольної конденсації МП з ФА в ММА та МАК;
- визначити ефективність розроблених каталізаторів у процесі газофазної конденсації ФА з метилацетатом (МАЦ) в акрилову кислоту (АК) та метилакрилат (МА);
- визначити вплив фізико-хімічних властивостей поверхні каталізаторів на їх каталітичні властивості в реакції альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом;
- створити кінетичну модель процесу конденсації МП з ФА, провести оптимізацію процесу;
- розробити принципову технологічну схему одержання ММА та МАК запропонованим методом.

Об'єкт досліджень – альдольна конденсація карбонільних сполук.

Предмет досліджень – альдольна конденсація формальдегіду з естерами насичених карбонових кислот на твердих багатокомпонентних каталізаторах в газовій фазі з одержанням ненасичених карбонових кислот та їх естерів.

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

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше встановлено закономірності процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти альдольною конденсацією метилпропіонату з формальдегідом в присутності розроблених каталізаторах на основі сумішей оксидів бору та фосфору, промотованих основними оксидами та оксидами перехідних металів. Визначено, що оптимальним за виходом та селективністю утворення цільових продуктів промотором є оксид цирконію ZrO_2 . Встановлено, що $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ каталізатор також є ефективним у процесі газофазної конденсації формальдегіду з метилацетатом та дозволяє одержувати одночасно метилакрилат та акрилову кислоту. Встановлено, що активність каталізаторів корелює з їх поверхневою кислотністю, а селективність за метакрилатами має зворотну кореляцію з силою кислотних активних центрів. Показано, що процес конденсації МП з ФА найбільш ефективно відбувається в порах з радіусом 3,6 – 6 нм на слабких кислотних активних центрах з енергією активації десорбції аміаку не вище 30 кДж/моль. Визначено кінетичні закономірності реакції альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом в присутності гетерогенного каталізатора, запропоновано кінетичні рівняння перетворення метилпропіонату і формальдегіду та утворення метилметакрилату, метакрилової кислоти, пропіонової кислоти та діетилкетону, на основі яких розроблено кінетичну модель реакції.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено високоефективну каталітичну систему складу $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ для процесу газофазної конденсації метилпропіонату з формальдегідом, застосування якої дозволяє одержувати одразу два цінні мономери – метилметакрилат та метакриловоу кислоту. На основі розробленої кінетичної моделі здійснено оптимізацію процесу конденсації метилпропіонату з формальдегідом. Створено основи технології сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти з сумарним виходом 64,7 % за один прохід, і 87,6 % з врахуванням рециркуляції метилпропіонату і пропіонової кислоти. Запропоновано принципову технологічну схему процесу. Застосування розробленої каталітичної системи в процесі альдольної конденсації формальдегіду з метилацетатом в газовій фазі дозволяє одержувати акриловоу кислоту та метилакрилат із сумарним виходом 72,2 % при рециркуляції непрореагованих метилацетату та формальдегіду.

Результати випробовувань зразків каталізаторів, проведених на ТОВ "Карпатнафтохім" (м. Калуш Івано-Франківської обл.), підтверджують їх високу ефективність у процесі сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти конденсацією метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі; розроблені каталітичні системи рекомендовані до промислового використання.

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

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати дисертаційної роботи обговорені на: Міжнародній науковій конференції, присвяченій 100-річчю від дня народження професора Дмитра Толопка (м. Львів, 2012 р.), XI відкритій науковій конференції інституту прикладної математики та фундаментальних наук (ІМФН) (м. Львів, 2013 р.), III Міжнародній конференції молодих вчених „ССТ – 2013” (м. Львів, 2013 р.), XIV науковій конференції "Львівські хімічні читання – 2013" (м. Львів, 2013 р.), II Російському конгресі по каталізу "Роскатализ" (м. Новосибірск, 2014 р.), VI Українській конференції "Домбровські хімічні читання" (м. Чернівці, 2015 р.).

Публікації. За результатами експериментальних досліджень опубліковано 7 статей у фахових виданнях України, з них 4 статті у виданнях, що входять до наукометричних баз даних, а також 6 тез доповідей на наукових конференціях та 1 патент на корисну модель.

Об'єм та структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, основної частини (шести розділів), висновків, списку використаних джерел (112 найменувань) і 2 додатків. Матеріали основної частини викладені на 110 с., містять 36 рис. і 20 табл. Загальний обсяг дисертації – 136 с.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми високоефективного одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів, сформульовано мету дисертаційної роботи та завдання досліджень, вказано об'єкт та предмет досліджень, висвітлено наукову новизну та практичну цінність роботи. Наведено інформацію про апробацію роботи та публікації, в яких відображено основний зміст роботи.

У першому розділі розглянуто основні промислові методи одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів, здійснено критичний аналіз цих методів. Особливу увагу присвячено процесу газофазної альдольної конденсації карбонільних сполук як перспективному методу одержання акрилатних та метакрилатних мономерів. Зроблено порівняння різних підходів до створення ефективних каталітичних систем для даного процесу; обґрунтовано необхідність подальших досліджень в цій області. На основі здійсненого огляду літератури сформульовано мету і основні напрямки досліджень.

У другому розділі описано методики експериментів та обробки результатів. Наведено методики приготування каталізаторів, дослідження їх активності та фізико-хімічних властивостей. Каталітичні властивості каталізаторів досліджували в реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром каталізатора. Продукти реакції аналізували методом газової хроматографії. Питому площу поверхні розроблених каталізаторів, їх пористість та розподіл пор за розміром визначали методом теплової десорбції аргону. Визначення кислотних властивостей поверхні каталізаторів здійснювали за імпульсною хроматографічною адсорбцією та температурно-програмованою десорбцією аміаку з поверхні каталізаторів. Кінетичні дослідження проводили на проточній установці у диференційному реакторі в кінетичній області перебігу реакції.

Третій розділ присвячено розробленню ефективних каталізаторів та визначенню оптимальних умов здійснення процесів альдольної конденсації МП та МАЦ з ФА в газовій фазі. Склад досліджених каталізаторів наведено в табл. 1. Для першого етапу досліджень використано каталізатор $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$, який є активним у процесі альдольної конденсації ПК з ФА з утворенням МАК. Загальна кількість активної фази в каталізаторі становить 20 % мас; мольне співвідношення оксидів $B_2O_3:P_2O_5:WO_3 - 3:1:0,6$ відповідно. Дослідження здійснювали при часі контакту 8 с в інтервалі температур $503 \div 683$ К. Як джерело формальдегіду використовували формалін (36%-й розчин ФА у воді). Вихід та селективність утворення продуктів реакції розраховували за МП. 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. 1). Однак у присутності даного каталізатора 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 1

Склад розроблених каталізаторів

Kt	Компоненти	Мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:Me_xO_y$	Kt	Компоненти	Мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:Me_xO_y$
K ₁	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - WO ₃	3:1:0,1	K ₉	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - K ₂ O	3:1:0,3
K ₂	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - WO ₃	3:1:0,3	K ₁₀	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - K ₂ O	3:1:1,0
K ₃	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - WO ₃	3:1:0,6	K ₁₁	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - K ₂ O	3:1:2,0
K ₄	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - WO ₃	3:1:1,0	K ₁₂	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - K ₂ O	3:1:3,0
K ₅	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - Na ₂ O	3:1:0,3	K ₁₃	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - ZrO ₂	3:1:0,1
K ₆	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - Cs ₂ O	3:1:0,3	K ₁₄	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - ZrO ₂	3:1:0,3
K ₇	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - CaO	3:1:0,3	K ₁₅	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - ZrO ₂	3:1:0,6
K ₈	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - Ce ₂ O ₃	3:1:0,3	K ₁₆	B ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ - ZrO ₂	3:1:1,0

Примітка: Kt – каталізатор.

При використанні надлишку МП в реакційній суміші сумарна селективність утворення ММА та МАК різко знижується за рахунок посилення гідролізу МП до ПК (рис. 2). Тому можна зробити висновок, що в присутності кислотного каталізатора 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.

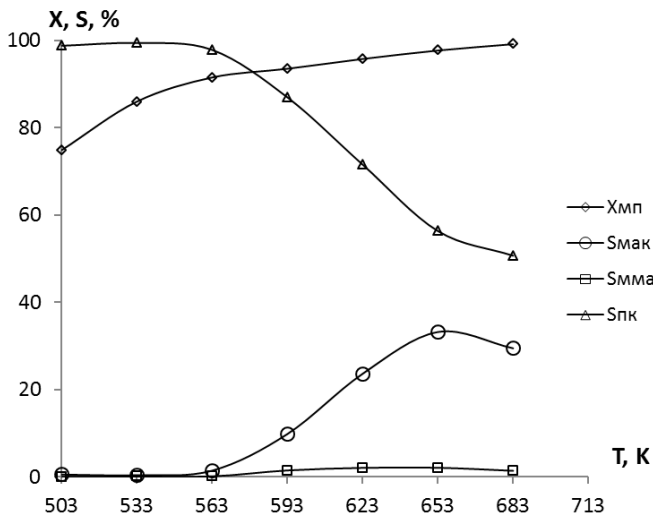


Рис. 1. Залежність параметрів процесу конденсації МП з ФА від температури при часі контакту 8 с.

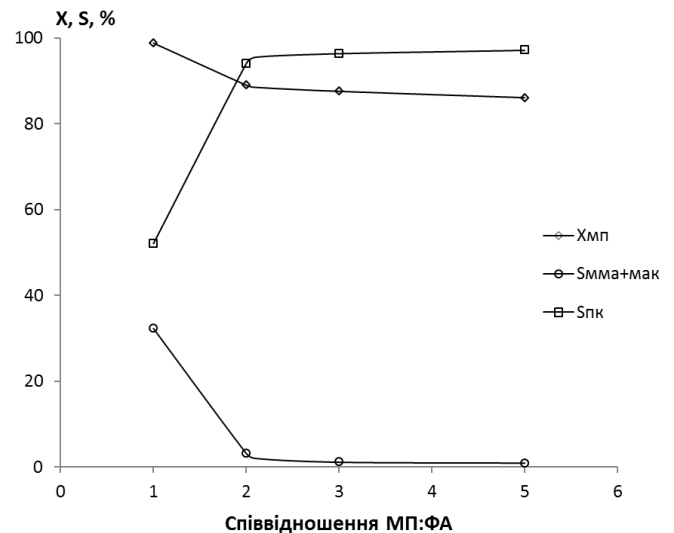


Рис. 2. Залежність параметрів процесу конденсації МП з ФА від надлишку МП при температурі 653 К та часі контакту 8 с

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 змінити 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. 3). 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. 4). 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 %.

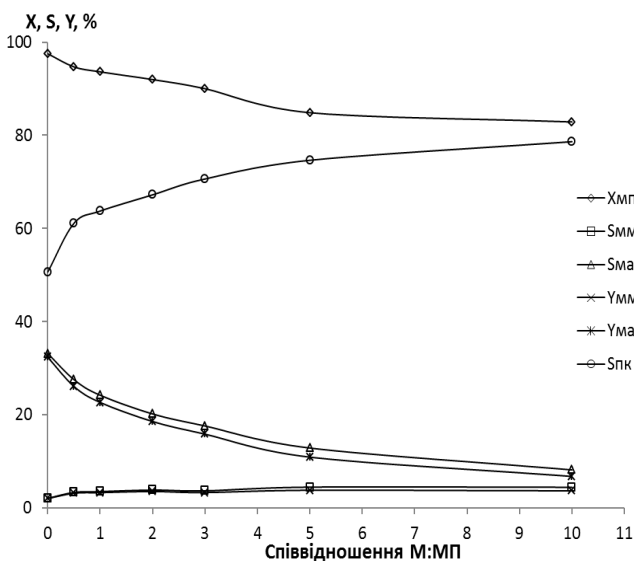


Рис. 3. Залежність параметрів процесу конденсації МП з ФА від вмісту метанолу в реакційній суміші при 653 К та часі контакту 8 с

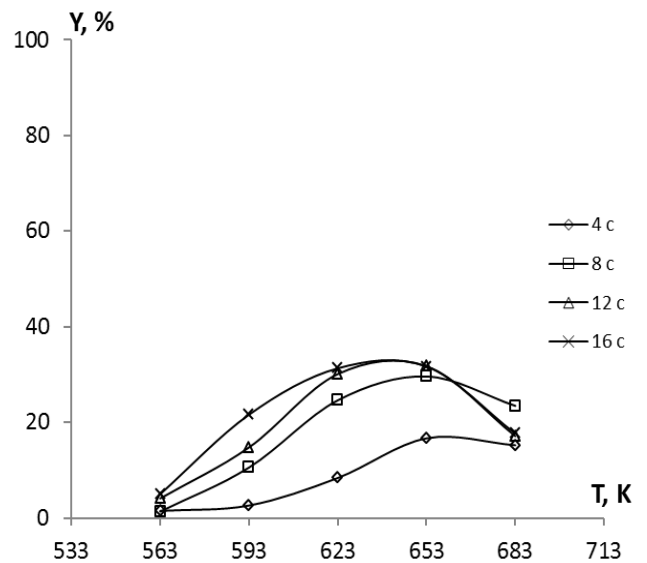


Рис. 4. Залежність сумарного виходу ММА та МАК від температури при різному часі контакту (4 ÷ 16 с)

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. 5);

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_2 з мольним співвідношенням WO_3/P_2O_5 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 $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ 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 $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ 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. 1).

Встановлено, що серед досліджених каталізаторів максимальна конверсія МП спостерігається на каталізаторі K_7 , промотованому CaO (рис. 6). Каталізатор K_9 , 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. 6). На каталізаторі K_5 , промотованому Na_2O , одержано суттєво нижчий вихід метакрилатів – 33,5 %. Каталізатор K_6 , промотований Cs_2O , виявився найменш активним та селективним.

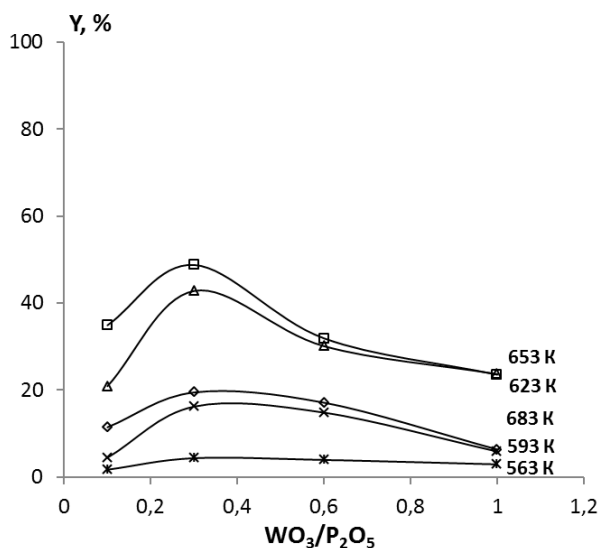


Рис. 5. Залежність сумарного виходу ММА та МАК від мольного співвідношення WO_3/P_2O_5 в каталізаторі в інтервалі температур 563 – 683 К

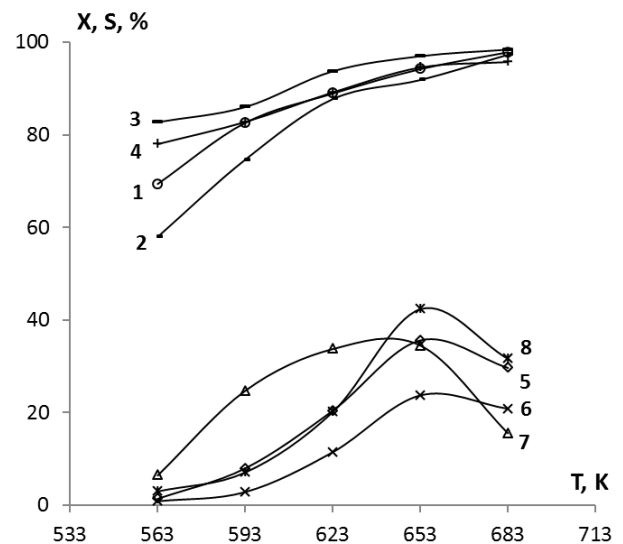


Рис. 6. Залежність конверсії МП (1-4) та сумарного виходу ММА та МАК (5-8) від температури в присутності каталізаторів K_5 , K_6 , K_7 , K_9 відповідно

Таким чином, найкращим промотором до каталізатора $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ серед досліджених основних оксидів є K_2O , оскільки каталізатор 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 каталізатори $K_9 - K_{12}$ з мольним співвідношенням K_2O/P_2O_5 0,3; 1,0; 2,0; 3,0 відповідно (табл. 2). Встановлено, що збільшення вмісту оксиду калію в каталізаторі не сприяє підвищенню селективності утворення метакрилатів та їх виходу. Однак, у присутності каталізатора K_{12} 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 %.

Таблиця 2

Вплив вмісту оксиду калію на каталітичні властивості $B_2O_3-P_2O_5-K_2O/SiO_2$ каталізатора в процесі конденсації МП з ФА

Каталізатор	T, К	X, %	$S_{ПК}$, %	$S_{ММА+МАК}$, %	Каталізатор	T, К	X, %	$S_{ПК}$, %	$S_{ММА+МАК}$, %
K_9	683	95,7	40,0	31,6	K_{11}	683	75,2	42,0	7,5
	653	94,5	45,2	42,4		653	57,6	52,4	11,1
	623	89,2	77,2	20,1		623	23,2	67,9	8,0
	593	82,8	92,9	7,1		593	7,2	76,0	7,9
	563	78,0	97,0	3,0		563	2,3	86,0	–
K_{10}	683	88,5	57,1	5,8	K_{12}	683	96,2	4,8	13,4
	653	75,9	80,9	5,2		653	97,9	5,3	21,1
	623	58,7	94,7	2,5		623	82,6	–	–
	593	34,1	100,0	–		593	23,8	–	7,6
	563	13,4	100,0	–		563	5,9	–	56,9
					533	0,7	–	100	

Примітка: X – конверсія МП, %; $S_{ПК}$ – селективність утворення ПК, %; $S_{ММА+МАК}$ – сумарна селективність утворення ММА та МАК, %.

Отже, каталізатори 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 каталізаторів 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 каталізаторі K_{14} , промотованому ZrO_2 , є вищою, ніж на каталізаторі K_8 , промотованому Ce_2O_3 (рис. 7). Сумарна селективність утворення ММА та МАК та їх

сумарний вихід також є значно вищими при використанні каталізатора $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ при всіх температурах.

Таким чином, ZrO_2 є набагато ефективнішим промотором каталізатора на основі суміші оксидів бору та фосфору, ніж оксиди церію та вольфраму. Окрім цього, каталізатор $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ дозволяє досягти максимуму селективності і виходу при температурі на 30 К нижчій, ніж інші розроблені каталізатори. Тому цей каталізатор використано для подальших досліджень, а саме для визначення впливу вмісту ZrO_2 на активність каталізатора в процесі сумісного одержання ММА та МАК конденсацією МП з ФА.

Досліджено каталізатори $K_{13}-K_{16}$ з мольним співвідношенням ZrO_2/P_2O_5 0,1; 0,3; 0,6; 1,0 відповідно. Встановлено, що конверсія МП є високою на всіх досліджених каталізаторах і при температурах 623 К і вище має значення понад 92 % (рис. 8). Найвища сумарна селективність утворення метакрилатів становить 65,4 % при 623 К на каталізаторі K_{14} . В цих же умовах одержано максимальне значення виходу ненасичених продуктів 63,2 % (рис. 7). 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 каталізатор K_{14} , у якому мольне співвідношення ZrO_2/P_2O_5 становить 0,3.

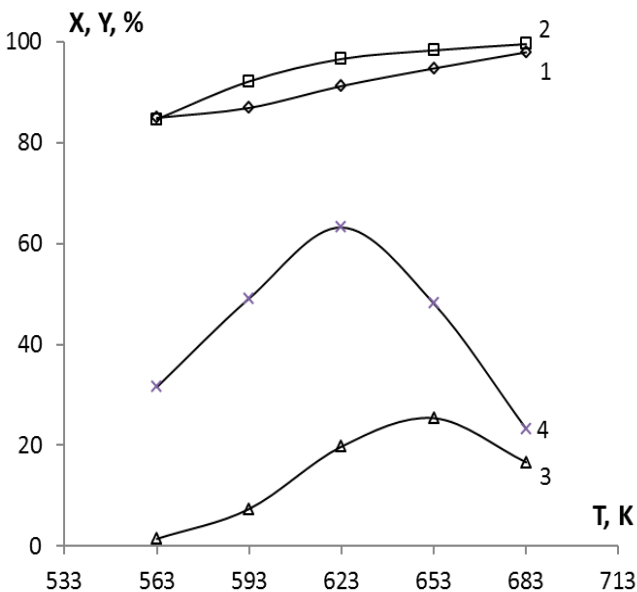


Рис. 7. Залежність конверсії МП (1-2) та сумарного виходу ММА та МАК (3-4) від температури в присутності каталізаторів K_8 , K_{14} відповідно

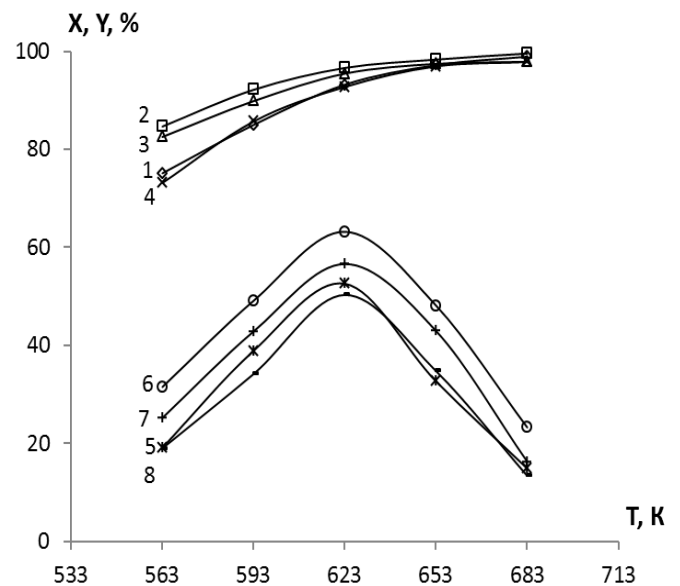


Рис. 8. Залежність конверсії МП (1-4) та сумарного виходу ММА та МАК (5-8) від температури в присутності каталізаторів $K_{13}-K_{16}$ відповідно

Активність каталізатора K_{14} , 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 катализаторі визначено оптимальні умови здійснення процесу альдольної конденсації МАЦ з ФА, а саме температуру та час контакту. Як видно з рис. 9 та 10, 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.

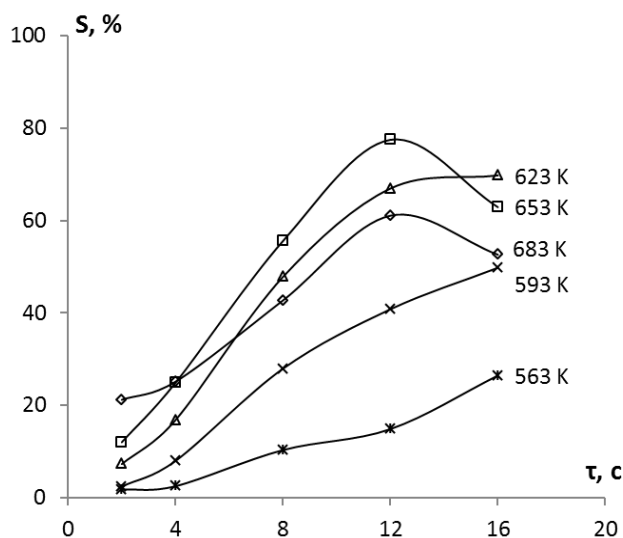


Рис. 9. Залежність сумарної селективності утворення МА та АК від часу контакту в інтервалі температур 563 – 683 К

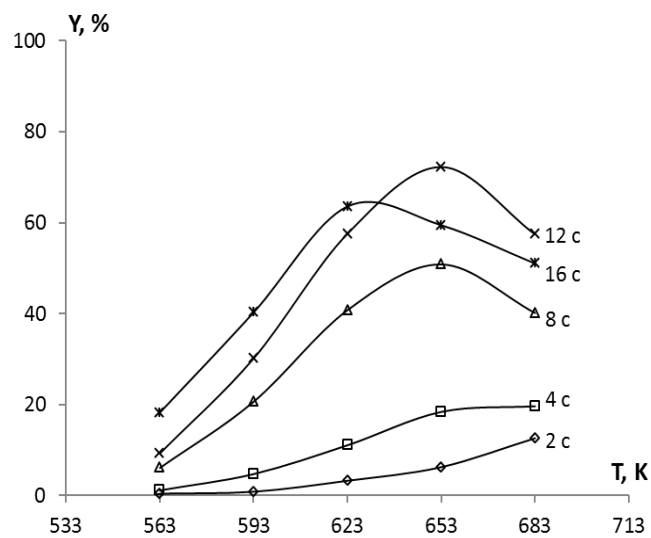


Рис. 10. Залежність сумарного виходу МА та АК від температури при часах контакту 2 – 16 с

Таким чином, катализатор $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ із мольним співвідношенням компонентів $ZrO_2:P_2O_5$ 0,3 є активним і в процесі газофазної конденсації МАЦ з ФА. При температурі 653 К та часі контакту 12 с цей катализатор дозволяє досягти сумарного виходу МА та АК 72,2 % за один прохід при сумарній селективності їх утворення 77,4 % та конверсії метилацетату 93,2 %.

У четвертому розділі наведено результати дослідження фізико-хімічних властивостей поверхні катализаторів та встановлено їх зв'язок з активністю катализаторів у процесі альдольної конденсації МП з ФА. Для цього визначено питому площу поверхні катализаторів, кислотні властивості поверхні та пористість катализаторів. Питома площа поверхні силікагелю, використаного для приготування катализаторів, становить $500 \text{ м}^2/\text{г}$. Активна фаза катализатора дещо зменшує питому площу поверхні носія в результаті блокування дрібних пор, однак усі досліджені катализатори характеризуються великою внутрішньою поверхнею (табл. 4).

При збільшенні вмісту промотора в складі катализаторів їх питома площа поверхні змінюється незначно. При порівнянні значень $S_{\text{пит}}$ катализаторів,

промотованих основними оксидами (K_5 – K_7 , K_9 – K_{12} , табл. 4), видно, що каталізатор K_7 , 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. Отже, 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_1	0,607	3,30	358	K_9	0,635	3,95	256
K_2	0,547	3,30	389	K_{10}	0,737	3,93	239
K_3	0,636	3,31	412	K_{11}	0,736	4,85	200
K_4	0,639	3,31	417	K_{12}	0,745	4,84	191
K_5	0,758	3,91	249	K_{13}	0,73	3,94	293
K_6	0,772	3,94	254	K_{14}	0,792	3,93	286
K_7	0,782	3,94	274	K_{15}	0,761	3,94	280
K_8	0,81	3,94	284	K_{16}	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_{13} – K_{16}) мають практично однаковий середній радіус пор, проте залежно від вмісту промотора змінюється розподіл пор за розміром (рис. 11). 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. 12).

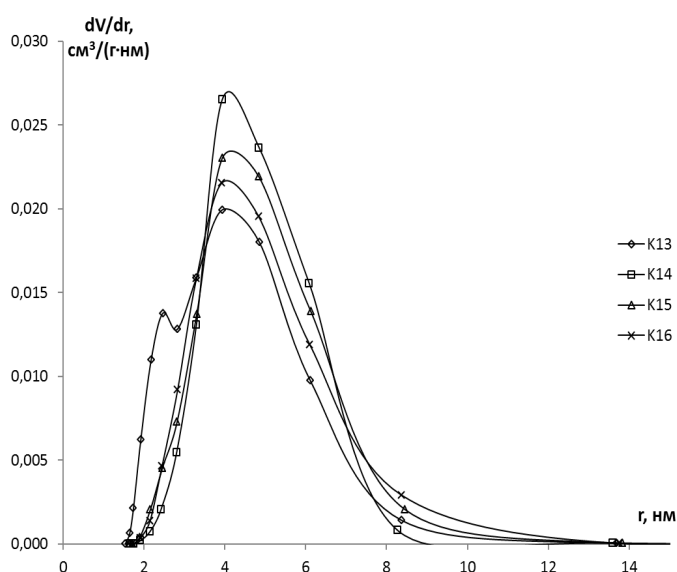


Рис. 11. Диференційний розподіл об'єму пор (dV/dr) каталізаторів K_{13} – K_{16} із різним вмістом ZrO_2 за радіусом (r)

Каталізатор K_{14} , 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.

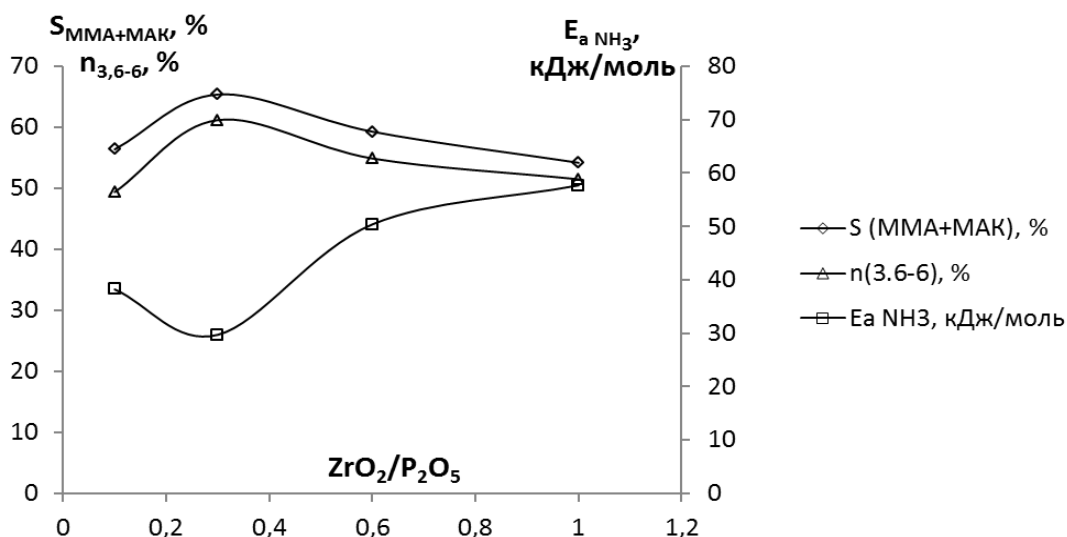


Рис. 12. Залежність сумарної селективності утворення MMA та МАК при температурі 623 К та часі контакту 12 с, частки пор з радіусом 3,6 – 6 нм та енергії активації десорбції аміаку з поверхні каталізаторів від мольного співвідношення ZrO_2/P_2O_5 в каталізаторі

Дослідження кислотності поверхні каталітичних систем, промотованих оксидами вольфраму ($K_1 - K_4$) та цирконію ($K_{13} - K_{16}$), 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 $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ каталітичних систем порівняно з $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2/SiO_2$.

Таблиця 5

Кислотність поверхні каталізаторів, промотованих WO_3 ($K_1 - K_4$) та ZrO_2 ($K_{13} - K_{16}$)

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_1	1,73	38,0	K_{13}	1,71	38,2
K_2	1,95	34,8	K_{14}	1,49	29,7
K_3	2,41	38,3	K_{15}	1,35	50,4
K_4	2,79	44,8	K_{16}	1,22	57,7

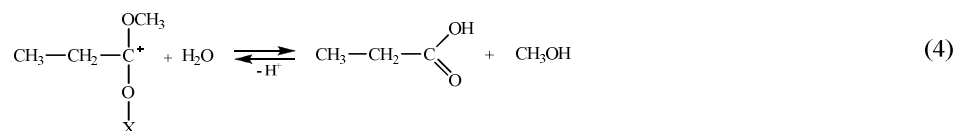
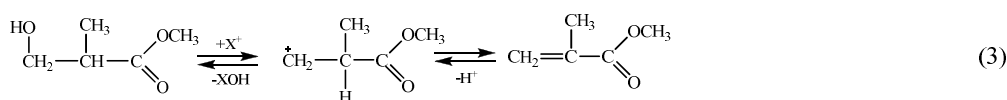
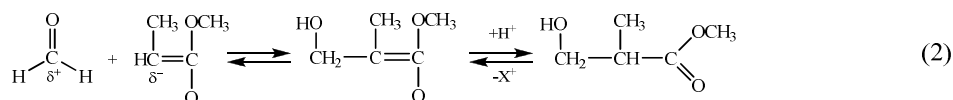
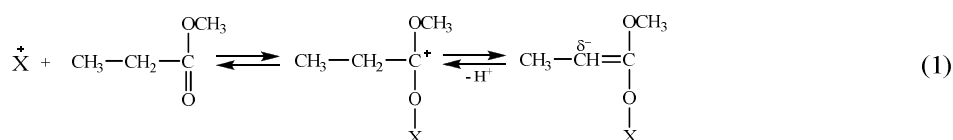
Примітка: $E_{a NH_3}$ – енергія активації десорбції аміаку з поверхні каталізатора, кДж/моль.

При збільшенні вмісту ZrO_2 в каталізаторах $K_{13} - K_{16}$ 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 ZrO_2/P_2O_5 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_{13} , у якому мольне

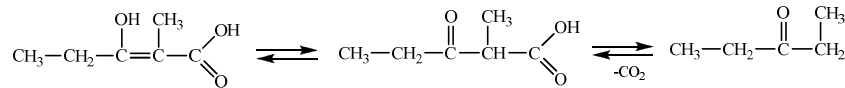
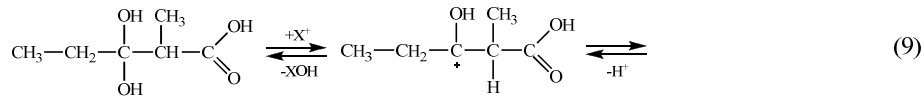
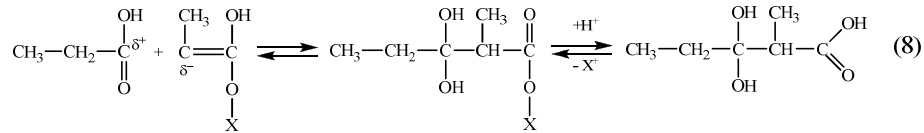
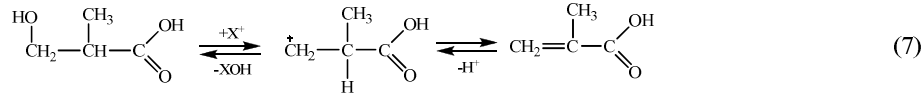
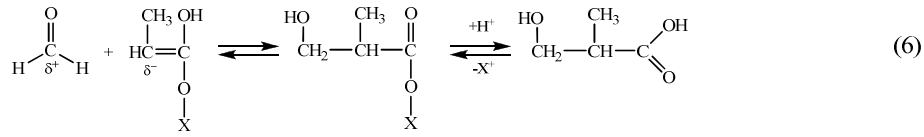
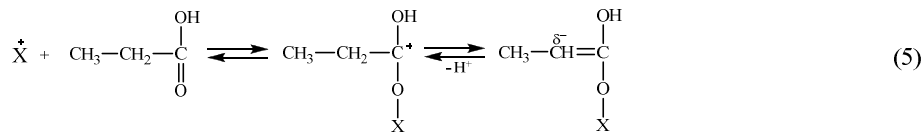
співвідношення компонентів ZrO_2/P_2O_5 становить 0,1, має найвищу поверхневу кислотність, проте забезпечує дещо нижчу конверсію насиченого естеру. Це можна пояснити великою часткою дрібних пор із радіусом менше 3 нм у цьому катализаторі (рис. 11).

Силу кислотних центрів катализаторів, промотованих ZrO_2 , оцінювали за значенням енергії активації десорбції аміаку ($E_{a\ NH_3}$) з поверхні катализатора (табл. 5). Встановлено, що катализатор K_{14} має найменшу $E_{a\ NH_3}$ і, відповідно, найслабші кислотні активні центри. Цей же катализатор забезпечує найвищу сумарну селективність утворення ММА та МАК. З рис. 12 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 $E_{a\ NH_3}$ не вище 30 кДж/моль.

У п'ятому розділі встановлено кінетичні закономірності реакції альдольної конденсації МП з ФА в присутності $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2/SiO_2$ каталітичної системи з мольним співвідношенням оксидів відповідно 3:1:0,3, яка є оптимальною за сумарним виходом ММА та МАК. Визначено вплив концентрації реагентів (МП і ФА), а також води на швидкість їх перетворення та швидкість утворення продуктів реакції. Розраховано порядки швидкостей утворення продуктів за реагентами. На основі отриманих даних запропоновано наступну схему реакції: на першій стадії процесу молекули МП адсорбуються вільними активними центрами поверхні катализатора з утворенням активованих метиленових компонент (1), які на другій стадії реакції атакуються з об'єму молекулами ФА (карбонільними компонентами). Наслідком такої взаємодії є утворення адсорбованого метилового ефіру 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти (2), який далі дегідратується в ММА (3). У випадку взаємодії активованого МП з водою відбувається утворення ПК та метанолу (4).



Молекули ПК також можуть адсорбуватися на активних центрах катализатора з утворенням активованих метиленових компонент (5), які далі атакуються з об'єму молекулами ФА з утворенням адсорбованої 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти (6), яка далі дегідратується до МАК (7). У випадку атаки адсорбованої молекули ПК іншою молекулою ПК з об'єму утворюється 3-гідрокси-2-метилпентанова кислота (8), яка далі перетворюється в ДЕКА за рахунок відщеплення води і CO_2 (9):



На основі запропонованої схеми методом стаціонарних концентрацій виведено кінетичну модель реакції альдольної конденсації МП з ФА у газовій фазі:

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

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

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

$$W_{\text{ПК}} = \frac{K_7^{\text{ef}} \cdot C_{\text{МП}}}{1 + K_6^{\text{ef}} \cdot C_{\text{ФА}}} - K_8^{\text{ef}} \cdot C_{\text{ПК}} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + K_1^{\text{ef}} \cdot C_{\text{ФА}} + K_2^{\text{ef}} \cdot C_{\text{ПК}}} \right) \quad (4)$$

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

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

Для одержаних рівнянь (1) – (6) на основі експериментальних даних розраховано значення ефективних констант швидкості $K_1^{\text{ef}} - K_8^{\text{ef}}$ та їх енергій активації (табл. 6). Найвище та найнижче значення енергії активації мають константи швидкості утворення ДЕК (K_4^{ef}) та ПК (K_7^{ef}) відповідно, що пояснює спостережуване експериментально зростання селективності за ДЕК та зниження селективності за ПК зі зростанням температури реакції.

Коефіцієнт кореляції між експериментальними даними та теоретично розрахованими з кінетичних рівнянь (1) – (6) становить 0,95-0,99. Таким чином, розроблена кінетична модель достатньо добре описує процес конденсації МП з ФА в ММА та МАК в газовій фазі в присутності каталізатора $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, і може бути використана для технологічного розрахунку.

Константи швидкості кінетичних рівнянь та їхні енергії активації

T, K	$K^{ef}_1 \cdot 10^{-2}, \frac{dm^3}{m^2 \cdot c}$	$K^{ef}_2 \cdot 10^{-2}, \frac{dm^3}{m^2 \cdot c}$	$K^{ef}_3 \cdot 10^6, \frac{dm^6}{mоль \cdot m^2 \cdot c}$	$K^{ef}_4 \cdot 10^5, \frac{dm^6}{mоль \cdot m^2 \cdot c}$	$K^{ef}_5 \cdot 10^5, \frac{dm^6}{mоль \cdot m^2 \cdot c}$	$K^{ef}_6 \cdot 10^{-2}, \frac{dm^3}{m^2 \cdot c}$	$K^{ef}_7 \cdot 10^{-2}, \frac{dm^3}{m^2 \cdot c}$	$K^{ef}_8 \cdot 10^{-3}, \frac{dm^3}{m^2 \cdot c}$
593	1,952	2,45	1,568	0,0576	0,588	0,288	0,732	2,196
623	2,6885	3,355	2,8975	0,22895	1,22	0,8435	1,132	3,113
653	3,564	4,313	4,994	0,7876	2,27	2,148	1,62	4,212
683	4,575	5,216	8,15	2,4125	3,912	4,825	2,196	5,49
$E_a, \text{кДж/моль}$	31,9	28,4	61,7	139,7	70,9	105,5	41,1	34,3

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

У шостому розділі розглянуто технологічні аспекти процесу конденсації МП з ФА в газовій фазі. На основі розробленої кінетичної моделі виконано оптимізацію процесу. Встановлено оптимальні умови процесу гетерогенно-каталітичної конденсації МП з ФА: температура – 623 К, час контакту – 13 с, концентрація МП і ФА у вихідній реакційній суміші $9,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. В цих умовах сумарний вихід ММА та МАК становить 64,7 % за один прохід, і 87,6 % з врахуванням рециркуляції МП і ПК. Запропоновано принципову технологічну схему сумісного одержання ММА та МАК конденсацією МП з ФА в газовій фазі (рис. 13).

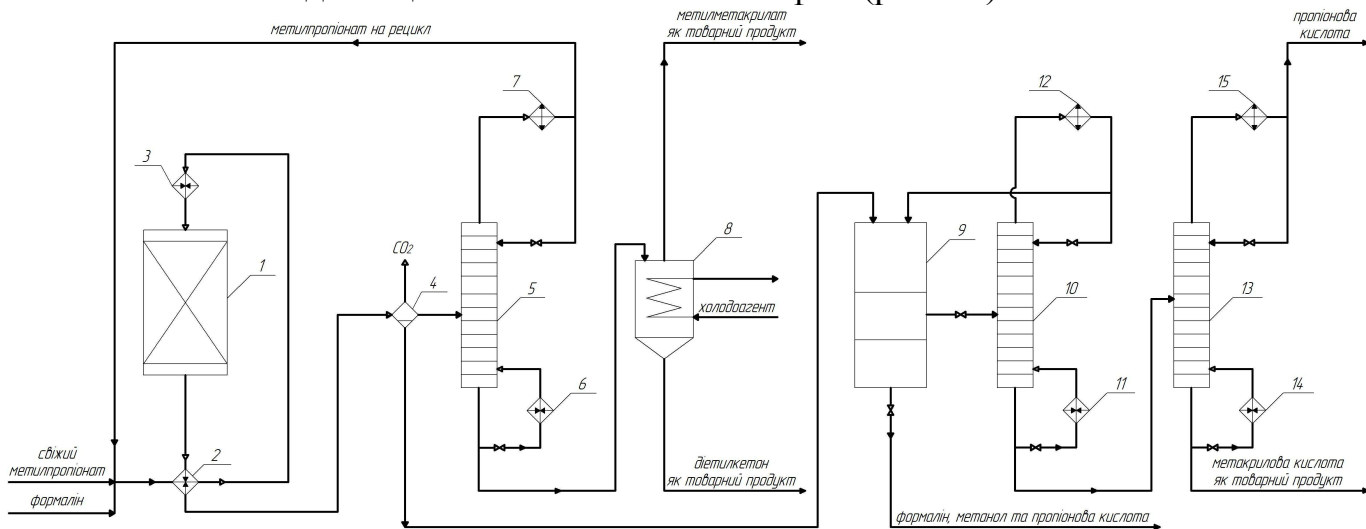


Рис. 13. Принципова технологічна схема сумісного одержання ММА та МАК конденсацією МП з ФА: 1 – реактор; 2, 3 – теплообмінники; 4 – сепаратор; 5, 10, 13 – ректифікаційні колони; 6, 11, 14 – кип’ятильники; 7, 12, 15 – конденсатори; 8 – кристалізатор; 9 – екстрактор.

ВИСНОВКИ

- У дисертації вирішено науково-прикладне завдання – розроблено основи технології сумісного одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів гетерогенно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук, що дозволяє одержувати метакрилову і акрилову кислоти та їх естери з високим виходом.
- Розроблено нові високоефективні каталітичні системи для процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти методом альдольної

конденсації метилпропіонату з формальдегідом на основі суміші оксидів цирконію, фосфору та бору. Встановлено оптимальний склад каталізатора (мольне співвідношення компонентів $B_2O_3:P_2O_5:ZrO_2 = 3:1:0,3$). В оптимальних умовах процесу (температура 623 К та час контакту 12 с) сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти становить 63,2 % за один прохід.

3. Встановлено високу ефективність розробленого каталізатора і у процесі сумісного одержання метилакрилату та акрилової кислоти альдольною конденсацією метилацетату з формальдегідом у газовій фазі. В оптимальних умовах здійснення процесу (температура 653 К та час контакту 12 с) сумарний вихід акрилатів становить 72,2 % за один прохід.

4. Встановлено, що активність каталізаторів корелює з їх поверхневою кислотністю, а селективність за метакрилатами має зворотну кореляцію з силою кислотних активних центрів. Показано, що процес конденсації МП з ФА найбільш ефективно відбувається в порах з радіусом 3,6 – 6 нм на слабких кислотних активних центрах з E_{aNH_3} не вище 30 кДж/моль.

5. Запропоновано схему перетворень та виведено кінетичні рівняння для реакції альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі. На основі встановлених кінетичних закономірностей розраховано значення констант швидкості та енергій активації. Експериментально підтверджено, що створена кінетична модель добре описує процес альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом в присутності $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2$ каталізатора.

6. Запропоновано принципову технологічну схему сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти гетерогенно-каталітичною конденсацією формальдегіду з метилпропіонатом. На основі розробленої кінетичної моделі розраховано та експериментально підтверджено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу, а саме температура – 623 К, час контакту – 13 с, концентрація метилпропіонату і формальдегіду в реакційній суміші по 0,009 моль/дм³, при яких сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти становить 64,7 % за один прохід, і 87,6 % з врахуванням рециркуляції метилпропіонату і пропіонової кислоти.

Основний зміст роботи викладено в таких публікаціях:

1. 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, **Yu. Dmytruk*** // Chemistry & Chemical Technology. – Lviv. – 2014. – V. 8. – № 1. – P. 29-34.

Дисертантом досліджено кінетичні закономірності процесу одержання метакрилової кислоти методом альдольної конденсації на $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ каталізаторі.

2. Dmytruk, Yu. Optimum conditions determination of methyl methacrylate obtaining over tungsten-containing catalyst / **Yu. Dmytruk***, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, S. Maykova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – Vol. 4, Issue 6(76). – P. 4–7.

Дисертантом встановлено оптимальні умови одержання метилметакрилату в присутності $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ каталізатора.

* Прізвище Дмитрук змінено на Небесна у зв'язку з одруженням (свідоцтво про шлюб № 234542 від 12.07.2014).

3. 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.
Дисертантом встановлено оптимальний промотор основного типу для процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти.
4. 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.
Дисертантом встановлено оптимальний вміст оксиду цирконію в каталізаторі та оптимальні умови процесу сумісного одержання метакрилатів.
5. Небесний, Р. В. Дослідження процесу одержання акрилової кислоти шляхом альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, **Ю. В. Дмитрук***, С. В. Шибанов, С. В. Майкова // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 199–201.
Дисертантом досліджено активність вольфрамвмісних каталізаторів у процесі одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації.
6. 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.
Дисертантом встановлено оптимальні технологічні параметри процесу одержання метакрилової кислоти гетерогенно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук.
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.
Дисертантом встановлено оптимальний вміст оксиду вольфраму в каталізаторі для процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти.
8. Пат. №87760 Україна МПК В01J 27/18, В01J 27/232, В01J 32/00, В01J 37/02, C07C 45/45. Спосіб отримання каталізатора синтезу акрилатних мономерів у газовій фазі / Небесний Р. В., Івасів В. В., **Дмитрук Ю. В.***, Жизневський В. М. (Україна)- а 2013 10834; Заявл. 09.09.2013. Опубл. 25.02.2014. Бюл. №14. – 4 с.
Дисертантом запропоновано спосіб одержання каталізатора для процесу одержання акрилатних мономерів методом альдольної конденсації.
9. 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, **Yu. Dmytruk***, N. Lapychak // Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists "CCT-2013". – November 21-23, 2013, Lviv, Ukraine. – P. 42 – 43.
Дисертантом виконано оптимізацію процесу одержання метакрилової кислоти.
10. Лапичак, Н. Одержання акрилової кислоти газофазною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом / Н. Лапичак, **Ю. Дмитрук***, Р. Небесний, В. Івасів //

Збірник наукових праць: XIV наукова конференція "Львівські хімічні читання - 2013". – Львів, 26 – 29 травня 2013 р. – Т 28.

Дисертантом досліджено активність вольфрамвмісних каталізаторів у процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом.

11. Небесний, Р. В. Оптимізація процесу альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у метакрилову кислоту з використанням математичної моделі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, **Ю. В. Дмитрук*** // Збірник матеріалів та програма конференції: Одинадцята відкрита наукова конференція інституту прикладної математики та фундаментальних наук (ІМФН). – Львів, 13-14 червня 2013 р. – С. 143–144.

Дисертантом встановлено оптимальні умови процесу альдольної конденсації формальдегіду з пропіоновою кислотою в газовій фазі.

12. Небесний, Р. Приготування каталізаторів конденсації карбонільних сполук у газовій фазі / Р. Небесний, В. Івасів, В. Жизневський, В. Кочубей, **Ю. Дмитрук*** // Матеріали міжнародної наукової конференції, присвяченої 100-річчю від дня народження професора Дмитра Толопка. – Львів, 6 – 8 листопада 2012 р. – С. 50.

Дисертантом досліджено процес приготування $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ каталізатора.

13. Небесный, Р. В. Получение акриловой и метакриловой кислот альдольной конденсацией на $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ катализаторах в газовой фазе / Р. В. Небесный, В. В. Ивасив, **Ю. В. Дмитрук*** // Сборник тезисов II Российского конгресса по катализу "Роскатализ". – Новосибирск, 2-5 октября 2014 р. – Том 2, С. 273.

Дисертантом досліджено процес одержання ненасичених карбонових кислот методом газофазної альдольної конденсації карбонільних сполук.

14. Дмитрук, Ю. В. Одержання метилметакрилату газофазною конденсацією метилпропіонату з формальдегідом на $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізаторі / **Ю. В. Дмитрук***, В. В. Івасів, Р. В. Небесний // Матеріали VI Української конференції «Домбровські хімічні читання – 2015». – Чернівці, 22-25 вересня 2015 р. – С. 100.

Дисертантом досліджено активність $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ каталізаторів у процесі альдольної конденсації формальдегіду з метилпропіонатом.

АНОТАЦІЯ

Небесна Ю. В. Сумісне одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів гетерогенно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет "Львівська політехніка" МОН України, Львів, 2016.

Дисертація присвячена розробленню основ технології сумісного одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів методом альдольної конденсації карбонільних сполук в газовій фазі на твердих каталізаторах.

Розроблено високоефективну каталітичну систему складу $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ для процесу газофазної конденсації метилпропіонату з формальдегідом, застосування якої дозволяє одержувати одразу два цінні мономери –

метилметакрилат та метакрилову кислоту. Розроблена каталітична система також є ефективною у процесі сумісного одержання метилакрилату та акрилової кислоти.

Встановлено залежності між якісним і кількісним складом розроблених каталізаторів та їх фізико-хімічними і каталітичними властивостями. Встановлено кінетичні закономірності процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти в присутності кращої каталітичної системи. На основі розробленої кінетичної моделі розраховано та експериментально підтверджено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу. Розроблено основи технології сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти.

Ключові слова: метилметакрилат, метакрилова кислота, метилакрилат, акрилова кислота, формальдегід, альдольна конденсація, гетерогенний катализ.

АННОТАЦИЯ

Небесная Ю. В. Совместное получение ненасыщенных карбоновых кислот и их эфиров гетерогенно-каталитической конденсацией карбонильных соединений. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – технология продуктов органического синтеза. – Национальный университет "Львовская политехника" МОН Украины, Львов, 2016.

Диссертация посвящена разработке основ технологии совместного получения ненасыщенных карбоновых кислот и их эфиров методом альдольной конденсации карбонильных соединений в газовой фазе на твердых катализаторах.

Разработана высокоэффективная каталитическая система состава $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2/SiO_2$ для процесса газофазной конденсации метилпропионата с формальдегидом, использование которой позволяет получать сразу два ценных мономера – метилметакрилат и метакриловую кислоту. Разработанная каталитическая система также является эффективной в процессе совместного получения метилакрилата и акрилової кислоти.

Определены зависимости между качественным и количественным составом разработанных катализаторов и их физико-химическими и каталитическими свойствами. Определены кинетические закономерности процесса совместного получения метилметакрилата и метакрилової кислоти в присутствии лучшей каталитической системы. На основе разработанной кинетической модели рассчитаны и экспериментально подтверждены оптимальные технологические параметры процесса. Разработаны основы технологии совместного получения метилметакрилата и метакрилової кислоти.

Ключевые слова: метилметакрилат, метакриловая кислота, метилакрилат, акриловая кислота, формальдегид, альдольная конденсация, гетерогенный катализ.

ABSTRACT

Nebesna Yu. V. Simultaneous obtaining of unsaturated carboxylic acids and their esters by heterogeneous catalytic condensation of carbonyl compounds. – On the rights of manuscript.

Thesis for the “Candidate of technical sciences” degree by specialty 05.17.04. – technology of organic synthesis products. – Lviv Polytechnic National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2016.

The thesis is devoted to the development of technology basics of simultaneous obtaining of unsaturated carboxylic acids and their esters by aldol condensation of saturated esters and formaldehyde in the gas phase over solid catalysts. Catalytic systems based on mixtures of oxides of boron and phosphorus promoted with different oxides were prepared. Silica gel with large specific surface area was used as a support for catalyst preparing. Total amount of active components in the catalyst was 20 %. Aldol condensation reaction of methyl propionate and formaldehyde was studied in the presence of created catalysts. The main products were methyl methacrylate and methacrylic acid; propionic acid, methanol and diethyl ketone were formed too. Equimolar ratio of methyl propionate to formaldehyde was found to be the best for the process. It was observed that adding of methanol causes decreasing of total yield of methyl methacrylate and methacrylic acid. Residence time of 12 s was found to be the best for aldol condensation of methyl propionate and formaldehyde. Forming of large amount of propionic acid over the catalyst promoted by tungsten oxide was observed.

The catalysts promoted by basic oxides show high selectivity at low temperatures, but conversion of methyl propionate is too low. Using zirconium oxide as promoter provides the highest selectivity among other studied oxides of transient metals. The highest total yield and selectivity of methyl methacrylate and methacrylic acid was observed in the presence of a catalyst with molar ratio of ZrO_2/P_2O_5 0.3. Over this catalyst at the optimum temperature of 623 K the one-pass total yield of methacrylate monomers is 63.2 % while with recycling of methyl propionate and propionic acid it can be increased to 87.5 %.

The best catalytic system was studied in the aldol condensation process of methyl acetate and formaldehyde yielding methyl acrylate and acrylic acid. The optimum temperature for methyl acrylate and acrylic acid producing is the temperature of 653 K. The maximum total yield of methyl acrylate and acrylic acid is 72.2 % while their total selectivity is 77.4 % and conversion of methyl acetate is 93.2 %.

The correlation between physical-chemical properties of developed catalysts and their catalytic activity was determined. It was found that catalyst's activity correlates with their total surface acidity, and methacrylates selectivity has negative correlation with a strength of the acid active sites. It was established that condensation process of methyl propionate with formaldehyde most favorably occurs in the pores with radius 3.6–6 nm on the weak acid active sites with E_{a,NH_3} less than 30 kJ/mol.

The best catalyst was used to study the kinetic regularities of the aldol condensation of methyl propionate with formaldehyde. The mechanism of this reaction was proposed. The kinetic model of the reaction was developed and based on it optimum conditions were calculated and confirmed experimentally to be temperature of 623 K and residence time of 13 s. Under this conditions one-pass total yield of methacrylate monomers is 64.7 % while with recycling of methyl propionate and propionic acid it can be increased to 87.6 %.

The technology basics of simultaneous obtaining of methyl methacrylate and methacrylic acid have been elaborated.

Keywords: methyl methacrylate, methacrylic acid, methyl acrylate, acrylic acid, formaldehyde, aldol condensation, heterogeneous catalysis.