

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет “Львівська політехніка”

*На правах рукопису*

**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

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Науковий керівник –  
кандидат технічних наук,  
с.н.с. **Івасів В. В.**

*Ідентичність всіх примірників дисертації*

**ЗАСВІДЧУЮ:**

В.о. вченого секретаря спеціалізованої  
вченої ради

**/В. Скорохода/**

Львів – 2016

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....	10
1.1 Промислові методи одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів .....	11
1.1.1 Ацетонціангідриновий метод .....	11
1.1.2 Окиснювальні методи.....	14
1.1.3 Гідроліз нітрilів .....	16
1.2 Альдольна конденсація карбонільних сполук .....	17
1.3 Механізм та кінетика реакцій альдольної конденсації .....	27
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ОБ’ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	32
2.1 Методика приготування каталізаторів.....	32
2.2 Методика визначення каталітичної активності .....	33
2.3 Методика визначення фізико-хімічних характеристик поверхні каталізаторів.....	35
2.4 Розрахунок швидкості утворення продуктів та параметрів конденсації формальдегіду з карбонільними сполуками.....	35
2.5 Об’єкти досліджень .....	37
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБЛЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ДОСЛІДЖУВАНОВОГО ПРОЦЕСУ .....	42
3.1 Конденсація метилпропіонату з формальдегідом в присутності $B_2O_3$ – $P_2O_5$ – $WO_3/SiO_2$ каталізаторів .....	43
3.2 Дослідження каталізаторів, промотованих основними оксидами, у процесі конденсації метилпропіонату з формальдегідом .....	54

3.3 Дослідження впливу перехідних металів на активність $\text{V}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ каталізатора в процесі конденсації метилпропіонату з формальдегідом.....	60
3.4 Дослідження процесу альдольної конденсації метилацетату з формальдегідом на $\text{V}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі.....	67
<b>РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАТАЛІЗАТОРІВ.....</b>	<b>73</b>
4.1 Визначення питомої площі поверхні каталізаторів.....	73
4.2 Дослідження пористості каталізаторів .....	75
4.3 Дослідження поверхневої кислотності каталізаторів.....	77
<b>РОЗДІЛ 5. МЕХАНІЗМ ТА КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ АЛЬДОЛЬНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ МЕТИЛПРОПІОНАТУ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ. СТВОРЕННЯ КІНЕТИЧНОЇ МОДЕЛІ РЕАКЦІЇ.....</b>	<b>80</b>
<b>РОЗДІЛ 6. ВИБІР ОПТИМАЛЬНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ СУМІСНОГО ОДЕРЖАННЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ ТА МЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ НА <math>\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2</math> КАТАЛІЗАТОРІ .....</b>	<b>96</b>
<b>В ГАЗОВІЙ ФАЗІ.....</b>	<b>96</b>
6.1. Оптимізація процесу на $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ каталітичній системі з використанням кінетичної моделі.....	96
6.2. Принципова технологічна схема процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти.....	101
6.3. Техніко-економічний розрахунок .....	106
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>109</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>111</b>
<b>ДОДАТОК А.....</b>	<b>125</b>
<b>ДОДАТОК Б .....</b>	<b>134</b>

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ**

T	температура, K
X	конверсія, %
S	селективність, %
Y	вихід, %
$\tau_k$	час контакту, с
k	константа швидкості реакції
$S_{\text{пит}}$	питома поверхня каталізатора, м <sup>2</sup> /г
$V_{\text{об}}$	об'ємна швидкість, с <sup>-1</sup>
$V_{\text{п}}$	об'ємна витрата потоку, см <sup>3</sup> /с
$W_i$	швидкість реакції, моль/дм <sup>3</sup> ·с або моль/м <sup>2</sup> ·с
$E_a$	енергія активації
АК	акрилова кислота
АЦ	ацетон
ДЕК	діетилкетон
МА	метилакрилат
МАЦ	метилацетат
МАК	метакрилова кислота
ММА	метилметакрилат
МП	метилпропіонат
ОК	оцтова кислота
ПК	пропіонова кислота
ФА	формальдегід

## ВСТУП

*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 напряму кафедри технології органічних продуктів Національного університету “Львівська політехніка” – “Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів і полімерів”; дисертаційна робота виконана в межах НДР “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 вискоєфективну каталітичну систему складу  $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$  для процесу газозфазної конденсації метилпропіонату з формальдегідом, застосування якої дозволяє одержувати одразу два цінні мономери – метилметакрилат та метакрилову 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 акрилову 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., докторантом 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 сторінках, містять 36 рисунків і 20 таблиць. Загальний обсяг дисертації – 136 сторінок.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Ненасичені карбонові кислоти, зокрема, акрилова та метакрилова, та їх естери є цінними мономерами в промисловості органічного синтезу завдяки їх здатності легко піддаватися полімеризації [1]. Акрилатні та метакрилатні мономери використовуються для виготовлення фарб та різних покриттів із хорошими властивостями (швидко сохнуть, не змінюють колір, стійкі до стирання) [2], а лаки на основі цих сполук використовуються для фарбування побутових приладів, автомобілів тощо [3 – 5]. Значну частину вироблених акрилатів використовують для виготовлення синтетичних волокон [6 – 9], клеїв [10, 11], акрилових смол і різних емульсій тощо [12 – 14]. Полімеризацією деяких естерів АК або кополімеризацією з вініловими мономерами отримують акрилові каучуки, які є тепло-, озono- і киснестійкі, стійкі до дії УФ-випромінювання, характеризуються низькою газопроникністю [2].

Основна сфера використання ММА – виробництво поліметилметакрилату (органічного скла) та співполімерів на його основі. Матеріали, що виготовлені з ММА, характеризуються прозорістю, легкістю, стійкістю до впливу ультрафіолетового світла та погодних умов; їх можна легко фарбувати, формувати й переробляти. Ці властивості роблять поліметилметакрилат ідеальним легким та ударостійким замінником скла та основою дисплеїв у електронній техніці – в ноутбуках та мобільних телефонах [15 – 17], у напівпровідникових пристроях [18, 19], в освітлювальному обладнанні [20, 21], в лазерній техніці [22], у виробництві захисних та звукових бар'єрів [23, 24], побутових товарів (посуд, канцелярське приладдя, гудзики та ін.) тощо. ММА та полімери на його основі добре контактують з людським тілом, завдяки чому з них виготовляють штучні лінзи [25], серцеві клапани [26], кістковий цемент [27, 28] та зубні протези [29].

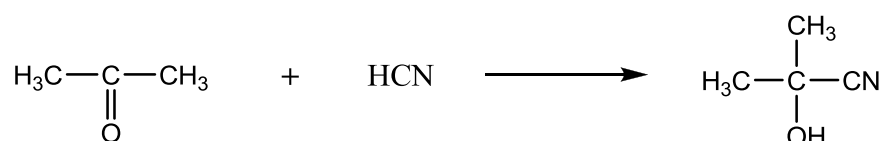
Одними з найважливіших представників ненасичених карбонових кислот та їх естерів є акрилова та метакрилова кислоти та їх естери – метилакрилат та

метилметакрилат. Сучасний обсяг виробництва ММА становить близько 3,3 млн т щороку [30]. Промислове одержання метилметакрилату розпочалося ще в 1937 р. ацетонціангідриновим методом; впродовж 45 років він залишався єдиним промисловим методом виробництва ММА [31]. Однак висока вартість ацетонціангідрину, обмежені ресурси ціановодню та трудомісткість цього процесу стримували розширення виробництва і, відповідно, використання метакрилатів, а тому згодом розпочалося активне розроблення інших шляхів синтезу акрилатів, таких як окиснення сполук ряду С4, окиснювальний амоноліз та окиснювальна естерифікація, альдольна конденсація карбонільних сполук тощо.

## 1.1 Промислові методи одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів

### 1.1.1 Ацетонціангідриновий метод

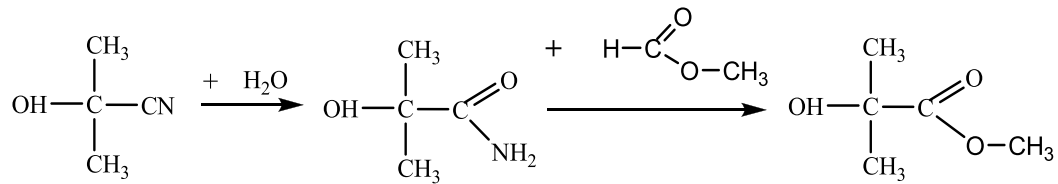
Ацетонціангідриновий метод одержання акрилатних та метакрилатних мономерів полягає в утворенні ацетонціангідрину, його подальшому гідролізі та естерифікації. На першій стадії синтезують ацетонціангідрин з ацетону та ціановодню. Реакція утворення ацетонціангідрину відбувається в присутності каталізатора (лужні сполуки на силікагелі) в рідкій фазі при 25-40 °С та атмосферному тиску. Вихід ацетонціангідрину становить близько 90 % при практично повній конверсії ціановодню [32].



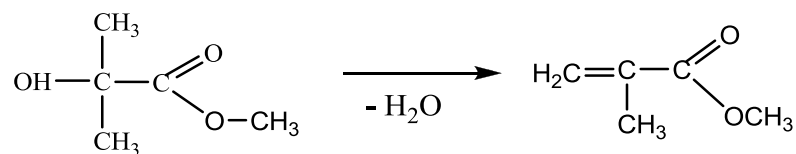
Одержаний ацетонціангідрин піддають двостадійному гідролізу в присутності сульфатної кислоти з утворенням сульфату метакриламідру. Гідроліз нітрильної групи 98 %-ю сульфатною кислотою відбувається в рідкій фазі при температурі 140°С. Вихід сульфату метакриламідру досягає 95-97 % [32]. Серед побічних продуктів – монооксид вуглецю та ацетодисульфокислота.



одержання ММА з ацетону та ціановодню, в якому вдалося обійтися без використання сульфатної кислоти [31].

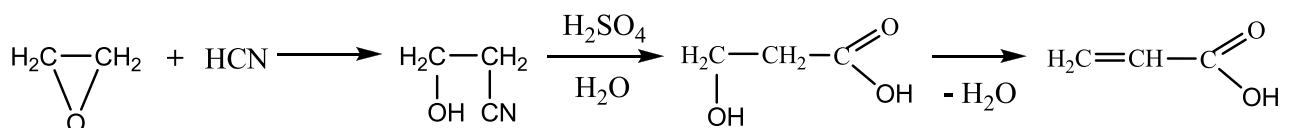


Проміжним продуктом при цьому є  $\alpha$ -гідроксиізобутирамід [1], який далі піддають естерифікації метилформіатом та дегідратації в присутності цеолітних каталізаторів у газовій фазі з утворенням метилметакрилату [31]:



Таким чином вдалося уникнути використання токсичної сульфатної кислоти та утворення малоцінного побічного продукту – сульфату амонію. Щоб одержати МАК таким способом,  $\alpha$ -гідроксиізобутирамід піддають дегідратації з утворенням метакриламиду, гідролізом якого отримують МАК.

Аналогічним методом можна синтезувати АК через проміжне утворення етиленціангідрину, використовуючи як вихідну сировину етиленоксид та ціановодень:

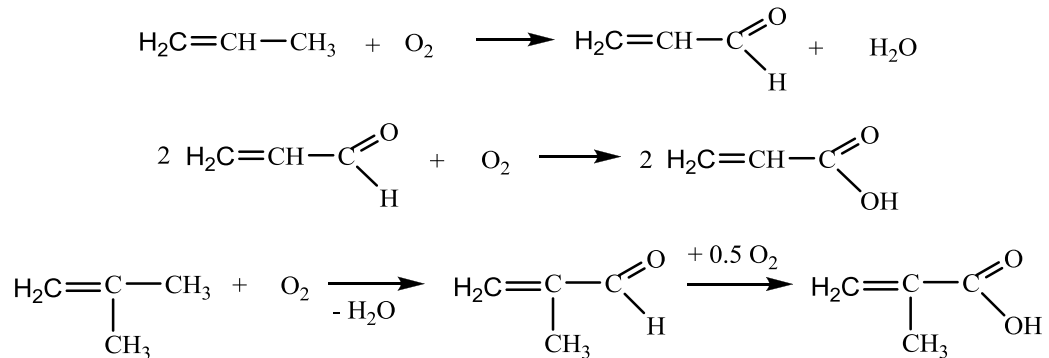


Загальний вихід акрилової кислоти за цим методом не перевищує 60-70 %, однак у даний час цей метод одержання АК в промисловості не використовується.

Ацетонціангідриновий метод все ще має велике значення для одержання ММА, проте нових заводів з виробництва ММА цим способом уже не будують з огляду на його суттєві недоліки. Спроби вдосконалити цей процес усе одно не зробили його більш економічним порівняно з іншим методом одержання акрилатів та метакрилатів – окисненням алкенів.

### 1.1.2 Окиснювальні методи

АК та МАК в промисловості одержують двостадійним окисненням відповідних алкенів [33].



Першою стадією процесу є окиснення ізобутилену (або пропілену відповідно) киснем повітря в присутності інертного газу і водяної пари; при цьому утворюється метакролеїн (акролеїн). Типовими каталізаторами цього процесу є складні молібденвмісні каталізатори, які забезпечують високі конверсії та селективність. Наприклад, у присутності  $\text{Fe}_4\text{BiW}_2\text{Mo}_{10}\text{Si}_{1.35}\text{K}_{0.6}$  при  $320^\circ\text{C}$  конверсія пропілену досягає 98 % [1]. При цьому можуть утворюватися такі побічні продукти: ацетон,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , у незначних кількостях ацетальдегід, оцтова та акрилова кислоти [33]. Такого ж типу побічні продукти утворюються і при окисненні ізобутилену. Якщо замість ізобутилену використовувати *трет*-бутанол, то на першій стадії процесу відбувається його дегідратація до ізобутилену [34 – 36]. Друга стадія – окиснення ненасичених альдегідів до відповідних кислот – відбувається важче та характеризується меншою селективністю.

При здійсненні цього процесу є ймовірність утворення в реакторі вибухонебезпечної суміші пропілену з повітрям, що є серйозним недоліком методу окиснення. Для запобігання цьому реакційну суміш розбавляють інертними речовинами, наприклад, водяною парою, азотом. У промисловості процес здійснюють у двох послідовних реакторах без проміжного розділення продуктів після першої стадії. Для розділення кінцевих продуктів процесу використовують методи сорбції та ректифікації [37].

Акрилову кислоту можна також одержувати окисненням пропану, однак цей процес характеризується низькими активністю та селективністю [38 – 40]. У роботі [39] автори використовували багатокомпонентні каталізатори на основі оксидів перехідних металів; конверсія пропану не перевищувала 40 % при селективності утворення АК 71 % (вихід АК 28,4 %).

Одержані ненасичені кислоти естерифікують метанолом з утворенням відповідних естерів у присутності каталізаторів – кислот, іонообмінних смол, солей та ін. Реакцію здійснюють у рідкій або газовій фазі при підвищеній температурі та зниженому тиску. Зокрема, при проведенні естерифікації в присутності катіонітів КУ-1, КУ-2 та інших сульфокатіонітів при температурі 373-408 К та тиску 0,78-1,18 кПа вихід естерів досягає 90 % [2].

Компанія Asahi Chemical розробила суміщений метод прямої окиснювальної естерифікації метакролеїну метанолом в присутності кисню або повітря. Метакролеїн одержують газофазним каталітичним окисненням *трет*-бутанолу, як і в методі прямого окиснення [30]. Утворений метакролеїн піддають одночасному окисненню та естерифікації метанолом у присутності Pd-Pb каталізатора. Процес здійснюють у трифазній системі, пропускаючи кисень або повітря через рідку суміш метакролеїну з надлишком спирту та каталізатором у вигляді суспензії [31]. Надлишок метанолу та непрореагований альдегід рециркулюють. При цьому утворюються такі побічні продукти, як пропілен, метилформиат, МАК, метилізобутират, метокси-ізобутиральдегід та інші оксисполуки. Таким чином вдалося зменшити кількість стадій до двох та підвищити вихід ММА (до 93 %), однак невисока продуктивність реакційного об'єму, невеликий час роботи каталізатора та великі затрати на виділення цільового продукту стримують промислове впровадження цього методу одержання ММА.

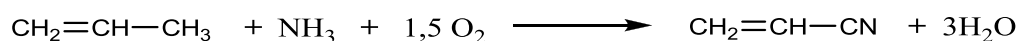
Багато робіт присвячено окисненню ізобутилового спирту в ММА через проміжне утворення метакролеїну або ізобутиральдегіду та ізобутиратної кислоти [41 – 43].

Таким чином, процеси одержання акрилатів окисненням відповідних алкенів та естерифікацією є привабливими з точки зору простоти та невеликої кількості стадій. Однак недоліками даного методу є можливість утворення вибухонебезпечного середовища, складне апаратурне оформлення стадії розділення продуктів реакції, необхідність видалення великої кількості різноманітних побічних продуктів [44 – 47], що зумовлює суттєве збільшення затрат на виробництво. Крім того, вихідні речовини одержання метакрилової кислоти та її похідних – ізобутилен і *трет*-бутанол – не є легко доступним видом сировини [48].

### 1.1.3 Гідроліз нітрилів

Суть цього методу полягає в одержанні нітрилів шляхом окиснювального амонілізу відповідних алкенів та подальшому гідролізі цих нітрилів з використанням води або спирту з одержанням відповідних кислот або їх естерів.

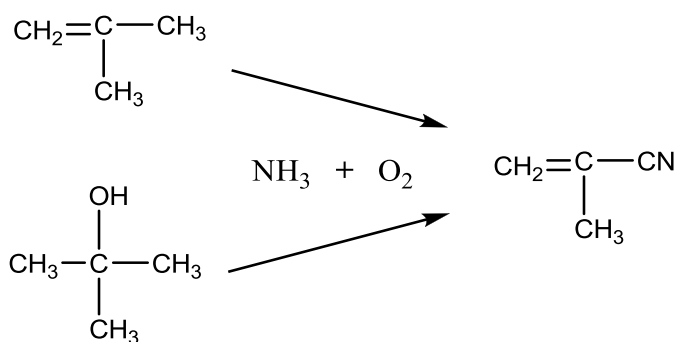
Акрилонітрил одержують шляхом взаємодії пропілену з аміаком в присутності кисню в газовій фазі при температурі 673-723 К:



В ролі каталізатора використовують суміші оксидів таких металів змінної валентності, як Ві, Со, Мо, Fe, Sb, Те та ін. Окрім акрилонітрилу, під час цього процесу утворюється ряд інших продуктів, зокрема, акролеїн, ацетальдегід, формальдегід, ацетон, ацетонітрил, метан, HCN, СО та СО<sub>2</sub>. Для зменшення утворення побічних продуктів аміак подають в невеликому надлишку [2]. Згодом було розроблено каталізатор складу OSe<sub>1,0</sub>Fe<sub>0,83</sub>TeO<sub>0,68</sub>O<sub>x</sub>, який при температурі 593 К та часі контакту 2-5 с забезпечував селективність утворення акрилонітрилу 86,9 % при 100%-ій конверсії пропілену [1].

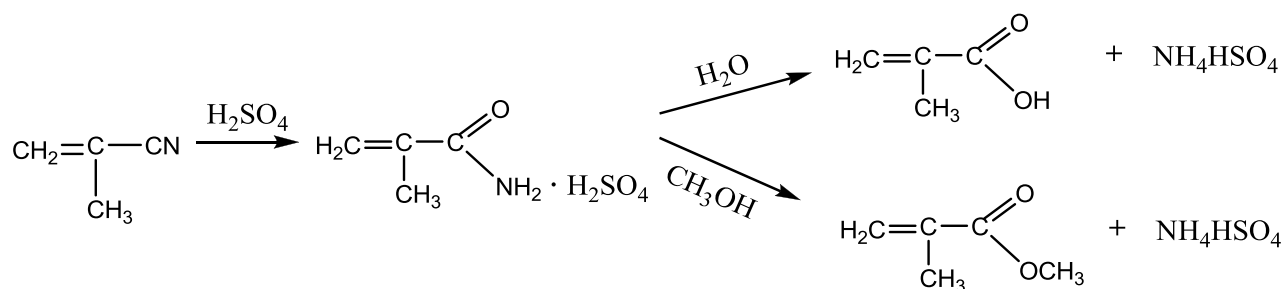
Аналогічним способом отримують метакрилонітрил, при цьому *трет*-бутанол може бути використаний як вихідна сировина замість ізобутилену.





Ефективними каталізаторами цього процесу є складні каталітичні системи на основі оксидів заліза, телуру та молібдену [49 – 51]. Вихід МАН досягає 82 % при селективності його утворення 83,2 % [50].

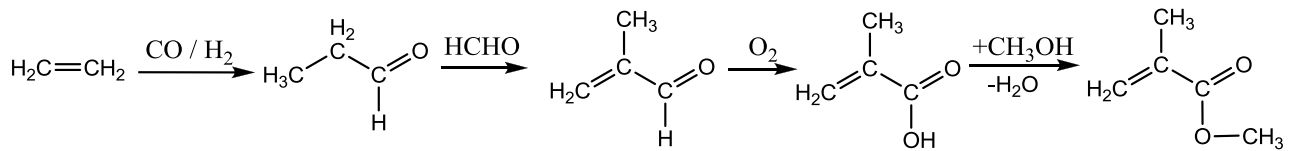
Одержані нітрили піддають гідролізу в рідкій фазі в присутності сульфатної кислоти при 323-353 К, в результаті чого утворюються сульфати амідів відповідних кислот. Подальшим гідролізом або естерифікацією метанолом отримують відповідно ненасичені карбонові кислоти або їх естери.



Загальний вихід ненасичених сполук в даному процесі загалом є вищий, ніж при їх одержанні методом прямого окиснення, однак утворення великої кількості бісульфату амонію, як і в ацетонціангідриновому методі, зумовило припинення виробництва ММА цим методом [31].

## 1.2 Альдольна конденсація карбонільних сполук

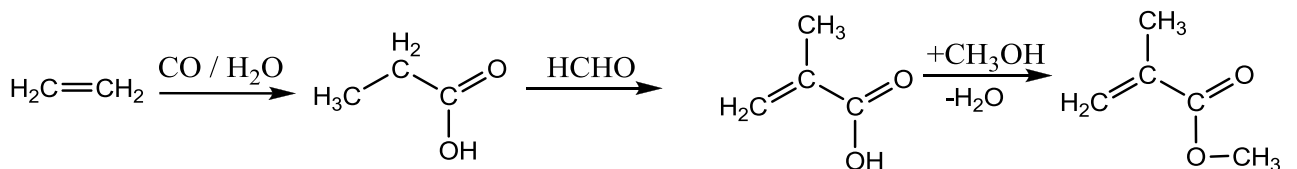
Процеси альдольної конденсації карбонільних сполук є перспективним методом одержання акрилатних та метакрилатних мономерів. Основною перевагою цього методу є використання легкодоступної сировини – етилену. Так, станом на 2013 рік світове виробництво етилену складало понад 143 млн т/рік. Схема виробництва ММА та МАК з етилену, яка на даний час є промислово впровадженою, має вигляд:



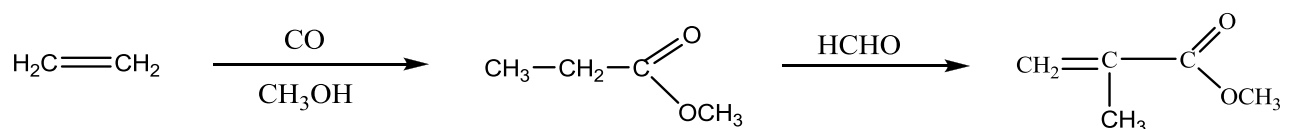
Першим етапом є одержання пропіонового альдегіду шляхом карбонілювання етилену. Одержаний пропіональдегід піддають альдольній конденсації з формальдегідом з одержанням метакролеїну, який далі окиснюють до МАК. Утворену кислоту естерифікують метанолом з утворенням ММА [52].

Окрім доступної сировини, перевагою методу є відсутність необхідності використання токсичних реагентів. Однак цей метод є багатостадійним та включає стадію окиснення, яка, як згадувалося вище, має недостатньо високу селективність та складне апаратне оформлення.

Згодом цю схему одержання МАК було вдосконалено, а саме запропоновано на першій стадії процесу здійснювати карбонілювання етилену в присутності водяної пари з отриманням пропіонової кислоти, яку далі подавати на стадію альдольної конденсації з ФА з одержанням МАК:



Таким чином вдалося зменшити кількість стадій до трьох та уникнути стадії окиснення. Якщо ж карбонілювання етилену здійснювати в присутності метанолу, то процес промислового одержання метилметакрилату з етилену можна ще більше спростити, здійснюючи його в дві стадії за схемою [31]:



На першій стадії одержують метилпропіонат, використовуючи каталізатор на основі дифосфіну паладію. Селективність утворення МП є дуже високою – 99,8 %. На другій стадії утворений МП піддають альдольній конденсації з формальдегідом з утворенням ММА. Однак на шляху до

промислової реалізації цього методу стоїть недостатня ефективність відомих на сьогодні каталізаторів цього процесу.

Таким чином, додаткові дослідження методу альдольної конденсації, його механізму та розроблення ефективних каталізаторів цього процесу зробили б можливим промислове одержання ММА з етилену всього в дві стадії

Дослідження процесів одержання акрилових естерів альдольною конденсацією карбонільних сполук розпочалися ще в 50-х роках минулого століття. Так, у роботі [53] вивчено процес конденсації метилпропіонату з формальдегідом з утворенням ММА та вказано, що присутність води в реакційному середовищі є небажаною, а вміст відповідного спирту повинен бути мінімізований; з цією метою як джерело ФА автори використовують параформальдегід, переводячи його в газову фазу перед здійсненням процесу. Використовують великий надлишок насиченого естеру – мольне співвідношення МП:ФА становило  $(10 \div 100) : 1$ . Каталізаторами є хромат або сульфат свинцю на силікагелі, хроміт цинку на силікагелі, оксиди ванадію, цирконію та кадмію, також нанесені на силікагель. Оптимальними температурами здійснення процесу є 340 – 400 °С. Досягнуто конверсії ФА 67 % при температурі 370 °С. Таким же чином здійснювали конденсацію метилацетату, етилацетату та н-бутилацетату.

Robert W. Etherington вказав на можливість використання сполук основного типу, нанесених на силікагель, у процесах одержання МА та ММА альдольною конденсацією, причому каталізатор може перебувати як у псевдозрідженому стані, так і у вигляді стаціонарного шару [54]. Зокрема, використано гідроксид і фосфат натрію, оксиди та ацетати мангану, цинку тощо. Вказано на необхідність використання ФА із низьким вмістом води, наприклад, у вигляді розчину, отриманого розчиненням параформальдегіду, що містить 5-10 % води, у метанолі. Також як джерело ФА може бути використаний параформ або метилаль. Співвідношення ФА:МП становило від 0,3:1 до 3:1, час контакту – 4 с. Найкращі результати отримано при температурах 340 – 370 °С.

У роботі [55] автори виявили, що при введенні у початкову реакційну суміш цільового продукту – ненасиченого естеру – можна суттєво підвищити його вихід. При цьому використовують надлишок насиченого естеру відносно ФА –  $(1,5 \div 7):1$  за відсутності води в реакційній суміші або  $(7 \div 20):1$  в присутності води. Реакцію здійснюють на каталізаторах, здатних до дегідратації, наприклад, фосфатах і гідрофосфатах калію, алюмінію, бору, інших лужних та лужноземельних металів, а також оксидах бору, фосфору, лужних і лужноземельних металів, перехідних металів: Zn, Cd, Cr, Zr, V, Mo, Mn, Ta, Fe, Co та ін. Як джерело ФА використовують формалін, метилаль або триоксан. Особливістю є те, що ФА вводять у реакційний потік (суміш насиченого та ненасиченого естерів) у кількох точках, таким чином, недостача ФА зумовлює високу його конверсію. Повна конверсія насиченого естеру є небажаною, оскільки в такому випадку суттєво знижується швидкість реакції. Якщо на реакцію подавали суміш МП:ММА = 4:1, то при температурі 325 °С на каталізаторі  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  вміст ММА в отриманій суміші продуктів становив 24,8 %. Аналогічно отримують метилакрилат та інші ненасичені естери.

James. F. Vitcha та Victor A. Sims присвятили ряд робіт [56 – 59] дослідженню каталізаторів на основі сполук лужних металів у процесі одержання МА та ММА. Зокрема, виявлено активність алюмосилікатів, гідроксидів, боратів та силікатів лужних металів у процесах альдольної конденсації. Як джерело ФА використано його водний або спиртовий (метанольний) розчин. Оптимальним діапазоном температур є  $350 \div 400$  °С, а підвищений тиск дозволяє знизити час контакту. Процес здійснюють при надлишку насиченого естеру, який є оптимальним у межах  $(5 \div 15) : 1$ . В присутності алюмосилікатів Mg, Ca, Sr та Ba конверсія ФА становила  $45 \div 68$  %, а вихід МА –  $74 \div 96$  % (за ФА).

C. N. Wolf et al. встановили, що каталізатор, який містить 10 % оксиду ніобію на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , є активним у процесі конденсації МАЦ та МП з ФА і, порівняно з іншими, дозволяє здійснювати цей процес при невеликих надлишках насиченого естеру або при надлишку ФА [60]. Автори дослідили

різні носії, зокрема, карбід кремнію, силікагель та оксид алюмінію, та виявили, що кращим носієм є  $Al_2O_3$ . Окрім оксиду ніобію, каталізатори також можуть містити основні оксиди в ролі промоторів, наприклад,  $Li_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  тощо. ФА використано у вигляді безводного параформальдегіду або як водний чи метанольний розчин. Мольне співвідношення реагентів ФА:МП =  $(0,1 \div 10) : 1$ . Вихід ненасичених естерів становив у межах  $12 \div 15 \%$ . Також вказано, що активність каталізатора можна швидко відновити нагріванням його до високих температур ( $500 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) на повітрі.

У роботі [61] вказано, що каталізаторами процесів одержання  $\alpha,\beta$ -ненасичених естерів альдольною конденсацією є також сполуки рідкоземельних металів, зокрема, лантанодів, нанесені на інертні носії, наприклад, кізельгур, глинозем або силікагель. Досліджено як індивідуальні оксиди La, Ce, Pr, Nd, Tb тощо, так і їх суміші. Встановлено, що оптимальними є каталізатори, що містять від  $0,5 \%$  до  $10 \%$  мас. оксидів церію та лантану на силікагелі. Конверсія насиченого естеру становила до  $25 \%$ , а вихід – в межах  $6 \div 26 \%$ .

Авторами A. J. C. Pearson et. al. встановлено, що каталізатори з сильно розвиненою внутрішньою поверхнею (у яких питома площа поверхні  $350 \div 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), є значно ефективнішими в процесі конденсації естерів насичених карбонових кислот із формальдегідом та дозволяють використовувати реакційну суміш із невеликим надлишком естеру до формальдегіду [62], однак потребують вищої температури здійснення процесу –  $430 \div 500 \text{ }^\circ\text{C}$ . У ролі каталізаторів використано оксиди та гідроксиди лужних металів, зокрема, калію, рубідію та цезію. Також можуть бути додані сполуки лужноземельних металів, зокрема, кальцію, магнію та барію. Використання нижчого спирту як розчинника інгібує небажаний процес гідролізу естерів та дозволяє знизити мольне співвідношення алкілкарбоксилату до ФА до еквімолярного і таким чином зменшити рецикл насиченого естеру. Встановлено, що підвищення температури суттєво підвищує селективність утворення цільового ненасиченого естеру та одночасно запобігає протіканню конкуруючої реакції

диспропорціювання ФА до мурашиної кислоти та метанолу (реакція Канніцаро). Оптимальним мольним співвідношенням насиченого естеру до ФА є  $(1 \div 5) : 1$ . Також встановлено, що повна відсутність води в реакційній суміші зумовлює дуже низьку швидкість протікання процесу, а високий її вміст призводить до низької селективності процесу. Оптимальним вмістом води є  $(0,1 \div 5,0) : 1$  відносно ФА. За таких умов авторам вдалося досягти конверсії ФА 97 %, селективність утворення ММА при цьому становила від 48 до 92 %.

Для процесів альдольної конденсації карбонільних сполук бажано, щоб силікагель мав об'єм пор не менше  $0,30 \text{ см}^3/\text{г}$  і питому площу поверхні до  $600 \text{ м}^2/\text{г}$  [63]. Каталізатор – чистий силікагель, що забезпечує високу конверсію і селективність і має довший час стабільної роботи, із вказаними вище параметрами. Додавання невеликої кількості луку (КОН) до силікагелю суттєво знижує конверсію насиченого естеру та вихід МА або ММА.

В роботі [64] описано одержання МАК та ММА конденсацією ПК та МП відповідно з ФА. Зокрема, використано каталізатори на основі фосфатів, силікатів або оксидів таких елементів, як Al, Mg, Ca, Zr, Th або Ti, в присутності або без борної кислоти. Каталізатори попередньо модифікували карбоксилатами лужних та лужноземельних металів або іншими їх сполуками, що забезпечувало високу селективність процесу. Час контакту змінювали від 0,1 до 100 с, а вміст води становив  $0 \div 0,5$  моль на 1 моль вихідного реагенту. Як джерело ФА використано диметоксиметан. Оптимальним каталізатором є суміш фосфату алюмінію, борної кислоти та діоксиду титану. Максимальна конверсія диметоксиметану становила 92 %.

Згодом було виявлено, що каталізатори на основі лужних сполук хоча й збільшують активність ФА у реакціях альдольної конденсації, однак при цьому зростає частка побічних реакцій [65].

У роботі [66] встановлено, що одержання нижчих ненасичених карбонових кислот та їх естерів альдольною конденсацією з високою селективністю та виходами відбувається на ванадій-ортофосфатних каталізаторах з питомою площею поверхні від 10 до  $50 \text{ м}^2/\text{г}$  та різним атомним

співвідношенням P/V. Каталізатори зі слаборозвиненою поверхнею (менше  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ ) набагато швидше втрачали активність, ніж ті, у яких питома площа поверхні становила понад  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ . Фосфат ванадію може перебувати як у формі гранул у стаціонарному чи псевдозрідженому шарі, так і бути нанесеним на носій. Як джерело ФА використовували параформальдегід, триоксан, водний або спиртовий розчин ФА, але оптимальним є 30-32%-й водний розчин ФА. Використовують 5÷15-кратний надлишок насиченої кислоти або естеру відносно формальдегіду. Селективність утворення акрилової кислоти (за ФА) в присутності цього каталізатора є високою і досягає 86-100 %, а її вихід – 33÷73 %.

Каталізатори на основі фосфатів різних елементів отримали подальший розвиток. Так, у роботі [67] у процесах одержання акрилатних мономерів досліджено каталізатори, що містили фосфати таких елементів, як Fe, Ni, Co, Mn, Cu, Ag, та промотовані лужними, лужноземельними, рідкоземельними чи перехідними металами. Сприятливим є використання носіїв для вказаних каталізаторів, наприклад, силікагелю, оксидів алюмінію або титану та їх сумішей. Кращим носієм є оксид титану. Конверсія метилалю (використаного як джерело ФА) в присутності каталізатора  $\text{K}_{0.4}\text{La}_{0.28}\text{Fe}_{0.28}\text{PO}_x$  при часі контакту 10 с досягала 100 %.

Розроблялись також активні каталізатори на основі сполук перехідних металів, нанесених на носії з розвиненою внутрішньою поверхнею. Зокрема, було встановлено, що з-поміж таких металів найкращими для процесів альдольної конденсації виявились ніобій, тантал та вольфрам [68, 69]. В присутності каталізатора, що містить 10 % оксиду ніобію на силікагелі, селективність утворення ММА за МП досягала 90 % при конверсії МП 7 % (температура 643 К, час контакту 4,2 с), а в присутності оксиду вольфраму, нанесеного на силікагель, максимальна селективність 93 % (за ФА), а конверсія ФА не перевищувала 20 % [69]. Чітко видно, що каталізатори кислотного типу забезпечують високу селективність утворення ненасиченого естеру, однак

конверсія вихідних реагентів у їх присутності є низькою. Основною побічною реакцією був гідроліз МП.

Згодом було встановлено, що каталізатори основного типу сприяють декарбоксилюванню насиченої кислоти або її естеру та зумовлюють диспропорціювання ФА з утворенням водню, вуглекислого газу та метанолу (за реакцією Канніццаро), що знижує селективність процесу [70]. Тому більшу увагу приділяли саме каталізаторам кислотного типу. Так, при використанні каталізатора на основі карбоксидів алюмінію, цирконію, титану та фосфорної кислоти досягнуто сумарного виходу метакрилової кислоти 51,3 % при селективності їх утворення 60,3 % [71]. Використовували дев'ятикратний надлишок насиченого естеру в реакційній суміші.

Продовжувалося розроблення активних каталізаторів на основі сполук ванадію та фосфору для процесів одержання метакрилатів альдольною конденсацією. Так, використовуючи каталізатор на основі цих елементів з атомним співвідношенням V:Si:P 1:16:3,2, вдалося досягти сумарного виходу ММА та МАК 53 % мол. при двократному надлишку метилпропіонату відносно метилалю (використаного як джерело ФА) [72]. В ході реакції метилаль швидко розкладався з утворенням ФА та метанолу і практично не був зафіксований серед продуктів реакції. При збільшенні надлишку насиченого естеру в реакційній суміші швидкості утворення ММА та МАК суттєво зростали: при чотирикратному надлишку МП вихід метакрилатів досягав 70 %. Окрім того, в присутності каталізаторів на основі перехідних металів (V, Nb, Ta тощо) швидкість утворення побічного продукту (кетону, наприклад, ацетону чи діетилкетону) є нижчою порівняно з іншими каталізаторами процесу альдольної конденсації [73].

В реакції альдольної конденсації МП з ФА в газовій фазі активними є і кислотні, і основні центри каталізатора. Дослідження цієї реакції в присутності цеолітного каталізатора, обробленого калієм, дозволили досягти максимальної селективності утворення ММА 74,1 %, проте конверсія МП при цьому становила лише 13,8 % [74].



Окрім дослідження каталітичної активності каталізаторів, були спроби визначити і фізико-хімічні властивості внутрішньої поверхні каталізаторів та встановити їх вплив на активність каталізаторів. До прикладу, було встановлено, що для каталітичних систем на основі сполук лужних металів, зокрема, цезію, хорошими модифікаторами є сполуки таких елементів як В, Al, Mg, Zr, Hf тощо, які сповільнюють зменшення питомої площі поверхні. При цьому модифікатори є щільно розподіленими всередині силікагелю, а не механічною сумішшю частинок. Важливо, щоб кількість модифікатора знаходилася в певних межах: якщо його надто мало, його вплив буде непомітний; якщо ж кількість модифікатора є надто великою, це може мати негативний вплив на селективність процесу [75]. У випадку зниження активності каталізатора при тривалому часі роботи його активність можна відновити шляхом прожарювання на повітрі [66, 76, 77].

У роботі [78] описано каталізатори на основі суміші оксидів металів 3, 4 та 5 груп періодичної системи елементів та їх активність у реакціях альдольної конденсації насичених карбонових кислот та їх естерів із формальдегідом. Як елементи-модифікатори були використані також деякі неметали. Зокрема, каталізатор складу AlSbO при часі контакту 0,4 с та температурі 350 °C забезпечив сумарну селективність утворення MMA та МАК 82,4 %, проте їх вихід становив усього 6,9 %, а в присутності каталізатора ZrPO в тих же умовах вихід метакрилатів становив 4,0 % при селективності їх утворення 64,6 %.

У роботі [79] описано одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів шляхом реакцій конденсації відповідних насичених карбонових кислот або їх естерів у присутності метал-фосфатних каталізаторів, що містять ванадій та бісмут у активній фазі з їх мольним співвідношенням щонайменше 0,02:1. Позитивний вплив на активність таких каталізаторів мало введення до їх складу оксиду цирконію. Каталізатор складу  $V_{10}Bi_{0.16}P_{11.7}O_{51}$ , що має питому площу поверхні 11 м<sup>2</sup>/г, забезпечує сумарний вихід акрилатів (акрилової кислоти та метилакрилату) 33 % при сумарній селективності їх утворення 81 %.

У роботі [80] досліджено цезієві каталізатори з використанням SBA-15 мезопористого молекулярного носія в реакції альдольної конденсації МАЦ з ФА. Фізико-хімічні дослідження поверхні цих каталізаторів дозволяють припустити, що реакції альдольної конденсації сприяє наявність на поверхні слабких кислотно-основних центрів. Каталізатор 5Cs/SBA-15 показав найвищу конверсію МАЦ (48,4 %) при селективності утворення МА 95,0 %. Каталітична активність в основному зумовлена слабкими кислотно-основними властивостями та утворенням на поверхні носія зв'язків (структури) Si-O-Cs.

Авторами Y. Wang et. al. досліджено основні цезійвмісні каталізатори, нанесені на різні носії (силікагель, оксид алюмінію, цеоліт) шляхом просочування під вакуумом, у реакції альдольної конденсації МАЦ з ФА [81]. Одержані результати дозволили встановити, що селективність утворення метилакрилату суттєво залежить в основному від властивостей носія, а утворення ацетону є прямо пропорційним до його кислотності. Основність каталізатора сприяла утворенню МА. Гідролізу насиченого естеру вдалося уникнути завдяки використанню силікагелю, який попередньо був підданий гідротермальній обробці. Крім того, силікагель із великим об'ємом мезопор зумовлював кращу каталітичну активність у реакціях альдольної конденсації. Активність каталізаторів на основі цеоліту суттєво залежить від дифузії реагентів. Зокрема, внутрішня дифузія зумовлює збільшення конверсії метилацетату зі збільшенням питомої площі поверхні, у той же час конверсія метилацетату знижується зі збільшенням продуктивності у зв'язку з зовнішньою дифузією.

Цими ж авторами досліджено біфункціональні каталізатори на основі цезію, промотовані сполуками La та Sb, нанесені на силікагель, а також показано вплив способу приготування каталізаторів на їх активність та стабільність роботи у процесі конденсації МАЦ з ФА [82]. Каталізатори готували шляхом просочення під вакуумом та під дією ультразвуку. Усі досліджені каталізатори забезпечували високу конверсію метилацетату та високий вихід метилакрилату, що зумовлено слабкими кислотно-основними

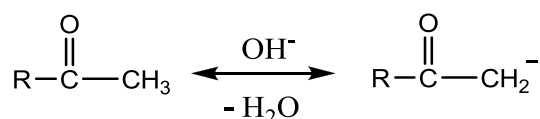
центрами та утворенням зв'язків Cs-O-Si із лантаном та стибієм. Каталізатор, що приготований за допомогою просочення під вакуумом, показав високу початкову активність, однак вона різко знизилась у зв'язку з втратою активних центрів. Порівняно з ним, каталізатор, що приготований з використанням ефекту кавітації під дією ультразвукових хвиль, показав хорошу стабільність роботи в часі, а основною причиною його деактивації було закоксування, яке легко можна усунути шляхом прожарювання каталізатора на повітрі. Досягнуто конверсії метилацетату в межах 20-21 %, а вихід метилакрилату при цьому становив 8-10 %.

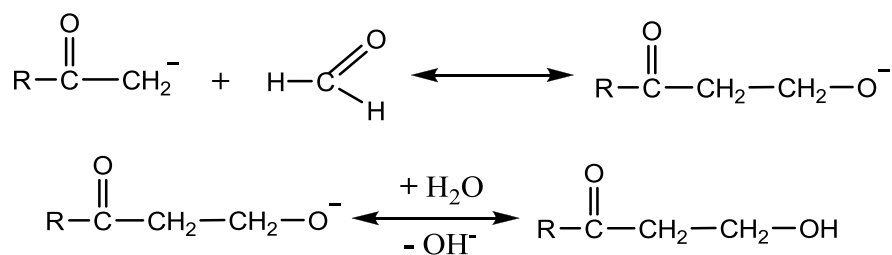
Таким чином, перевагами методу одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів методом альдольної конденсації є відсутність необхідності використання високотоксичних кислот та утилізації великої кількості побічних продуктів. Окрім того, цей метод дозволяє використовувати для виробництва ММА та МАК легкодоступну сировину (етилен, оксид вуглецю, метанол) та зменшити кількість стадій цього процесу.

### 1.3 Механізм та кінетика реакцій альдольної конденсації

Реакції альдольної конденсації карбонільних сполук ґрунтуються на підвищеній реакційній здатності атома водню в  $\alpha$ -положенні до карбонільної групи [33, 83]. Ці реакції відбуваються в присутності кислотних або основних каталізаторів. При цьому одна зі сполук виступає карбонільною компонентою, а інша – метиленовою, залежно від характеру взаємодії між собою. Карбонільною компонентою є сполука, яка містить у молекулі C=O-групу, а метиленовою компонентою виступає сполука, яка містить у молекулі атом водню в  $\alpha$ -положенні до карбонільної групи.

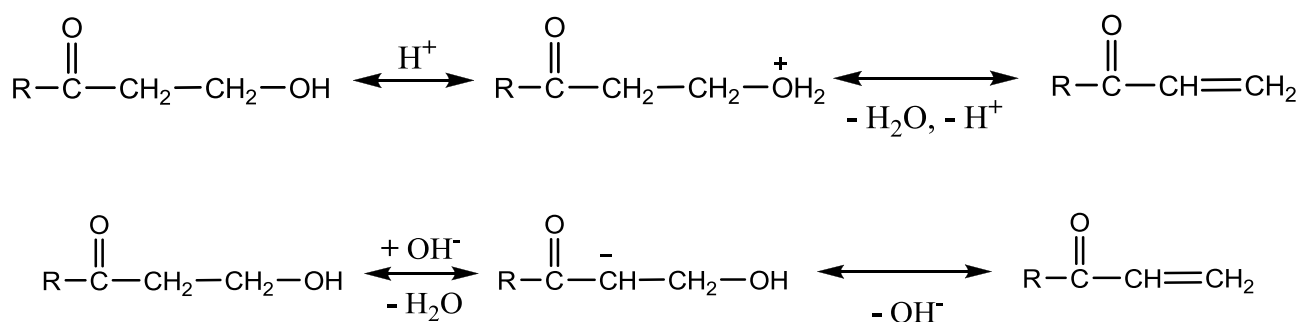
При основному каталізі каталізатор діє лише на метиленову компоненту, при цьому під дією гідроксид-аніону відбувається утворення карбаніону, який є дуже реакційноздатним і при цьому стабільним:



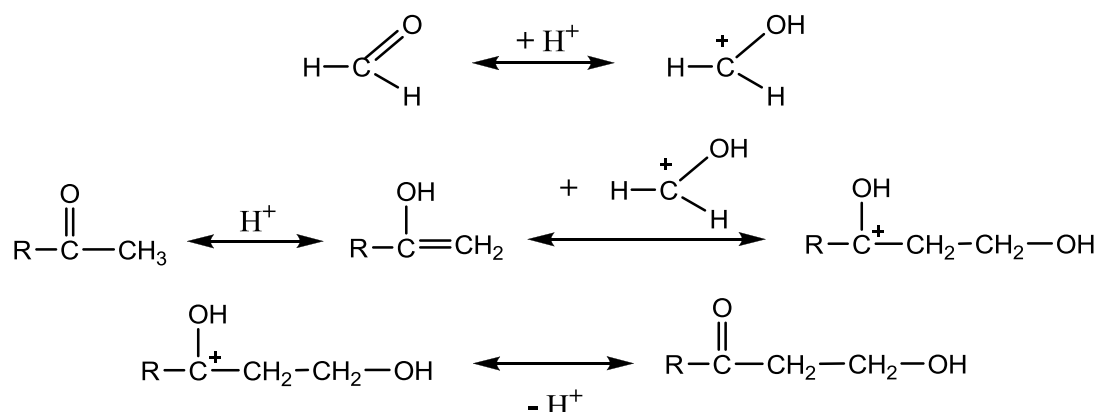


Утворений карбаніон атакує атом вуглецю C=O-групи карбонільної компоненти, який має частковий позитивний заряд. При цьому утворюється нова сполука – альдол. Усі стадії цього процесу є зворотними [33].

При нагріванні альдолю або в присутності каталізаторів від молекул альдолю легко відщеплюється вода з утворенням ненасиченої карбонільної сполуки:



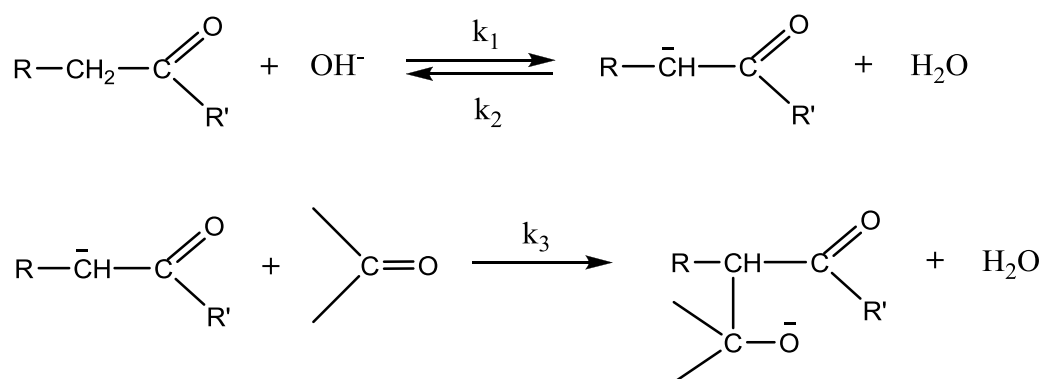
При кислотному каталізі катіон водню діє як на карбонільну, так і на метиленову компоненти; при цьому відбувається протонізація атома кисню карбонільної компоненти з утворенням карбкатиону, а метиленова компонента під дією катіона водню переходить в енольну форму [83]:



Продуктом цієї взаємодії є той самий альдол, який далі піддається дегідратації з утворенням ненасиченої карбонільної сполуки. При кислотному каталізі усі стадії також є зворотними.

У випадку взаємодії двох різних карбонільних сполук кожна з них може бути як метиленовою, так і карбонільною компонентою, тому при цьому можуть утворюватися чотири різні продукти. Напрямок протікання реакції визначається рухливістю атомів водню в  $\alpha$ -положенні та здатністю карбонільної групи до приєднання (що залежить від величини часткового позитивного заряду атома вуглецю карбонільної групи). Так, при взаємодії альдегіду з кетоном карбонільною компонентою зазвичай виступає альдегід, оскільки альдегідна група більш реакційно здатна. При конденсації двох альдегідів метиленовою компонентою, як правило, виступає той, який має довший і розгалуженіший вуглеводневий ланцюг.

Кінетичні закономірності реакції альдольної конденсації розглянуті в [33]. Процес є двостадійним – спочатку утворюється карбаніон, який потім взаємодіє з карбонільною групою:



Якщо карбонільною компонентою є альдегід, то друга стадія відбувається швидко і загальна швидкість реакції лімітується швидкістю утворення карбаніона. Тому кінетичне рівняння має перший порядок по метиленовій компоненті та каталізатору і нульовий порядок по карбонільній компоненті:

$$W = k_1[\text{RCH}_2-\text{COR}'][\text{OH}^-]$$

У випадку гетерогенного каталізу концентрацію основних активних центрів можна вважати постійною, і кінетичне рівняння запишеться у вигляді:

$$W = k_1[\text{RCH}_2-\text{COR}']$$

При конденсації кетонів на першій стадії процесу досягається рівновага. Найповільнішою є друга стадія процесу, оскільки карбонільна група кетонів

менш схильна до приєднання. Виразивши концентрацію карбаніону через константу рівноваги першої стадії  $K$ , одержимо:

$$[RCH-COR'] = K[RCH_2-COR'][OH^-]/[H_2O]$$

$$W = k_3[RCH-COR'][RCH_2-COR'] = k_3K[RCH_2-COR']^2[OH^-]/[H_2O]$$

Тому кінетичне рівняння для гетерогенного процесу має вигляд:

$$W = k_3K[RCH_2-COR']^2/[H_2O]$$

Таким чином, альдольна конденсація кетонів є реакцією другого порядку.

Незважаючи на велику кількість досліджень, присвячених вивченню процесу альдольної конденсації насичених карбонових кислот та їх естерів з ФА, активність відомих на сьогодні каталізаторів цього процесу не є достатньою. Так, каталізатори основного типу, що містять сполуки лужних та лужноземельних металів, забезпечують високу конверсію вихідних реагентів, проте селективність утворення цільових продуктів у їх присутності є низькою. Каталізатори кислотного типу, що містять сполуки перехідних металів та неметалів, переважно є високоселективними в даному процесі, однак не забезпечують достатньої конверсії вихідних речовин, що зумовлює додаткові витрати на рецикл непрореагованих реагентів. Окрім того, для досягнення вищих виходів часто доводиться використовувати великий надлишок одного з реагентів.

Оскільки метод одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів гетерогенно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук є високоперспективним, додаткові дослідження цього методу та створення основ його технології є актуальним завданням.

Виходячи з цього, *метою досліджень* є розроблення основ технології сумісного одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів альдольною конденсацією в газовій фазі.

Для досягнення поставленої мети можна окреслити наступні *завдання досліджень*:

1. Розробка ефективних каталізаторів для процесу сумісного одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів методом газофазної альдольної конденсації естерів насичених карбонових кислот з ФА.

2. Встановлення закономірностей перебігу процесу газофазної конденсації МП з ФА на розроблених каталізаторах.

3. Дослідження каталітичних властивостей розроблених каталізаторів в процесі конденсації МАЦ з ФА в газовій фазі.

4. Визначення фізико-хімічних властивостей розроблених каталізаторів та встановлення їх впливу на каталітичні властивості каталізаторів.

5. Встановлення кінетичних закономірностей процесу газофазної альдольної конденсації МП з ФА в ММА та МАК на найбільш ефективному з розроблених каталізаторів.

6. Оптимізація процесу газофазної альдольної конденсації МП з ФА в ММА та МАК на найбільш ефективному з розроблених каталізаторів; розроблення технологічних основ процесу.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Методика приготування каталізаторів

Для приготування каталізаторів процесу конденсації МП з ФА у газовій фазі використовували водорозчинні сполуки, що містять елементи, необхідні для відтворення потрібного якісного складу каталізатора. Зокрема, як джерело бору використовували борну кислоту  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , фосфору – гідрофосфат амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , вольфраму – фосфорно-вольфрамову гетерополікислоту  $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , як джерела натрію, калію, цезію, кальцію та церію – нітрати та карбонати цих елементів. Як носій використовували силікагель з питомою площею поверхні  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Попередньо розраховані наважки компонентів каталізатора (сумарно 20 % мас., у перерахунку на масу каталізатора) розчиняли у 50 мл дистильованої води. Отриманий розчин нагрівали на водяній бані, не доводячи до кипіння, та додавали до нього розраховану наважку носія. Розчин солей разом із силікагелем випаровували на водяній бані при постійному перемішуванні, доводячи силікагель до сухого стану. Отриманий каталізатор висушували в сушильній шафі впродовж 8 годин при температурі 423 К, після чого прожарювали його в муфельній печі 6 годин при температурі 673 К. Далі отриманий каталізатор завантажували в реактор для активації реакційною сумішшю при температурі 593 К до постійної активності.

Як джерело цирконію використовували його оксохлорид  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . При одночасному розчиненні або змішуванні розчинів оксохлориду цирконію та гідрофосфату амонію утворюється нерозчинний осад фосфату цирконію, тому каталізатори, які містили цирконій, готували іншим способом. Попередньо розраховану наважку оксохлориду цирконію розчиняли у 20 мл дистильованої води. До цього розчину додали відповідну наважку силікагелю, перемішали і залишили просочуватися на 10 год. Після цього залишковий розчин злили, вологий каталізатор просушували в сушильній шафі впродовж



2 год при температурі 393 К та прожарювали в муфельній печі впродовж 3 год при температурі 703 К. Після цього попередньо розраховані наважки борної кислоти та гідрофосфату амонію розчиняли у 20 мл дистильованої води, отриманим розчином заливали каталізатор, перемішували та залишали просочуватись на 10 год. Після цього каталізатор знову просушували 2 год при 393 К та прожарювали 3 год при 703 К.

## **2.2 Методика визначення каталітичної активності**

Для дослідження каталітичної активності каталізаторів використовували установку проточного типу з нерухомим шаром каталізатора (рис. 2.1). Реакційну суміш з ємності поз. 1 подавали за допомогою насоса-дозатора поз. 2 у реактор поз. 3, яким є кварцова трубка, заповнена каталізатором та оснащена зовнішнім електричним обігрівом; її довжина становить 300 мм, діаметр – 20 мм. Реакційна суміш випаровується на вході в реактор. Температуру в реакторі встановлювали та регулювали за допомогою термореле поз. 4. Вимірювання температури в реакторі здійснювали за допомогою хромель-алюмелевої термопари поз. 5. Із реактора газоподібна реакційна суміш надходить у зрошувальну колону поз. 6 з насадкою. Дистильовану воду для зрошення подають насосом-дозатором поз. 7 з ємності поз. 8. Проби води з продуктами реакції періодично відбирають з ємності поз. 9 та аналізують методом газорідинної хроматографії. Газоподібні продукти реакції відбирають за допомогою триходового крану поз. 10, їх об'єм визначають газометром поз. 11, а склад – хроматографічним методом.

По завершенні досліду реактор продували інертним газом (аргоном) для видалення залишків реакційної суміші, які могли б спричинити закоксовування каталізатора і таким чином вплинути на результати досліджень.

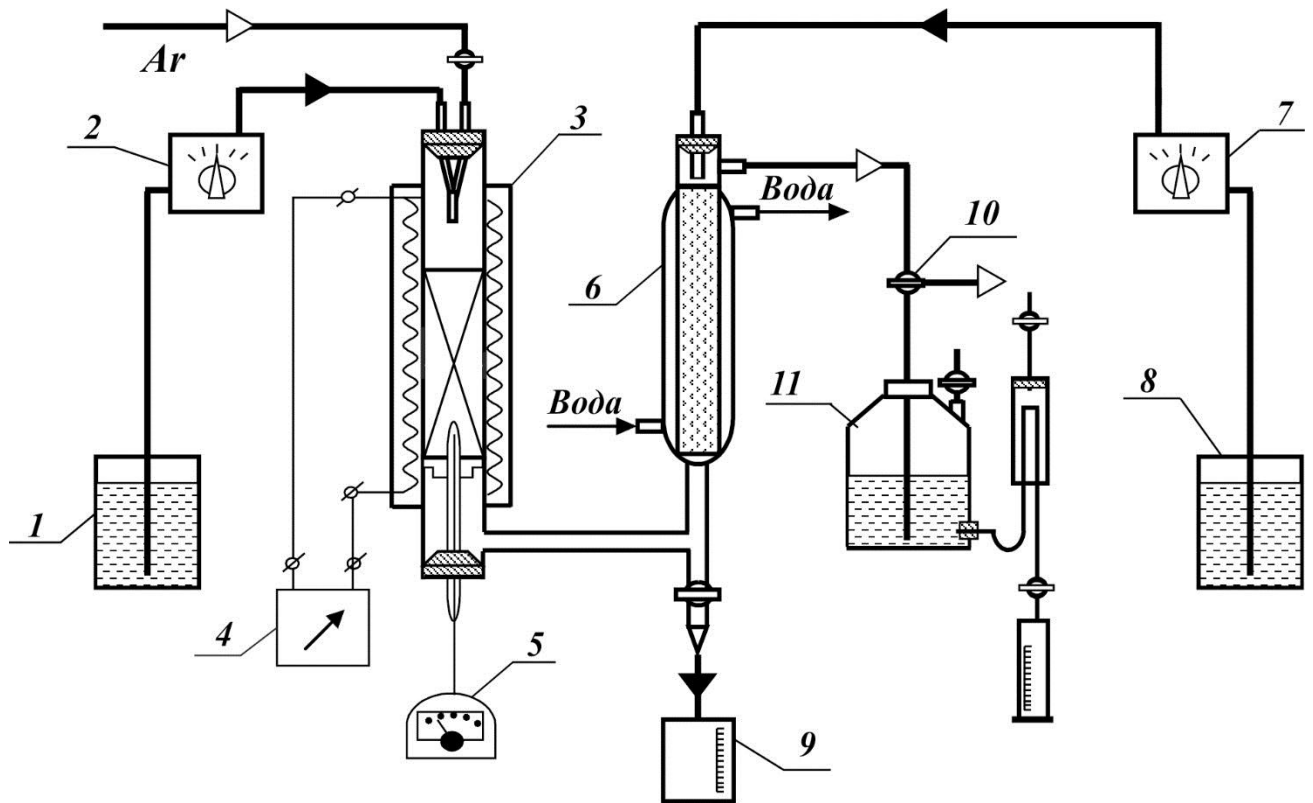


Рис. 2.1. Схема установки проточного типу для альдольної конденсації МП з ФА в газовій фазі з утворенням ММА та МАК: 1 – ємність для реакційної суміші; 2 – насос-дозатор; 3 – реактор; 4 – термореле; 5 – термопара; 6 – зрошувальна колона; 7 – насос-дозатор; 8 – ємність з дистильованою водою; 9 – мірник; 10 – триходовий кран; 11 – газометр.

Продукти реакції аналізували методом газової хроматографії з використанням полум'яно-іонізаційного детектора. Хроматографічна колонка заповнена полісорбом-1, її довжина становить 3 м, внутрішній діаметр – 2 мм. Витрата газу-носія (гелію) –  $0,22 \text{ см}^3/\text{с}$ , водню –  $0,40 \text{ см}^3/\text{с}$ , повітря в полум'яно-іонізаційному детекторі –  $2,00 \text{ см}^3/\text{с}$ . Використовували програмований набір температури: після введення проби термостат колонки витримували 5 хв при температурі 388 К, після цього температуру підвищували до 458 К впродовж 15 хв та витримували при цій температурі 30 хв. Температуру термостату детектора підтримували на рівні 473 К, а випарника – 443 К.

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

Внутрішню структуру каталізатора, а саме питому площу поверхні та пористість, розраховували методом Барретта – Джойнера – Халенди з ізотерм адсорбції-десорбції азоту при температурі 77 К, які одержували за допомогою аналізатора сорбції газу QuantaChrome AutoSorb. Підготовку зразків здійснювали шляхом їх дегазації азотом при температурі 150 °С на протязі 20 год.

Кислотні властивості поверхні каталізаторів досліджували методом термопрограмованої десорбції аміаку (ТПДА). У скляний реактор поміщали наважку каталізатора масою приблизно 0,1 г, яку прогрівали при температурі 300 °С протягом 30 хв. в потоці гелію. Швидкість і ступінь нагріву реактора регулювали автоматично за допомогою програми. Після зниження температури до 50 °С зразок насичували аміаком протягом 30 хв. З насиченого зразка в потоці гелію при 50 °С видаляли фізично адсорбований аміак. Після цього проводили термопрограмований нагрів зразка із швидкістю 17 °/хв. Процес термодесорбції аміаку в інтервалі температур 20 – 650 °С контролювали з допомогою детектора по теплопровідності і реєстрували у вигляді спектра ТПДА. Кількість десорбованого аміаку в процесі нагрівання визначали титруванням розчином соляної кислоти на виході з установки. Таким чином визначали концентрацію кислотних центрів і розподіл кислотних центрів за їх силою на поверхні каталізатора.

### **2.4 Розрахунок швидкості утворення продуктів та параметрів конденсації формальдегіду з карбонільними сполуками**

Кількісний склад продуктів реакції визначали використовуючи метод газової хроматографії.

Швидкість утворення продуктів розраховували за формулою:

$$W_i = \frac{n_i}{S_{num} \cdot g_{кат} \cdot t} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \quad (2.1)$$

де  $W_i$  – швидкість утворення продукту, моль/(м<sup>2</sup>·с);

$n_i$  – кількість утвореного продукту, моль;

$S_{num}$  – площа питомої поверхні каталізатора, м<sup>2</sup>/г;

$g_{кат}$  – маса каталізатора, г;

$t$  – час здійснення досліду, с.

Час контакту розраховували за формулою:

$$\tau_k = \frac{g_{кат}}{V_n \cdot \rho_{кат}} \quad (2.2)$$

де  $\tau_k$  – час контакту, с;

$g_{кат}$  – маса каталізатора, г;

$V_n$  – швидкість потоку газової суміші, см<sup>3</sup>/с;

$\rho_{кат}$  – густина каталізатора, г/см<sup>3</sup>.

Концентрація утворених продуктів:

$$C_i = \frac{n_i}{V_n \cdot t \cdot 1000} \cdot 100 \% \quad (2.3)$$

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

$n_i$  – кількість утвореного продукту, моль;

$V_n$  – швидкість потоку газової суміші, см<sup>3</sup>/с;

$t$  – час здійснення досліду, с.

Конверсію реагентів визначали за формулою:

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

де  $X_A$  – конверсія реагента  $A$ , %;

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

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

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

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

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

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

Частку об'єму пор радіусом 3,6 – 6 нм визначали за формулою:

$$n_{3.6-6} = \frac{\int_{3.6}^6 dV(r)dr}{\int_0^{\infty} dV(r)dr} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

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

$$\int_{3.6}^6 dV(r)dr \quad \text{– об'єм пор радіусом 3,6 – 6 нм;}$$

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

## 2.5 Об'єкти досліджень

*Метилпропіонат* (метилпропаноат)



Молекулярна маса, г/моль

88

Густина, кг/м <sup>3</sup>	915
Температура кипіння, К	353

Метилпропіонат – безбарвна рідина зі специфічним запахом, схожим на фруктовий. У промисловості виробляється карбонілюванням етилену в присутності метанолу, як каталізатор використовують карбоніл нікелю. Метилпропіонат використовується як розчинник, а також у виробництві фарб, лаків, інших важливих сполук, наприклад, метилметакрилату [33]. Також може застосуватися як ароматична речовина в різних композиціях.

### *Формалін*

Формалін – безбарвна рідина, 36 – 40% розчин формальдегіду у воді. Використовується як джерело формальдегіду, дезінфікуючий та дезодоруючий засіб, рідина для зберігання анатомічних препаратів та дублення шкіри. Також застосовується у виробництві: синтетичних смол, синтетичного каучуку, поверхнево-активних речовин, багатоатомних спиртів, формалей та інших метиленових похідних [33].

### *Метакрилова кислота (2-метилпропенова кислота)*

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	Молекулярна маса, г/моль	86
	Густина, кг/м <sup>3</sup>	1015
	Температура кипіння, К	436

Метакрилова кислота – рідина з характерним різким запахом, у чистому вигляді безбарвна, добре змішується з водою та органічними розчинниками [84]. При зберіганні здатна до полімеризації. Метакрилова кислота застосовується для синтезу поліметакрилової кислоти, що використовується в харчовій промисловості, а також для синтезу естерів метакрилової кислоти (метакрилатів) – метилметакрилату, етилметакрилату та ін., полімери яких є широко розповсюдженими конструкційними матеріалами (плексиглас, оргскло).

*Метилметакрилат* (метил-2-метилпропеноат)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	Молекулярна маса, г/моль	100
	Густина, $\text{кг/м}^3$	935
	Температура кипіння, К	373

Метилметакрилат – безбарвна масляниста рідина з характерним різким запахом, легко випаровується та займається [84]. При зберіганні здатний до полімеризації. Метилметакрилат застосовується для синтезу акрилових полімерів, зокрема, поліметилметакрилату, різних кополімерів, а також у виробництві органічного скла, лаків, фарб та інших покриттів, будівельних сумішей, у напівпровідниковій та електронній техніці, медичній техніці, побуті тощо.

*Метилацетат* (метилетаноат)

$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	Молекулярна маса, г/моль	74
	Густина, $\text{кг/м}^3$	932
	Температура кипіння, К	330

Метилацетат – безбарвна рідина з характерним приємним запахом, частково змішується з водою [84]. У промисловості метилацетат одержують карбонілюванням метанолу, естерифікацією оцтової кислоти та метанолу, як побічний продукт у виробництві оцтової кислоти. Метилацетат застосовують як розчинник (наприклад, при виробництві клеїв, фарб), а також для одержання інших важливих сполук, наприклад, оцтового ангідриду, метилакрилату [33]. Може використовуватись як ароматична речовина та розчинник у складі косметичних засобів.

*Пропіонова кислота* (пропанова кислота)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Молекулярна маса, г/моль	74
	Густина, $\text{кг/м}^3$	991
	Температура кипіння, К	414

Пропіонова кислота – безбарвна їдка рідина з різким запахом, змішується з водою та органічними розчинниками [84]. У промисловості отримують карбонілюванням етилену, каталітичним окисненням пропаналу, як побічний продукт при парофазному окисненні вуглеводнів  $C_4$ - $C_{10}$ . Використовують у виробництві ліків, гербіцидів, ароматичних речовин, пластмас, розчинників, пластифікаторів та ПАР [33].

*Акрилова кислота* (пропенова кислота)

$CH_2=CHCOOH$	Молекулярна маса, г/моль	72
	Густина, $кг/м^3$	1060
	Температура кипіння, К	414

Акрилова кислота – безбарвна рідина з різким специфічним запахом, змішується з водою і органічними розчинниками [84]. Акрилова кислота та її похідні використовуються при виробництві акрилових емульсій для лакофарбових матеріалів, просочування тканин та шкіри, як сировина для поліакрилонітрильних волокон та акрилатних каучуків, будівельних сумішей та клеїв, а також при виробництві суперабсорбентів. Полімери естерів акрилової кислоти використовуються у виробництві пластмас та органічного скла [33].

*Ацетон* (пропанон, диметилкетон)

$CH_3COCH_3$	Молекулярна маса	58
	Густина, $кг/м^3$	790
	Температура кипіння, К	329

Ацетон – безбарвна летка рідина, добре змішується з водою та більшістю органічних розчинників [84]. Добре розчиняє велику кількість органічних речовин, а також солей. Ацетон використовується як сировина для багатьох важливих хімічних продуктів, таких як оцтовий ангідрид, кетен, діацетоновий спирт, оксид мезитилу, метилізобутилкетон, метилметакрилат, дифенілпропан, ізофорон тощо. Це один із найпоширеніших розчинників. Також



використовується для зберігання ацетилену (ацетоном просочують пористий матеріал) [33].

*Діетилкетон (3-пентанон)*

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	Молекулярна маса, г/моль	86
	Густина, кг/м <sup>3</sup>	815,9
	Температура кипіння, К	375

Діетилкетон – безбарвна рідина, малорозчинний у воді, добре розчинний в етанолі та ефірах [84]. Використовується при виробництві засобів для обробки полів та як розчинник для фарб.

*Силікагель*, використаний для приготування каталізаторів, має такі характеристики:

- питома площа поверхні – 500 м<sup>2</sup>/г;
- об'єм пор – 1,1 см<sup>3</sup>/г;
- середній радіус пор – 3,93 нм.

### РОЗДІЛ 3

## РОЗРОБЛЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ДОСЛІДЖУВАНОВОГО ПРОЦЕСУ

Розроблення нових ефективних каталітичних систем часто є ключовим кроком на шляху до впровадження багатьох хіміко-технологічних процесів, оскільки каталізатори дають можливість використовувати м'якші умови здійснення реакції, покращують селективність утворення цільових продуктів, дозволяють отримувати нові продукти тощо [85]. Використання каталізаторів сприяє зменшенню капітальних та операційних витрат для хімічних процесів. Крім того, каталіз є важливим з точки зору "зеленої хімії", оскільки дає можливість ефективніше використовувати вихідну сировину, уникнути застосування токсичних та шкідливих реагентів та мінімізувати утворення небажаних продуктів та відходів [86]. На даний час близько 85 % хімічних перетворень є каталітичними [87]. Саме тому розроблення ефективних каталізаторів процесу альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом є важливим кроком на шляху до розроблення основ технології сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти. Основними критеріями оцінки ефективності каталізаторів є їх селективність та активність (продуктивність).

Каталізатори кислотного типу, що містять оксиди бору та фосфору та промотовані оксидом вольфраму, забезпечують високий вихід ненасичених карбонових кислот в процесі їх одержання методом альдольної конденсації карбонільних сполук [88 – 90]. Зокрема, акрилову та метакрилову кислоти можна одержати в процесі альдольної конденсації формальдегіду з оцтовою та пропіоновою кислотами відповідно [91 – 94]. Встановлено, що оптимальними умовами процесу одержання метакрилової кислоти в присутності  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізатора є температура 593 К та час контакту 12 с; за цих умов вихід МАК становить 44,1 % [95]. Єдиним побічним продуктом у даному процесі є діетилкетон, а метилметакрилат не утворюється. Для одержання

акрилової кислоти оптимальними умовами є температура 623 К та час контакту 8 с; за цих умов вихід АК становить 50,7 % [96]. Метилакрилат при цьому не утворюється, а єдиним побічним продуктом є ацетон.

Оскільки молекула метилпропіонату має подібну до молекули пропіонової кислоти будову (наявність карбонільної групи та рухливого атома водню в  $\alpha$ -положенні до карбонільної групи), доцільно було дослідити активність каталізаторів  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$  у процесі альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом із сумісним одержанням метилметакрилату та метакрилової кислоти.

### **3.1 Конденсація метилпропіонату з формальдегідом в присутності $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ каталізаторів**

Дослідження процесу газофазної конденсації метилпропіонату з формальдегідом здійснювали з використанням каталізатора  $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ . Загальна кількість активних компонентів у каталізаторі становила 20 % мас. Мольне співвідношення оксидів  $B_2O_3:P_2O_5:WO_3$  у каталізаторі становило відповідно 3:1:0,6. Дослідження здійснювали при часі контакту 8 с в інтервалі температур 503 ÷ 683 К. Мольне співвідношення реагентів (МП та ФА) у реакційній суміші становило 1:1. Як джерело формальдегіду використовували формалін.

Окрім метилметакрилату, в процесі також утворюються метакрилова кислота, яку виділяють та подають на естерифікацію метанолом з утворенням ММА; продукти гідролізу МП – метанол та пропіонова кислота (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); діетилкетон, який також можна виділяти та використовувати як товарний продукт, наприклад, як розчинник.

Результати досліджень процесу конденсації МП з ФА у присутності вищевказаного каталізатора показали, що конверсія насиченого естеру висока і

зростає з підвищенням температури, а при температурах 563 К і вище має значення понад 90 % (рис. 3.1). Проте в процесі утворюється велика кількість пропіонової кислоти за рахунок гідролізу МП. Утворена ПК у свою чергу вступає в реакцію альдольної конденсації з ФА з утворенням метакрилової кислоти. Крім того, метакрилова кислота також може утворюватися внаслідок гідролізу ММА. Внаслідок цього селективність утворення ММА є досить низькою. Також з рис. 3.1 видно, що при температурах 503 та 533 К практично не утворюється ні ММА, ні МАК, а тому здійснювати процес конденсації МП з ФА при цих температурах недоцільно.

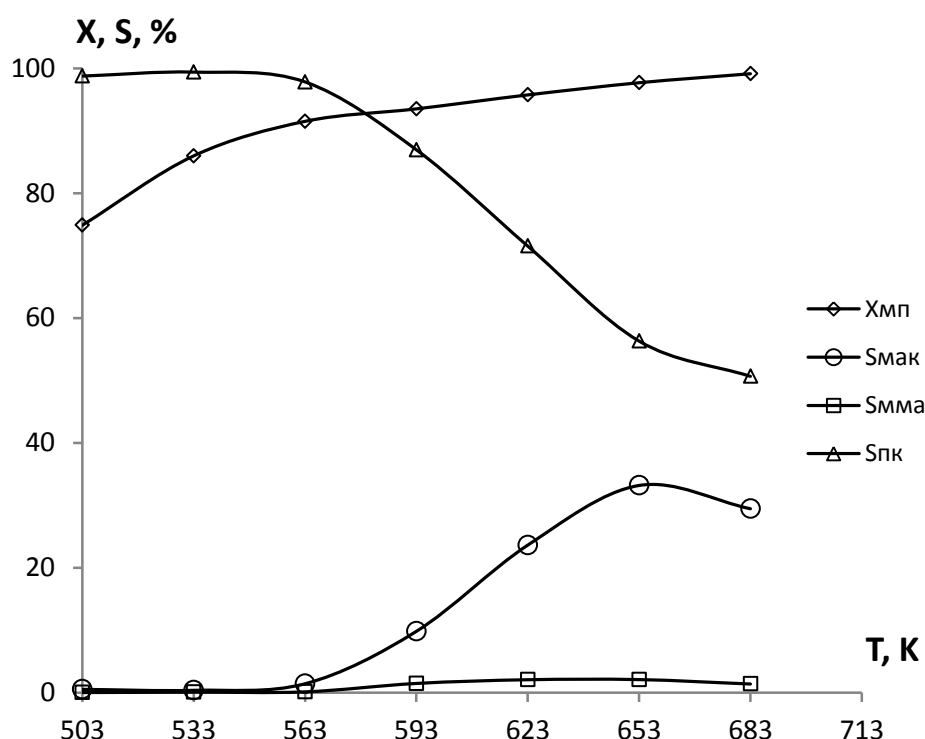


Рис. 3.1. Параметри процесу альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом в інтервалі температур 503 ÷ 683 К при часі контакту 8 с.

Серед літературних джерел зустрічаються відомості [66, 71, 72], що процес газофазної конденсації МП з ФА у присутності каталізаторів основного типу здійснюють з використанням надлишку насиченого естеру в реакційній суміші. Дослідження впливу надлишку МП на параметри процесу його конденсації з ФА у присутності каталітичної системи  $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$  здійснювали при температурі 653 К та часі контакту 8 с.

У результаті проведення експериментів виявлено, що зі збільшенням надлишку МП в реакційній суміші сумарна селективність утворення ММА та МАК різко знижується (рис. 3.2). Так, уже при двократному надлишку насиченого естеру селективність становить лише 3,2 %, і з подальшим підвищенням співвідношення МП:ФА селективність ще зменшується. Очевидно, це відбувається за рахунок збільшення селективності утворення пропіонової кислоти, тобто посилення гідролізу метилпропіонату.

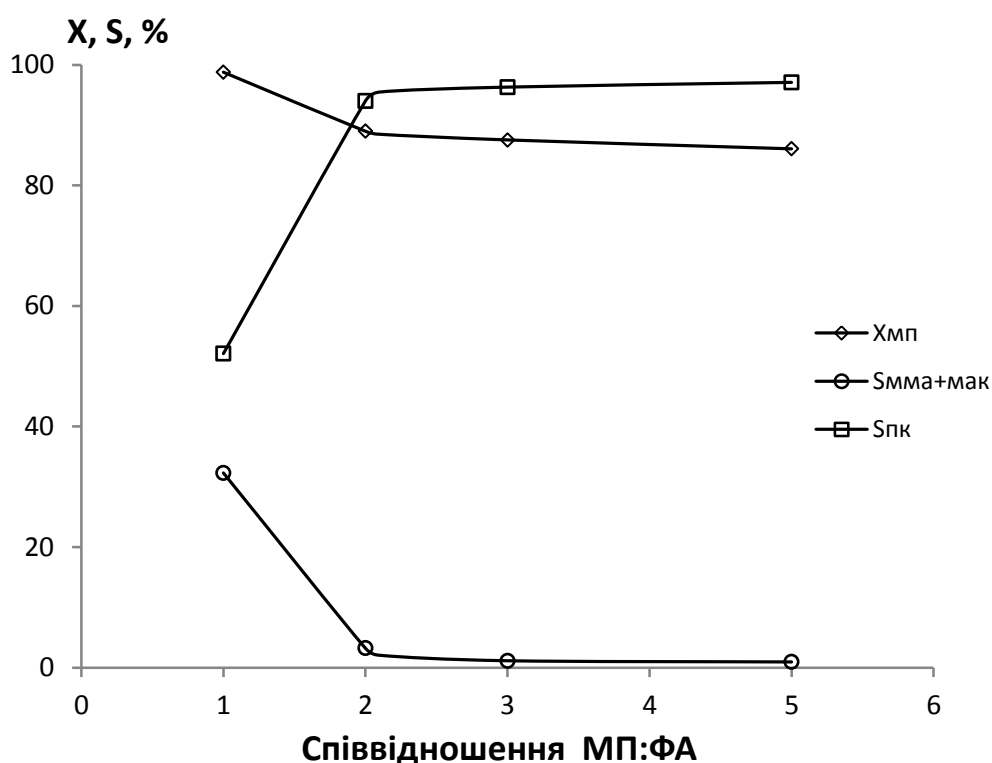


Рис. 3.2. Вплив надлишку метилпропіонату в реакційній суміші на параметри процесу конденсації МП з ФА при температурі 653 К та часі контакту 8 с

Хоча конверсія МП при збільшенні його надлишку дещо знижується, однак основним продуктом процесу стає ПК, а процеси альдольної конденсації при цьому практично не відбуваються. Тому можна зробити висновок, що для здійснення процесу альдольної конденсації МП з ФА в присутності кислотного  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізатора доцільно використовувати еквімолярну суміш вихідних реагентів. Надлишок ФА в реакційній суміші є також небажаним, оскільки це призведе до необхідності рециркуляції великої

кількості формаліну, що містить значну частку води, а це суттєво підвищить собівартість цільових продуктів.

Для запобігання гідролізу МП та ММА та зменшення частки менш цінної ПК в продуктах було вирішено додати метанол в реакційну суміш, що теоретично мало б змістити рівновагу реакції гідролізу в бік утворення естерів. Дослідження впливу вмісту метанолу в реакційній суміші на параметри процесу конденсації МП з ФА на цьому ж каталізаторі здійснювали при температурі 653 К та часі контакту 8 с [97].

Встановлено, що зі збільшенням вмісту метанолу в реакційній суміші конверсія насиченого естеру знижується (рис. 3.3). Селективність утворення цільового продукту (ММА) дещо зростає при збільшенні вмісту метанолу в реакційній суміші, проте селективність утворення ПК при цьому суттєво збільшується, внаслідок чого сумарний вихід ненасичених продуктів (ММА та МАК) зменшується.

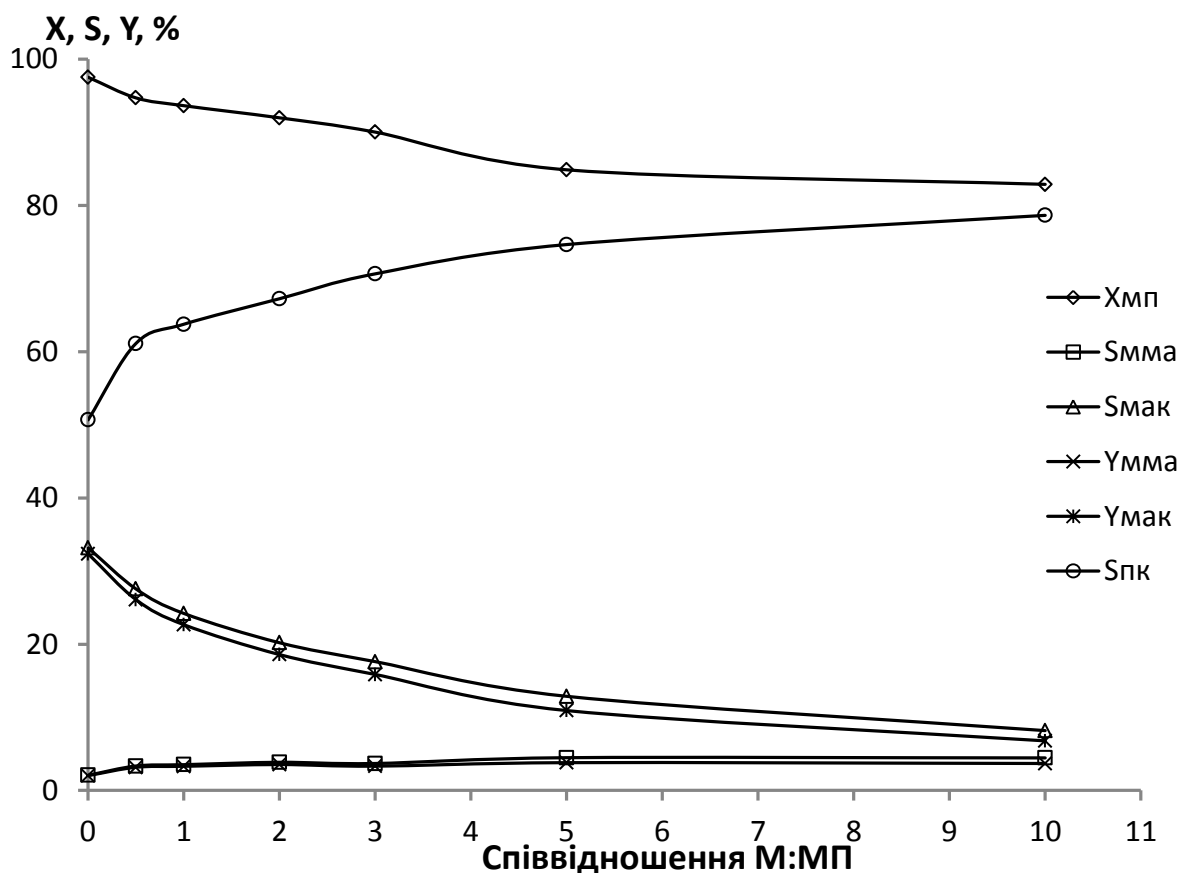


Рис. 3.3. Вплив додавання метанолу в реакційну суміш на параметри процесу конденсації МП з ФА при температурі 653 К та часі контакту 8 с.

Підвищення селективності утворення ПК на даному катализаторі зі зростанням вмісту метанолу в реакційній суміші, незважаючи на теоретичний зсув рівноваги в сторону утворення естерів, можна пояснити тим, що надлишок метанолу в більшій мірі гальмує реакцію альдольної конденсації, ніж реакцію гідролізу, що може бути зумовлено, зокрема, значною адсорбцією метанолу на поверхні катализатора 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.

Таким чином, додавання метанолу в реакційну суміш не вирішує проблему гідролізу естерів [98]. Тому для подальших досліджень було використано суміш МП з ФА з мольним співвідношенням 1:1 без додавання метанолу.

На цьому ж катализаторі ( $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ ) було досліджено вплив часу контакту на параметри процесу конденсації МП з ФА. Дослідження здійснювали в інтервалі температур  $563 \div 683$  К, змінюючи час контакту в межах  $4 \div 16$  с.

В результаті експериментів встановлено, що конверсія МП поступово підвищується при збільшенні часу контакту при всіх температурах і далі досягає сталого значення (рис. 3.4). Так, при температурі 563 К конверсія досягає сталого значення при часі контакту 12 с, а при вищих температурах процесу конверсія залишається практично незмінною вже після досягнення часу контакту 8 с.

Селективність утворення пропіонової кислоти суттєво знижується з підвищенням температури та збільшенням часу контакту (табл. 3.1). Щодо селективностей утворення ММА та МАК, то вони мають екстремальну залежність від температури при всіх часах контакту.

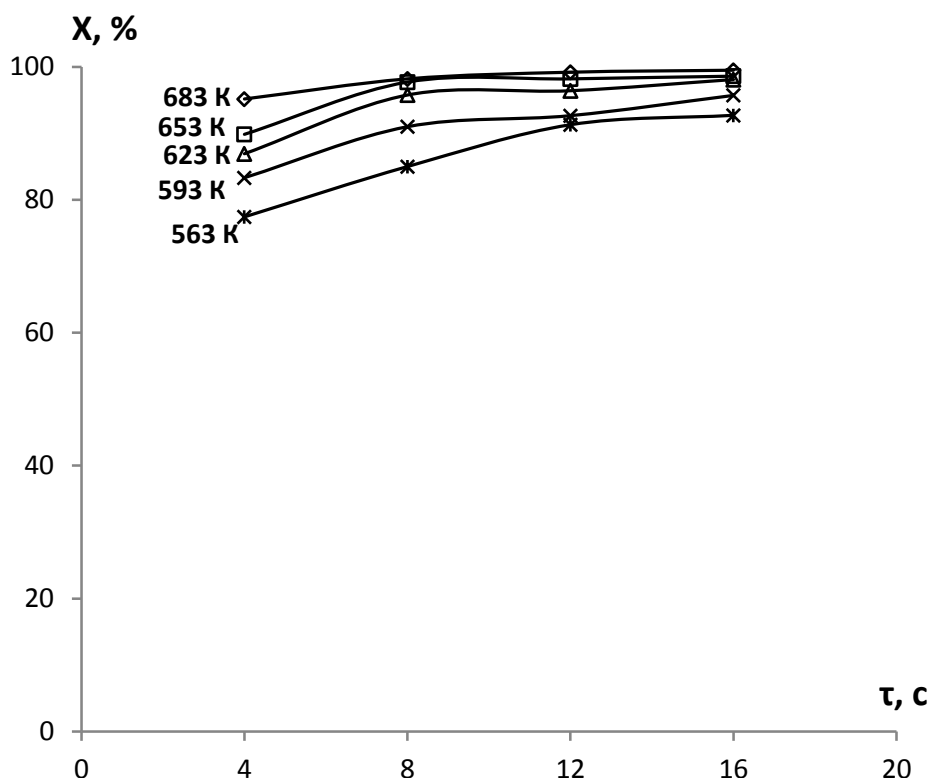


Рис. 3.4. Вплив часу контакту на конверсію метилпропіонату в інтервалі температур 563 ÷ 683 К в присутності каталізатора  $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$

При нижчих температурах процесу максимум селективності утворення ММА досягається при більшому часі контакту. Максимальне значення сумарної селективності утворення ненасичених продуктів (32,3 %) зафіксовано при температурі 653 К та часі контакту 12 с. За цих умов селективність утворення ПК становить 52,6 %, а її вихід досягає 51,9 %.

Оскільки утворену пропіонову кислоту варто подавати на рециркуляцію або виділяти та використовувати як товарний продукт [88], то сумарна селективність утворення цільових продуктів (ММА, МАК та ПК) за цих умов досягатиме 84,9 % (табл. 3.1). При цьому селективність утворення діетилкетону становить 15,1 %.

Сумарний вихід ММА та МАК зростає з підвищенням температури до 623 К при всіх часах контакту (рис. 3.5), що пов'язано зі збільшенням конверсії МП та селективності при нижчих температурах здійснення процесу.



Таблиця 3.1

Вплив часу контакту на конверсію метилпропіонату та селективність утворення продуктів у процесі конденсації МП з ФА при температурі 563 ÷ 683 К

Час контакту, с	T, К	X, %	S <sub>ММА</sub> , %	S <sub>МАК</sub> , %	S <sub>ПК</sub> , %	S <sub>ММА+МАК</sub> , %	S <sub>Σ</sub> , %
4	683	95,2	3,2	13,8	62,4	17,0	79,4
	653	89,9	3,5	15,1	76,4	18,6	95,0
	623	86,9	1,7	7,9	88,5	9,6	98,1
	593	83,3	0,6	2,5	96,4	3,1	99,5
	563	77,4	0,4	1,5	97,4	1,9	99,3
8	683	99,2	1,4	22,5	50,7	23,9	74,6
	653	97,7	2,1	28,2	56,3	30,3	86,6
	623	95,8	2,0	23,6	71,6	25,7	97,3
	593	93,5	1,5	9,8	87,0	11,3	98,3
	563	91,5	0,1	1,4	97,9	1,5	99,4
12	683	99,5	0,7	16,5	31,0	17,2	48,2
	653	98,8	1,0	31,3	52,6	32,3	84,9
	623	96,4	2,0	29,2	63,7	31,2	94,9
	593	92,7	1,5	14,5	82,9	16,0	98,9
	563	88,4	0,5	4,0	95,0	4,5	99,5
16	683	99,4	0,4	17,3	23,2	17,7	40,9
	653	99,6	0,5	31,7	37,6	32,1	69,7
	623	98,1	1,5	30,4	56,5	31,9	88,4
	593	95,7	1,7	20,9	75,0	22,6	97,6
	563	92,7	0,7	4,7	93,5	5,4	98,9

Примітка: X – конверсія МП, %; S<sub>ММА</sub> – селективність утворення ММА, %; S<sub>МАК</sub> – селективність утворення МАК, %; S<sub>ПК</sub> – селективність утворення ПК, %; S<sub>ММА+МАК</sub> – сумарна селективність утворення ММА та МАК, %; S<sub>Σ</sub> – сумарна селективність утворення метакрилатів та ПК.

Максимальне значення сумарного виходу (31,7 %) одержано при температурі 653 К при часах контакту 12 с та 16 с. Оптимальними умовами одержання ММА та МАК в присутності даного каталізатора вважаємо час контакту 12 с та температуру 653 К, оскільки нижчий час контакту забезпечує вищу продуктивність процесу. За цих умов у присутності каталізатора В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>–Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>–WО<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> з мольним співвідношенням компонентів В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>:Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>:WО<sub>3</sub> 3:1:0,6

відповідно сумарний вихід ММА та МАК становить 31,7 % при сумарній селективності їх утворення 32,3 %.

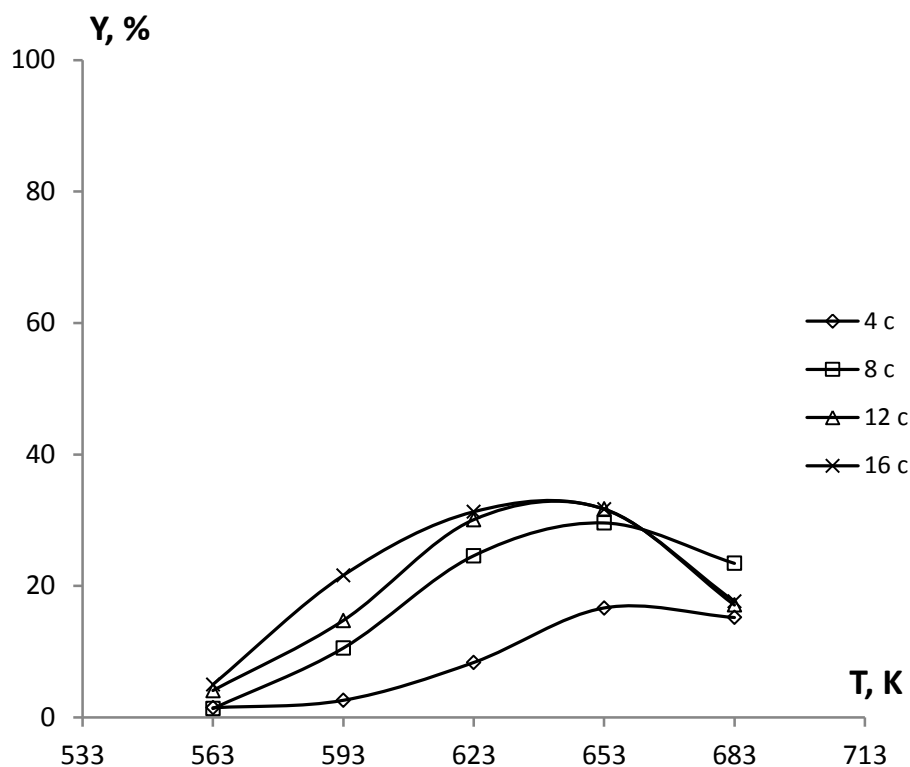


Рис. 3.5. Залежність сумарного виходу ММА та МАК від температури здійснення процесу при різному часі контакту (4 ÷ 16 с).

Наступним етапом досліджень було встановлення впливу вмісту промотора (оксиду вольфраму) в каталізаторі на його активність у процесі альдольної конденсації МП з ФА. Для цього приготували каталізатори з різним мольним співвідношенням  $WO_3/P_2O_5$  (табл. 3.2). Температуру змінювали в межах 563 – 683 К, час контакту становив 12 с.

У результаті проведених експериментів встановлено, що конверсія насиченого естеру незначно залежить від вмісту оксиду вольфраму в каталізаторі, проте суттєво зростає зі збільшенням температури здійснення процесу (рис. 3.6). Найвище значення конверсії МП (99,9 %) зафіксовано при температурі 683 К в присутності каталізатора  $K_4$  з мольним співвідношенням  $WO_3/P_2O_5$  1,0, а мінімальною конверсія була при температурі 563 К в присутності цього ж каталізатора – 76,3 %.

Склад каталізаторів  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ 

Позначення	Компоненти	Мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:WO_3$
K <sub>1</sub>	$B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3$	3:1:0,1
K <sub>2</sub>		3:1:0,3
K <sub>3</sub>		3:1:0,6
K <sub>4</sub>		3:1:1,0

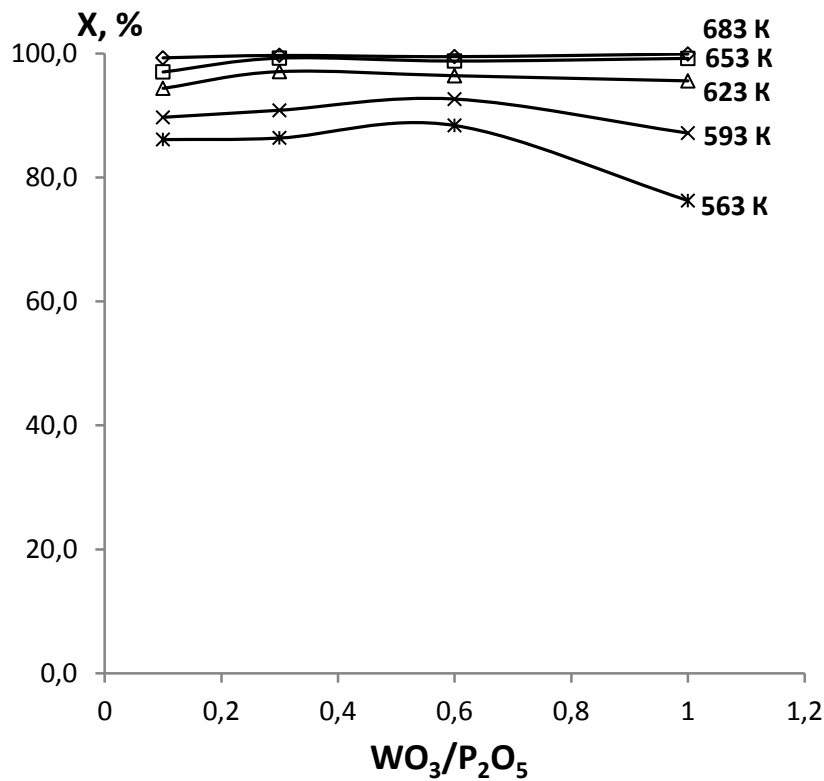


Рис. 3.6. Залежність конверсії метилпропіонату від мольного співвідношення  $WO_3/P_2O_5$  в каталізаторі в інтервалі температур 563 – 683 К

Залежність сумарної селективності утворення цільових продуктів (ММА та МАК) від температури на каталізаторах з різним вмістом оксидом вольфраму має максимум (табл. 3.3). Найвище значення сумарної селективності утворення ММА та МАК спостерігалось при температурі 653 К в присутності каталізатора K<sub>2</sub> – 49,1 %, а при цій же температурі на каталізаторі K<sub>4</sub> селективність становила всього 23,7 %. Каталізатор K<sub>2</sub>, у якому мольне співвідношення

$WO_3/P_2O_5$  становить 0,3, забезпечує суттєво вищу, порівняно з рештою досліджених каталізаторів, селективність утворення ненасичених продуктів в усьому дослідженому інтервалі температур. З урахуванням можливості рециркуляції ПК сумарна селективність складатиме 76,1 % при температурі 653 К в присутності каталізатора  $K_2$ .

Таблиця 3.3

Вплив вмісту оксиду вольфраму на каталітичні властивості  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізатора в процесі альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом

T, K	Мольне співвідношення $WO_3:P_2O_5$	X, %	$S_{MMA}$ , %	$S_{MAK}$ , %	$S_{ПК}$ , %	$S_{MMA+MAK}$ , %	$S_{\Sigma}$ , %
683	0,1	99,3	0,9	10,7	30,3	11,6	41,9
	0,3	99,7	0,5	19,1	28,7	19,6	48,3
	0,6	99,5	0,7	16,5	30,0	17,2	47,2
	1	99,9	0,2	6,2	19,8	6,4	26,2
653	0,1	97,0	2,0	34,0	54,8	36,0	90,8
	0,3	99,3	1,8	47,3	27,1	49,1	76,1
	0,6	98,8	1,0	31,3	52,1	32,3	84,4
	1	99,2	0,5	23,2	53,2	23,7	76,9
623	0,1	94,4	1,7	20,4	73,8	22,1	95,9
	0,3	97,1	3,1	41,0	49,1	44,1	93,2
	0,6	96,4	2,0	29,2	63,6	31,2	94,8
	1	95,6	1,8	22,9	69,6	24,7	94,3
593	0,1	89,7	0,1	4,9	94,2	5,0	99,2
	0,3	90,9	1,0	16,8	81,3	17,8	99,1
	0,6	92,7	1,5	14,5	83,3	16,0	99,3
	1	87,2	0,2	6,6	92,3	6,8	99,1
563	0,1	86,1	0,1	1,8	96,3	1,9	98,2
	0,3	86,4	0,1	4,9	94,2	5,0	99,2
	0,6	88,4	0,5	4,0	95,1	4,5	99,6
	1	76,3	1,3	2,6	95,2	3,9	99,1

Примітка: Позначення див. табл. 3.1.

Вихід ненасичених продуктів зростає зі збільшенням вмісту промотора в каталізаторі до досягнення значення мольного співвідношення  $WO_3/P_2O_5$  0,3, а потім дещо зменшується (рис. 3.7). Найвищий сумарний вихід МАК та ММА –

48,8 % – забезпечує каталізатор  $K_2$  при температурі 653 К, а найнижчий вихід цільових продуктів одержано при температурі 563 К в присутності каталізатора з мольним співвідношенням  $WO_3/P_2O_5$  0,1 ( $K_1$ ).

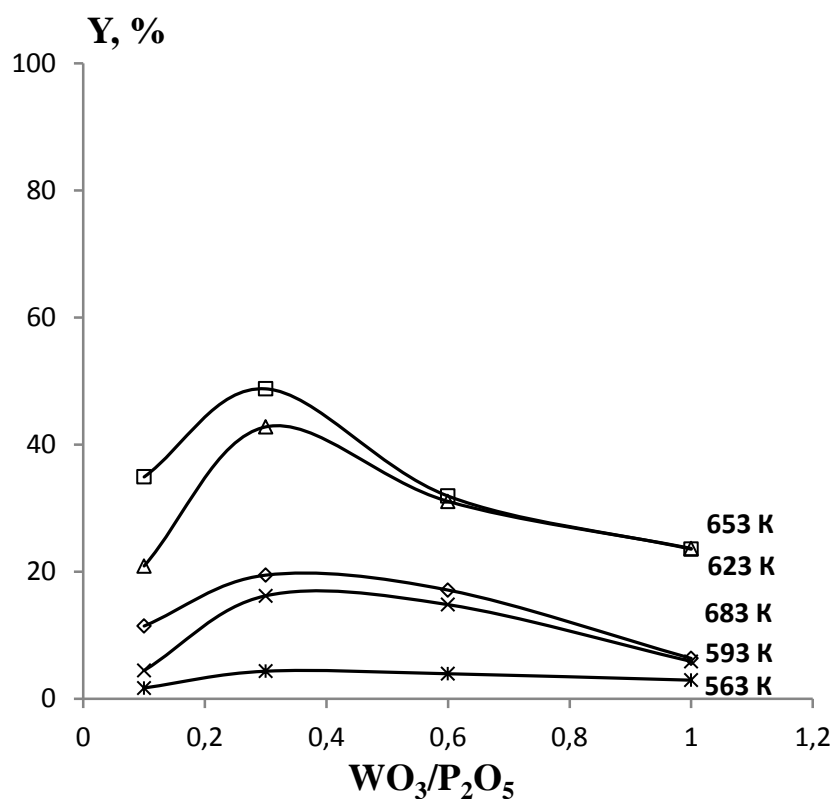


Рис. 3.7. Вплив вмісту оксиду вольфраму в каталізаторі на сумарний вихід MMA та МАК при температурах 563 – 683 К

Таким чином, оптимальним за сумарним виходом MMA та МАК у процесі альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом є каталізатор  $K_2$ , в якому мольне співвідношення  $WO_3/P_2O_5$  становить 0,3. При температурі 653 К та часі контакту 12 с цей каталізатор забезпечує сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти 48,8 % за один прохід при сумарній селективності їх утворення 49,1 % [99]. Цей же каталізатор із дослідженої серії проявив найвищу активність і в процесі конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом з утворенням метакрилової кислоти. Так, вихід метакрилової кислоти в присутності цього каталізатора становив 44,1 % [88].

Отже, встановлено, що каталітичні системи  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$  є активними в процесі альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом в газовій фазі з утворенням метилметакрилату та метакрилової кислоти. Однак селективність утворення одного з цільових продуктів – метилметакрилату – є досить низькою, що пов'язано з гідролізом естерів та утворенням внаслідок цього великої кількості пропіонової та метакрилової кислот. В роботах [100, 101] зазначено, що додавання метанолу в реакційну суміш сприяє зменшенню гідролізу естерів. Однак слід зауважити, що в даних роботах процес конденсації здійснюється на каталізаторах основного типу. Досліджені вольфрамвмісні каталізатори є кислотними [102], що зумовлює відмінності в механізмі протікання процесу. Тому в подальших дослідженнях доцільно було спробувати зменшити кислотність поверхні каталізатора шляхом введення до його складу промоторів основного типу.

### **3.2 Дослідження каталізаторів, промотованих основними оксидами, у процесі конденсації метилпропіонату з формальдегідом**

Відомо, що в процесах альдольної конденсації активними є каталізатори основного типу, що містять сполуки лужних та лужноземельних металів, зокрема, оксид або гідроксид цезію, нанесені на силікагель [77, 103]. Ці каталізатори забезпечують високу селективність за продуктами реакції альдольної конденсації, однак їх вихід є низьким унаслідок низької конверсії вихідних реагентів. Тому з метою підвищення селективності  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізатора, який забезпечує високу конверсію метилпропіонату в процесі його конденсації з формальдегідом, замість оксиду вольфраму як промотор використано основні оксиди, а саме оксиди натрію, калію, цезію та кальцію.

Склад досліджених каталізаторів наведено в табл. 3.4. Дослідження здійснювали при часі контакту 12 с в інтервалі температур  $563 \div 683$  К. Мольне співвідношення МП та ФА у реакційній суміші становило 1:1.

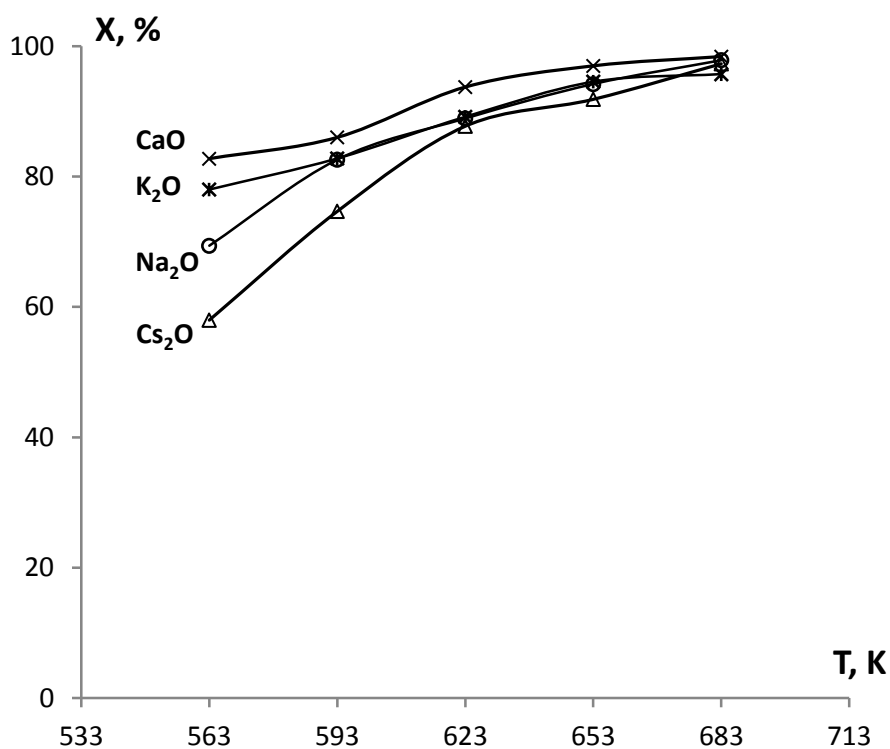
Таблиця 3.4

Склад каталізаторів, промотованих основними оксидами

Позна- чення	Компоненти	Мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:Me_xO_y$
K <sub>5</sub>	$B_2O_3 - P_2O_5 - Na_2O$	3:1:0,3
K <sub>9</sub>	$B_2O_3 - P_2O_5 - K_2O$	
K <sub>6</sub>	$B_2O_3 - P_2O_5 - Cs_2O$	
K <sub>7</sub>	$B_2O_3 - P_2O_5 - CaO$	

Дослідження каталітичної активності розроблених каталізаторів у процесі конденсації МП з ФА показали, що конверсія насиченого естеру зростає зі збільшенням температури на всіх досліджених каталізаторах (рис. 3.8). У присутності каталізатора K<sub>6</sub>, промотованого оксидом цезію, конверсія МП є найнижчою і зростає від 58,0 % при 563 К до 97,3 % при 683 К, а максимальну конверсію забезпечує каталізатор K<sub>7</sub>, промотований СаО, – від 82,7 % при 563 К до 98,4 % при 683 К. Таким чином, це найактивніший каталізатор з-поміж даної серій каталітичних систем.

Сумарна селективність утворення метакрилатів має максимум при температурі 653 К на всіх розроблених каталізаторах (табл. 3.5). Очевидно, це пов'язано з тим, що при температурі понад 653 К активно відбуваються побічні процеси, зокрема, утворення діетилкетону. Так, при температурі 683 К у присутності каталітичної системи K<sub>5</sub> селективність утворення ДЕК становить 36,9 %. Максимальна сумарна селективність утворення ММА та МАК одержана в присутності каталізатора K<sub>9</sub> ( $B_2O_3-P_2O_5-K_2O/SiO_2$ ) при температурі 653 К і становила 42,4 %, а мінімальною селективність утворення цільових продуктів була в присутності каталізатора K<sub>6</sub>, що промотований оксидом цезію.



*Рис. 3.8. Вплив температури на конверсію метилпропіонату в присутності каталізаторів, промотованих основними оксидами, в інтервалі температур 563 – 683 К; час контакту 12 с*

Сумарний вихід цільових продуктів суттєво зростає з підвищенням температури до 653 К на каталізаторах К<sub>5</sub>, К<sub>6</sub> та К<sub>9</sub>, що промотовані оксидами лужних металів (рис. 3.9). При збільшенні температури понад 653 К вихід дещо знижується, що пов'язано зі зменшенням селективності утворення ММА та МАК. Каталізатор К<sub>7</sub>, що промотований оксидом кальцію, забезпечує значно вищий вихід при відносно низьких температурах здійснення процесу (563 ÷ 623 К), однак при найвищій температурі вихід на цьому каталізаторі є суттєво нижчим, ніж на каталізаторах К<sub>5</sub>, К<sub>6</sub> та К<sub>9</sub>. Найвищий вихід ММА та МАК (40,0 %) зафіксовано при температурі 653 К в присутності каталізатора К<sub>9</sub>, а на каталізаторі К<sub>6</sub>, що промотований оксидом цезію, при цій же температурі вихід становив усього 21,8 %.



Таблиця 3.5

Вплив основних оксидів на каталітичні властивості  $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$  каталізатора в процесі конденсації метилпропіонату з формальдегідом; час контакту 12 с, температура 563 ÷ 683 К

Каталізатор	Т, К	X, %	S <sub>ММА</sub> , %	S <sub>МАК</sub> , %	S <sub>ПК</sub> , %	S <sub>ММА+МАК</sub> , %	S <sub>Σ</sub> , %
K <sub>5</sub>	683	97,8	2,3	27,3	33,5	29,6	63,1
	653	94,2	2,1	33,5	54,8	35,6	90,4
	623	88,9	0,4	20,1	77,2	20,5	97,7
	593	82,6	–	8,0	92,0	8,0	100,0
	563	69,4	–	1,4	98,6	1,4	100,0
K <sub>9</sub>	683	95,7	2,7	28,9	40,0	31,6	71,6
	653	94,5	3,4	39,0	45,2	42,4	87,6
	623	89,2	0,4	19,7	77,2	20,1	97,3
	593	82,8	–	7,1	92,9	7,1	100,0
	563	78,0	–	3,0	97,0	3,0	100,0
K <sub>6</sub>	683	97,3	3,0	17,8	31,6	20,8	52,4
	653	91,8	1,2	22,6	68,6	23,8	92,4
	623	87,7	–	11,4	87,0	11,4	98,4
	593	74,7	–	2,9	97,1	2,9	100,0
	563	58,0	–	0,9	99,1	0,9	100,0
K <sub>7</sub>	683	98,4	0,9	14,6	30,4	15,5	45,9
	653	97,0	2,8	31,7	40,3	34,5	74,8
	623	93,7	3,6	30,1	54,4	33,7	88,1
	593	86,0	3,4	21,3	73,6	24,7	98,3
	563	82,7	0,2	6,3	93,5	6,5	100,0

Примітка: Позначення див. табл. 3.1.

Таким чином, найкращим промотором до каталізатора  $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$  серед досліджених оксидів натрію, калію, цезію та кальцію є оксид калію, оскільки каталізатор з його присутністю є найбільш селективним та забезпечує найвищий, порівняно з іншими каталізаторами, вихід ММА та МАК. Так, при температурі 653 К та часі контакту 12 с каталізатор  $B_2O_3-P_2O_5-K_2O/SiO_2$  дозволяє отримувати метакрилати з виходом 40,0 % за один прохід при селективності їх утворення 42,4 % та конверсії метилпропіонату 94,5 % [104]. З урахуванням можливості рециркуляції ПК сумарна селективність утворення цільових продуктів при цьому складатиме 87,6 %.

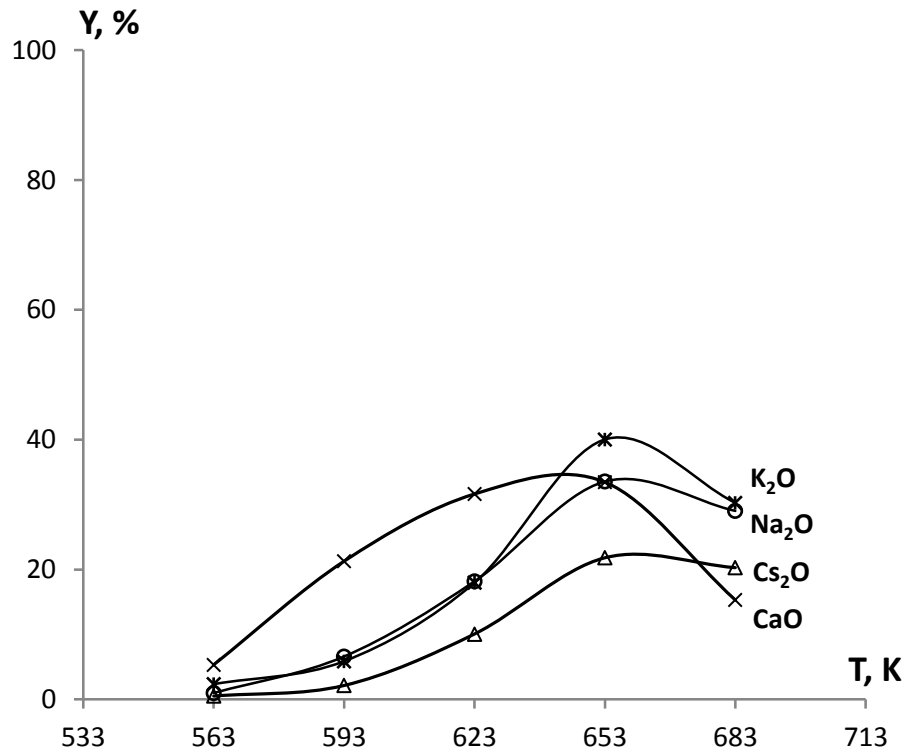


Рис. 3.9. Залежність сумарного виходу ММА та МАК від температури в присутності каталізаторів з основними промоторами

Наступним етапом досліджень було встановлення впливу вмісту оптимального основного промотора (оксиду калію) на процес конденсації МП з ФА. Склад досліджених каталізаторів наведено в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Склад каталізаторів  $B_2O_3-P_2O_5-K_2O/SiO_2$

Позначення	Компоненти	Мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:K_2O$
K <sub>9</sub>	$B_2O_3 - P_2O_5 - K_2O$	3:1:0,3
K <sub>10</sub>		3:1:1,0
K <sub>11</sub>		3:1:2,0
K <sub>12</sub>		3:1:3,0

Як видно з результатів експериментів (табл. 3.7), збільшення вмісту оксиду калію в каталізаторі не сприяє підвищенню селективності утворення метакрилатів та їх виходу. Однак, у присутності каталізатора K<sub>12</sub> при

температурі 563 К селективність утворення метилметакрилату становить 56,9 %, а метакрилова кислота взагалі не утворюється. Конверсія метилпропіонату 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 3.7

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

Каталізатор	T, К	X, %	S <sub>ММА</sub> , %	S <sub>МАК</sub> , %	S <sub>ПК</sub> , %	S <sub>ММА+МАК</sub> , %	S <sub>Σ</sub> , %
K <sub>9</sub>	683	95,7	2,7	28,9	40,0	31,6	71,6
	653	94,5	3,4	39,0	45,2	42,4	87,6
	623	89,2	0,4	19,7	77,2	20,1	97,3
	593	82,8	–	7,1	92,9	7,1	100,0
	563	78,0	–	3,0	97,0	3,0	100,0
K <sub>10</sub>	683	88,5	0,016	5,8	57,1	5,8	62,9
	653	75,9	–	5,2	80,9	5,2	86,1
	623	58,7	–	2,5	94,7	2,5	97,2
	593	34,1	–	–	100,0	–	100,0
	563	13,4	–	–	100,0	–	100,0
K <sub>11</sub>	683	75,2	2,0	5,5	42,0	7,5	49,5
	653	57,6	2,5	8,6	52,4	11,1	63,5
	623	23,2	2,0	6,0	67,9	8,0	75,9
	593	7,2	2,0	5,9	76,0	7,9	83,9
	563	2,3	–	–	86,0	–	86,0
K <sub>12</sub>	683	96,2	0,3	13,1	4,8	13,4	18,2
	653	97,9	–	21,1	5,3	21,1	26,4
	623	82,6	–	–	–	–	0,0
	593	23,8	1,8	5,8	–	7,6	7,6
	563	5,9	56,9	–	–	56,9	56,9
	533	0,7	100,0	–	–	–	100,0

Примітка: Позначення див. табл. 3.1.

Отже, можна зробити висновок, що отримані нами результати корелюють із літературними даними, а саме: каталізатори з високим вмістом компонентів основного характеру забезпечують високу селективність утворення ненасичених продуктів у реакціях альдольної конденсації, проте конверсія

вихідних реагентів при цьому є дуже низькою. Тому для подальшого розроблення ефективних каталізаторів процесу газофазної конденсації метилпропіонату з формальдегідом промотори основного типу не використовували.

### **3.3 Дослідження впливу перехідних металів на активність $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ каталізатора в процесі альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом**

При порівнянні активності вольфрамвмісних каталізаторів та каталізаторів, що промотовані основними оксидами, видно, що введення оксиду вольфраму як промотора забезпечує суттєво вищу селективність утворення ММА та МАК при співмірній конверсії метилпропіонату 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). Тому доцільно було дослідити сполуки інших перехідних металів як промотори вихідного каталізатора на основі оксидів бору та фосфору.

У літературних джерелах зустрічаються відомості [64, 78], що додавання оксидів таких перехідних металів, як Ti, Fe, Zr, La, Ce, Bi та ін., до складу каталізаторів суттєво покращує їх активність у процесі одержання метакрилатних мономерів газофазною конденсацією МП з ФА. Тому в ролі промоторів каталізатора на основі оксидів бору та фосфору випробувано оксиди церію та цирконію.

Склад досліджених каталізаторів наведений у табл. 3.8. Використовували еквімолярну суміш вихідних реагентів. Температуру здійснення процесу конденсації МП з ФА змінювали в інтервалі 563 ÷ 683 К, час контакту становив 12 с.

У результаті досліджень встановлено, що при найнижчій температурі здійснення процесу конденсації МП з ФА (563 К) конверсія МП на обох каталізаторах є практично однаковою і становить 84,7–84,9 % (рис. 3.10), однак при збільшенні температури конверсія насиченого естеру в присутності

каталізатора  $K_{14}$ , промотованого  $ZrO_2$ , є суттєво вищою, ніж на каталізаторі  $K_8$ , промотованому  $Ce_2O_3$ . При температурі 683 К ступінь перетворення досягає максимуму і становить 97,9 % на каталізаторі  $B_2O_3-P_2O_5-Ce_2O_3/SiO_2$  та 99,6 % на каталізаторі  $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ .

Таблиця 3.8

Склад каталізаторів, промотованих оксидами  $Ce_2O_3$  та  $ZrO_2$

Позна- чення	Компоненти	Мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:Me_xO_y$
$K_8$	$B_2O_3 - P_2O_5 - Ce_2O_3$	3:1:0,3
$K_{14}$	$B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2$	

Каталізатор  $K_{14}$ , що промотований  $ZrO_2$ , також є більш селективним за ММА та МАК при всіх температурах здійснення процесу (табл. 3.9). Так, у присутності каталізатора  $K_8$  селективність є найвищою при температурі 653 К і становить усього 26,8 %, а в присутності каталізатора  $K_{14}$  селективність досягає максимуму (65,4 %) вже при 623 К.

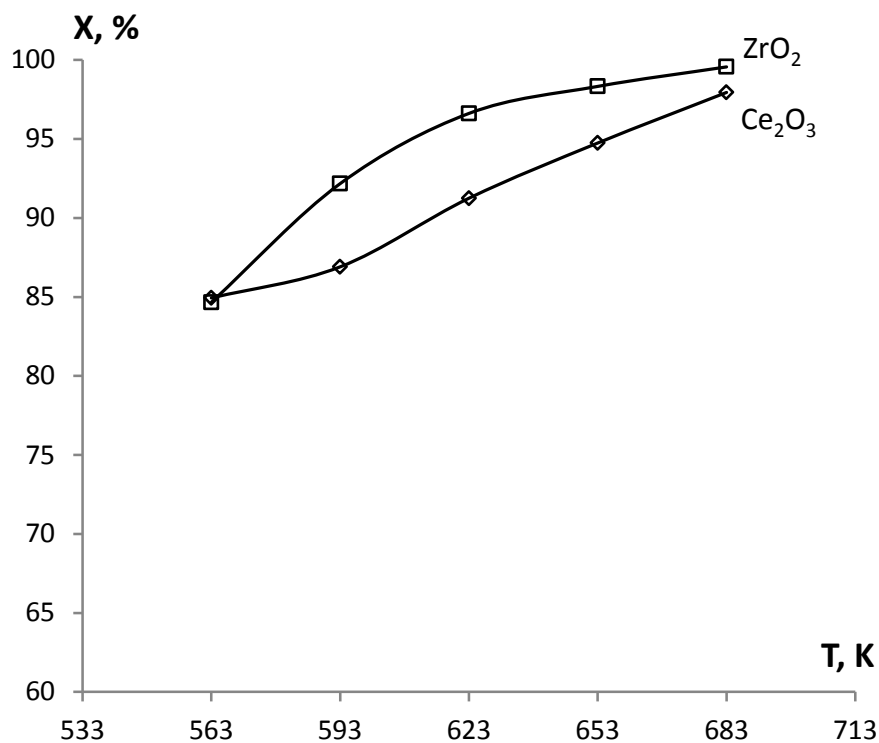


Рис. 3.10. Залежність конверсії метилпропіонату від промотора в каталізаторі в інтервалі температур 563 – 683 К; час контакту – 12 с

Таблиця 3.9

Вплив оксидів перехідних металів на каталітичні властивості  $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$  каталізатора в процесі конденсації метилпропіонату з формальдегідом; час контакту 12 с, температура 563 ÷ 683 К

Каталізатор	T, К	X, %	S <sub>ММА</sub> , %	S <sub>МАК</sub> , %	S <sub>ПК</sub> , %	S <sub>ММА+МАК</sub> , %	S <sub>Σ</sub> , %
K <sub>8</sub>	683	97,9	1,0	15,9	39,3	16,9	56,2
	653	94,7	2,2	24,6	58,7	26,8	85,5
	623	91,3	1,6	20,0	74,2	21,6	95,8
	593	86,9	0,2	8,3	90,6	8,5	99,1
	563	84,9	0,1	1,6	98,2	1,7	99,9
K <sub>14</sub>	683	99,6	6,0	17,4	7,0	23,4	30,4
	653	98,3	10,9	38,0	20,7	48,9	69,6
	623	96,6	15,6	49,8	22,8	65,4	88,2
	593	92,2	8,4	44,9	38,6	53,3	91,9
	563	84,7	4,6	32,6	59,9	37,2	97,1

Примітка: Позначення див. табл. 3.1.

Залежність сумарного виходу цільових продуктів від температури в присутності каталізаторів K<sub>8</sub> та K<sub>14</sub> має аналогічний характер, що й селективність їх утворення (рис. 3.11). Сумарний вихід ММА та МАК суттєво зростає зі збільшенням температури до 623 К в присутності каталізатора K<sub>14</sub> та до 653 К в присутності каталізатора K<sub>8</sub>. Це пояснюється одночасним підвищенням конверсії МП та селективності утворення цільових продуктів. При вищих температурах здійснення процесу відбувається помітне зниження селективності за рахунок збільшення частки побічних реакцій, що призводить до зменшення виходу метакрилатів попри збільшення конверсії насиченого естеру. Максимальне значення сумарного виходу ММА та МАК отримано на каталізаторі K<sub>14</sub> при температурі 623 К – 63,2 %, а на каталізаторі K<sub>8</sub> при цій же температурі вихід становив усього 19,7 %.

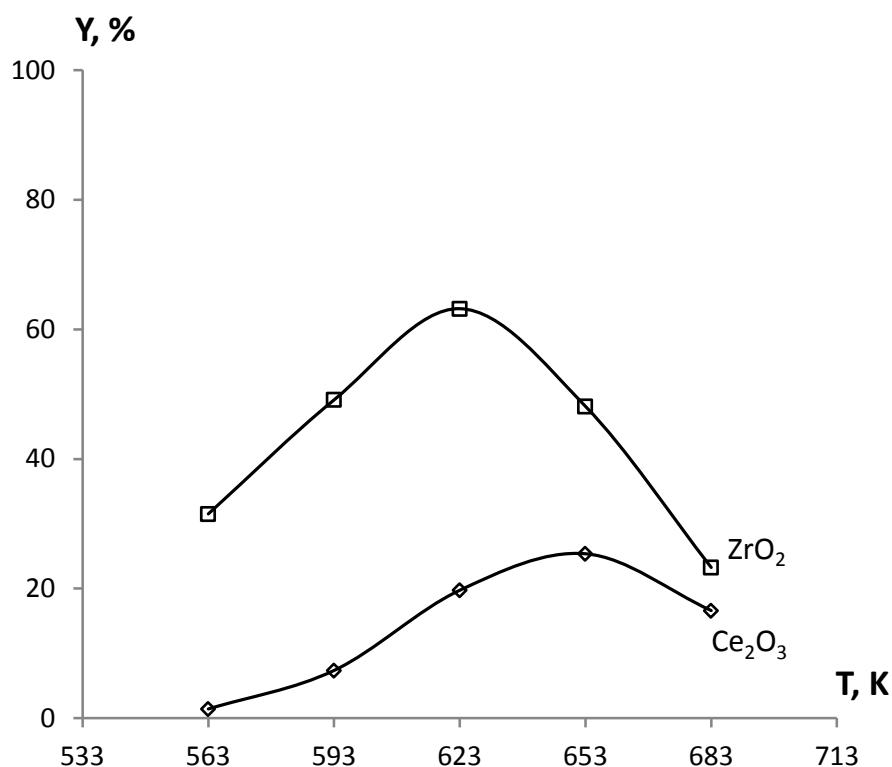


Рис. 3.11. Вплив оксидів церію та цирконію на сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти в інтервалі температур 563 – 683 K; час контакту – 12 с

Таким чином, оксид цирконію є набагато ефективнішим промотором каталізатора на основі суміші оксидів бору та фосфору, ніж оксиди церію та вольфраму, та дозволяє отримувати метилметакрилат та метакрилову кислоту із сумарним виходом за один прохід 63,2 % при селективності їх утворення 65,4 % та конверсії метилпропіонату 96,6 %.

Окрім високої селективності, каталізатор  $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$  дозволяє досягнути максимуму селективності і виходу та, відповідно, здійснювати процес альдольної конденсації МП з ФА при температурі на 30 K нижчій, ніж інші досліджені каталізатори [105]. Тому цей каталізатор використано для подальших досліджень, а саме для визначення впливу вмісту  $ZrO_2$  в каталізаторі на його активність у процесі сумісного одержання ММА та МАК конденсацією МП з ФА. Вміст  $ZrO_2$  в каталізаторі змінювали таким чином, щоб мольне співвідношення оксидів  $ZrO_2/P_2O_5$  становило 0,1; 0,3; 0,6 та 1,0 (табл. 3.10). Мольне співвідношення реагентів (МП та ФА) у реакційній суміші

становило 1:1. Дослідження здійснювали при часі контакту 12 с в інтервалі температур 563 ÷ 683 К.

Таблиця 3.10

Склад каталізаторів  $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ 

Позна- чення	Компоненти	Мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:ZrO_2$
K <sub>13</sub>	$B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2$	3:1:0,1
K <sub>14</sub>		3:1:0,3
K <sub>15</sub>		3:1:0,6
K <sub>16</sub>		3:1:1,0

Встановлено, що ступінь перетворення МП є високим на всіх досліджених каталізаторах і при температурах 623 К і вище становить понад 92 % (рис. 3.12). У присутності каталізатора K<sub>14</sub>, у якому мольне співвідношення  $ZrO_2/P_2O_5$  становить 0,3, конверсія насиченого естеру є найвищою і при температурі 683 К становить 99,6 %.

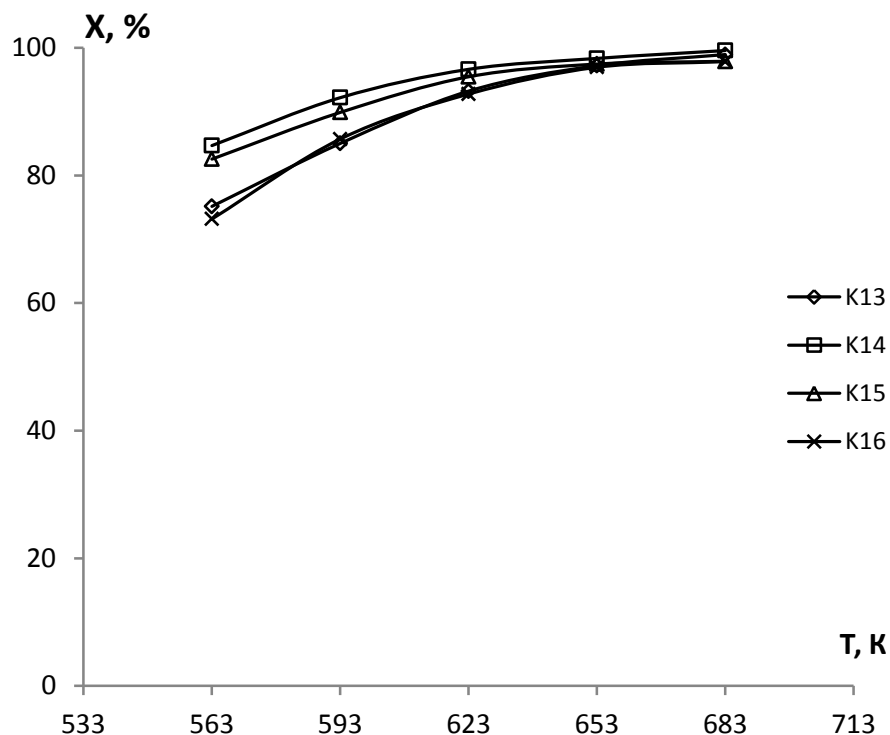


Рис. 3.12. Вплив температури на конверсію метилпропіонату в присутності каталізаторів із різним вмістом  $ZrO_2$ ; час контакту 12 с.



Залежність сумарної селективності утворення MMA та МАК має максимум при вмісті оксиду цирконію 0,3 в усьому дослідженому інтервалі температур (табл. 3.11). Найвища сумарна селективність утворення метакрилатів становить 65,4 % при температурі 623 К в присутності каталізатора  $K_{14}$ ; селективність утворення діетилкетону при цьому становить 12,5 %. Мінімальне значення селективності (13,7 %) одержано при 683 К в присутності каталітичної системи  $K_{13}$ .

Таблиця 3.11

Вплив вмісту оксиду цирконію на каталітичні властивості  $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$  каталізатора в процесі конденсації метилпропіонату з формальдегідом; час контакту 12 с, температура 563 ÷ 683 К

T, К	Мольне співвідношення $ZrO_2:P_2O_5$	X, %	$S_{MMA}$ , %	$S_{МАК}$ , %	$S_{ПК}$ , %	$S_{MMA+МАК}$ , %	$S_{\Sigma}$ , %
683	0,1	98,9	2,6	12,4	18,4	15,0	33,4
	0,3	99,6	6,0	17,4	7,0	23,4	30,4
	0,6	97,9	3,1	13,5	17,9	16,6	34,5
	1	97,8	2,8	10,8	13,7	13,6	27,3
653	0,1	97,2	4,7	28,9	27,0	33,6	60,6
	0,3	98,3	10,9	38,0	20,7	48,9	69,6
	0,6	97,4	9,2	34,9	23,3	44,1	67,4
	1	96,9	4,5	31,3	24,1	35,8	59,9
623	0,1	93,2	9,9	46,6	33,3	56,5	89,8
	0,3	96,6	15,6	49,8	22,1	65,4	87,5
	0,6	95,5	12,1	47,2	25,2	59,3	84,5
	1	92,7	8,8	45,4	30,8	54,2	85,0
593	0,1	85,0	5,8	40,0	45,9	45,8	91,7
	0,3	92,2	8,4	44,9	38,6	53,3	91,9
	0,6	89,9	7,9	39,8	47,8	47,7	95,5
	1	85,7	5,6	34,3	52,7	39,9	92,6
563	0,1	75,1	4,3	21,2	69,7	25,5	95,2
	0,3	84,7	4,6	32,6	59,9	37,2	97,1
	0,6	82,5	3,9	26,6	66,7	30,5	97,2
	1	73,2	2,5	23,5	70,4	26,0	96,4

Примітка: Позначення див. табл. 3.1.

Сумарний вихід ММА та МАК зростає з підвищенням вмісту оксиду цирконію в каталізаторі до досягнення мольного співвідношення  $ZrO_2/P_2O_5$  0,3, а потім дещо знижується при всіх температурах здійснення процесу (рис. 3.13). На всіх досліджених каталізаторах найвищий сумарний вихід метакрилатів спостерігається при температурі 623 К. Максимальне значення виходу ненасичених продуктів одержано в присутності каталізатора  $K_{14}$  з мольним співвідношенням  $ZrO_2/P_2O_5$  0,3 при температурі 623 К – 63,2 %, а при цій же температурі на каталізаторі  $K_{16}$  зі співвідношенням оксидів  $ZrO_2/P_2O_5 = 1,0$  сумарний вихід ММА та МАК становить 50,3 %.

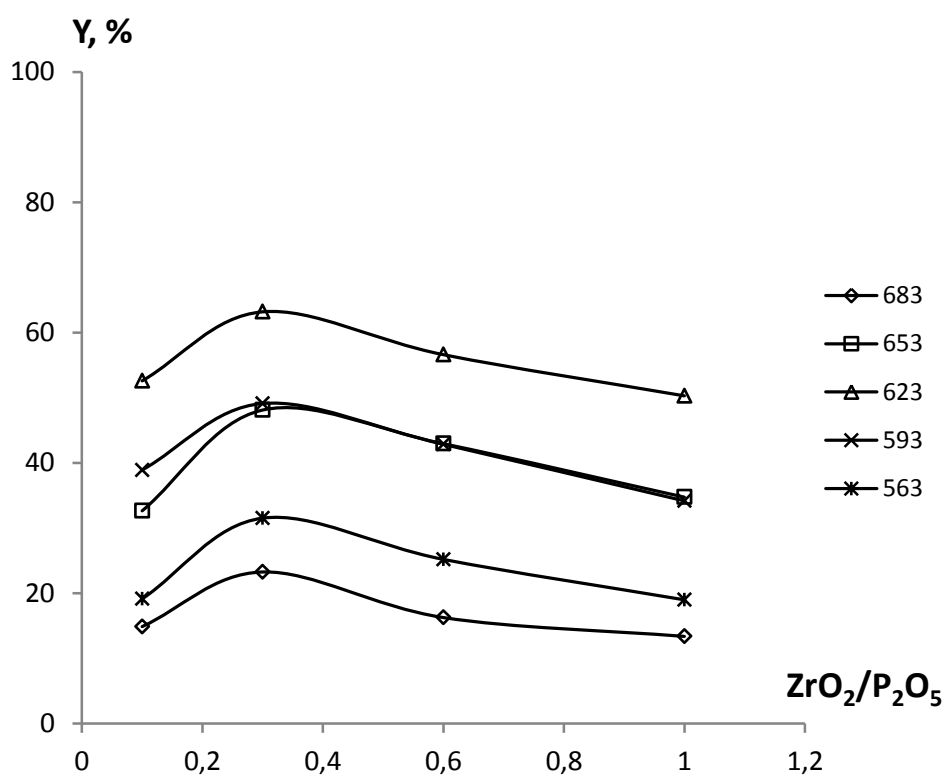


Рис. 3.13. Залежність сумарного виходу метилметакрилату та метакрилової кислоти від вмісту оксиду цирконію в каталізаторі в інтервалі температур 563 – 683 К

Отже, оптимальним за виходом ММА та МАК у процесі газофазної конденсації МП з ФА є каталізатор  $K_{14}$ , у якому мольне співвідношення  $ZrO_2/P_2O_5$  становить 0,3. При температурі 623 К цей каталізатор забезпечує сумарний вихід ненасичених продуктів 63,2 % за один прохід при

селективності їх утворення 65,4 % та конверсії метилпропіонату 96,6 %. З урахуванням можливості рециркуляції пропіонової кислоти та непрореагованого насиченого естеру сумарний вихід метакрилатів у технологічному процесі досягатиме 87,5 %.

Таким чином, виконані дослідження показали, що каталітичні системи  $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$  є активними та високоселективними у процесі альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі. Порівняно з каталізаторами, що промотовані оксидами вольфраму, церію та основними оксидами, цирконійвмісні каталізатори забезпечують значно вищу селективність утворення цільових продуктів – метилметакрилату та метакрилової кислоти. Так, у присутності  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$  каталізатора максимальна селективність становила 49,1 % і була досягнута при температурі 653 К, а в присутності  $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$  каталізатора вдалося досягти селективності 65,4 % при нижчій температурі – 623 К. Отже, введення оксиду цирконію в  $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$  каталітичну систему дозволило не лише підвищити селективність утворення цільових продуктів на 16,3 %, але й знизити оптимальну температуру здійснення процесу на 30 К.

#### **3.4 Дослідження процесу альдольної конденсації метилацетату з формальдегідом на $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ каталізаторі**

Дослідження процесу альдольної конденсації метилацетату з формальдегідом у газовій фазі проведено на каталізаторі  $K_{14}$ , що проявив найвищу активність у процесі конденсації МП з ФА. Мольне співвідношення компонентів  $B_2O_3:P_2O_5:ZrO_2$  у каталізаторі становило 3:1:0,3 відповідно. Температуру змінювали в межах 563 ÷ 683 К, час контакту становив 12 с. Використовували еквімолярне співвідношення вихідних реагентів.

При порівнянні результатів досліджень процесів конденсації МАЦ та МП з ФА встановлено, що при всіх температурах здійснення процесу конверсія метилацетату є дещо нижчою, ніж конверсія метилпропіонату (рис. 3.14). Так, при температурі 563 К конверсія МП становила 84,7 %, а конверсія МАЦ –

всього – 62,6 %, в той час як при 683 К отримано значення конверсій МП та МАЦ на рівні 99,6 % та 94,7 % відповідно.

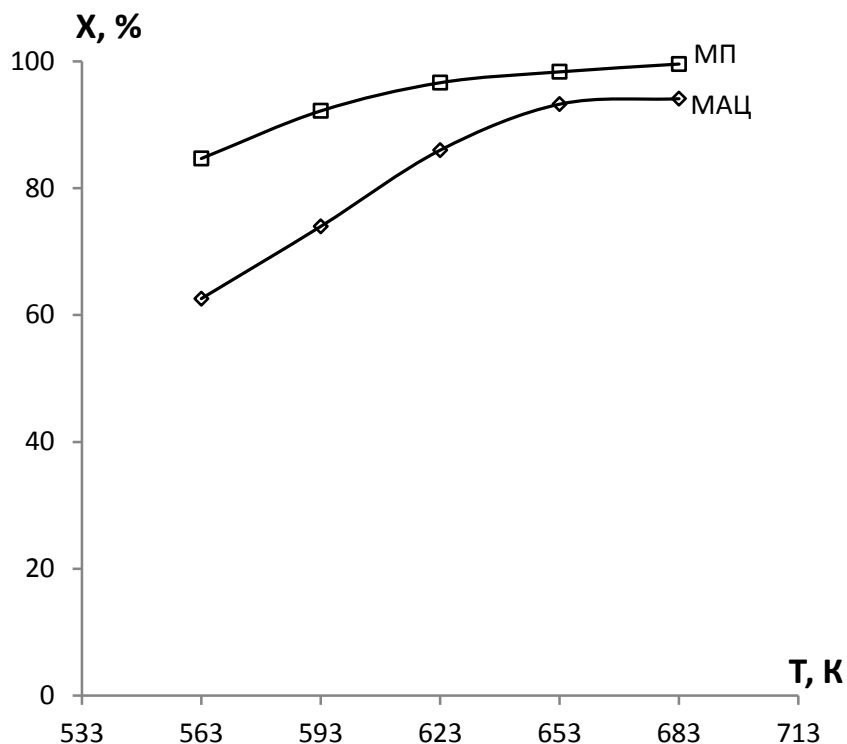


Рис. 3.14. Залежність конверсії метилацетату та метилпропіонату від температури в процесі конденсації з формальдегідом на каталізаторі  $K_{14}$

Щодо селективності утворення ненасичених продуктів, то при нижчих температурах здійснення процесу (563 – 593 К) суттєво вищою є селективність утворення метакрилової кислоти, ніж акрилової, однак при 623 – 683 К селективність утворення АК є більшою і досягає максимуму 68,4 % при 653 К (табл. 3.12). Максимум сумарної селективності утворення метилакрилату та акрилової кислоти досягається при вищій температурі (653 К), ніж максимум селективності утворення метилметакрилату та метакрилової кислоти (623 К).

Сумарний вихід акрилатів (МА та АК) досягається вищий, ніж метакрилатів – 72,2 % порівняно з 63,4 % (рис. 3.15), однак для цього необхідно процес конденсації здійснювати при температурі на 30 К вищій (653 К для конденсації МАЦ з ФА та 623 К для конденсації МП з ФА).

На цьому ж каталізаторі визначено оптимальні умови здійснення процесу альдольної конденсації МАЦ з ФА, а саме температуру та час контакту.

Таблиця 3.12

Параметри процесу конденсації метилацетату з формальдегідом у присутності каталізатора  $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ ; час контакту 12 с, температура 563 ÷ 683 К

Реакційна суміш	T, К	$X_{МАЦ}$ , %	$S_{МА}$ , %	$S_{АК}$ , %	$S_{ОК}$ , %	$S_{МА+АК}$ , %
МАЦ:ФА = 1:1	683	94,1	8,3	52,8	18,9	61,1
	653	93,2	15,5	61,9	18,5	77,4
	623	86,0	16,1	50,8	31,0	66,9
	593	74,0	11,2	29,6	57,8	40,8
	563	62,6	3,7	11,1	84,3	14,8

Примітка:  $X_{МАЦ}$  – конверсія МАЦ, %;  $S_{МА}$  – селективність утворення МА, %;  $S_{АК}$  – селективність утворення АК, %;  $S_{ОК}$  – селективність утворення ОК, %;  $S_{МА+АК}$  – сумарна селективність утворення МА та АК, %

Виявлено, що при нижчих температурах процесу (563 – 623 К) сумарна селективність утворення МА та АК досягає максимуму при найвищому часі контакту – 16 с (рис. 3.16, табл. 3.13), однак при 653 – 683 К найвищу селективність зафіксовано при часі контакту 12 с.

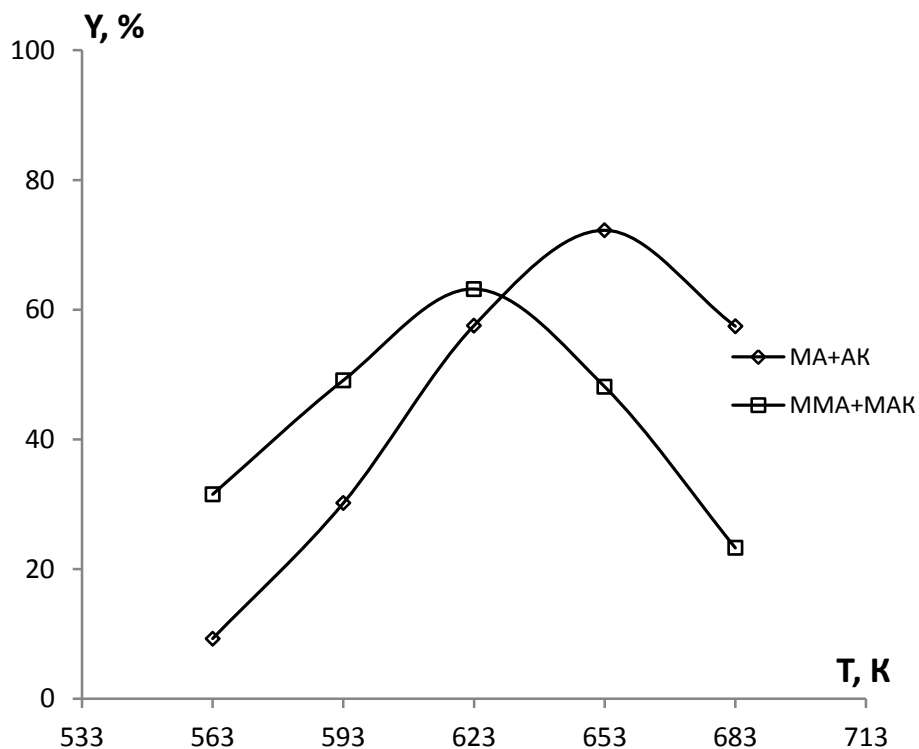


Рис. 3.15. Вплив температури на вихід акрилатів (МА + АК) та метакрилатів (ММА + МАК) в присутності каталізатора  $K_{14}$

Максимальне значення сумарної селективності утворення акрилатів одержано при 653 К та 12 с – 77,4 %. Селективність утворення ацетону при цьому не перевищує 4,1 %. При малих часах контакту (2-4 с) селективність утворення акрилатів не перевищує 25,1 %; основним продуктом при цьому є ОК. Це свідчить про те, що гідроліз МАЦ відбувається набагато легше та швидше, ніж реакція альдольної конденсації, тому низький час контакту (2-4 с) є недостатнім для утворення метилакрилату та акрилової кислоти у прийнятних кількостях.

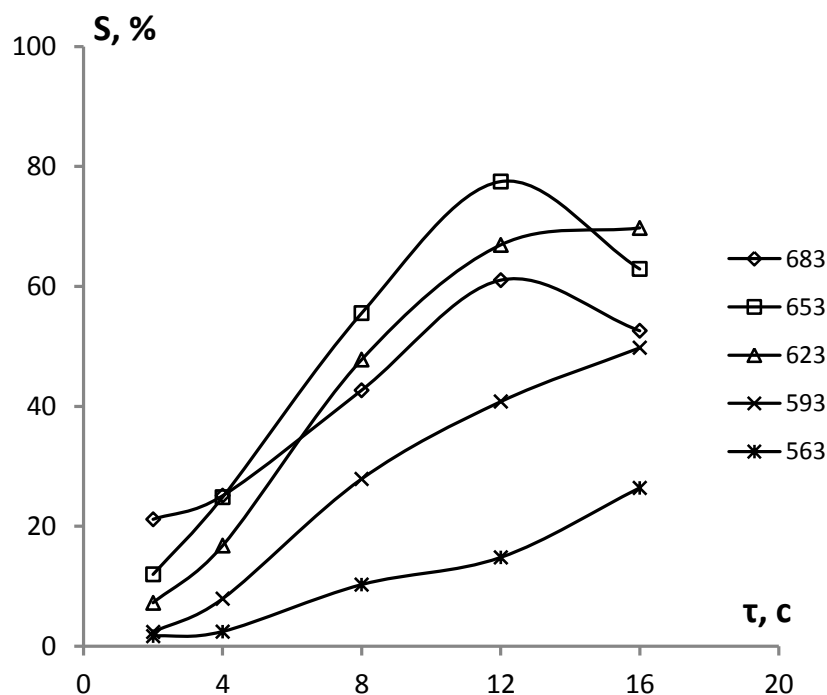


Рис. 3.16. Залежність сумарної селективності утворення метилакрилату та акрилової кислоти від часу контакту в інтервалі температур 563 – 683 К

Зі збільшенням часу контакту максимум виходу ненасичених продуктів зсувається в область нижчих температур. Так, при часі контакту 2 с найбільше значення виходу одержано при найвищій температурі (683 К), а при 16 с максимум виходу досягнуто вже при 623 К. Найвище значення сумарного виходу акрилатів (72,2 %) одержано при 653 К та 12 с (рис. 3.17).

Отже, оптимальними умовами процесу сумісного одержання метилакрилату та акрилової кислоти методом альдольної конденсації метилацетату та формальдегіду є температура 653 К та час контакту 12 с.

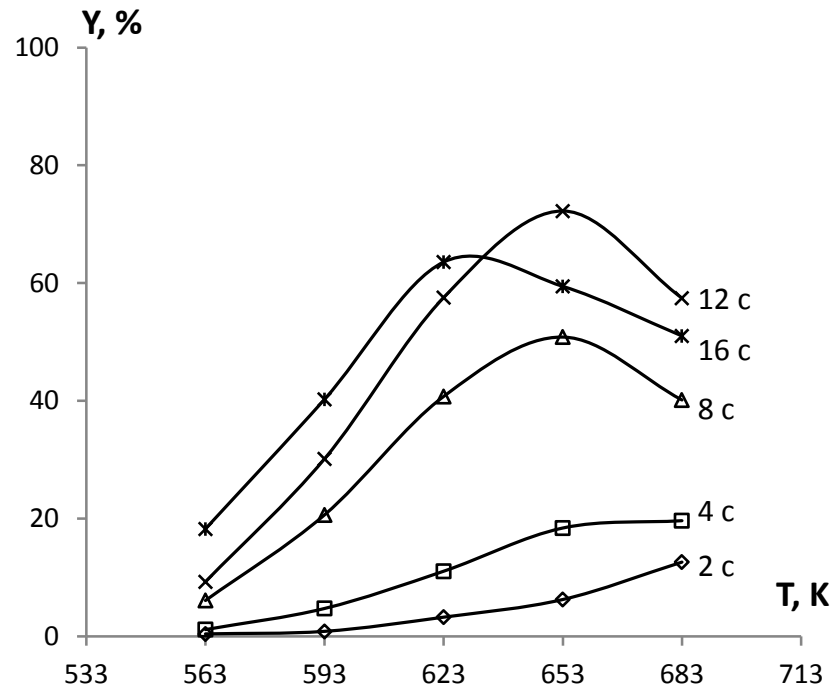
Таблиця 3.13

Вплив часу контакту на конверсію метилацетату та селективність процесу альдольної конденсації МАЦ з ФА при температурі 563 ÷ 683 К

T, К	$\tau$ , с	$X_{\text{МАЦ}}$ , %	$S_{\text{МА}}$ , %	$S_{\text{АК}}$ , %	$S_{\text{ОК}}$ , %	$S_{\Sigma}$ , %
683	2	59,6	8,0	13,2	67,7	88,9
	4	78,3	6,0	19,1	60,4	85,5
	8	94,0	3,3	39,4	34,8	77,5
	12	94,1	6,0	55,1	18,9	80,0
	16	97,0	3,5	49,1	2,3	54,9
653	2	52,3	4,8	7,2	80,7	92,7
	4	74,1	5,9	19,0	66,5	91,4
	8	91,5	5,6	50,0	38,3	93,9
	12	93,2	9,0	68,4	18,5	95,9
	16	94,5	5,2	57,7	28,3	91,2
623	2	45,1	3,0	4,2	88,2	95,4
	4	66,0	4,2	12,6	76,3	93,1
	8	85,3	6,5	41,3	47,6	95,4
	12	86,0	10,9	56,0	31,0	97,9
	16	91,1	9,0	60,8	26,7	96,5
593	2	36,0	0,8	1,6	95,7	98,1
	4	59,8	1,5	6,4	87,9	95,8
	8	74,0	4,4	23,5	68,0	95,9
	12	74,0	8,2	32,6	57,8	98,6
	16	80,9	8,2	41,5	47,6	97,3
563	2	25,0	0,2	1,5	96,6	98,3
	4	47,0	0,4	2,1	95,1	97,6
	8	59,2	1,5	8,7	87,3	97,5
	12	62,6	3,7	11,1	84,3	99,1
	16	69,1	4,6	21,8	73,2	99,6

Примітка:  $S_{\Sigma}$  – сумарна селективність утворення МА, АК та ОК, %.

Таким чином, каталізатор  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$  із мольним співвідношенням компонентів  $\text{ZrO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$  0,3 є активним і в процесі гетерогенно-каталітичної конденсації метилацетату з формальдегідом, та забезпечує вищий сумарний вихід акрилатів (МА + АК), ніж метакрилатів (ММА + МАК).



*Рис. 3.17. Залежність сумарного виходу метилакрилату та акрилової кислоти від температури при часах контакту 2 – 16 с*

При температурі 653 К цей каталізатор дозволяє досягнути сумарного виходу метилакрилату та акрилової кислоти 72,2 % за один прохід при сумарній селективності їх утворення 77,4 % та конверсії метилацетату 93,2 %.



## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАТАЛІЗАТОРІВ

#### 4.1 Визначення питомої площі поверхні каталізаторів

Відомо, що існує зв'язок між фізико-хімічними властивостями поверхні каталізаторів та їх каталітичними властивостями [106]. Зокрема, активність каталізаторів у багатьох випадках є пропорційною до величини їх поверхні, а селективність процесу може залежати від пористої структури каталізатора [107]. Тому наступним етапом роботи стало визначення фізико-хімічних характеристик поверхні каталізаторів та встановлення їх зв'язку з активністю каталізаторів у процесі альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом. Для цього визначали питому площу поверхні каталізаторів, кислотні властивості поверхні та пористість каталізаторів.

Встановлено, що активна фаза каталізатора дещо зменшує питому площу поверхні носія в результаті блокування дрібних пор, однак усі досліджені каталізатори характеризуються великою внутрішньою поверхнею (табл. 4.1). При збільшенні вмісту промотора в складі каталізаторів їх питома площа поверхні змінюється незначно.

При аналізі результатів досліджень каталізаторів, які промотовані оксидами перехідних металів (вольфраму та цирконію), видно, що зі збільшенням частки промотора в складі каталізаторів їх питома площа поверхні змінюється незначно (рис. 4.1). Так, при зміні мольного співвідношення  $Me_xO_y:P_2O_5$  в каталізаторах від 0,1 до 1,0 питома площа поверхні вольфрамвмісних каталізаторів ( $K_1 - K_4$ ) змінюється від 358 до 417 м<sup>2</sup>/г, а цирконійвмісних ( $K_{13} - K_{16}$ ) – від 293 до 268 м<sup>2</sup>/г. Одержані результати корелюють із результатами досліджень каталітичної активності (табл. 3.3, 3.11), а саме: зміна вмісту оксиду перехідного металу незначно впливає на конверсію метилпропіонату в процесі його конденсації з формальдегідом.

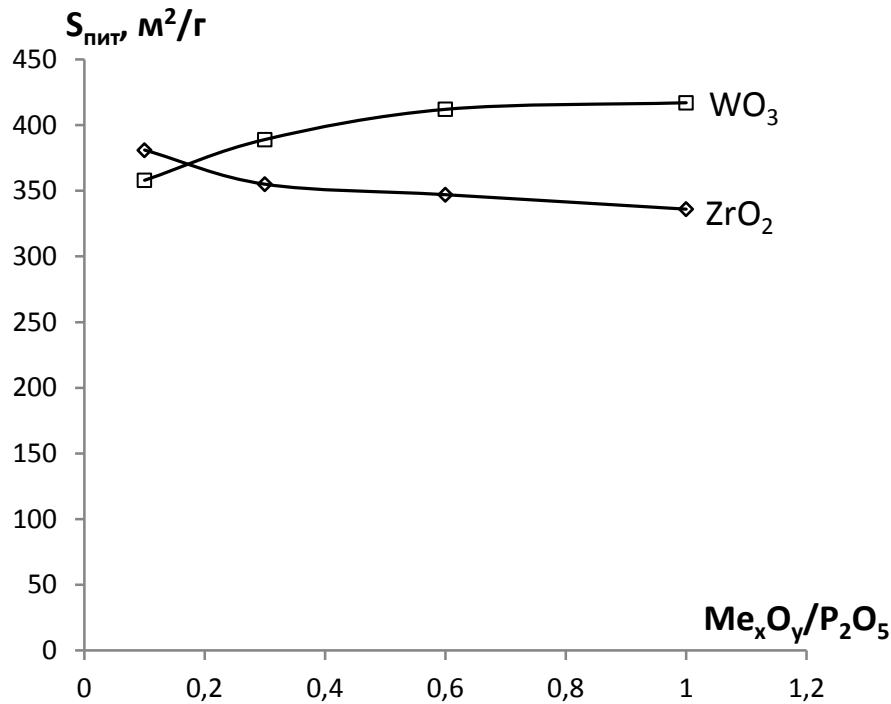
Таблиця 4.1

## Характеристики пористої структури досліджених каталізаторів

Позначення	Компоненти	Мольне	$S_{\text{пит}},$ м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{пор}},$ см <sup>3</sup> /г	$R_{\text{пор}},$ нм
		співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:Me_xO_y$			
K <sub>1</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – WO <sub>3</sub>	3 : 1 : 0,1	358	0,607	3,30
K <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – WO <sub>3</sub>	3 : 1 : 0,3	389	0,547	3,30
K <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – WO <sub>3</sub>	3 : 1 : 0,6	412	0,636	3,31
K <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – WO <sub>3</sub>	3 : 1 : 1,0	417	0,639	3,31
K <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – Na <sub>2</sub> O	3 : 1 : 0,3	249	0,758	3,91
K <sub>6</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – Cs <sub>2</sub> O	3 : 1 : 0,3	254	0,635	3,95
K <sub>7</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – CaO	3 : 1 : 0,3	274	0,772	3,94
K <sub>8</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 : 1 : 0,3	284	0,782	3,94
K <sub>9</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – K <sub>2</sub> O	3 : 1 : 0,3	256	0,737	3,93
K <sub>10</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – K <sub>2</sub> O	3 : 1 : 1,0	239	0,736	4,85
K <sub>11</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – K <sub>2</sub> O	3 : 1 : 2,0	200	0,745	4,84
K <sub>12</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – K <sub>2</sub> O	3 : 1 : 3,0	191	0,81	3,94
K <sub>13</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – ZrO <sub>2</sub>	3 : 1 : 0,1	293	0,73	3,94
K <sub>14</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – ZrO <sub>2</sub>	3 : 1 : 0,3	286	0,792	3,93
K <sub>15</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – ZrO <sub>2</sub>	3 : 1 : 0,6	280	0,761	3,94
K <sub>16</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – ZrO <sub>2</sub>	3 : 1 : 1,0	268	0,729	3,93

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

Очевидно, зменшення питомої площі поверхні каталізаторів зі збільшенням вмісту ZrO<sub>2</sub> пов'язане із забиванням дрібних пор каталізатора молекулами промотора (оскільки загальний вміст активних компонентів у каталізаторі залишається незмінним). Конверсія метилпропіонату при цьому залишається практично незмінною, тому можна зробити висновок, що розмір пор, які забиваються, є меншим, ніж розмір молекул реагентів, а тому ця втрата поверхні не позначається на активності каталізатора.



*Рис. 4.1. Залежність питомої площі поверхні каталізаторів, промотованих оксидами вольфраму та цирконію, від вмісту промотора*

При порівнянні значень  $S_{питт}$  каталізаторів, 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 із 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.

#### 4.2 Дослідження пористості каталізаторів

Результати досліджень пористої структури каталізаторів наведено в табл. 4.1. Виявлено, що середній радіус пор досліджених каталізаторів коливається в межах  $3,3 - 4,85\text{ нм}$ . При порівнянні значень об'єму пор та складу цирконійвмісних каталізаторів ( $K_{13} - K_{16}$ ) видно, що залежності об'єму пор та селективності утворення цільових продуктів від вмісту оксиду цирконію корелюють між собою. Так, каталізатор  $K_{14}$ , у якому мольне співвідношення

$ZrO_2/P_2O_5$  становить 0,3, забезпечує найвищу селективність утворення ММА та МАК (табл. 3.11) та характеризується найбільшим об'ємом пор у даній серії каталізаторів (табл. 4.1). Крім того, каталізатори  $K_{13} - K_{16}$  мають практично однаковий середній радіус пор, проте залежно від вмісту промотора змінюється розподіл пор за розміром (рис. 4.2).

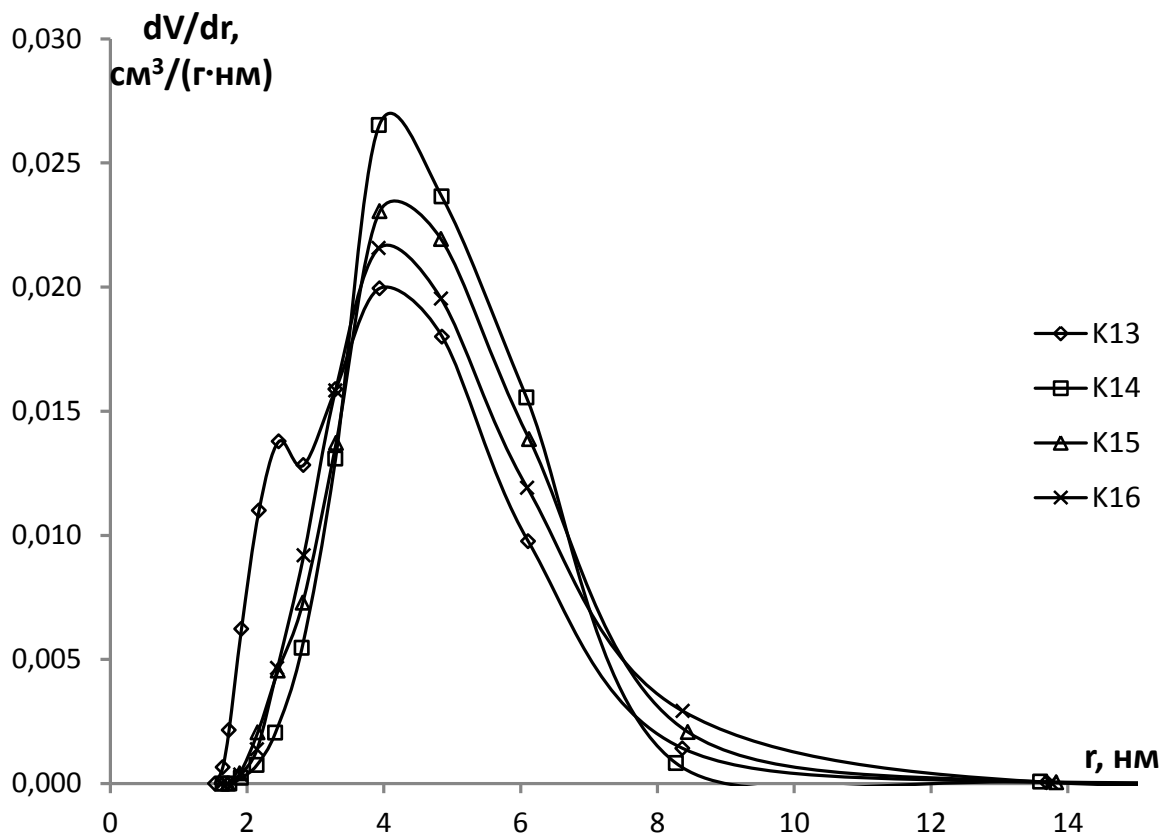


Рис. 4.2. Диференційний розподіл об'єму пор каталізаторів  $K_{13} - K_{16}$  із різним вмістом оксиду цирконію за радіусом

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. 4.3). 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.

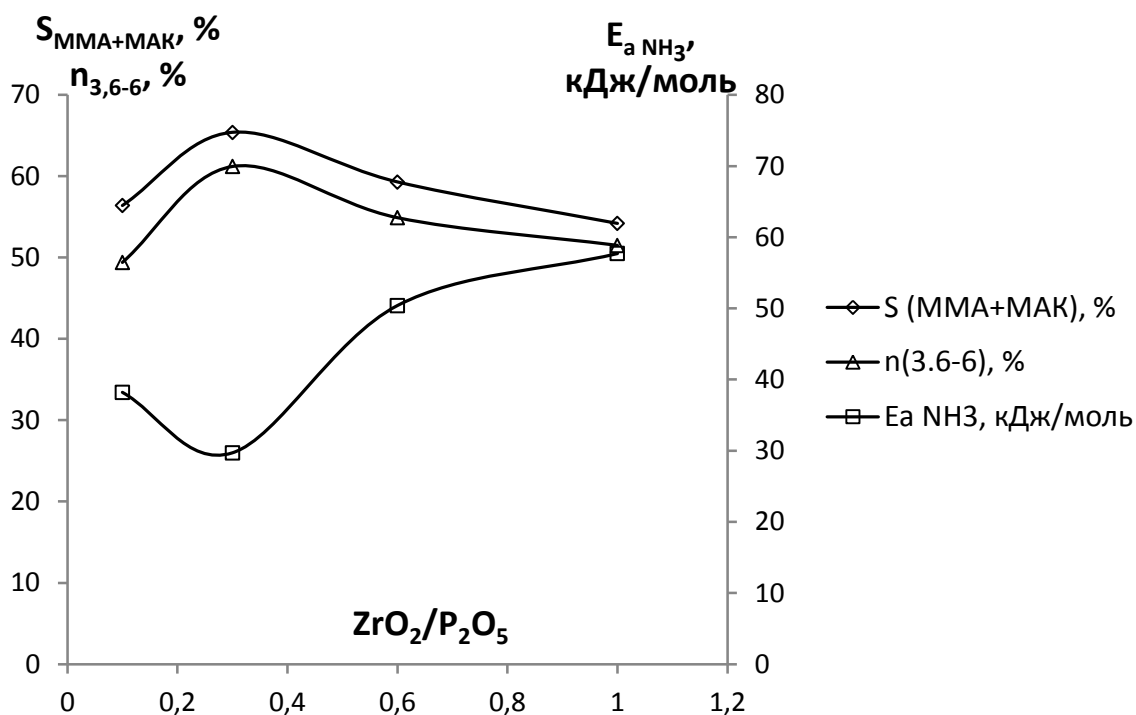


Рис. 4.3. Залежність сумарної селективності утворення MMA та MAK при температурі 623 K та часі контакту 12 с, частки пор з радіусом 3,6 – 6 нм та енергії активації десорбції аміаку з поверхні каталізаторів від мольного співвідношення  $\text{ZrO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$  в каталізаторі

### 4.3 Дослідження поверхневої кислотності каталізаторів

Дослідження кислотності поверхні каталітичних систем  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  та  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3/\text{SiO}_2$  здійснювали за методикою, наведеною в розділі 2.

Як видно з результатів досліджень (табл. 4.2), поверхнева кислотність каталізаторів, що промотовані оксидами Zr та W, корелює з їх каталітичною активністю (табл. 3.3, 3.11). Каталізатори  $\text{K}_1 - \text{K}_4$ , що промотовані оксидом вольфраму, характеризуються збільшенням кислотності поверхні при збільшенні вмісту промотора та загалом мають вищу поверхневу кислотність порівняно з цирконійвмісними каталізаторами: найвищу кислотність серед каталізаторів  $\text{K}_1 - \text{K}_4$  має каталізатор  $\text{K}_4$  із мольним співвідношенням  $\text{WO}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  1,0 – 2,80  $\text{мкмоль}/\text{м}^2$ , а серед каталізаторів, що промотовані оксидом цирконію, найвища поверхнева кислотність становить 1,71  $\text{мкмоль}/\text{м}^2$  і характерна для каталізатора  $\text{K}_{13}$  з мольним співвідношенням  $\text{ZrO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$  0,1. 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 4.2

Кислотність каталізаторів  $K_1 - K_4$  та  $K_{13} - K_{16}$ 

Позначення	Компоненти	Мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:Me_xO_y$	Загальна кислотність поверхні, мкмоль/м <sup>2</sup>	$E_{a NH_3}$ , кДж/моль
$K_1$	$B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3$	3 : 1 : 0,1	1,73	38,0
$K_2$		3 : 1 : 0,3	1,95	34,8
$K_3$		3 : 1 : 0,6	2,41	38,3
$K_4$		3 : 1 : 1,0	2,79	44,8
$K_{13}$	$B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2$	3 : 1 : 0,1	1,71	38,2
$K_{14}$		3 : 1 : 0,3	1,49	29,7
$K_{15}$		3 : 1 : 0,6	1,35	50,4
$K_{16}$		3 : 1 : 1,0	1,22	57,7

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

При збільшенні вмісту оксиду цирконію в каталізаторах  $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2/SiO_2$  їх поверхнева кислотність знижується: від 1,71 мкмоль/м<sup>2</sup> для каталізатора  $K_{13}$  до 1,22 мкмоль/м<sup>2</sup> для каталізатора з вмістом  $K_{16}$ . Це можна пояснити тим, що оксид цирконію, який замінює в каталізаторах оксиди бору та фосфору (оскільки загальна кількість активних компонентів у каталізаторі залишається незмінною), має слабші кислотні властивості порівняно з оксидом фосфору  $P_2O_5$ . Разом з тим, збільшення вмісту  $ZrO_2$  в каталізаторі від мольного співвідношення  $ZrO_2/P_2O_5$  0,3 до 1,0 та зменшення поверхневої кислотності супроводжується зниженням конверсії метилпропіонату, що підтверджує кореляцію між активністю каталізатора та кількістю кислотних центрів на його поверхні. Каталізатор  $K_{13}$ , у якому мольне співвідношення  $ZrO_2/P_2O_5$  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 каталізаторі (рис. 4.2).

Окрім загальної кислотності поверхні, важливою характеристикою є також сила кислотних активних центрів, яка впливає на міцність утримування молекул реагентів. Силу кислотних центрів каталізаторів  $K_{13}$  –  $K_{16}$ , що промотовані оксидом цирконію, оцінювали за значенням енергії активації десорбції аміаку з поверхні каталізатора (табл. 4.2).

Встановлено, що каталізатор  $K_{14}$  має найменшу  $E_{a \text{ NH}_3}$  і, відповідно, найслабші кислотні активні центри. Цей же каталізатор забезпечує найвищу сумарну селективність утворення ММА та МАК. З рис. 4.3 видно, що існує зворотна кореляція між силою кислотних активних центрів каталізатора та селективністю за метакрилатами. Отже, оптимальними для процесу альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом є відносно слабкі кислотні центри з  $E_{a \text{ NH}_3}$  не вище 30 кДж/моль.

## РОЗДІЛ 5

### МЕХАНІЗМ ТА КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ АЛЬДОЛЬНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ МЕТИЛПРОПІОНАТУ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ. СТВОРЕННЯ КІНЕТИЧНОЇ МОДЕЛІ РЕАКЦІЇ

Кінетичні дослідження реакції альдольної конденсації МП з ФА виконано в присутності каталізатора  $K_{14}$  з мольним співвідношенням компонентів  $B_2O_3:P_2O_5:ZrO_2 = 3:1:0,3$ , який є оптимальним за виходом цільових продуктів. Дослідження здійснювали в реакторі проточного типу з імпульсною подачею реакційної суміші [106] при низькій конверсії реагентів в кінетичній області перебігу реакції. Визначено вплив концентрації вихідних реагентів (метилпропіонату та формальдегіду) у реакційній суміші, а також води на швидкість їх перетворення та швидкість утворення продуктів реакції. Концентрацію МП та ФА змінювали в межах  $7,18 \cdot 10^{-3} - 14,3 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, а води – в межах  $6 \cdot 10^{-3} - 47 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. При зміні концентрації одного з реагентів концентрації інших підтримували на постійному рівні. Кінетичні дослідження виконано при чотирьох температурах: 593, 623, 653, 683 К. Результати досліджень наведено в таблицях А.1 – А.3.

Реакція альдольної конденсації може відбуватися між двома карбонільними сполуками, принаймні одна з яких містить атом водню в  $\alpha$ -положенні до карбонільної групи; ця сполука виступає метиленовою компонентою в реакції конденсації. Інша сполука, яка містить у своєму складі карбонільну групу (C=O), виступає карбонільною компонентою [33]. Таким чином, при конденсації метилпропіонату з формальдегідом молекули метилпропіонату можуть виступати як карбонільною, так і метиленовою компонентою, а молекули ФА взаємодіють виключно як карбонільні компоненти.

Першою стадією взаємодії карбонільних сполук у реакції альдольної конденсації є активація метиленової та карбонільних компонент на активних центрах гетерогенного каталізатора; при цьому в молекулі метиленової



компоненти виникає частковий негативний заряд на атомі вуглецю в  $\alpha$ -положенні до карбонільної групи, а в молекулі карбонільної компоненти виникає частковий позитивний заряд на атомі кисню карбонільної групи. Для того, щоб ці компоненти провзаємодіяли між собою, вони повинні адсорбуватись на сусідніх активних центрах каталізатора, ймовірність чого є невисокою. Тому можна припустити, що утворені на першій стадії реакції активовані молекули атакуються вільними молекулами з об'єму. Оскільки неактивована метиленова компонента (молекула МП) не містить часткового негативного заряду на атомі вуглецю в  $\alpha$ -положенні до карбонільної групи, то вона не може атакувати з об'єму активовану карбонільну компоненту (молекулу ФА) на поверхні каталізатора. Отже, реакція між цими сполуками можлива лише при взаємодії активованої молекули МП (метиленова компонента) з вільною молекулою ФА або МП (карбонільна компонента).

З експериментальних даних розраховано, що швидкість утворення ММА в присутності  $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2/SiO_2$  каталітичної системи (каталізатор кислотного типу) має порядок за МП близько одиниці ( $0,95 \pm 0,04$ ) (рис 5.1).

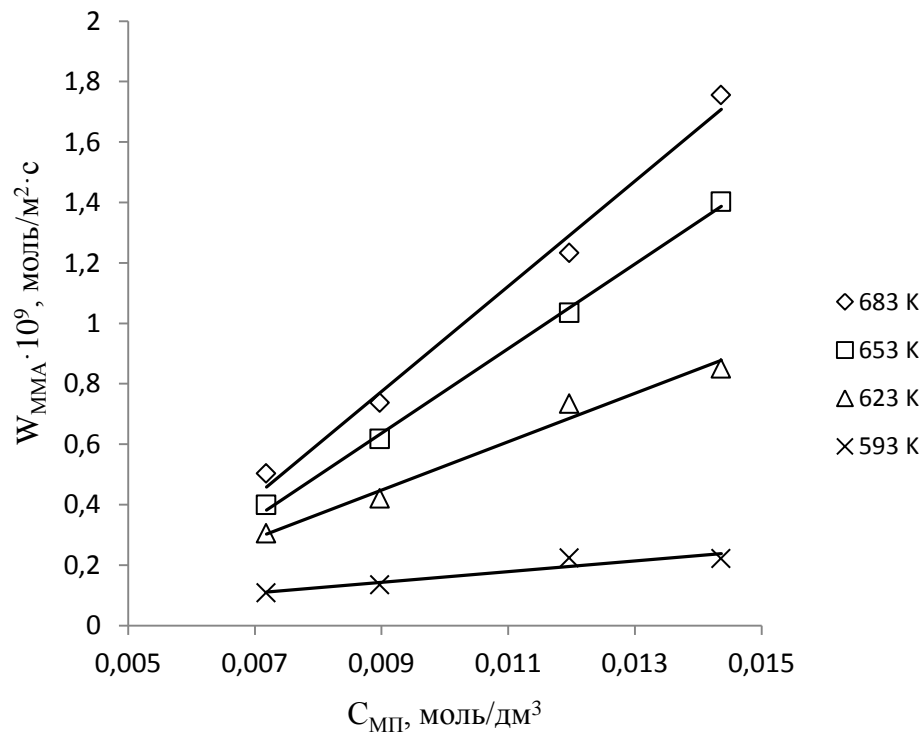


Рис. 5.1. Вплив концентрації МП на швидкість утворення ММА.

$$\tau_k = 4 \text{ с}, C_{ФА} = 0,0359 \text{ моль/дм}^3.$$

Порядок швидкості утворення ММА за ФА є суттєво меншим одиниці і становить 0,1 – 0,4 (рис. 5.2). Це свідчить про те, що лімітуючою стадією даної реакції є адсорбція молекул МП на поверхні каталізатора, а не взаємодія активованого МП з ФА. Така поведінка відрізняється від конденсації ПК з ФА в МАК, де лімітуючою стадією є взаємодія активованої на поверхні каталізатора молекули ПК та ФА з реакційного об'єму [88].

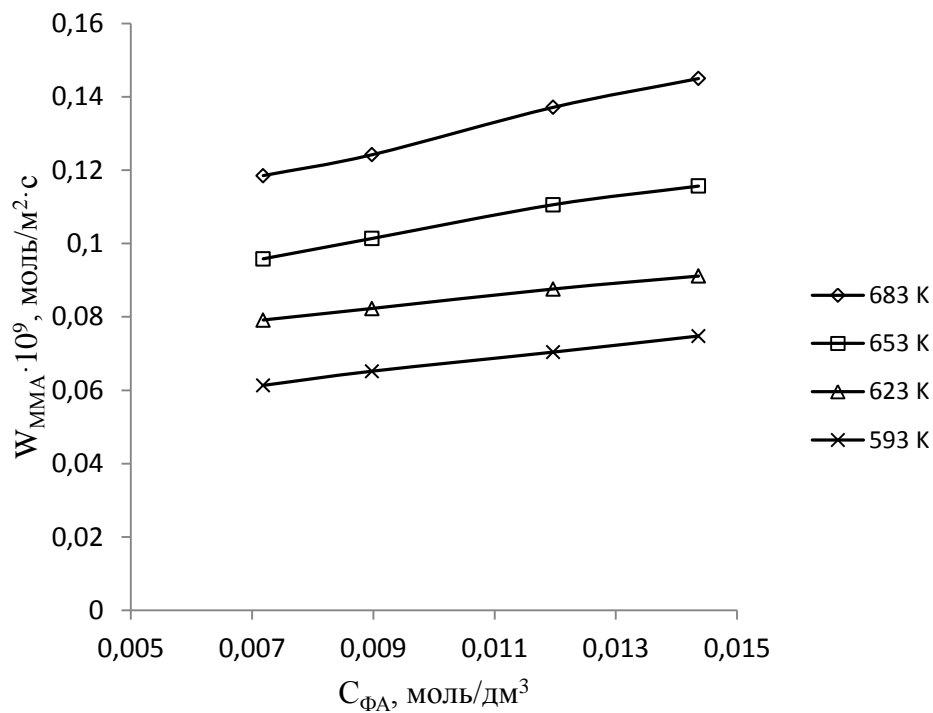


Рис. 5.2. Вплив концентрації ФА на швидкість утворення ММА.  
 $\tau_k = 4$  с,  $C_{\text{МП}} = 0,0359$  моль/дм<sup>3</sup>.

Швидкість утворення ПК має перший порядок за МП, а порядок за ФА є дещо менший нуля  $-0,1 \pm 0,05$  (рис. 5.3, 5.4). Таким чином, утворення ПК з МП дещо гальмується адсорбованим на поверхні каталізатора формальдегідом.

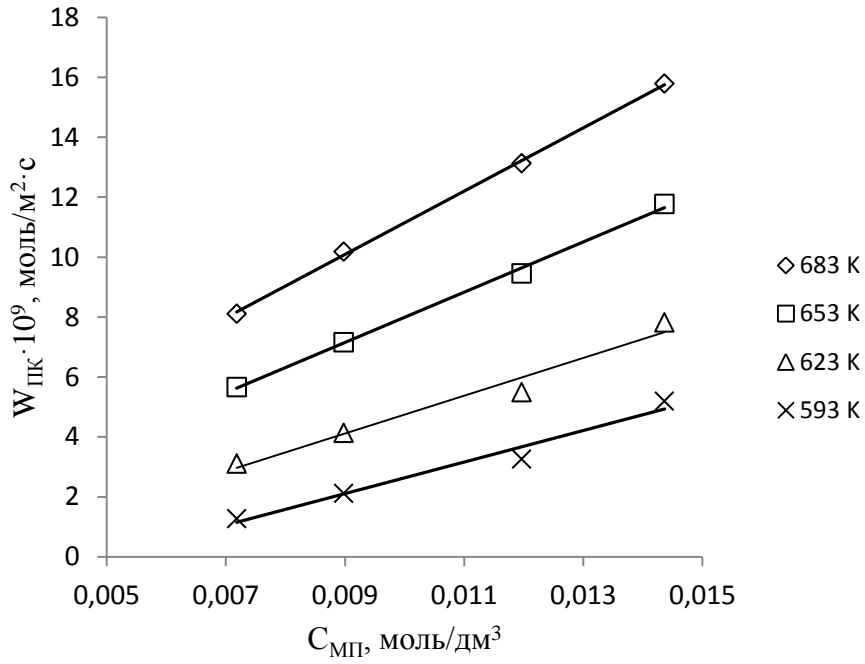


Рис. 5.3. Вплив концентрації МП на швидкість утворення ПК.  
 $\tau_k = 4$  с,  $C_{ФА} = 0,0359$  моль/дм<sup>3</sup>.

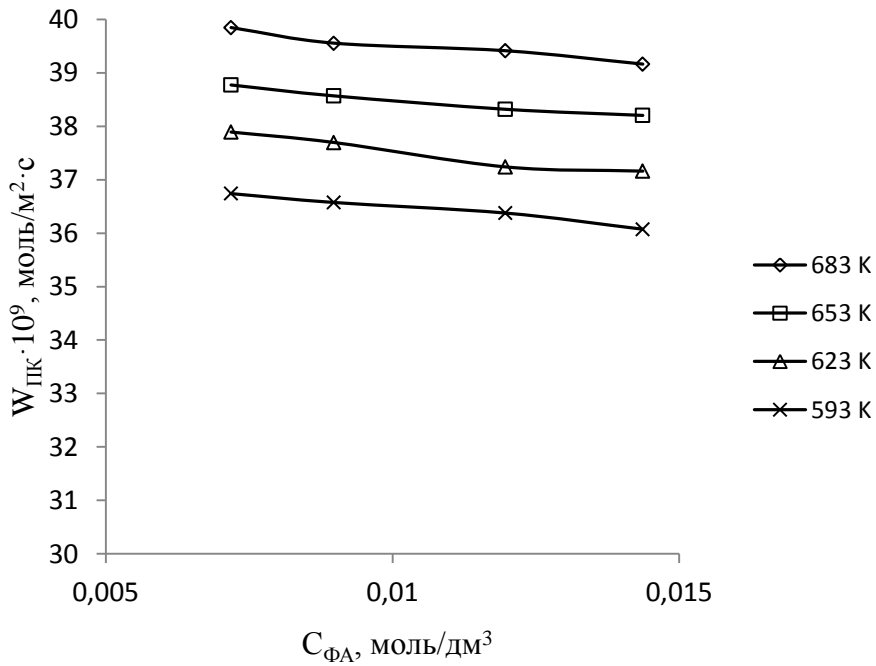


Рис. 5.4. Вплив концентрації ФА на швидкість утворення ПК.  
 $\tau_k = 4$  с,  $C_{МП} = 0,0359$  моль/дм<sup>3</sup>.

Швидкість утворення МАК має порядок 0,6-0,9 за ФА та 0,7-0,8 за МП (рис. 5.5, 5.6). В контексті досліджуваного процесу МАК може утворюватися

двома шляхами: гідролізом ММА і конденсацією ПК з ФА. Однак, враховуючи що підвищення концентрації ФА гальмує утворення ММА, але підвищує швидкість утворення МАК, можна стверджувати, що перший варіант не відбувається. Отже, МАК утворюється шляхом конденсації утвореної ПК з ФА.

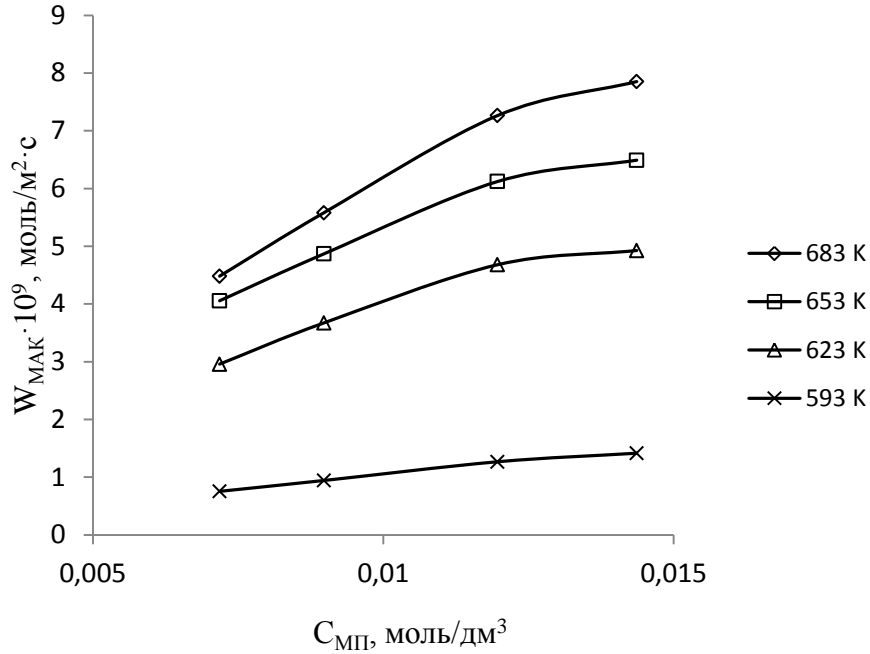


Рис. 5.5. Вплив концентрації МП на швидкість утворення МАК.

$$\tau_k = 4 \text{ с}, C_{ФА} = 0,0359 \text{ моль/дм}^3.$$

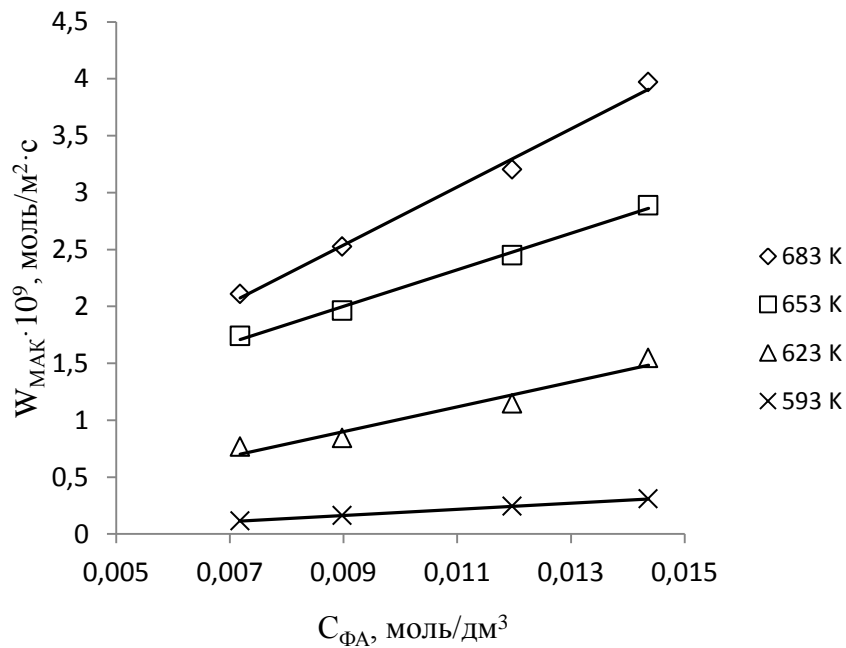


Рис. 5.6. Вплив концентрації ФА на швидкість утворення МАК.

$$\tau_k = 4 \text{ с}, C_{МП} = 0,0359 \text{ моль/дм}^3.$$

Швидкість утворення ДЕК за МП має порядок дещо менше 2 (1,5 – 1,8) (рис. 5.7). Враховуючи, що МП перетворюється в ДЕК через проміжне утворення ПК, такий порядок свідчить про те, що швидкість взаємодії адсорбованої на поверхні каталізатора молекули ПК з вільною молекулою ПК (з об'єму) є невисокою і приблизно рівна швидкості адсорбції молекул ПК на поверхні каталізатора (тобто швидкості утворення активованої метиленової компоненти). Порівняно низька швидкість взаємодії адсорбованої молекули ПК з вільною молекулою ПК пов'язана з тим, що в процесах альдольної конденсації здатність карбонільної сполуки взаємодіяти з метиленовою компонентою зменшується в ряді: метанол < альдегіди < кетони < кислоти < естери [83].

Швидкість утворення ДЕК за ФА має порядок дещо менший нуля  $-0,1 \pm 0,05$  (рис. 5.8). Виходячи з цього, можна зробити висновок, що ФА не тільки не бере участі в утворенні ДЕК, але і гальмує цей процес.

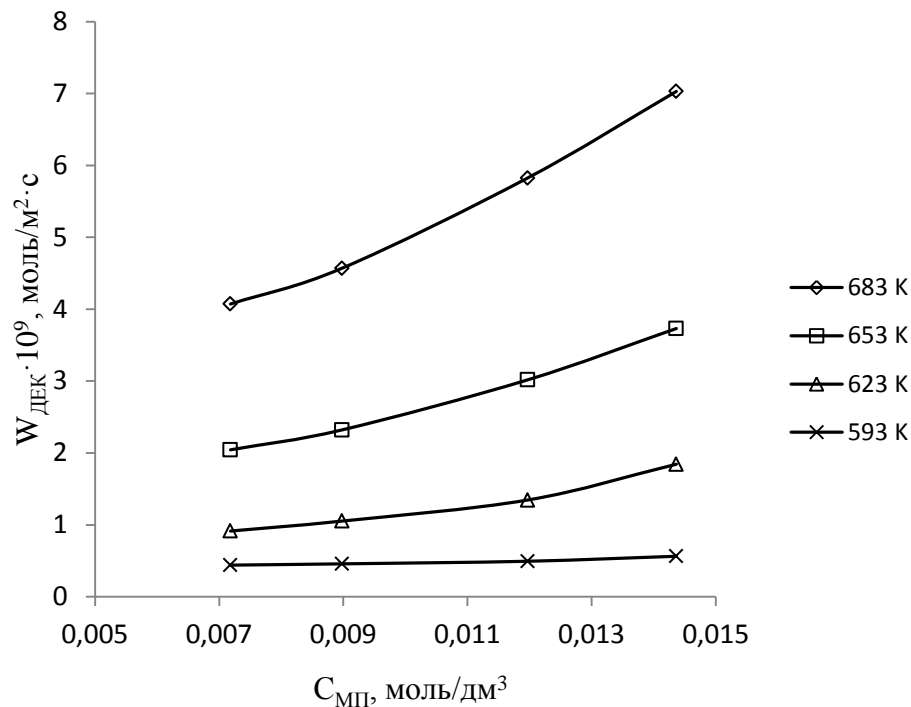


Рис. 5.7. Вплив концентрації МП на швидкість утворення ДЕК.

$$\tau_k = 4 \text{ с}, C_{ФА} = 0,0359 \text{ моль/дм}^3.$$

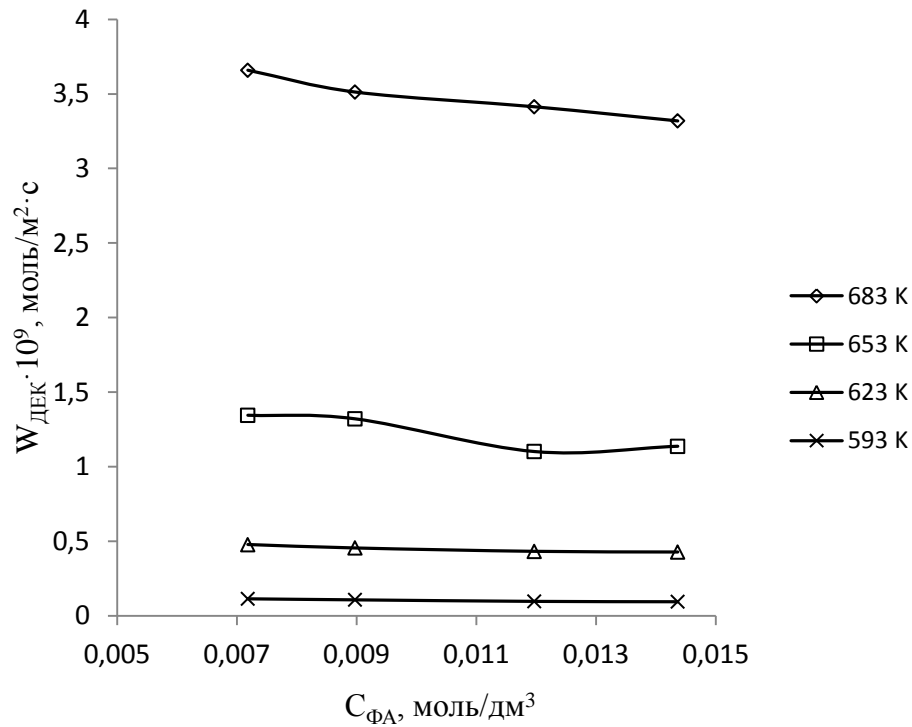
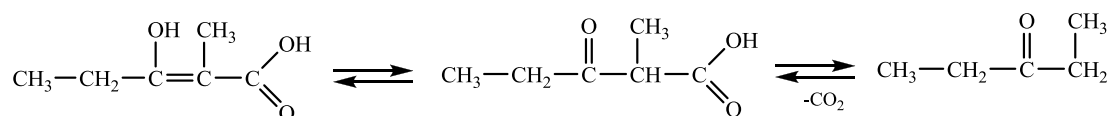
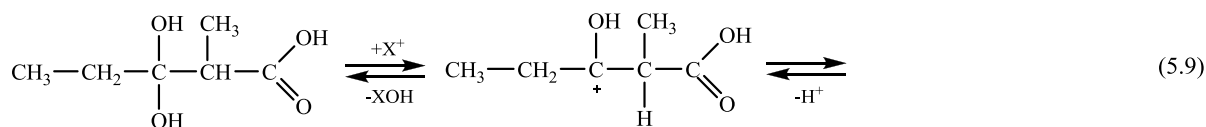
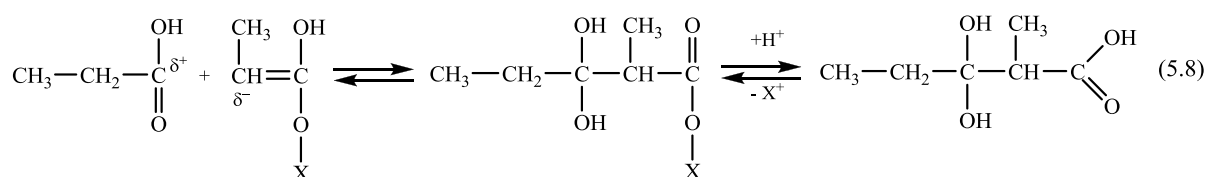
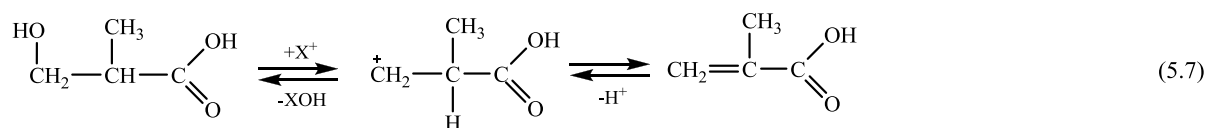
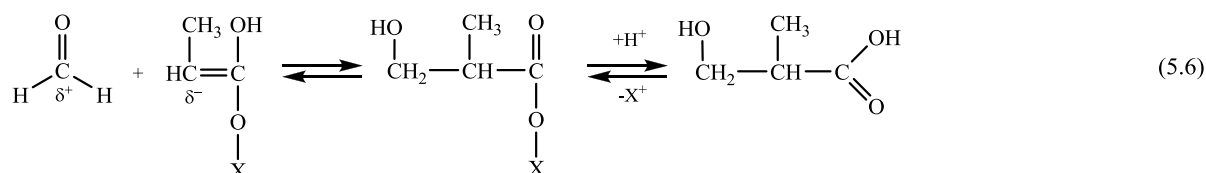
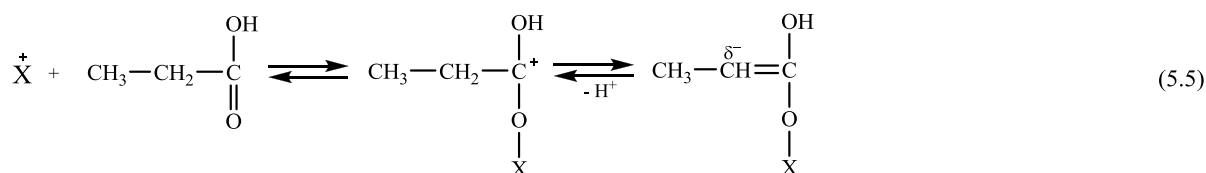
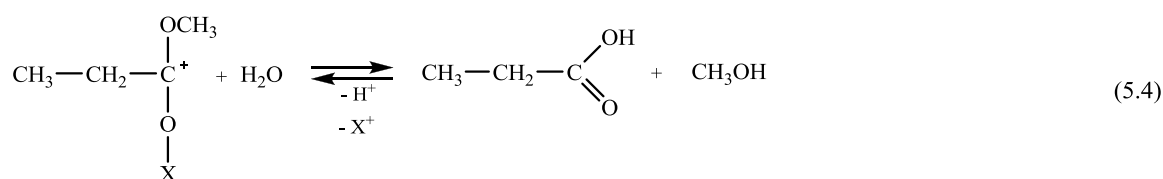
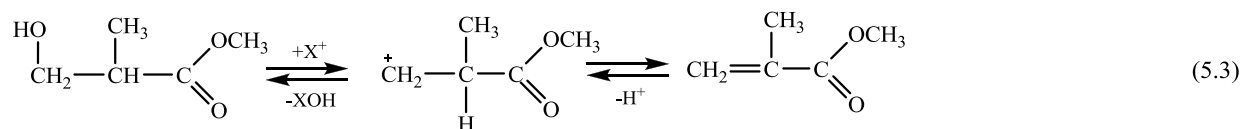
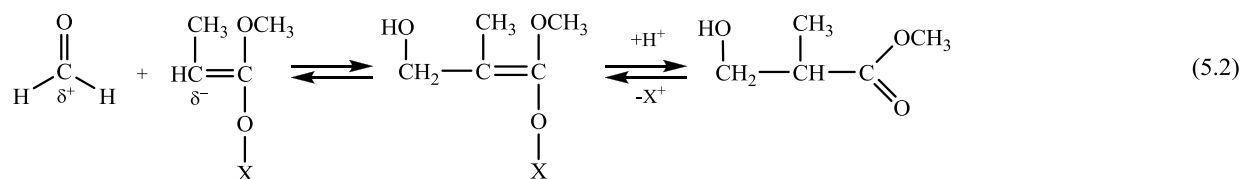
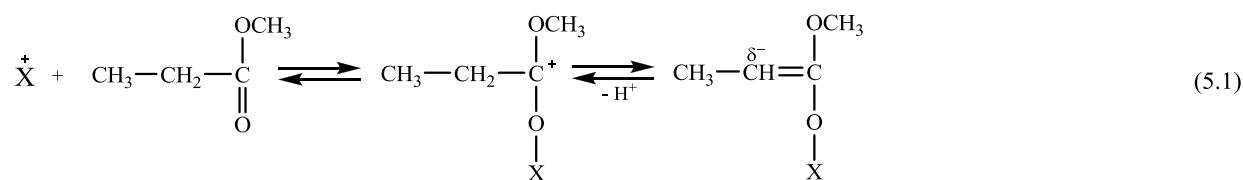


Рис. 5.8. Вплив концентрації ФА на швидкість утворення ДЕК.

$$\tau_k = 4 \text{ с}, C_{\text{МП}} = 0,0359 \text{ моль/дм}^3.$$

На основі отриманих даних можна вважати, що на першій стадії процесу молекули МП адсорбуються вільними активними центрами поверхні каталізатора з утворенням активованих метиленових компонент (5.1). На другій стадії реакції молекули ФА (карбонільні компоненти) атакують з об'єму активовані метиленові компоненти, при цьому утворюється адсорбований метиловий естер 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти (5.2), який далі в результаті дегідратації перетворюється в ММА (5.3). При взаємодії активованої молекули МП з водою відбувається утворення ПК та метанолу (5.4). Молекули ПК також можуть адсорбуватися на активних центрах каталізатора з утворенням активованих метиленових компонент (5.5), які далі атакуються з об'єму молекулами ФА з утворенням адсорбованої 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти (5.6), яка далі дегідратується до МАК (5.7). У випадку атаки адсорбованої молекули ПК іншою молекулою ПК з об'єму утворюється 3,3-дигідрокси-2-метилпентанова кислота (5.8), яка далі перетворюється в ДЕК за рахунок відщеплення води і  $\text{CO}_2$  (5.9):



Результати дослідження впливу води на досліджуваний процес свідчать про те, що зміна концентрації води незначно впливає на швидкість утворення продуктів реакції (рис. 5.9, табл. А.3). Це пов'язано з кислотним характером каталізатора, який зумовлює легку дегідратацію утворюваного в процесі проміжного продукту – гідроксикислоти. Тому в умовах реакції стадія відщеплення молекул води є практично незворотною. Виходячи з термодинамічних даних, розраховано, що рівноважна конверсія вихідних реагентів в процесі альдольної конденсації МП з ФА становить понад 97 %. Враховуючи ці дані, а також те, що кінетичні дослідження здійснювали при невеликій конверсії вихідних реагентів, то для спрощення кінетичної моделі досліджуваної реакції впливом води і зворотністю стадій дегідратації можна знехтувати. Рівноважна конверсія в процесі гідролізу метилпропіонату в досліджуваних умовах складає понад 95 %, отже, впливом метанолу також можна знехтувати.

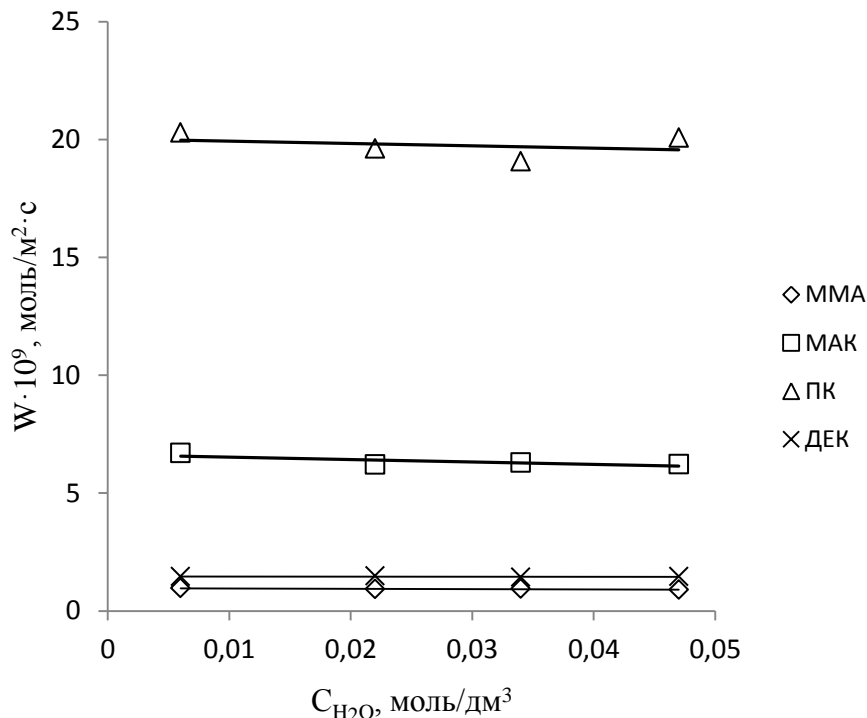
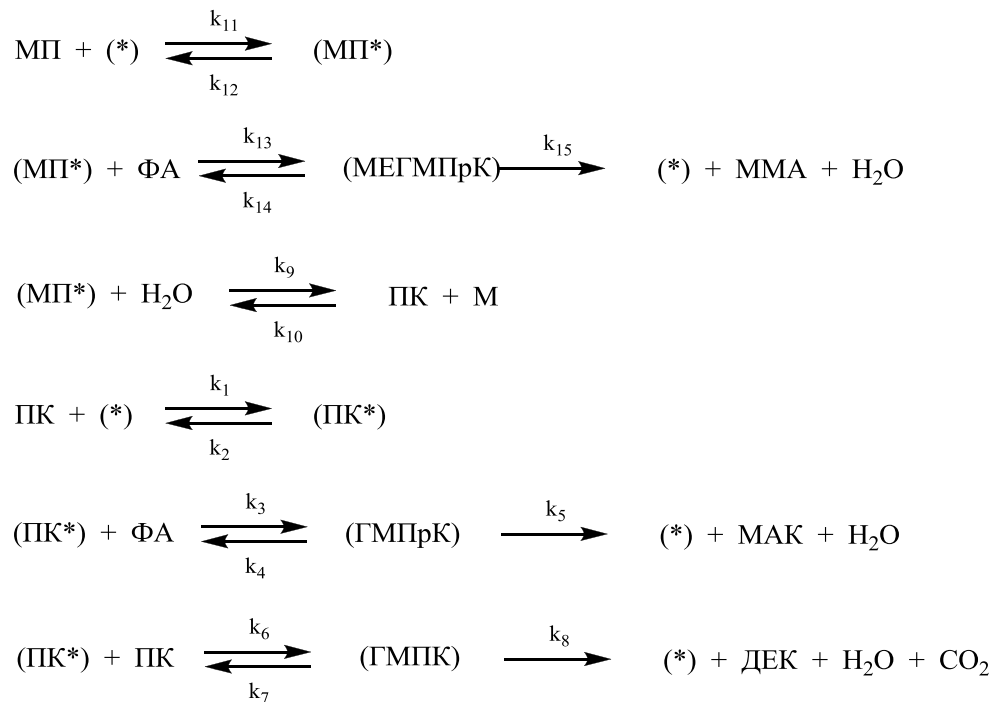


Рис. 5.9. Вплив концентрації води на швидкість утворення продуктів реакції.

$$T = 593 \text{ K}, \tau_k = 4 \text{ c}, C_{МП} = 0,0047 \text{ моль/дм}^3, C_{ФА} = 0,0047 \text{ моль/дм}^3.$$



Таким чином, для виведення кінетичної моделі нами була використана наступна схема:



де (\*) – вільний активний центр поверхні каталізатора, (МП\*) – адсорбована активована молекула МП (метиленова компонента), (МЕГМПрК) – адсорбований метиловий естер 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти, М – метанол, (ПК\*) – адсорбована активована молекула ПК (метиленова компонента), (ГМПрК) – адсорбована 3-гідрокси-2-метилпропанова кислота, (ГМПК) – адсорбована 3,3-дигідрокси-2-метилпентанова кислота.

На основі наведеної схеми гетерогенно-каталітичної альдольної конденсації МП з ФА запишемо за методом стаціонарних концентрацій:

$$d\Theta_1/dt = k_1 \cdot C_{ПК} \cdot (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) - k_2 \cdot \Theta_1 - k_3 \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_1 + k_4 \cdot \Theta_2 - k_6 \cdot C_{ПК} \cdot \Theta_1 + k_7 \cdot \Theta_3 = 0$$

$$d\Theta_2/dt = k_3 \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_1 - k_4 \cdot \Theta_2 - k_5 \cdot \Theta_2 = 0$$

$$d\Theta_3/dt = k_6 \cdot C_{ПК} \cdot \Theta_1 - k_7 \cdot \Theta_3 - k_8 \cdot \Theta_3 = 0$$

$$d\Theta_4/dt = k_{11} \cdot C_{МП} \cdot (1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) - k_{12} \cdot \Theta_4 - k_{13} \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_4 + k_{14} \cdot \Theta_5 - k_9 \cdot \Theta_4 = 0$$

$$d\Theta_5/dt = k_{13} \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_4 - k_{14} \cdot \Theta_5 - k_{15} \cdot \Theta_5 = 0$$

де  $\Theta_1$  – поверхнева концентрація активованих молекул ПК;

$\Theta_2$  – поверхнева концентрація 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти;

$\Theta_3$  – поверхнева концентрація 3,3-дигідрокси-2-метилпентанової кислоти;

$\Theta_4$  – поверхнева концентрація активованих молекул МП;

$\Theta_5$  – поверхнева концентрація метилового естеру 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти;

$(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5)$  – концентрація вільних активних центрів поверхні каталізатора;

$C_{МП}$  – концентрація МП;

$C_{ПК}$  – концентрація ПК;

$C_{ФА}$  – концентрація ФА.

Врахувавши, що концентрація (кількість) активних центрів на поверхні твердого каталізатора є постійною величиною, та припустивши, що  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_4, \Theta_5 \ll 1$ , отримана система рівнянь спрощується:

$$d\Theta_1/dt = k_1 \cdot C_{ПК} - k_2 \cdot \Theta_1 - k_3 \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_1 + k_4 \cdot \Theta_2 - k_6 \cdot C_{ПК} \cdot \Theta_1 + k_7 \cdot \Theta_3 = 0$$

$$d\Theta_2/dt = k_3 \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_1 - k_4 \cdot \Theta_2 - k_5 \cdot \Theta_2 = 0$$

$$d\Theta_3/dt = k_6 \cdot C_{ПК} \cdot \Theta_1 - k_7 \cdot \Theta_3 - k_8 \cdot \Theta_3 = 0$$

$$d\Theta_4/dt = k_{11} \cdot C_{МП} - k_{12} \cdot \Theta_4 - k_{13} \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_4 + k_{14} \cdot \Theta_5 - k_9 \cdot \Theta_4 = 0$$

$$d\Theta_5/dt = k_{13} \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_4 - k_{14} \cdot \Theta_5 - k_{15} \cdot \Theta_5 = 0$$

Звідси отримуємо:

$$\Theta_1 = \frac{k_1 \cdot C_{ПК} \cdot (k_7 + k_8) \cdot (k_4 + k_5)}{k_5 \cdot k_3 \cdot (k_7 \cdot C_{ФА} + k_8 \cdot C_{ФА}) + k_8 \cdot k_6 \cdot (k_4 \cdot C_{ПК} + k_5 \cdot C_{ПК}) + (k_7 \cdot k_4 \cdot k_2 + k_7 \cdot k_2 \cdot k_5 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_4 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_5)}$$

$$\Theta_2 = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_{ПК} \cdot C_{ФА} \cdot (k_7 + k_8)}{k_5 \cdot k_3 \cdot (k_7 \cdot C_{ФА} + k_8 \cdot C_{ФА}) + k_8 \cdot k_6 \cdot (k_4 \cdot C_{ПК} + k_5 \cdot C_{ПК}) + (k_7 \cdot k_4 \cdot k_2 + k_7 \cdot k_2 \cdot k_5 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_4 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_5)}$$

$$\Theta_3 = \frac{k_1 \cdot k_6 \cdot C_{ПК}^2 \cdot (k_4 + k_5)}{k_5 \cdot k_3 \cdot (k_7 \cdot C_{ФА} + k_8 \cdot C_{ФА}) + k_8 \cdot k_6 \cdot (k_4 \cdot C_{ПК} + k_5 \cdot C_{ПК}) + (k_7 \cdot k_4 \cdot k_2 + k_7 \cdot k_2 \cdot k_5 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_4 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_5)}$$

$$\Theta_4 = \frac{k_{11} \cdot C_{МП} \cdot (k_{14} + k_{15})}{k_{13} \cdot k_{15} \cdot C_{ФА} + (k_9 + k_{12}) \cdot (k_{14} + k_{15})}$$

$$\Theta_5 = \frac{k_{11} \cdot k_{13} \cdot C_{МП} \cdot C_{\Phi A}}{k_{13} \cdot k_{15} \cdot C_{\Phi A} + (k_9 + k_{12}) \cdot (k_{14} + k_{15})}$$

Запишемо рівняння швидкостей утворення ММА, МАК, ПК і ДЕК:

$$\begin{aligned} W_{ММА} &= k_{15} \cdot \Theta_5; & W_{МАК} &= k_5 \cdot \Theta_2; \\ W_{ПК} &= k_9 \cdot \Theta_4 - k_1 \cdot C_{ПК} + k_2 \cdot \Theta_1; & W_{ДЕК} &= k_8 \cdot \Theta_3. \end{aligned}$$

Підставивши в рівняння швидкостей отримані значення  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_4, \Theta_5$ , спростуємо отримані вирази. Вводимо позначення ефективних констант швидкості  $K^{ef}$ , що враховують різні напрямки протікання реакції:

$$\begin{aligned} \frac{k_3 \cdot k_5}{k_2 \cdot (k_4 + k_5)} &= K_1^{ef} & \frac{k_6 \cdot k_8}{k_2 \cdot (k_7 + k_8)} &= K_2^{ef} \\ \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_5}{k_2 \cdot (k_4 + k_5)} &= K_3^{ef} & \frac{k_1 \cdot k_6 \cdot k_8}{k_2 \cdot (k_7 + k_8)} &= K_4^{ef} \\ \frac{k_{11} \cdot k_{13} \cdot k_{15}}{(k_9 + k_{12}) \cdot (k_{14} + k_{15})} &= K_5^{ef} & \frac{k_{13} \cdot k_{15}}{(k_9 + k_{12}) \cdot (k_{14} + k_{15})} &= K_6^{ef} \\ \frac{k_9 \cdot k_{11}}{k_9 + k_{12}} &= K_7^{ef} & k_1 &= K_8^{ef}, \end{aligned}$$

отримуємо кінетичну модель реакції альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі:

$$W_{ММА} = \frac{K_5^{ef} \cdot C_{МП} \cdot C_{\Phi A}}{1 + K_6^{ef} \cdot C_{\Phi A}} \quad (5.10)$$

$$W_{МАК} = \frac{K_3^{ef} \cdot C_{ПК} \cdot C_{\Phi A}}{1 + K_1^{ef} \cdot C_{\Phi A} + K_2^{ef} \cdot C_{ПК}} \quad (5.11)$$

$$W_{ДЕК} = \frac{K_4^{ef} \cdot C_{ПК}^2}{1 + K_1^{ef} \cdot C_{\Phi A} + K_2^{ef} \cdot C_{ПК}} \quad (5.12)$$

$$W_{ПК} = \frac{K_7^{ef} \cdot C_{МП}}{1 + K_6^{ef} \cdot C_{ФА}} - K_8^{ef} \cdot C_{ПК} + \frac{K_8^{ef} \cdot C_{ПК}}{1 + K_1^{ef} \cdot C_{ФА} + K_2^{ef} \cdot C_{ПК}} \quad (5.13)$$

$$W_{ПК} = W_{ММА} + W_{МАК} + W_{ПК} + 2 \cdot W_{ДЕК} \quad (5.14)$$

$$W_{ФА} = W_{ММА} + W_{МАК} \quad (5.15)$$

Константи  $K_1^{ef}$ ,  $K_2^{ef}$ ,  $K_3^{ef}$  і  $K_4^{ef}$  розраховано лінеаризацією рівняння (5.11) в координатах  $1/W_{МАК} - 1/C_{ПК}$  при стаціонарній концентрації ФА (рис. 5.10):

$$\frac{1}{W_{МАК}} = \frac{K_1^{ef} \cdot C_{ФА} + 1}{K_3^{ef} \cdot C_{ФА}} \cdot \frac{1}{C_{ПК}} + \frac{K_2^{ef}}{K_3^{ef} \cdot C_{ФА}}$$

та лінеаризацією рівняння (5.12) в координатах  $1/W_{ДЕК} - C_{ФА}$  при стаціонарній концентрації ПК (рис. 5.11):

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

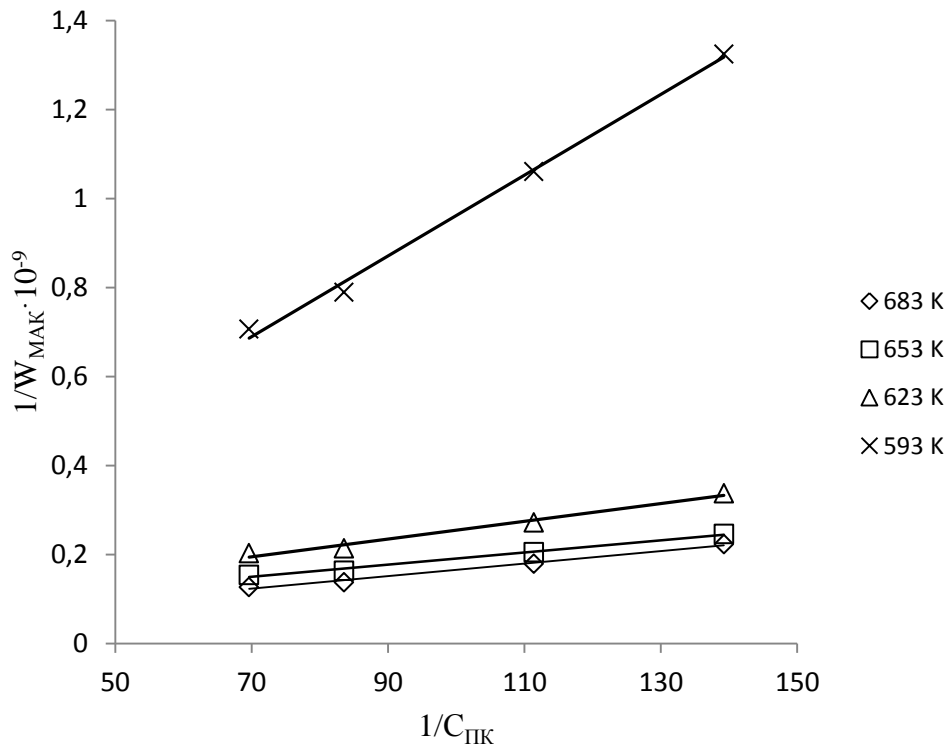


Рис. 5.10. Залежність  $1/W_{МАК}$  від  $1/C_{ПК}$ .

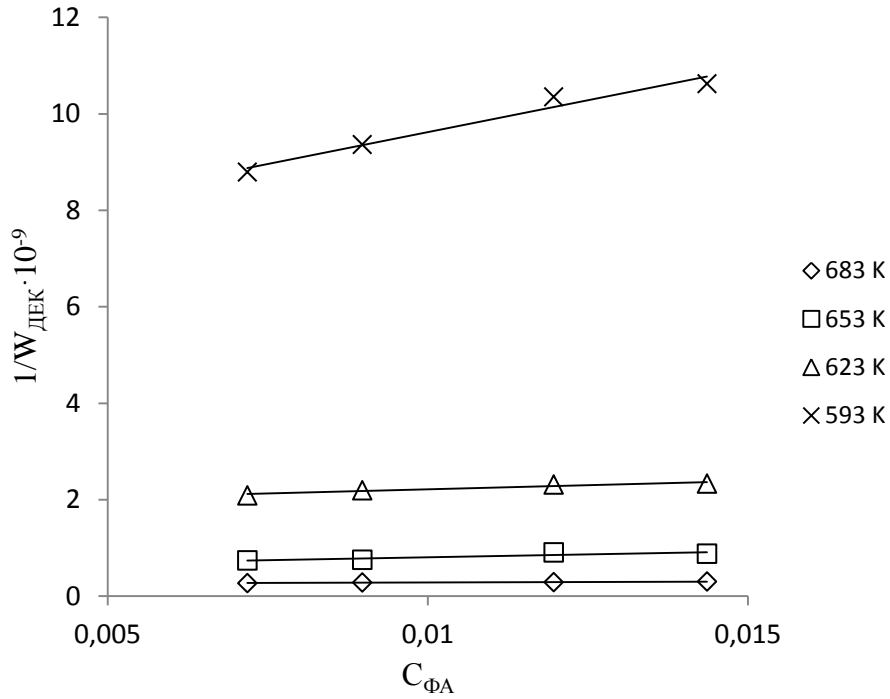


Рис. 5.11. Залежність  $1/W_{ДЕК}$  від  $C_{ФА}$ .

Константи  $K_5^{ef}$  і  $K_6^{ef}$  розраховано лінеаризацією рівняння (5.10) в координатах  $1/W_{ММА} - 1/C_{ФА}$  при стаціонарній концентрації МП (рис. 5.12):

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

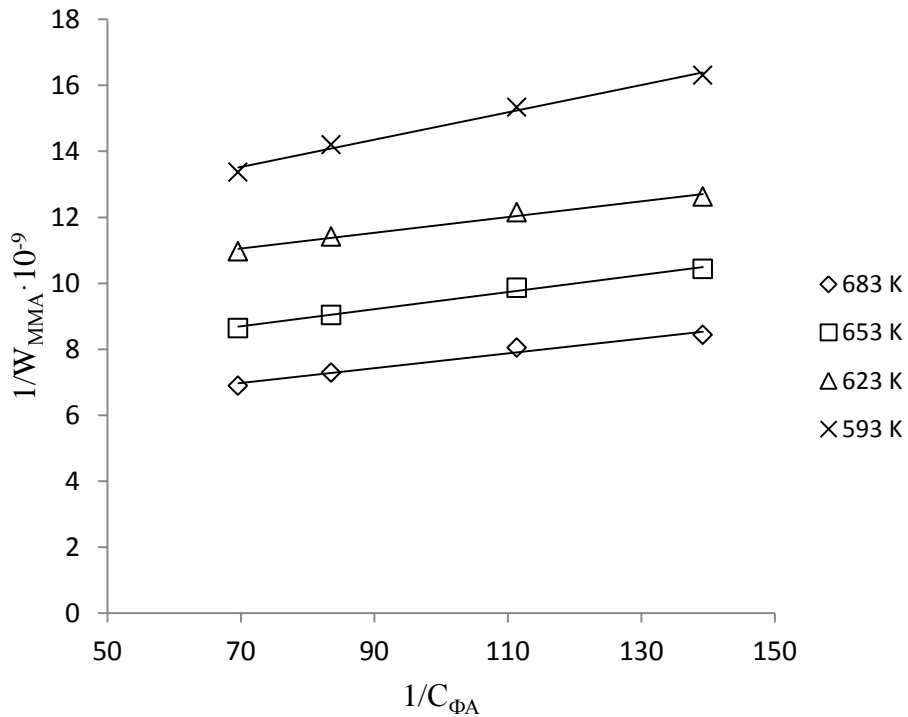


Рис. 5.12. Залежність  $1/W_{ММА}$  від  $1/C_{МП}$ .

Константи  $K^{ef}_7$  і  $K^{ef}_8$  розраховано з рівняння (5.13) методом найменших квадратів.

Значення енергій активації і передекспоненційних множників реакцій було визначено з графічної залежності  $\ln k_i$  від  $1/T$  (рис. 5.13).

Найвище та найнижче значення енергії активації мають константи швидкості утворення ДЕК ( $K^{ef}_4$ ) та ПК ( $K^{ef}_7$ ) відповідно, що пояснює спостережуване експериментально зростання селективності утворення ДЕК та зниження селективності утворення ПК зі зростанням температури реакції.

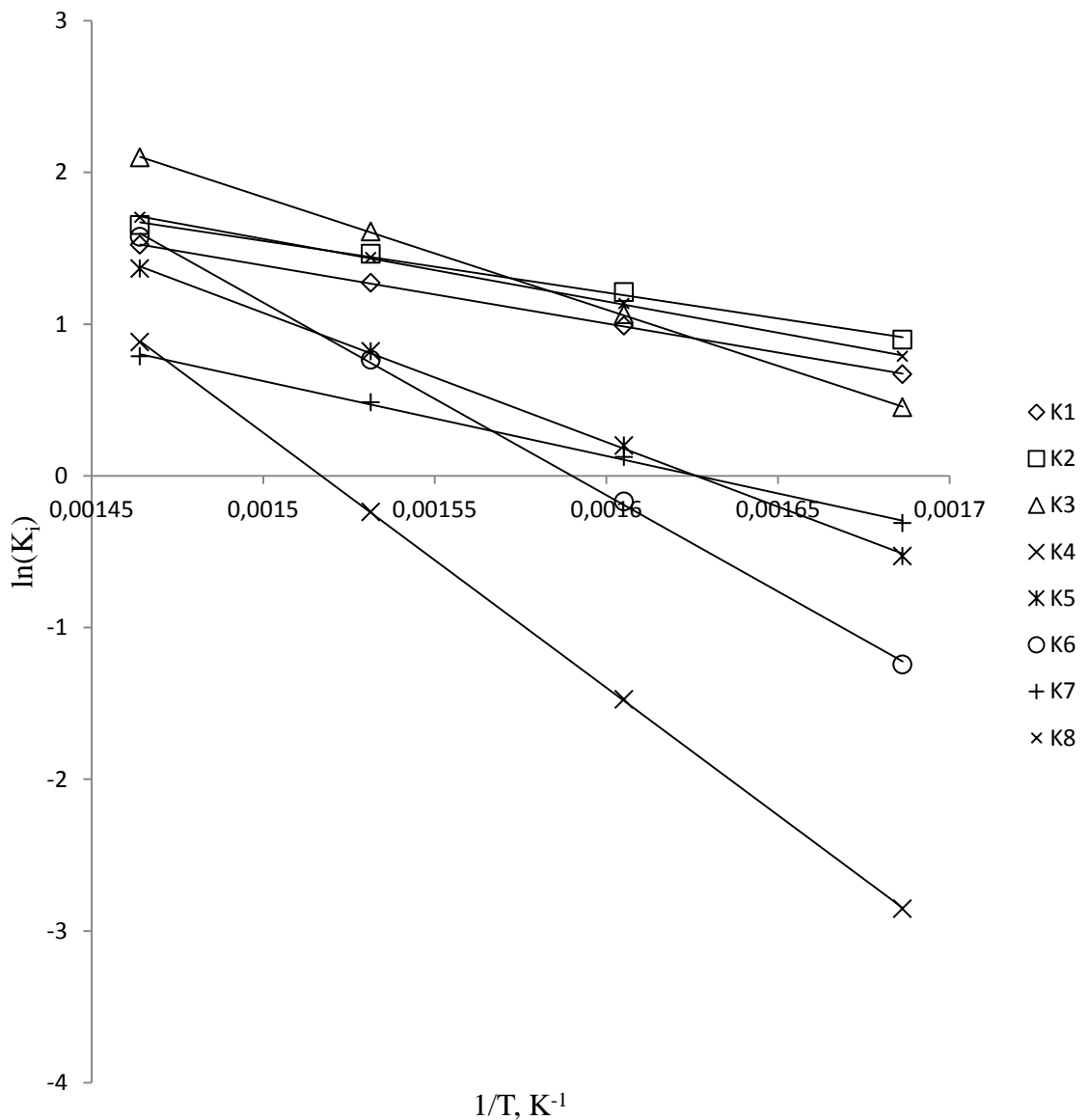


Рис. 5.13. Залежність  $\ln k_i$  від  $1/T$ .

Таблиця 5.1

## Константи швидкості кінетичних рівнянь та їхні енергії активації

T, K	$K^{эф}_1 \cdot 10^{-2}$	$K^{эф}_2 \cdot 10^{-2}$	$K^{эф}_3 \cdot 10^6$	$K^{эф}_4 \cdot 10^5$	$K^{эф}_5 \cdot 10^5$	$K^{эф}_6 \cdot 10^{-2}$	$K^{эф}_7 \cdot 10^{-2}$	$K^{эф}_8 \cdot 10^{-3}$
	$\frac{дм^3}{моль}$	$\frac{дм^3}{моль}$	$\frac{дм^6}{моль \cdot м^2 \cdot с}$	$\frac{дм^6}{моль \cdot м^2 \cdot с}$	$\frac{дм^6}{моль \cdot м^2 \cdot с}$	$\frac{дм^3}{моль}$	$\frac{дм^3}{м^2 \cdot с}$	$\frac{дм^3}{м^2 \cdot с}$
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
$E_a,$ кДж/ моль	31,9	28,4	61,7	139,7	70,9	105,5	41,1	34,3

Коефіцієнт кореляції між експериментальними даними та теоретично розрахованими з кінетичних рівнянь (5.10) – (5.15) становить 0,95-0,99. Таким чином, розроблена кінетична модель достатньо добре описує процес альдольної конденсації МП з ФА з сумісним одержанням ММА та МАК в газовій фазі в присутності каталізатора  $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2/SiO_2$ , і може бути використана для технологічного розрахунку.

## РОЗДІЛ 6

### ВИБІР ОПТИМАЛЬНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ СУМІСНОГО ОДЕРЖАННЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ ТА МЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ НА $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2$ КАТАЛІЗАТОРІ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ

Для створення основ технології процесу сумісного одержання ММА та МАК методом гетерогенно-каталітичної альдольної конденсації МП з ФА необхідно визначити оптимальні технологічні параметри здійснення процесу, а саме: температуру, час контакту та початкові концентрації МП і ФА. Для оптимізації досліджуваного процесу в присутності  $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2$  каталізатора використано кінетичні закономірності, наведені в розділі 5.

#### **6.1. Оптимізація процесу на $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ каталітичній системі з використанням кінетичної моделі**

Продуктами реакції газозфазно-каталітичної альдольної конденсації МП з ФА є ММА, МАК, ПК і ДЕК. Швидкості утворення продуктів реакції та швидкості витрати реагентів (МП та ФА) добре описуються виведеними кінетичними рівняннями 5.10 – 5.15. Оптимізацію процесу розраховували при температурах 603, 613, 623, 643 та 653 К (табл. А.4). Інтегрування рівнянь (5.10 – 5.15) здійснено за допомогою комп'ютерної програми математичної обробки даних Mathcad 13.

На основі даних оптимізації приймаємо такі параметри технологічного режиму альдольної конденсації МП з ФА в ММА та МАК у газовій фазі на  $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  каталізаторі:

- температура – 623 К
- умовний час контакту – 13,0 с
- концентрація МП і ФА у вихідній реакційній суміші  $9,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.



В зазначених умовах конверсія МП становить 98,1 %, сумарний вихід ММА та МАК 64,7 % при сумарній селективності їх утворення 66,0 %.

З рис. 6.1 видно, що співпадіння теоретично розрахованих та експериментальних даних є задовільним. Таким чином, вибрані умови приймаємо за оптимальні для проектування технології отримання ММА та МАК методом конденсації МП з ФА в газовій фазі на  $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2/SiO_2$ .

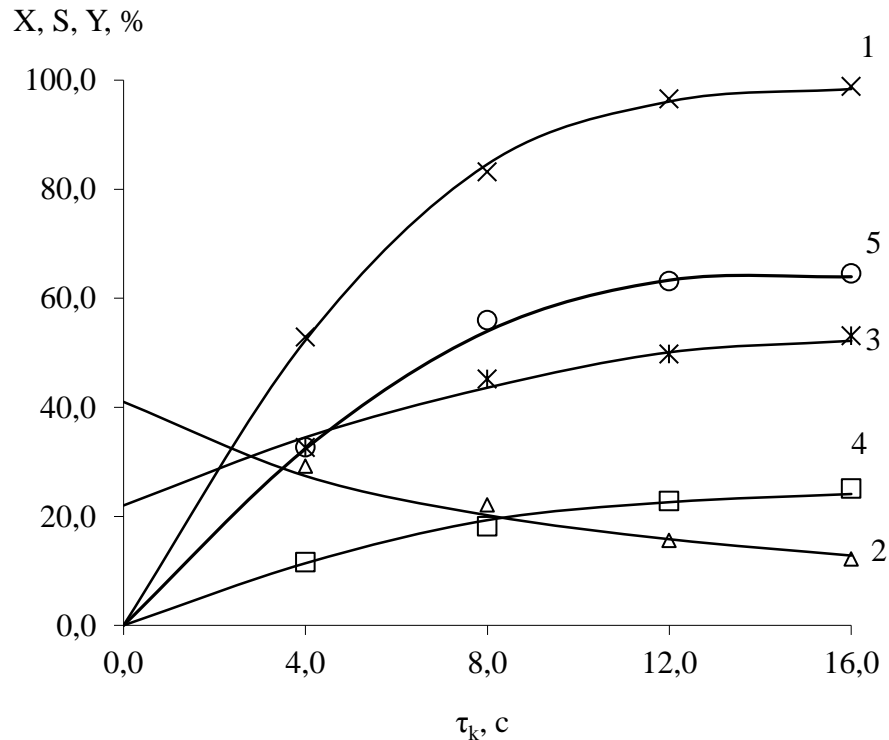


Рис. 6.1. Теоретично розраховані (суцільні лінії) та експериментальні (точки) залежності конверсії МП (1), селективності утворення ММА (2), МАК (3) і ПК (4) та сумарного виходу ММА і МАК (5) від часу контакту.

$$T=623 \text{ K}, C_{МП} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3, C_{ФА} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Процес альдольної конденсації МП з ФА з утворенням ММА та МАК є слабо екзотермічним процесом, тому для його здійснення пропонується використовувати пустотілий реактор зі стаціонарним шаром каталізатора. Реактор працюватиме в адіабатичному режимі. Температура в реакторі регулюватиметься температурою вхідного потоку сировини.

Матеріальний баланс процесу конденсації МП з ФА для газофазного одержання 100000 т/рік ММА та МАК на  $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2/SiO_2$  каталізаторі в оптимальних умовах наведено в таблиці 6.1.

Вихідні дані для розрахунку матеріального балансу виробництва ММА та МАК:

- продуктивність за ММА та МАК 100000 т/рік;
- конверсія МП 98,1 %;
- сумарна селективність утворення ММА та МАК 66,0 %;
- селективність утворення ММА 15,6 %;
- селективність утворення ПК 22,0 %;
- селективність утворення ДЕК 12,0 %;
- фонд робочого часу 8000 годин.

Секундна сумарна витрата ММА та МАК:

$$G_{\text{ММА+МАК}} = 100000 \cdot 1000 / 8000 / 3600 = 3,4722 \text{ кг/с}$$

Секундна сумарна витрата ММА та МАК з врахуванням втрат (втрати приймаємо 1 %):

$$G^0_{\text{ММА+МАК}} = 3,4722 \cdot 1,01 = 3,5069 \text{ кг/с}$$

Кількість ММА та МАК, що утворюються:

$$G_{\text{ММА}} = 3,5069 \cdot 15,6 / 66 = 0,8289 \text{ кг/с}$$

$$G_{\text{МАК}} = 3,5069 - 0,8289 = 2,6780 \text{ кг/с}$$

Перераховуємо на мольні кількості:

$$G_{\text{ММА}} = 0,8289 / 100 = 0,008289 \text{ кмоль/с}$$

$$G_{\text{МАК}} = 2,6780 / 86 = 0,031140 \text{ кмоль/с}$$

На утворення ММА витрачаються такі кількості реагентів:

метилпропіонату:

$$G_{\text{МП/ММА}} = G_{\text{ММА}} = 0,008289 \text{ кмоль/с}$$

формальдегіду:

$$G_{\text{ФА/ММА}} = G_{\text{ММА}} = 0,008289 \text{ кмоль/с}$$

Кількість води, що утворюється разом із ММА:

$$G_{\text{H}_2\text{O/ММА}} = G_{\text{ММА}} = 0,008289 \text{ кмоль/с}$$

На утворення МАК витрачається стільки ж МП та ФА, скільки й утворюється ненасиченої кислоти:

$$G_{\text{МП/МАК}} = G_{\text{ФА/МАК}} = G_{\text{МАК}} = 0,031140 \text{ кмоль/с}$$

Разом із МАК утворюється метанолу:

$$G_{\text{М/МАК}} = G_{\text{МАК}} = 0,031140 \text{ кмоль/с}$$

Кількості ДЕК та ПК, що утворюються:

$$G_{\text{ДЕК}} = 0,008289 \cdot 12,0/15,6 = 0,006376 \text{ кмоль/с}$$

$$G_{\text{ПК}} = 0,008289 \cdot 22,0/15,6 = 0,011690 \text{ кмоль/с}$$

На утворення ДЕК витрачається МП та води (оскільки ДЕК утворюється через проміжне утворення ПК внаслідок гідролізу МП):

$$G_{\text{МП/ДЕК}} = 2G_{\text{ДЕК}} = 2 \cdot 0,006376 = 0,012752 \text{ кмоль/с}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O/ДЕК}} = G_{\text{ДЕК}} = 0,006376 \text{ кмоль/с}$$

Разом із ДЕК утворюється вуглекислий газ та метанол (М):

$$G_{\text{CO}_2/\text{ДЕК}} = G_{\text{ДЕК}} = 0,006376 \text{ кмоль/с}$$

$$G_{\text{М/ДЕК}} = 2G_{\text{ДЕК}} = 2 \cdot 0,006376 = 0,012752 \text{ кмоль/с}$$

Кількість МП та води, що витрачаються на утворення ПК:

$$G_{\text{МП/ПК}} = G_{\text{ПК}} = 0,011690 \text{ кмоль/с}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O/ПК}} = G_{\text{ПК}} = 0,011690 \text{ кмоль/с}$$

Кількість метанолу, що утворюється разом із ПК:

$$G_{\text{М/ПК}} = G_{\text{ПК}} = 0,011690 \text{ кмоль/с}$$

Загальна кількість прореагованого МП:

$$G_{\text{МПпер}} = 0,008289 + 0,031140 + 0,012752 + 0,011690 = 0,063871 \text{ кмоль/с}$$

Кількість МП, яку подають у реактор:

$$G_{\text{МП}}^0 = G_{\text{МПпер}}/X_{\text{МП}} = 0,063871/0,981 = 0,065108 \text{ кмоль/с}$$

Кількість непрореагованого МП:

$$G_{\text{МП}}^k = 0,065108 - 0,063871 = 0,001237 \text{ кмоль/с}$$

Подається ФА в реактор:

$$G_{\text{ФА}}^0 = G_{\text{МП}}^0 = 0,065108 \text{ кмоль/с}$$

Подається формаліну в реактор:

$$G_{\text{Ф}}^0 = G_{\text{ФА}}^0 \cdot 30/0,36 = 0,065108 \cdot 30/0,36 = 5,4257 \text{ кг/с}$$

Вноситься води з формаліном:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^0 = G_{\text{Ф}}^0 \cdot (1 - 0,36) = 5,4257 \cdot (1 - 0,36) = 3,4724 \text{ кг/с}$$

Загальна кількість води, що витрачається в процесі:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{витр}} = 0,006376 + 0,011690 = 0,018066 \text{ кмоль/с}$$

Кількість води на виході з реактора:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{к}} = G_{\text{H}_2\text{O}}^0 + G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{утв}} - G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{витр}} = 3,4724 + 18(0,008289 - 0,018066) = 3,2965 \text{ кг/с}$$

Перетворилося ФА:

$$G_{\text{ФАпер}} = 0,008289 + 0,031140 = 0,039429 \text{ кмоль/с}$$

Кількість непрореагованого ФА:

$$G_{\text{ФА}}^{\text{к}} = G_{\text{ФА}}^0 - G_{\text{ФАпер}} = 0,065108 - 0,039429 = 0,025679 \text{ кмоль/с}$$

Одержані дані перераховуємо на масові кількості та вносимо в табл. 6.1.

Таблиця 6.1

Матеріальний баланс процесу сумісного одержання ММА та МАК конденсацією МП з ФА в газовій фазі (без урахування рециркуляції непрореагованих МП та ФА)

Прихід		Витрата	
Компонент	кг/с	Компонент	кг/с
МП	5,7295	МП	0,1089
ФА	1,9533	ФА	0,7704
H <sub>2</sub> O	3,4724	H <sub>2</sub> O	3,2965
ММА	–	ММА	0,8289
МАК	–	МАК	2,6780
ПК	–	ПК	0,8650
М	–	М	1,7786
ДЕК	–	ДЕК	0,5484
СО <sub>2</sub>	–	СО <sub>2</sub>	0,2805
Всього	11,1552	Всього	11,1552

На основі матеріального балансу розраховуємо витратні коефіцієнти (табл. 6.2).

Таблиця 6.2

**Витратні коефіцієнти сумісного одержання MMA та МАК**

Сировина	Одиниці вимірювання	Витрата на одиницю готового продукту
МП	т/т	1,6027
Формалін	т/т	0,9369
ФА в тому числі	т/т	0,3373

Витратні коефіцієнти розраховано з урахуванням рециркуляції непрореагованих МП та ФА. При цьому вихід MMA та МАК складає 87,6 %.

**6.2. Принципова технологічна схема процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти**

При створенні принципової технологічної схеми процесу сумісного одержання MMA та МАК методом конденсації МП з ФА в газовій фазі необхідно було вирішити такі основні завдання:

- 1) Виділяти MMA, МАК та ДЕК як товарні продукти.
- 2) Рециркулювати непрореаговані вихідні речовини. Оскільки потік на виході з реактора містить непрореаговані речовини, то з метою глибшого використання сировинних ресурсів доцільно виділяти та рециркулювати на стадію конденсації непрореаговані МП та ФА. ПК, що утворюється в процесі, залежно від кон'юнктури ринку можна також виділяти як товарний продукт, або направляти на синтез МАК методом альдольної конденсації ПК з ФА у газовій фазі.

Варто зауважити, що звичайною ректифікацією забезпечити виконання поставлених завдань неможливо, оскільки:

1) Продукти реакції (ММА, МАК, ДЕК та ПК) утворюють з водою азеотропні суміші (табл. 6.3) [108].

2) ММА та МАК можуть полімеризуватися в умовах ректифікації за атмосферного тиску.

Таблиця 6.3

## Властивості азеотропних сумішей

Азеотроп	$T_k^1$ , К	$T_k^2$ , К	$T_k^{сум}$ , К	$K^1$ , % мас.
Вода – ММА	373	373	356	14
Вода – МАК	373	434	372	76,9
Вода – ПК	373	414	372	82,2
Вода – ДЕК	373	375	356	14
Вода – п-ксилол	373	411	363	68,2
ПК – п-ксилол	414	411	405	34 – 36

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

Зважаючи на особливості розділення суміші води, насичених та ненасичених карбонових кислот, їх естерів та кетонів, опрацьовано наведені в літературних джерелах [109, 110] шляхи вирішення поставлених завдань. Ґрунтуючись на описаних в літературних джерелах методах розділення цих сполук, пропонуємо включити в технологічну схему такі основні вузли:

– відділення непрореагованого МП методом ректифікації та повернення його назад у процес.

– розділення ММА та ДЕК методом кристалізації.

– екстрагування МАК. Як екстрагент пропонуємо використовувати ксилол, оскільки азеотропна суміш ксилол – ПК містить найбільшу частку кислоти [108].

– розділення МАК та ПК ректифікацією. Оскільки МАК легко полімеризується, то з метою запобігання самовільної полімеризації ми пропонуємо здійснювати ректифікацію при зниженому тиску в присутності інгібітора полімеризації.

Враховуючи всі вищевказані особливості досліджуваної системи, розроблено принципову технологічну схему отримання ММА та МАК газофазною конденсацією МП з ФА на  $V_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2/SiO_2$  каталізаторі (рис. 6.2).

Свіжий і рециркулюючий МП, а також свіжий формалін (36 % розчин ФА у воді) подаються в реактор поз. 1, попередньо підігрівшись у рекуперативному теплообміннику поз. 2. Точний підігрів вихідних реагентів до температури реакції (623 К) відбувається у теплообміннику поз. 3.

Реакція альдольної конденсації МП з ФА в ММА є слабко екзотермічним процесом. Реакція гідролізу МП в ПК та метанол має тепловий ефект близький до нуля. Тому запропоновано наступну конструкцію реактора: пустотілий циліндричний апарат, шар каталізатора стаціонарний, режим роботи апарату – адіабатичний. Процес здійснюється при часі контакту 12 с, тиск атмосферний.

Незначний перепад температури за шаром каталізатора є допустимим, оскільки зміна селективностей утворення продуктів реакції при зміні температури в межах  $\pm 15$  К є мінімальною. При потребі додатково регулювати температуру в реакторі поз. 1 можна за допомогою теплообмінника поз. 3.

З реактора поз. 1 продукти реакції надходять в рекуперативний теплообмінник поз. 2, де охолоджуються вихідними реагентами і надходять у сепаратор поз. 4. В сепараторі відділяється  $CO_2$ , а також розділяється органічний шар (ММА, МП, ДЕК), який направляється в ректифікаційну

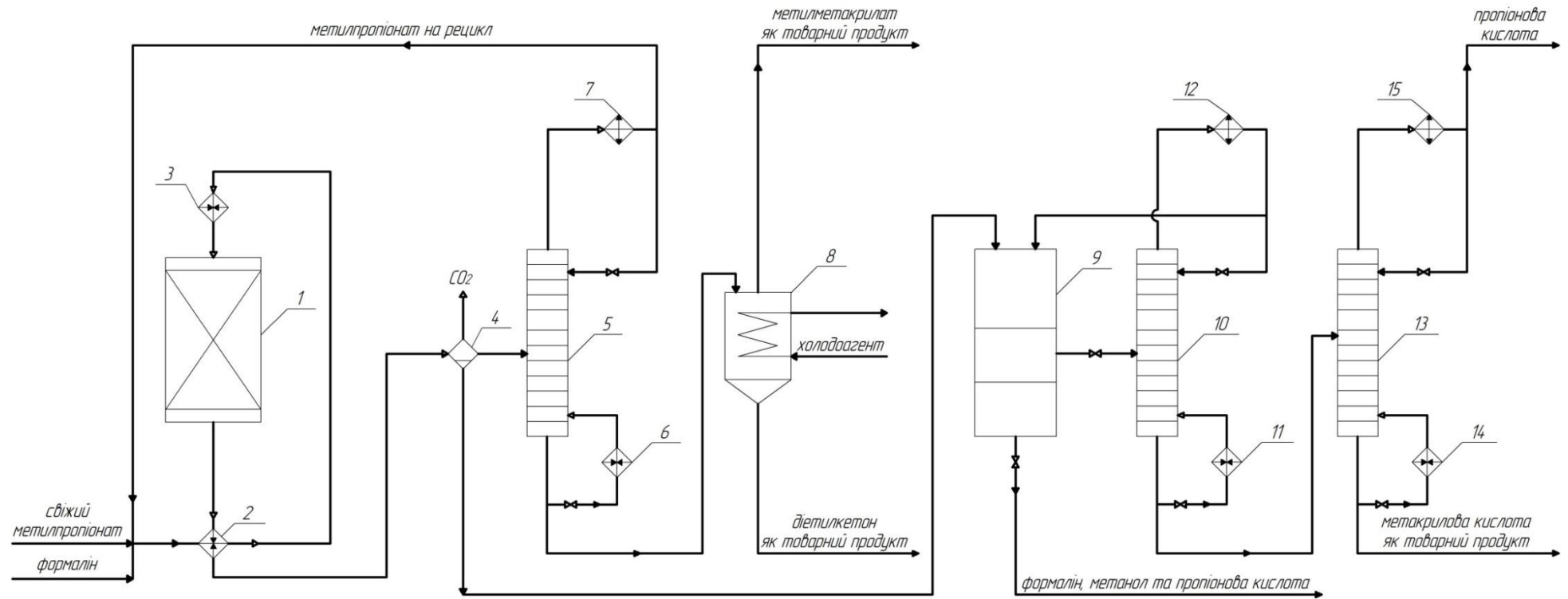


Рис. 6.2. Принципова технологічна схема сумісного одержання ММА та МАК газофазною конденсацією МП з ФА:  
 1 – реактор; 2, 3 – теплообмінники; 4 – сепаратор; 5, 10, 13 – ректифікаційні колони; 6, 11, 14 – кип’ятильники; 7, 12, 15 – конденсатори; 8 – кристалізатор; 9 – екстрактор.



колону поз. 5, обладнану кип'ятильником поз. 6 і дефлегматором поз. 7. З верху колони відганяють МП, який направляють на рецикл в реактор поз. 1.

Розділення кубового залишку колони поз. 5. на товарні продукти (ММА та ДЕК) відбувається в кристалізаторі поз. 8. Розділити ММА та ДЕК шляхом їх ректифікації неможливо, оскільки дані компоненти мають майже рівні температури кипіння (373 К та 375 К відповідно). В той же час значна різниця температур плавлення ММА та ДЕК (225 К та 234 К відповідно) дозволяє розділити ці речовини методом кристалізації [110].

Водний шар із сепаратора поз. 4, що крім води містить ФА, ПК, МАК та метанол, надходить в екстрактор поз. 9. В якості екстрагенту пропонується використовувати ксилол. При екстрагуванні утворюються органічний шар (містить ксилол, МАК і частково ПК) та водний шар. Водний шар, який містить формалін, метанол і ПК, можна направляти на синтез МАК методом альдольної конденсації ПК з ФА.

Органічний шар з екстрактора поз. 9 далі надходить на азеотропну ректифікацію в ректифікаційну колону поз. 10, обладнану кип'ятильником поз. 11 і дефлегматором поз. 12. Для запобігання полімеризації МАК ректифікацію потрібно здійснювати при зниженому тиску – 200 мм. рт. ст., при цьому температура в кубі колони становитиме 393 К та 361 К у конденсаторі. З верху колони поз. 10 відганяється азеотроп ксилол – ПК і повертається назад у екстрактор поз. 11.

Кубовий залишок ректифікаційної колони поз. 10 (містить МАК та ПК), направляється на розділення в ректифікаційну колону поз. 13, що обладнана кип'ятильником поз. 14 та дефлегматором поз. 15. З верху колони відганяють ПК, яку знову ж таки можна направляти на синтез МАК методом альдольної конденсації ПК з ФА. З низу колони виводять товарну МАК. Ректифікацію здійснюють при зниженому тиску 100 мм рт. ст.; температура в кубі колони утримується в межах 385 К – 388 К, в конденсаторі 359 К – 361 К.

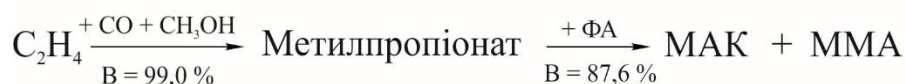
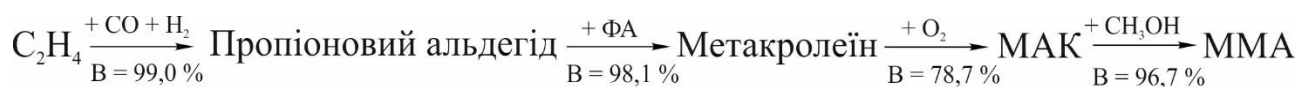
Додатково для запобігання полімеризації ММА та МАК потрібно використовувати інгібітори полімеризації – 250 ppm п-бензохінону і 100 ppm фенотіазину в розрахунку на ММА та МАК [111, 112].

### 6.3. Техніко-економічний розрахунок

З метою оцінки економічної ефективності розробленої технології сумісного виробництва ММА та МАК здійснено розрахунок вартості сировини для виробництва одиниці продукції.

В дослідженому методі утворюються одночасно два цільові продукти (ММА та МАК), кожен з яких має свої сфери застосування і є окремим товарним продуктом. Співвідношення утворюваних ММА : МАК становить 1 : 3,19. Розрахунок вартості сировини здійснено на 1 тонну суміші метакрилатів ММА : МАК 1 : 3,19. Порівнюючи одержані результати з існуючим виробництвом МАК та ММА (через проміжну стадію утворення метакролеїну) також було розраховано вартість сировини, яка витрачається на виробництво 1 т ММА + МАК.

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



Найменш ефективною стадією виробництва ММА та МАК на діючому виробництві є стадія окиснення метакролеїну в МАК. Це зумовлено низькою селективністю процесу синтезу МАК окисненням метакролеїну. Як наслідок, відбувається безповоротна втрата сировини на даній стадії.

Таблиця 6.4

Витрата сировини на виробництво  
метилметакрилату та метакрилової кислоти

Сировина	євро/т	Існуючий метод		Розроблений метод	
		кг/т	євро/т	кг/т	євро/т
		ММА +МАК	ММА + МАК	ММА +МАК	ММА + МАК
Етилен	1105	414,7300	458,28	362,8871	400,99
Синтез-газ	350	444,3536	155,52	–	–
Монооксид вуглецю	375	–	–	362,8871	136,08
Метанол	295	78,9245	23,28	131,3793	38,76
Формалін	280	1221,9725	342,15	1069,2210	299,38
Сума			979,23		875,21

У той же час, застосування результатів, що одержані в дисертаційній роботі, дозволяє замінити три стадії – конденсацію пропіонового альдегіду з ФА в метакролеїн, низькоселективну стадію окиснення метакролеїну в МАК та стадію естерифікації МАК з метанолом на одну – стадію сумісного одержання ММА та МАК гетерогенно-каталітичною конденсацією МП з ФА. Реалізація виробництва МАК та ММА запропонованим методом дозволить зменшити витрати на сировину на  $(979,23 - 875,21) / 979,23 = 10,62\%$  (табл. 6.4). Для сумісного виробництва ММА та МАК потужністю 100000 т/рік річна економія становитиме 10,4 млн євро.

Таким чином, виконавши оптимізацію процесу сумісного одержання ММА та МАК гетерогенно-каталітичною конденсацією МП з ФА в газовій фазі на  $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  каталізаторі з атомним співвідношенням  $\text{V}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{ZrO}_2 = 3:1:0,3$ , встановлено оптимальні умовами здійснення процесу: температура – 623 К, час контакту – 13 с, концентрація метилпропіонату і

формальдегіду в реакційній суміші по  $0,009$  моль/дм<sup>3</sup>, при яких 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 альдольною конденсацією МП з ФА, впровадження якої дозволить суттєво підвищити економічну ефективність виробництва метакрилатних мономерів з етилену.

## ВИСНОВКИ

1. 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.

2. 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  $E_{a\text{NH}_3}$  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/дм<sup>3</sup>, при яких сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти становить 64,7 % за один прохід, і 87,6 % з врахуванням рециркуляції метилпропіонату і пропіонової кислоти.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Witcoff, H. A. Industrial organic chemicals. 3rd ed. / H. A. Witcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin // John Wiley and Sons. – 2013. – 779 p.
2. Платэ, Н. А. Основы химии и технологии мономеров / Н. А. Платэ, Е. В. Сливинский // М.:Наука: МАИК: "Наука/Интерпериодика". – 2002. – 696 с.
3. Patent 8227544 US, Acrylic polyol coating composition / D. J. Trindade, P. W. Uhlianuk; assignee: E I du Pont de Nemours and Company. – № 391602; filing date: 24.02.2009; publication date: 24.07.2012.
4. Patent 8501863 US, Paint / R. M. Lazarus, C. Luo; assignee: James Hardie Technology Limited. – № 163739; filing date: 27.06.2008; publication date: 06.08.2013.
5. Patent 8940401 US, Clear coatings acrylic coatings / K. M. Felice, A. W. Emerson; assignee: Resinate Technologies, Inc. – № 492906; filing date: 10.06.2012; publication date: 27.01.2015.
6. Patent 8398804 US, Pressure sensitive textile adhesive / N. Baqai, S. Ganz, P. Weedlun; assignee: N. Baqai, S. Ganz, P. Weedlun. – № 004541; filing date: 11.01.2011; publication date: 19.03.2013.
7. Patent 7135225 US, Acrylic synthetic fiber improved in styleability / S. Yoshimura, K. Fujiwara; assignee: Kaneka Corporation. – № 522759; filing date: 14.07.2003; publication date: 14.11.2006.
8. Patent 8323743 US, Acrylic-fiber finish, acrylic fiber for carbon-fiber production, and carbon-fiber production method / T. Nakayama, Y. Hashimoto, M. Nakagawa; assignee: Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd. – № 262890; filing date: 21.05.2010; publication date: 04.12.2012.
9. Patent 6740722 US, Low density acrylic fiber / G. J. Capone, D. W. Carter, W. C. Emerson; assignee: Solutia Inc. – № 963110; filing date: 25.09.2001;

- publication date: 25.05.2004.
10. Patent 8957127 US, Liquid glue formulated with acrylic emulsions / Y. B. Patel, V. R. Foster; assignee: Elmer's Products, Inc. – № 653764; filing date: 17.10.2012; publication date: 17.02.2015.
  11. Patent Application 20130059954 US, Glue sticks formulated with acrylic dispersions / J. Kukreja, V. R. Foster, D. L. Conover; assignee: Elmer's Products, Inc. – № 603588; filing date: 05.09.2012; publication date: 03.03.2013.
  12. Hadi, Y. S. Physical and mechanical properties of methyl methacrylate impregnated jabor wood / Y. S. Hadi, I. S. Rahayu, S. Danu // Journal of the Indian Academy of Wood Science. – 2013. – Volume 10, Issue 2. – P. 77–80.
  13. Koubaa, A. Surface Properties of Methyl Methacrylate Hardened Hybrid Poplar Wood / A. Koubaa, W.-D. Ding, A. Chaala, H. Bouafif // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – Volume 123, Issue 3. – P. 1428–1436.
  14. Roman-Aguirre M. Elucidating the graft copolymerization of methyl methacrylate onto wood-fiber / M. Roman-Aguirre, A. Marquez-Lucero, E. A. Zaragoza-Contreras // Carbohydrate Polymers. – 2004. – Volume 55. – P. 201-210.
  15. Patent 9133282 US, Method for producing methyl methacrylate polymer / F. Kitayama; assignee: Kaneka Corporation. – № 978267; filing date: 27.12.2011; publication date: 15.09.2015.
  16. Patent Application 20150166695 US, Methacrylic resin composition, its molded product, and method of producing the composition / T. Balduf; assignee: Kuraray Co., Ltd. – № 411588; filing date: 28.06.2013; publication date: 18.06.2015.
  17. European Patent Application EP2918636, Methacrylic resin composition / H. Ozawa, T. Takahashi; assignee: Kuraray Co., Ltd. – № EP20130852545; filing date: 08.11.2013; publication date: 16.09.2015.



18. Patent 8796673 US, Semiconducting polymer / Y. Haik, A. I. Ayes, M. A. Mohsin; assignee: United Arab Emirates University. – № 399460; filing date: 17.02.2012; publication date: 05.08.2014.
19. Patent 8258021 US, Protecting semiconducting oxides / T. N. Ng, M. L. Chabiny; assignee: Palo Alto Research Center Incorporated. – № 924678; filing date: 26.10.2007; publication date: 04.09.2012.
20. Patent 8800187 US, Sign system / D. L. Peterson; assignee: Atitania, Ltd. – № 442657; filing date: 09.04.2012; publication date: 12.08.2014.
21. Patent 8059339 US, Light diffusing sheet with binder of mixed acrylic and styrene-acrylic resins / Y. Toshima; assignee: Kimoto Co., Ltd. – № 087340; filing date: 05.01.2007; publication date: 15.11.2011.
22. Patent Application 20110261141 US, Laser etching of an acrylic and polyvinylchloride composition, and laser etched article / D. J. Costin Sr., D. J. Costin Jr., K. L. Ripley. – № 092283; filing date: 22.04.2011; publication date: 27.10.2011.
23. Patent 8628859 US, Barrier film / M. D. Weigel, M. A. Roehrig, A. K. Nachtigal; assignee: 3M Innovative Properties Company. – № 453569; filing date: 23.04.2012; publication date: 14.01.2014.
24. Patent 8215451 US, Impact and sound absorbing material and sound absorbing structure / Y. Nishimura, M. Ogawa, M. Fujii, N. Mizutani; assignee: Nagoya Oilchemical Co., Ltd. – № 003636; filing date: 01.06.2009; publication date: 10.07.2012.
25. Wang, B. Hydrophobic modification of polymethyl methacrylate as intraocular lenses material to improve the cytocompatibility / B. Wang, Q. Lin, C. Shen, J. Tang, Y. Han, H. Chen // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – Volume 431. – P. 1–7.
26. Butcher, J. T. Aortic valve disease and treatment: The need for naturally engineered solutions / J. T. Butcher, G. J. Mahler, L. A. Hockaday // *Advanced*

- Drug Delivery Reviews. – 2011. – Volume 63, Issue 4–5. – P. 242–268.
27. Ayre, W. N. Ageing and moisture uptake in polymethyl methacrylate (PMMA) bone cements / W. N. Ayre, S. P. Denyer, S. L. Evans // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2014. – Volume 32. – P. 76–88.
  28. Handal, J. A. Polyethylene glycol improves elution properties of polymethyl methacrylate bone cements / J. A. Handal, N. C. Tiedeken, G. E. Gershkovich, J. A. Kushner // *Journal of Surgical Research*. – 2015. – Volume 194, Issue 1. – P. 161–166.
  29. Taha, N. A. Fracture strength of root filled premolar teeth restored with silorane and methacrylate-based resin composite / N. A. Taha, G. A. Maghaireh, R. Bagheri, A. Abu Holy // *Journal of Dentistry*. – 2015. – Volume 43, Issue 6. – P. 735–741.
  30. Patent 8829235 US, Process for preparation of methyl methacrylate by esterification during oxidation / T. Balduf; assignee: Evonk Röhm GmbH. – № 598438; filing date: 25.02.2008; publication date: 09.09.2014.
  31. Nagai, K. New developments in the production of methyl methacrylate / Koichi Nagai // *Applied Catalysis A: General*. – Vol. 221. – 2001. – P. 367–377.
  32. Chauvel, A. Petrochemical processes. Vol. 2. Major oxygenated, chlorinated and nitrated derivatives. 2nd ed. / A. Chauvel, G. Lefebvre // *Editions Technip*. – 1989. – 405 p.
  33. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 3-е изд., перераб. / Н. Н. Лебедев // М.: Химия. – 1981. – 608 с.
  34. Patent Application 20140357890 US, Method for producing t-butanol from isobutanol, method for producing methacrolein and methacrylic acid from isobutanol, and apparatus for producing them / K. Ooyachi, T. Yasukawa, S. Akihara; assignee: Mitsubishi Rayon Co., Ltd. – № 356168; filing date:

- 06.11.2012; publication date: 04.12.2014.
35. Patent 7304179 US, Method for producing methacrylic acid / T. Nino, A. Ogawa; assignee: Mitsubishi Rayon Co., Ltd. – № 569371; filing date: 27.08.2004; publication date: 04.12.2007.
  36. Patent 6346646 US, Process for producing methacrolein and methacrylic acid / S. Watanabe, M. Oh-Kita; assignee: Mitsubishi Rayon Co., Ltd. – № 463385; filing date: 25.11.1998; publication date: 12.02.2002.
  37. Patent 7632968 US, Method for producing (meth)acrylic acid / S. Kang, S. H. Choi, K. Su Ha and others; assignee: LG Chem, Ltd. – № 192223; filing date: 28.07.2005; publication date: 15.12.2009.
  38. Patent 7388106 US, Process for preparing acrolein or acrylic acid or a mixture thereof from propane / C. Klanner, M. Dieterle, G.-P. Schindler and others; assignee: BASF Aktiengesellschaft. – № 533177; filing date: 19.9.2006; publication date: 17.06.2008.
  39. Patent 7253310 US, Preparation of (meth)acrylic acid / F. Borgmeier, F. Rosowski, H.-G. Lintz and others; assignee: BASF Aktiengesellschaft. – № 920428; filing date: 18.08.2004; publication date: 07.08.2007.
  40. Patent 7345198 US. Method for the production of acrylic acid from propane, in the presence of molecular oxygen / J.-L. Dubois, F. Desdevises, S. Serrean and others; assignee: Arkema. – № 526877; filing date: 09.09.2003; publication date: 18.03.2008.
  41. Жизневський, В. М. Вплив концентрації ізобутилового спирту на процес його окиснення на Fe-Te-Mo-Ox каталізаторі / В. М. Жизневський, О. О. Мацьків, В. В. Івасів // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – Львів, 2007. – С. 188–191.
  42. Zhyznevskiy, V. The use of isobutyl alcohol for methacrylate synthesis / V. Zhyznevskiy, V. Gumenetskiy, O. Shyshchak // Chemistry & Chemical Technology. – 2011. – Vol. 5, No. 3. – P. 277–284.

43. Жизневський, В. М. Газофазне окиснення ізобутилового спирту на Fe–Te–Mo-оксидному каталізаторі / В. М. Жизневський, В. В. Гуменецький, О. О. Мацьків, В. В. Івасів // Катализ и нефтехимия. – 2006. – № 14. – С. 85–90.
44. Patent 6596901 US, Method for purifying acrylic acid and methacrylic acid / B. Eck, O. Machhamer, T. Proll and others; assignee: BASF Aktiengesellschaft. – № 147484; filing date: 08.01.1999; publication date: 22.07.2003.
45. Patent 6700016 US, Method for purifying and producing acrylic acid or methacrylic acid / B. Eck, J. Heilek, D. Baumann, V. Schliephake; assignee: BASF Aktiengesellschaft. – № 926711; filing date: 06.12.2001; publication date: 02.03.2004.
46. Patent 7189872 US. Process for producing (meth)acrylic acid / S. Yada, K. Takahashi, K. Takasaki and others; assignee: Mitsubishi Chemical Corporation. – № 864498; filing date: 10.06.2004; publication date: 13.03.2007.
47. Patent Application 20100120949 US, Use of a feed compositions in preparation of methacrylic acid by oxidation / T. Balduf; assignee: Evonik Roehm GmbH. – № 598513; filing date: 25.02.2008; publication date: 13.05.2010.
48. Patent 7253307 US, Process for production of methacrylic acid / C. I. Carlson, Jr., M. S. DeCourcy, J. J. John Juliette; assignee: Rohm and Haas Company. – № 987419; filing date: 12.11.2004; publication date: 07.08.2007.
49. Жизневський, В.М. Окиснювальний амоніліз *трет*-бутилового спирту на залізо-телур-молібден-оксидному каталізаторі, промотованому іонами кальцію / В. М. Жизневський, Є. В. Федевич, Г. С. Караман // Катализ и нефтехимия. – 2001. – № 8. – С. 36–40.
50. Іваськів, І. Д. Окиснювальний амоніліз *трет*-бутилового спирту на Fe–Te–Mo–Ox каталізаторі, промотованому нітратом кальцію / І. Д. Іваськів, В. М. Жизневський, О. О. Мацьків, В. В. Івасів // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2005. – № 8. – С. 120–122.

51. Жизневський, В. М. Окислювальний амоніліз ізобутилену в присутності Fe-Te-Mo-O каталізатора, промотованого іонами кальцію / В. М. Жизневський, В. В. Гуменецький, Л. В. Бажан, С. В. Майкова // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 1. – С. 64–66.
52. Spivey, J. J. Novel catalysts for the environmentally friendly synthesis of methyl methacrylate / J. J. Spivey, M. R. Gogate, J. R. Zoeller, R. D. Colberg // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1997. – Volume 36. – P. 4600–4608.
53. Patent 2734074 US. Acrylic esters by formaldehyde condensation / B. C. Redmon; assignee: National Distillers Products Corporation, New York. – № 323882; filing date: 03.12.1952; publication date: 07.02.1956.
54. Patent 2821543 US. Production of unsaturated aliphatic esters / R. W. Etherington, Jr.; assignee: Celanese Corp. – № 481016; filing date: 10.01.1955; publication date: 28.01.1958.
55. Patent 3014958 US. Preparation of unsaturated esters / K. T. Augur, R. I. Maxwell; assignee: Du Pont. – № 2603; filing date: 15.01.1960; publication date: 26.12.1961.
56. Patent 3089898 US. Preparation of methyl acrylate / J. P. Russell, J. F. Vitcha; assignee: Air Reduction. – № 120514; filing date: 29.06.1961; publication date: 14.05.1963.
57. Patent 3089899 US. Production of methyl methacrylate using zeolite catalyst / V. A. Sims, J. F. Vitcha; assignee: Air Reduction. – № 120516; filing date: 29.06.1961; publication date: 14.05.1963.
58. Patent 3089901 US. Production of methyl methacrylate using alkali metal borate catalyst / J. F. Vitcha, V. A. Sims; assignee: Air Reduction Comp. – № 120518; filing date: 29.06.1961; publication date: 14.05.1963.
59. Patent 3089902 US. Production of methyl methacrylate using alkali metal silicate catalyst / J. F. Vitcha, V. A. Sims; assignee: Air Reduction Comp. – №

- 120519; filing date: 29.06.1961; publication date: 14.05.1963.
60. Patent 3440276 US. Process for preparing acrylic esters / C. N. Wolf, J. F. McMahon; assignee: Commercial Solvents Corp. – № 517437; filing date: 29.12.1965; publication date: 22.04.1969.
  61. Patent 3578702 US. Process for producing  $\alpha,\beta$ -unsaturated organic compounds / T. C. Snapp, A. E. Blood, H. J. Hagemeyer, Jr.; assignee: Eastman Kodak Comp. – № 511327; filing date: 3.12.1965; publication date: 11.05.1971.
  62. Patent 3840588 US. Production of unsaturated esters / A. J. C. Pearson, M. Heights; assignee: Monsanto Comp. – № 277721; filing date: 03.08.1972; publication date: 08.10.1974.
  63. Patent 3928458 US. Synthesis of alpha, beta-unsaturated esters, aldehydes, ketones and nitriles / H. J. Hagemeyer, Jr, A. E. Blood, T. C. Snapp, Jr; assignee: Eastman Kodak Comp. – № 494594; filing date: 05.08.1974; publication date: 23.12.1975.
  64. Patent US 4118588. Manufacture of methacrylic acid and methyl methacrylate / G. Fouquet, F. Merger, R. Platz, K. Baer; assignee: BASF Aktiengesellschaft. – № 781149; filing date: 25.03.1977; publication date: 03.10.1978.
  65. Patent 4147718 US. Method for making methacrylic acid, its nitriles and its esters / W. Gaenzler, K. Kabs, G. Schroeder; assignee: Rohm GmbH. – № 869605; filing date: 16.01.1978; publication date: 03.04.1979.
  66. Patent 4165438 US. Synthesis of acrylic acids and its esters / R. A. Schneider; assignee: Chevron Research Comp. – № 734065; filing date: 20.10.1976; publication date: 21.08.1979.
  67. Patent 4324908 US. Preparation of unsaturated acids and esters from saturated carboxylic acid derivatives and carbonyl compounds over phosphate catalysts / R. K. Grasselli, A. T. Guttman; assignee: Standard Oil Comp. – № 221583; filing date: 31.12.1980; publication date: 13.04.1982.
  68. Moggi, P. Methylation and aldol condensation in gas phase by heterogeneous

- catalysis / P. Moggi, G. Albanesi // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1983. – Vol. 22, Is. 1-2. – P. 247–251.
69. Albanesi, G. Methyl methacrylate by gas phase catalytic condensation of formaldehyde with methyl propionate / G. Albanesi, P. Moggi // *Applied Catalysis*. – 1983. – Vol. 6, Is. 3. – P. 293–306.
70. Patent 4430252 US, Process for synthesizing a multicomponent acidic catalyst composition by an organic solution method / Ji-Yong Ryu; assignee: Exxon Research Engineering Co. – № 448697; filing date: 10.12.1982; publication date: 07.02.1984.
71. Patent 4739111 US, Alpha, beta-ethylenically unsaturated acids and derivatives thereof using a multicomponent acidic catalyst composition containing zirconium / Ji-Yong Ryu; assignee: Exxon Research Engineering Co. – № 774895; filing date: 11.09.1985; publication date: 19.04.1988.
72. Ai, M. Reaction of methyl propionate with methylal over V-Si-P ternary oxide catalysts / Mamoru Ai // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1990. – Vol. 63, No. 12. – P. 3722–3724.
73. Patent 5808148 US, Preparation of  $\alpha$ -unsaturated carboxylic acids and esters / M. R. Gogate, J. J. Spivey, J. R. Zoeller; assignee: Eastman Chemical Company. – № 775935; filing date: 03.01.1997; publication date: 15.08.1998.
74. Wierzchowski, P. T. Aldol condensation in gaseous phase by zeolite catalysts / P. T. Wierzchowski, L. W. Zatorski // *Catalysis Letter*. – 1991. – Vol. 9. – P. 411–414.
75. Patent 6544924 US. Catalysts for the production of unsaturated acids and esters / S. D. Jackson, D. W. Johnson, J. D. Scott and others; assignee: Lucite International UK Limited. – № 647876; filing date: 01.04.1999; publication date: 08.04.2003.
76. Gogate, M. R. Synthesis of methyl methacrylate by vapor phase condensation of formaldehyde with propionate derivatives / M. R. Gogate, J. J. Spivey,

- J. R. Zoeller // *Catalysis Today*. – Vol. 36. – 1997. – P. 243-254.
77. Ai, M. Formation of methyl methacrylate by condensation of methyl propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts / Mamoru Ai // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 288. – P. 211–215.
78. Patent 8940924 US. Mixed oxide catalyst and a process for the production of ethylenically unsaturated carboxylic acids or esters / D. W. Johnson, S. Ziemian; assignee: Lucite International UK Ltd. – № 805052; filing date: 24.06.2011; publication date: 27.01.2015.
79. Patent 8962515 US. Catalyst for producing acrylic acids and acrylates / D. Nagaki, C. J. Peterson, H. Werner and others; assignee: Celanese International Comp. – № 664478; filing date: 31.10.2012; publication date: 24.02.2015.
80. Yan, J. Vapor phase condensation of methyl acetate with formaldehyde to preparing methyl acrylate over cesium support / J. Yan, C. Zhang, C. Ning and others // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 25 May 2015. – Volume 25. – P. 344–351.
81. Wang, Y. Influence of support properties on the activity of basic catalysts for aldol condensation of formaldehyde and methyl acetate in a continuous flow reactor / Y. Wang, H. Chen, G. Ghao and others // *Journal of Flow Chemistry*. – Vol. 5, Is. 41. – 2015. – P. 87-94.
82. Wang, Y. Preparation of Cs-La-Sb/SiO<sub>2</sub> catalyst and its performance for the synthesis of methyl acrylate by aldol condensation / Y. Wang, X. Lang, H. Chen, Y. Fan and others // *Royal Society of Chemistry Advances*. – Vol. 5, Is. 41. – 2015. – P. 32826-32834.
83. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии: Пер. с англ. – М.: Химия, 1991. – 448 с.
84. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. – К.: Наукова думка, 1987. – 832 с.



85. Bartholomew, C. H. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. 2nd ed. / C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto // John Wiley and Sons. – 2006. – 954 p.
86. Chorkendorff, I. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics* / I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet // John Wiley and Sons. – 2003. – 447 p.
87. *Synthesis of Solid Catalysts* / Edited by K. P. de Jong // John Wiley and Sons. – 2009. – 393 p.
88. Nebesnyi, R. The kinetic of the gas phase aldol condensation reaction of propionic acid with formaldehyde on  $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$  catalyst / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, V. Zhyznevskiy, Y. Dmytruk // *Chemistry & Chemical Technology*. – Lviv. – 2014. – V. 8. – № 1. – P. 29-34.
89. Пат. №87760 Україна МПК B01J 27/18, B01J 27/232, B01J 32/00, B01J 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.
90. Nebesnyi, R. Optimization of Process of Methacrylic Acid Obtaining by Aldol Condensation of Propionic Acid with Formaldehyde Using a Kinetic Model / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak // *Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists “CCT–2013”*. – November 21-23, 2013, Lviv, Ukraine. – P. 42 – 43.
91. 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.
92. 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 Одинадцятої відкритої наукової конференції інституту*

- прикладної математики та фундаментальних наук (ІМФН). – Львів, 13 – 14 червня 2013 р. – С. 143 – 144.
93. 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.
94. Небесный, Р. В. Получение акриловой и метакриловой кислот альдольной конденсацией на  $V_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$  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.
95. 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.
96. 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.
97. 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, Is. 6(76). – С.4–7.
98. Дмитрук, Ю. В. Одержання метилметакрилату газозфазною конденсацією

- метилпропіонату з формальдегідом на  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$  катализаторі / 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.
99. Дмитрук, Ю. В. Альдольна конденсація метилпропіонату з формальдегідом на  $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$  катализаторах / Ю. В. Дмитрук, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, О. О. Мацьків // Вісник НТУ "Харківський політехнічний інститут". – 2015. – № 39. – С. 98–102.
100. Li, B. SBA-15 Supported cesium catalyst for methyl methacrylate synthesis via condensation of methyl propionate with formaldehyde / B. Li, R. Yan, L. Wang and others // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Volume 53. – P.1386–1394.
101. Li, B. Synthesis of methyl methacrylate by aldol condensation of methyl propionate with formaldehyde over acid–base bifunctional catalysts / B. Li, R. Yan, L. Wang and others // *Catalysis Letter*. – 2013. – Vol. 143, Issue 8. – P. 829–838.
102. Івасів, В. В. Фізико-хімічні властивості поверхні  $B_2O_3 - P_2O_5 - MeO_x/SiO_2$  катализаторів та їх вплив на параметри процесу альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом / В. В. Івасів, З. Г. Піх, В. М. Жизневський, Р. В. Небесний // *Доповіді НАН України*. – 2011. – № 11. – С. 126–130.
103. Patent 7053147 US, Production of unsaturated acids or esters thereof / S. D. Jackson, D. W. Johnson, J. D. Scott and others; assignee: Lucite International UK Limited. – № 346191; filing date: 17.01.2003; publication date: 30.05.2006.
104. Небесна, Ю. В. Промотування основними оксидами  $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$  катализатора процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти / Ю. В. Небесна, В. В. Івасів, Р. В. Небесний,

- Н. І. Лапичак // Науковий вісник НЛТУУ. – 2015. – № 25.6. – С.211-216.
105. 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. – 5/6 (77). – С. 49-52.
106. Жизневський, В. М. Каталіз Теоретичні основи та практичне використання / В. М. Жизневський, З. Г. Піх // К.: ІЗМН. – 1997. – 192 с.
107. Томас, Дж. Гетерогенний катализ. Пер. с англ. / Дж. Томас, У. Томас // М.:МИР. – 1969. – 452 с.
108. Огородников С.К. Азетропные смеси. Справочник / С. К. Огородников, Т. М. Лестева, В. Б. Коган; под. ред. В. Б. Когана. – Л.:Химия, 1971. – 848с.
109. Patent 4040913 US, Recovery of methacrylic acid from the effluent obtained from the condensation of formaldehyde and propionic acid / J. S. Clovis, J. Dohling, F. J. Nicastro; assignee: Rohm and Haas Company. – № 609337; filing date 02.09.1975; publication date: 09.08.1977.
110. Patent 6670501 US, Process for the production of methyl methacrylate / S. P. Harrison, W. D. Parten, J. Y. Stuart and others; assignee: Lucite International UK Limited. – № 462669; filing date: 10.07.1998; publication date: 30.12.2003.
111. Patent 5877344 US, Polymerization inhibition of acrylates using blends of nitroxides / M. E. Gande, G. T. Cunkle, L. R. Gatechair and others; assignee: Ciba Specialty Chemicals Corporation. – № 876017; filing date 13.06.1997; publication date 02.03.1999.
112. Patent 20100130778 US, Method for producing (meth)acrylic acid / K. Sakamoto, N. Serata, T. Sakai; assignee: Wenderoth, Lind & Ponack L.L.P. – № 451701; filing date 15.05.2008; publication date 27.05.2010.

**ДОДАТОК А**

Таблиця А. 1.

Вплив концентрації МП на швидкість утворення ММА, МАК, ПК і ДЕК

$$(\tau_k = 4 \text{ с}, C_{\text{ФА}} = 0,0359 \text{ моль/дм}^3)$$

T, К	$C_{\text{МП}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$W_{\text{ММА}} \times 10^9$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{\text{МАК}} \times 10^9$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{\text{ПК}} \times 10^9$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{\text{ДЕК}} \times 10^9$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)
683	0,0072	0,5031	4,4820	8,1136	4,0719
	0,0090	0,7377	5,5804	10,1840	4,5692
	0,0120	1,2337	7,2639	13,1324	5,8249
	0,0144	1,7551	7,8526	15,7875	7,0294
653	0,0072	0,3992	4,0557	5,6633	2,0436
	0,0090	0,6175	4,8680	7,1608	2,3203
	0,0120	1,0353	6,1213	9,4563	3,0168
	0,0144	1,4030	6,4911	11,7707	3,7314
623	0,0072	0,3050	2,9584	3,1108	0,9134
	0,0090	0,4212	3,6721	4,1345	1,0525
	0,0120	0,7340	4,6800	5,4956	1,3451
	0,0144	0,8513	4,9265	7,8217	1,8431
593	0,0072	0,1087	0,7548	1,2771	0,4398
	0,0090	0,1342	0,9431	2,1138	0,4574
	0,0120	0,2232	1,2673	3,2664	0,4935
	0,0144	0,2220	1,4155	5,1958	0,5628

Примітка:  $W_i$  – швидкість реакції.

Таблиця А. 2.

Вплив концентрації ФА на швидкість утворення ММА, МАК, ПК і ДЕК

 $(\tau_k = 4 \text{ с}, C_{\text{МП}} = 0,0359 \text{ моль/дм}^3)$ 

T, К	$C_{\text{ФА}},$ моль/дм <sup>3</sup>	$W_{\text{ММА}} \times 10^9,$ моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{\text{МАК}} \times 10^9,$ моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{\text{ПК}} \times 10^9,$ моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{\text{ДЕК}} \times 10^9,$ моль/(м <sup>2</sup> ·с)
683	0,0072	0,1185	2,1102	39,8459	3,6589
	0,0090	0,1242	2,5251	39,5545	3,5124
	0,0120	0,1371	3,2029	39,4129	3,4138
	0,0144	0,1450	3,9704	39,1626	3,3188
653	0,0072	0,0958	1,7419	38,7718	1,3448
	0,0090	0,1014	1,9635	38,5681	1,3207
	0,0120	0,1106	2,4491	38,3175	1,1014
	0,0144	0,1157	2,8876	38,2027	1,1370
623	0,0072	0,0792	0,7688	37,8914	0,4779
	0,0090	0,0823	0,8426	37,6959	0,4547
	0,0120	0,0876	1,1472	37,2399	0,4321
	0,0144	0,0911	1,5475	37,1606	0,4276
593	0,0072	0,0613	0,1144	36,7398	0,1137
	0,0090	0,0652	0,1626	36,5734	0,1068
	0,0120	0,0704	0,2448	36,3758	0,0966
	0,0144	0,0748	0,3085	36,0737	0,0941

Примітка:  $W_i$  – швидкість реакції.

Таблиця А. 3.

Вплив концентрації води на швидкість утворення ММА, МАК, ПК і ДЕК

 $(\tau_k = 4 \text{ с}, T = 593 \text{ К}, C_{\text{МП}} = 0,0047 \text{ моль/дм}^3, C_{\text{ФА}} = 0,0047 \text{ моль/дм}^3)$ 

T, К	$C_{\text{H}_2\text{O}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$W_{\text{ММА}} \times 10^9$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{\text{МАК}} \times 10^9$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{\text{ПК}} \times 10^9$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)	$W_{\text{ДЕК}} \times 10^9$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с)
593	0,063	0,9677	6,6937	20,2937	1,4566
	0,022	0,9321	6,2042	19,6111	1,4855
	0,034	0,9346	6,2955	19,0614	1,4306
	0,047	0,9021	6,2165	20,0675	1,4506

Примітка:  $W_i$  – швидкість реакції.



Таблиця А.4.

Оптимізація процесу газозфазної конденсації МП з ФА  
Т-603 К

[МП] – 0,009 моль/дм<sup>3</sup>, [ФА] – 0,009 моль/дм<sup>3</sup>

$\tau$ , с	$X_{МП}$ , %	$S_{ММА}$ , %	$S_{МАК}$ , %	$S_{ПК}$ , %	$S_{ДЕК}$ , %	$B_{МАК}$ , %
0	0	–	–	–	–	0
0,5	5,5	28,6	14,8	2,1	54,5	2,4
1	10,9	27,4	16,9	4,2	51,6	4,8
1,5	16,3	26,2	18,9	6,2	48,7	7,4
2	21,7	25,1	20,9	8,2	45,9	10,0
2,5	27,1	23,9	22,8	10,2	43,1	12,7
3	32,4	22,8	24,7	12,1	40,4	15,4
3,5	37,6	21,7	26,5	13,9	37,9	18,1
4	42,7	20,7	28,3	15,6	35,4	20,9
4,5	47,7	19,7	30,0	17,2	33,1	23,7
5	52,6	18,8	31,6	18,8	30,9	26,5
5,5	57,4	17,9	33,1	20,2	28,8	29,3
6	61,9	17,1	34,6	21,6	26,8	32,0
6,5	66,2	16,3	36,0	22,9	24,9	34,6
7	70,3	15,6	37,3	24,1	23,0	37,1
7,5	74,0	14,9	38,5	25,3	21,3	39,5
8	77,4	14,3	39,6	26,5	19,6	41,7
8,5	80,4	13,8	40,6	27,6	18,0	43,8
9	83,2	13,3	41,6	28,7	16,4	45,6
9,5	85,5	12,9	42,5	29,8	14,9	47,3
10	87,6	12,5	43,3	30,7	13,5	48,9
10,5	89,4	12,2	44,0	31,6	12,2	50,2
11	90,8	11,9	44,7	32,5	10,9	51,4
11,5	92,1	11,6	45,3	33,2	9,9	52,5
12	93,1	11,4	45,9	33,8	8,9	53,3
12,5	93,9	11,2	46,4	34,3	8,1	54,1
13	94,5	11,0	46,9	34,7	7,4	54,7
13,5	94,9	10,9	47,3	35,0	6,8	55,3
14	95,3	10,7	47,7	35,2	6,3	55,7
14,5	95,5	10,6	48,1	35,4	5,9	56,0
15	95,6	10,4	48,5	35,5	5,5	56,3
15,5	95,7	10,3	48,9	35,6	5,2	56,6
16	95,7	10,2	49,2	35,7	4,9	56,8

## Т-613 К

[МП] – 0,009 моль/дм<sup>3</sup>, [ФА] – 0,009 моль/дм<sup>3</sup>

$\tau$ , с	$X_{МП}$ , %	$S_{ММА}$ , %	$S_{МАК}$ , %	$S_{ПК}$ , %	$S_{ДЕК}$ , %	$B_{МАК}$ , %
0	0	–	–	–	–	0
0,5	6,3	33,5	18,3	2,0	46,2	3,3
1	12,6	31,9	20,1	4,0	44,1	6,6
1,5	18,9	30,3	21,8	5,9	41,9	9,8
2	25,0	28,8	23,5	7,8	39,8	13,1
2,5	31,1	27,4	25,2	9,7	37,8	16,3
3	37,0	26,0	26,8	11,4	35,7	19,5
3,5	42,7	24,7	28,5	13,1	33,7	22,7
4	48,2	23,6	30,1	14,6	31,7	25,9
4,5	53,5	22,6	31,7	16,0	29,7	29,0
5	58,5	21,7	33,2	17,3	27,8	32,1
5,5	63,3	20,9	34,7	18,4	26,0	35,2
6	67,7	20,2	36,1	19,5	24,2	38,1
6,5	71,9	19,5	37,5	20,4	22,6	41,0
7	75,7	18,9	38,8	21,3	21,0	43,7
7,5	79,1	18,3	40,1	22,1	19,5	46,2
8	82,1	17,8	41,2	22,8	18,2	48,4
8,5	84,7	17,3	42,3	23,5	17,0	50,4
9	87,0	16,7	43,2	24,1	15,9	52,1
9,5	88,9	16,2	44,1	24,7	15,0	53,6
10	90,4	15,7	45,0	25,2	14,1	54,9
10,5	91,8	15,2	45,7	25,7	13,4	55,9
11	92,9	14,7	46,4	26,1	12,7	56,8
11,5	93,8	14,3	47,0	26,5	12,1	57,5
12	94,5	13,9	47,6	26,9	11,6	58,1
12,5	95,1	13,5	48,1	27,2	11,1	58,6
13	95,6	13,2	48,6	27,5	10,7	59,1
13,5	96,0	12,9	49,0	27,7	10,3	59,5
14	96,4	12,6	49,5	28,0	9,9	59,8
14,5	96,7	12,4	49,8	28,2	9,6	60,2
15	96,9	12,2	50,2	28,4	9,3	60,4
15,5	97,1	11,9	50,6	28,5	9,0	60,7
16	97,3	11,7	50,9	28,7	8,7	60,9

## Т-623 К

[МП] – 0,009 моль/дм<sup>3</sup>, [ФА] – 0,009 моль/дм<sup>3</sup>

τ, с	X <sub>МП</sub> , %	S <sub>ММА</sub> , %	S <sub>МАК</sub> , %	S <sub>ПК</sub> , %	S <sub>ДЕК</sub> , %	B <sub>МАК</sub> , %
0	0	–	–	–	–	0
0,5	7,0	39,4	24,2	1,5	34,9	4,5
1	14,0	37,5	25,8	3,0	33,8	8,8
1,5	20,9	35,6	27,3	4,5	32,6	13,1
2	27,6	33,8	28,8	5,9	31,5	17,3
2,5	34,2	32,0	30,3	7,4	30,3	21,3
3	40,5	30,4	31,7	8,7	29,2	25,1
3,5	46,6	28,8	33,1	10,1	27,9	28,8
4	52,3	27,4	34,5	11,4	26,7	32,4
4,5	57,7	26,1	35,8	12,6	25,4	35,7
5	62,7	25,0	37,1	13,8	24,1	38,9
5,5	67,3	24,0	38,3	15,0	22,8	41,9
6	71,6	23,1	39,4	16,0	21,5	44,7
6,5	75,4	22,3	40,5	17,0	20,3	47,4
7	78,9	21,5	41,6	17,8	19,1	49,8
7,5	81,9	20,8	42,6	18,6	17,9	52,0
8	84,6	20,2	43,6	19,3	16,9	54,0
8,5	86,9	19,6	44,6	19,9	16,0	55,7
9	88,7	19,0	45,5	20,4	15,1	57,2
9,5	90,4	18,4	46,4	20,8	14,4	58,5
10	91,7	17,9	47,2	21,2	13,7	59,7
10,5	92,9	17,4	48,0	21,5	13,1	60,7
11	94,0	16,8	48,7	21,9	12,6	61,7
11,5	95,1	16,3	49,4	22,2	12,0	62,5
12	96,1	15,8	50,1	22,6	11,5	63,3
12,5	97,2	15,3	50,7	23,0	11,0	64,1
13	98,1	14,8	51,2	23,4	10,6	64,7
13,5	98,1	14,4	51,6	23,7	10,4	64,7
14	98,2	14,0	51,8	23,9	10,3	64,6
14,5	98,3	13,7	52,0	24,0	10,3	64,6
15	98,3	13,4	52,1	24,1	10,5	64,4
15,5	98,4	13,1	52,2	24,1	10,7	64,2
16	98,4	12,8	52,2	24,1	10,9	64,0

## Т-633 К

[МП] – 0,009 моль/дм<sup>3</sup>, [ФА] – 0,009 моль/дм<sup>3</sup>

τ, с	X <sub>МП</sub> , %	S <sub>ММА</sub> , %	S <sub>МАК</sub> , %	S <sub>ПК</sub> , %	S <sub>ДЕК</sub> , %	B <sub>МАК</sub> , %
0	0	–	–	–	–	0
0,5	8,3	34,8	16,9	1,4	46,9	4,3
1	16,6	33,2	19,3	2,8	44,7	8,7
1,5	24,6	31,7	21,5	4,2	42,6	13,1
2	32,5	30,2	23,7	5,5	40,5	17,5
2,5	39,9	28,8	25,9	6,9	38,5	21,8
3	47,0	27,4	27,9	8,2	36,6	26,0
3,5	53,5	26,1	29,8	9,5	34,7	29,9
4	59,5	24,8	31,5	10,7	33,0	33,5
4,5	64,8	23,6	33,1	11,9	31,4	36,7
5	69,5	22,5	34,5	13,0	29,9	39,6
5,5	73,6	21,5	35,8	14,1	28,6	42,1
6	77,1	20,5	37,0	15,1	27,4	44,4
6,5	80,3	19,6	38,0	16,1	26,2	46,3
7	83,0	18,8	39,1	16,9	25,2	48,0
7,5	85,3	18,0	40,0	17,7	24,3	49,5
8	87,4	17,3	40,9	18,4	23,4	50,9
8,5	89,2	16,6	41,8	19,0	22,6	52,1
9	90,8	16,0	42,6	19,5	21,9	53,2
9,5	92,2	15,4	43,4	19,9	21,3	54,3
10	93,4	14,9	44,2	20,2	20,7	55,2
10,5	94,4	14,4	45,0	20,5	20,1	56,0
11	95,2	14,0	45,6	20,8	19,6	56,8
11,5	96,0	13,7	46,2	21,0	19,1	57,5
12	96,6	13,4	46,8	21,2	18,6	58,2
12,5	97,1	13,2	47,3	21,4	18,1	58,7
13	97,6	13,0	47,7	21,6	17,7	59,2
13,5	97,9	12,9	48,1	21,8	17,2	59,7
14	98,2	12,8	48,4	22,0	16,7	60,1
14,5	98,5	12,8	48,7	22,3	16,3	60,5
15	98,7	12,8	48,9	22,5	15,8	60,9
15,5	98,9	12,8	49,2	22,7	15,4	61,3
16	99,1	12,8	49,4	22,9	14,9	61,6

Т-643 К

[МП] – 0,009 моль/дм<sup>3</sup>, [ФА] – 0,009 моль/дм<sup>3</sup>

τ, с	X <sub>МП</sub> , %	S <sub>ММА</sub> , %	S <sub>МАК</sub> , %	S <sub>ПК</sub> , %	S <sub>ДЕК</sub> , %	B <sub>МАК</sub> , %
0	0	–	–	–	–	0
0,5	9,2	29,9	11,9	1,3	57,0	3,8
1	18,2	28,5	13,8	2,5	55,1	7,7
1,5	27,1	27,2	15,7	3,8	53,3	11,6
2	35,6	25,9	17,6	5,0	51,4	15,5
2,5	43,7	24,7	19,5	6,2	49,6	19,3
3	51,2	23,5	21,3	7,4	47,8	23,0
3,5	58,2	22,4	23,0	8,5	46,0	26,4
4	64,3	21,4	24,7	9,6	44,3	29,6
4,5	69,6	20,5	26,3	10,6	42,6	32,5
5	74,2	19,6	27,8	11,6	41,0	35,1
5,5	78,0	18,8	29,2	12,5	39,5	37,5
6	81,2	18,1	30,6	13,4	38,0	39,5
6,5	84,0	17,4	31,9	14,2	36,5	41,4
7	86,2	16,8	33,1	15,0	35,1	43,0
7,5	88,2	16,2	34,3	15,8	33,8	44,5
8	89,8	15,6	35,4	16,5	32,5	45,8
8,5	91,3	15,1	36,5	17,2	31,3	47,0
9	92,5	14,5	37,5	17,8	30,1	48,2
9,5	93,6	14,1	38,5	18,4	29,0	49,2
10	94,6	13,6	39,4	19,0	28,0	50,1
10,5	95,5	13,2	40,2	19,5	27,1	51,0
11	96,2	12,8	41,0	20,0	26,2	51,7
11,5	96,8	12,4	41,7	20,4	25,4	52,4
12	97,3	12,1	42,4	20,8	24,7	53,0
12,5	97,7	11,8	43,0	21,1	24,1	53,6
13	98,1	11,6	43,5	21,4	23,5	54,0
13,5	98,4	11,4	44,0	21,7	23,0	54,5
14	98,7	11,2	44,4	21,9	22,5	54,8
14,5	98,9	11,0	44,8	22,1	22,1	55,2
15	99,1	10,9	45,1	22,3	21,7	55,5
15,5	99,2	10,7	45,5	22,4	21,4	55,8
16	99,4	10,6	45,8	22,6	21,0	56,1

**ДОДАТОК Б**

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Перший заступник

Генерального директора –

головний інженер

ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»

Підсадок І.М.

2015 р.

**А К Т**

**випробувань зразка каталізатора для конденсації метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі**

м. Калуш, Івано-Франківська обл.

“ ” \_\_\_\_\_ 2015 р.

**Комісія в складі:**

від ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" – начальника цеху аналітичного контролю Паня О.І., начальника лабораторії з обслуговування виробництва поліхлорвінілової смоли суспензійної і каустичної соди Проник Л.Б., провідного фахівця технічного відділу, к.т.н. Курташа Ю.А.

від Національного університету "Львівська політехніка" – завідувача кафедри технології органічних продуктів (ТОП), д.х.н., професора Піха З.Г., докторанта кафедри технології органічних продуктів, к.т.н. Івасіва В.В., аспіранта кафедри технології органічних продуктів Небесної Ю.В.

складено даний акт у тому, що за період з " \_ " \_\_\_\_\_ до " \_ " \_\_\_\_\_ 2015 р. у лабораторії з обслуговування виробництва поліхлорвінілової смоли суспензійної і каустичної соди ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" виконано випробування каталізатора для конденсації метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі  $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ , розробленого на кафедрі технології органічних продуктів Національного університету "Львівська політехніка".

Дослідження процесу сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти шляхом конденсації метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі виконано на зразку  $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$  каталізатора (100 г) при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів, температурі 623 К та часі контакту 12 с.

**Отримано результати:**

- вихід метилметакрилату 15 %

- селективність утворення метилметакрилату 16 %
- вихід метакрилової кислоти 48 %
- селективність утворення метакрилової кислоти 50 %.

За період досліджень зниження активності каталізатора не спостерігалось.

Виконані випробування показали, що:

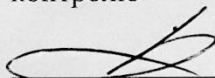
1.  $V_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$  каталізатор є ефективним у процесі сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти конденсацією метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі;
2. Запропонований каталізатор може бути використаний для промислового одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти.

**Від ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ"**

**Від НУ "Львівська політехніка"**

Начальник цеху аналітичного контролю

Завідувач кафедри ТОП


 Паньо О.І.

 Піх З.Г.

Начальник лабораторії з обслуговування виробництва поліхлорвінілової смоли суспензійної і каустичної соди

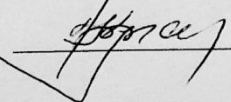
Докторант кафедри ТОП

 Проник Л.Б.

 Івасів В.В.

Провідний фахівець технічного відділу, к.т.н.

Аспірант кафедри ТОП

 Курташ Ю.А.

 Небесна Ю.В.