

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

КУБЦЬКА ІРИНА ІВАНІВНА

УДК 541.128.13

**ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ
ЗА РЕАКЦІЯМИ КОНДЕНСАЦІЇ**

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті «Львівська політехніка»
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: кандидат технічних наук
Небесний Роман Володимирович,
провідний науковий співробітник кафедри технології
органічних продуктів,
Національний університет «Львівська політехніка»

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України, доктор хімічних
наук, професор
Зажигалов Валерій Олексійович,
завідувач відділу окислювальних гетерогенно-
каталітичних процесів Інституту сорбції та проблем
ендоекології НАН України, м. Київ

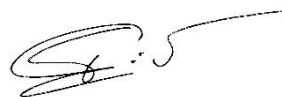
кандидат технічних наук, доцент
Бушуєв Андрій Сергійович,
доцент кафедри хімічних та фармацевтичних
технологій Інституту хімічних технологій
Східноукраїнського національного університету
імені Володимира Даля, м. Рубіжне

Захист відбудеться «5» квітня 2019 року о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, пл. Св. Юра, 3/4, VIII н.к., ауд. 339).

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

Автореферат розісланий «1» березня 2019 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07, д.т.н.,
професор



Б.О. Дзіняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Акрилова кислота (АК) та метилакрилат (МА) є цінними продуктами промисловості органічного синтезу, сумарне світове виробництво яких перевищує 6 млн тонн на рік. Полімерні матеріали на основі акрилової кислоти та метилакрилату використовують для виробництва органічного скла, оптоволоконних кабелів, суперабсорбентів, високоякісної лакофарбової продукції, модифікуючих добавок до бетонів тощо. Основним промисловим методом одержання АК є двостадійне окиснення пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну. Особливістю даного методу є використання сировини виключно нафтового походження, що, з огляду на нестабільний ринок енергоресурсів, може зумовлювати додаткові складнощі економічного характеру. Тому актуальним є розширення сировинної бази акрилатів, розроблення таких способів їх виробництва, що базуються на використанні інших типів сировини.

Одним з найбільш перспективних методів синтезу АК, що викликає значне зацікавлення серед науковців та виробників акрилатних мономерів, є метод альдольної конденсації, який потенційно дозволить з таких доступних речовин як оцтова кислота (ОК) та формальдегід (ФА) отримати відразу АК. Як відомо, в промисловості ФА та ОК синтезують з метанолу, який одержують з синтез-газу, а вихідною сировиною для одержання синтез-газу є метан або кам'яне вугілля. Зважаючи на значно більші світові запаси метану та кам'яного вугілля порівняно з запасами нафти, використання саме цих видів сировини для органічних синтезів є більш перспективним.

Крім того з метою зменшення кількості стадій виробництва акрилової кислоти доцільним є сумістити стадії окиснення метанолу до формальдегіду з процесом альдольної конденсації ФА з ОК на одному каталізаторі в одному реакторі, де утворений при окисненні метанолу ФА далі реагуватиме з ОК з утворенням АК та МА. На даний час каталізаторів, які дозволяють ефективно реалізувати як процес конденсації ОК з ФА, так і сумісне одержання АК та МА окиснювальною конденсацією метанолу з ОК немає. Тому, з огляду на високу перспективність синтезу АК за реакціями конденсації, розроблення більш ефективних каталітичних систем та створення на їх базі основ технології одержання акрилової кислоти є важливим науково-практичним 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 науково-дослідних робіт “Розроблення технології гнучкого за сировиною виробництва акрилатних мономерів” (номер держреєстрації 0117U007175), “Теоретичні основи розроблення нових каталітичних систем для селективних перетворень органічних сполук” (номер держреєстрації 0116U004139) та “Інтенсифікація процесів одержання акрилатних мономерів шляхом суміщення стадій їх

виробництва в присутності нових каталітичних систем” (№ держреєстрації 0115U004703), у виконанні яких приймала участь.

Мета і завдання досліджень. Метою досліджень є розроблення основ технології одержання акрилової кислоти за реакціями альдольної та окиснювальної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом (метанолом). Для досягнення цієї мети потрібно було вирішити такі завдання:

- розробити нові ефективні каталізатори процесу газозфазної альдольної конденсації ОК з ФА до АК;
- встановити вплив якісного та кількісного складу каталізаторів на їх каталітичні властивості в процесі альдольної конденсації ОК з ФА до АК;
- встановити вплив параметрів процесу на конверсію реагентів, селективність та вихід продуктів досліджуваного процесу; вибрати оптимальні умови його здійснення;
- визначити ефективність розроблених каталізаторів у процесі окиснювальної конденсації ОК з метанолом до АК та МА;
- визначити вплив фізико-хімічних властивостей поверхні каталізаторів на їх каталітичні властивості в процесах синтезу АК альдольною та окиснювальною конденсацією;
- встановити вплив модифікації поруватої структури каталізаторів на їх каталітичні властивості в процесах альдольної та окиснювальної конденсації ОК з ФА (метанолом) до АК та МА;
- побудувати математичну модель процесу конденсації метанолу з ОК та виконати його оптимізацію;
- запропонувати принципову технологічну схему одержання АК та МА окиснювальною конденсацією.

Об'єкт досліджень – альдольна та окиснювальна конденсація карбонільних сполук.

Предмет досліджень – альдольна та окиснювальна конденсація оцтової кислоти з формальдегідом (метанолом) на твердих багатокомпонентних каталізаторах у газовій фазі з одержанням акрилової кислоти.

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

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше встановлено закономірності реакції альдольної конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою та окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою на розроблених ефективних каталітичних системах на основі сумішей оксидів бору, фосфору, ванадію та вольфраму, нанесених на носій, попередньо підданий гідротермальній обробці з метою оптимізації його поруватої структури. Показано, що ефективність каталітичних систем на основі суміші оксидів ванадію і вольфраму є більшою порівняно з каталітичними системами,

що містять лише індивідуальні оксиди ванадію чи вольфраму. Визначено, що оптимальним за виходом та селективністю є каталізатор $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ з атомним співвідношенням компонентів $B:P:V:W=3:1:0,18:0,12$. Встановлено, що порувата структура $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізатора суттєво впливає на його активність та селективність утворення продуктів у процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою, а саме, при зміні розміру пор від 31,8 до 9,7 нм селективність утворення акрилової кислоти змінюється від 16,0 % до 74,4 %, а селективність утворення побічного продукту – метилацетату – від 51,1 % до 0,3 %. Встановлено, що найбільш ефективним для синтезу акрилової кислоти і метилакрилату альдольною та окиснювальною конденсацією є $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізатор з переважаючим розміром пор в області 11,1 – 14,8 нм.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено нові, активні та селективні каталізатори з оптимізованою поруватою структурою для процесу газофазної альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом та окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою. Використання розроблених каталізаторів дозволить одержувати акрилову кислоту з високою ефективністю та за меншу кількість стадій, і за потреби отримувати додатково інший цінний продукт – метилакрилат. Встановлено, що гідротермальна обробка силікагелевого носія $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізатора дозволяє регулювати його фізико-хімічні та каталітичні властивості в широких межах. Використання $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізатора з гідротермально обробленим носієм дозволяє одержувати акрилову кислоту із селективністю 93,2 % та підвищити вихід акрилової кислоти до 67,6 % (на 10 %) – без врахування рециркуляції непрореагованих речовин. Застосування створеного каталізатора в процесі одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою дозволяє одержувати акрилати з сумарним виходом 54,7 % за один прохід при сумарній селективності їх утворення 80,1 %.

Створено основи технології одержання акрилової кислоти та метилакрилату і запропоновано принципову технологічну схему їх одержання з сумарним виходом до 81,5 % у випадку рециркуляції непрореагованих оцтової кислоти та метанолу, а також метилацетату, що утворюється в процесі.

Результати випробовувань зразків розроблених каталітичних систем, проведених на ТОВ "Карпатнафтохім" (м. Калуш Івано-Франківської обл.), підтверджують їх високу ефективність у процесах одержання акрилової кислоти та метилакрилату альдольною конденсацією формальдегіду з оцтовою кислотою та окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою; розроблені каталітичні системи рекомендовані до промислового використання.

Особистий внесок здобувача. Автор роботи особисто здійснила аналіз літературних джерел, виконала 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., п.н.с. Небесним Р.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: наукових конференціях "Львівські хімічні читання" (Україна, Львів, 2015, 2017); Міжнародних конференціях молодих вчених „ССТ – 2013, 2015, 2017” (Україна, Львів, 2013, 2015, 2017); Міжнародних конференціях аспірантів та молодих вчених "Молоді вчені на зустрічі зміни сучасних технологій" (Польща, Варшава, 2015, 2016); Шістнадцятій міжнародній конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Україна, Київ, 2015); Дев’ятій Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю „Хімічні проблеми сьогодення” (Україна, Вінниця, 2016); XV Польсько-Українському симпозиумі “Теоретичні та експериментальні дослідження міжфазних явищ та їх технологічних застосувань” (Україна, Львів, 2016); Міжнародній науковій конференції “Хімічна технологія та інженерія” (Україна, Львів, 2017); 7-мій міжнародній конференції з наноматеріалів: застосування та властивості (NAP-2017) (Україна, Затока, 2017); II Симпозиумі “Сучасні проблеми нанокаталізу” NANOCAT-2017 (Україна, Київ, 2017); IX Міжнародній науково-технічній конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-7, APGIP-9) (Україна, Львів, 2016, 2018); Міжнародній конференції з каталізу та хімії поверхні 2018 та 50-ому польському каталітичному колоквиумі (Польща, Краків, 2018).

Публікації. За результатами експериментальних досліджень опубліковано 8 статей у наукових фахових виданнях України, з них 4 статті у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз даних, одержано патент України на винахід, опубліковано 14 тез доповідей на наукових конференціях.

Об’єм та структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, основної частини (6 розділів), висновків, списку використаних джерел (102 найменування), 4 додатків. Матеріали основної частини викладені на 126 сторінках, містять 51 рисунок, 25 таблиць. Загальний обсяг дисертації – 158 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету роботи та завдання досліджень, висвітлено наукову новизну і практичну цінність роботи. Відзначено особистий внесок автора, наведено відомості щодо апробації роботи та публікації, які відображають основний зміст роботи.

У першому розділі здійснено огляд літератури, в яких наведено детальний критичний аналіз методів одержання АК, а також підходи до розроблення каталізаторів конденсації, сформульовано основні ідеї роботи. Показано, що суміщення двох стадій, а саме окиснення метанолу до ФА і альдольної конденсації ОК з ФА, є доцільним, однак вимагає розроблення

більш ефективних каталітичних систем. На основі здійсненого огляду літератури сформульовано мету та завдання роботи.

У другому розділі наведено методики проведення експериментів та аналізів. Наведено методики приготування та модифікації каталізаторів та дослідження їх каталітичних властивостей. Каталітичну активність розроблених каталізаторів досліджували у проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора. Питому площу поверхні каталізаторів та розмір пор розраховували методом Барретта–Джойнера–Халенди з ізотерм адсорбції–десорбції азоту при температурі $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, які одержували за допомогою аналізатора сорбції газу QuantaChrome AutoSorb. Продукти реакцій визначали методом газової хроматографії.

Третій розділ присвячений розробленню каталізаторів процесу альдольної конденсації ОК з ФА, підбору якісного та кількісного складу каталізаторів та оптимізації їх пористої структури. Відомо, що складні каталітичні системи можуть мати більшу каталітичну активність та селективність порівняно з індивідуальними компонентами, які входять до їх складу. На першому етапі досліджень для підвищення ефективності відомого $\text{V}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ каталізатора частково замінено оксид ванадію на оксиди вольфраму чи молібдену, що, як передбачалося, сприятиме підвищенню активності каталізатора при прийнятному рівні селективності утворення АК. Для приготування каталізаторів використано промислово доступні носії – силікагелі марок КСС – 3 та КСКГ.

Таблиця 1 – Склад розроблених каталізаторів

Кт	Носій	Компоненти каталізаторів	Атомне співвідношення В:Р:V:Me	Температура ГТО носія, $^{\circ}\text{C}$	
К ₁	Силікагель марки КСС-3, $S_{\text{пит}} = 600\text{ м}^2/\text{г}$	$\text{V}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--}$	3:1:0,015:0,285	-	
К ₂		$\text{V}_2\text{O}_5\text{--}$	3:1:0,09:0,21	-	
К ₃		$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	3:1:0,18:0,12	-	
К ₄		$\text{V}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--}$	WO_3/SiO_2	3:1:0,06:0,24	-
К ₅				3:1:0,12:0,18	-
К ₆				3:1:0,18:0,12	-
К ₇				3:1:0,24:0,06	-
К ₈	Силікагель марки КСКГ, $S_{\text{пит}} = 365\text{ м}^2/\text{г}$	$\text{V}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--}$	3:1:0,06:0,24	-	
К ₉		$\text{V}_2\text{O}_5\text{--}$	3:1:0,12:0,18	-	
К ₁₀		WO_3/SiO_2	3:1:0,18:0,12	-	
К ₁₁			3:1:0,24:0,06	-	
К ₁₄			$\text{V}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--}$	WO_3/SiO_2	3:1:0,18:0,12
К ₁₅	125				
К ₁₆	150				
К ₁₇	175				
К ₁₈	200				
К ₁₉	225				
К ₂₀	250				

Примітка: Кт – каталізатор, ГТО – гідротермальна обробка.

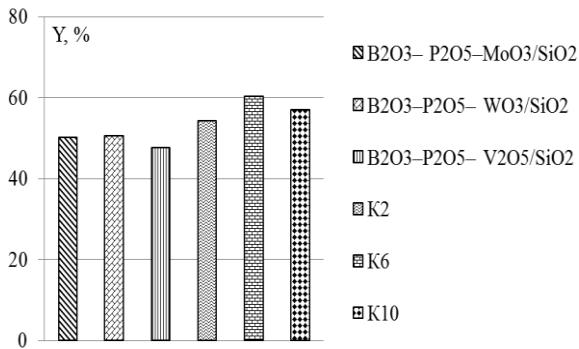


Рис. 1. Порівняння виходу АК в оптимальних умовах

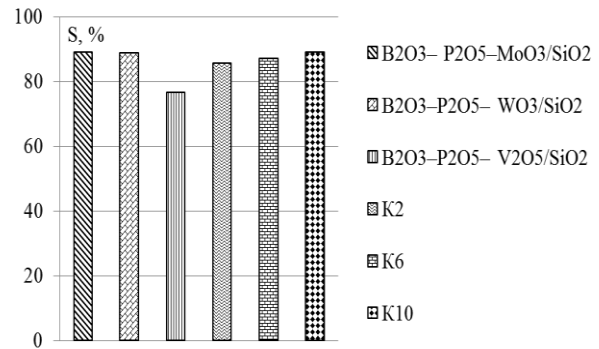


Рис. 2. Порівняння селективності АК в оптимальних умовах

Для досліджень процесу альдольної конденсації ОК з ФА приготовано каталітичні системи на основі сумішей оксидів бору, фосфору, ванадію, молібдену та вольфраму (табл. 1). Каталітичні властивості одержаних каталізаторів досліджено в реакції альдольної конденсації ОК з ФА в температурному діапазоні від 300 до 410 °С, часі контакту 2 – 12 с при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів.

Як видно з рис. 1 та рис. 2 ефективність каталізаторів на основі змішаних оксидів перехідних металів є вищою (вихід АК становить від 54,2 % (K₂) до 60,3 % (K₆)), ніж каталізаторів на основі індивідуальних оксидів перехідних металів (вихід АК становить від 47,6 % (B₂O₃-P₂O₅-V₂O₅/SiO₂) до 50,6 % (B₂O₃-P₂O₅-MoO₃/SiO₂)). При цьому селективність утворення АК залишилася на аналогічному рівні (від 88,8 % на B₂O₃-P₂O₅-WO₃/SiO₂ каталізаторі до 89 % на B₂O₃-P₂O₅-WO₃-V₂O₅/SiO₂ каталізаторі, а для індивідуального B₂O₃-P₂O₅-V₂O₅/SiO₂ каталізатора має найменше значення 76,5 %).

Крім того, порівнюючи каталітичні властивості каталізаторів K₆ та K₁₀, видно, що носій також має помітний вплив на каталітичні властивості, причому якісний та кількісний склад активної фази були збережені. Таким чином, доцільним є дослідження впливу параметрів поруватої структури каталізаторів на їх властивості в реакції альдольної конденсації ОК з ФА в АК та встановлення оптимальних параметрів поруватої структури каталізатора.

Наступним етапом досліджень була оптимізація поруватої структури кращого з розроблених каталізаторів: B₂O₃-P₂O₅-V₂O₅-WO₃/SiO₂ каталізатор з атомним співвідношенням компонентів В:Р:V:W= 3:1:0,18:0,12 (K₁₀) методом гідротермальної обробки (ГТО). Носій (силікагель марки КСКГ) піддавали гідротермальній обробці в паровій фазі при температурах від 100 до 250 °С (з кроком у 25 °С) протягом 3 годин.

Поряд з нанесеним B₂O₃-P₂O₅-V₂O₅-WO₃/SiO₂ каталізатором, для дослідження впливу поруватої структури на каталітичні властивості в процесі альдольної конденсації ОК з ФА в АК використано каталізатори в масі (без носія) – фосфати ванадію, фосфати титану, а також змішані фосфати ванадію-титану – каталітичні системи, що добре відомі в літературі, проте раніше не використовувались в модифікованому вигляді для синтезу акрилатних мономерів за реакціями конденсації.

Показано, що гідротермальна обробка як каталізаторів в масі, так і нанесених дозволяє значно підвищити їх ефективність в процесі альдольної конденсації ОК з ФА. Кращим серед каталізаторів в масі є TiPO_4 каталізатор, оброблений ГТО при $300\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 год (забезпечує вихід АК за один прохід $61,5\%$ при селективності її утворення $80,4\%$ та конверсії ОК $76,4\%$).

Щодо дослідження впливу ГТО нанесеного $\text{V}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{SiO}_2$ каталізатора, то в результаті виконання експериментів встановлено, що ГТО має значний вплив на конверсію реагентів, селективність та вихід цільового продукту – АК. Максимальні значення виходу АК спостерігаються при температурі ГТО $150\text{ }^\circ\text{C}$ для всіх температур здійснення реакції (рис. 3-4). Максимальний вихід АК за один прохід становить $67,6\%$ при температурі ГТО $150\text{ }^\circ\text{C}$ за температури реакції $380\text{ }^\circ\text{C}$.

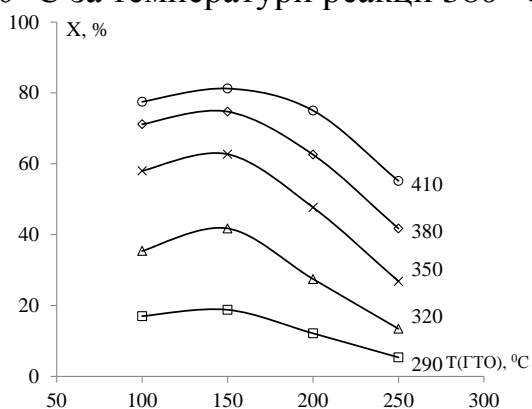


Рис. 3. Вплив температури ГТО та температури реакції на конверсію ОК

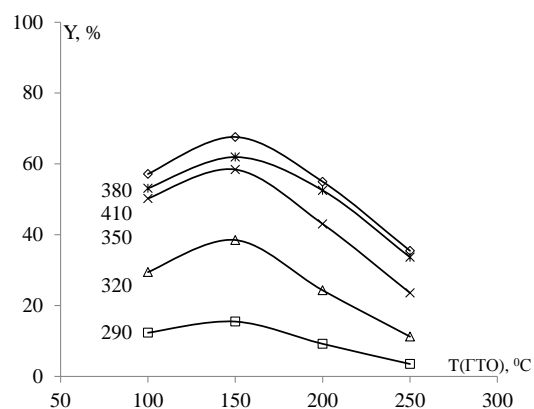


Рис. 4. Вплив температури ГТО та температури реакції на вихід АК

На кращій каталітичній системі (K_{16}) досліджено вплив часу контакту. Встановлено, що в усьому дослідженому інтервалі температур при збільшенні часу контакту селективність утворення АК поступово збільшується до $4 - 8\text{ с}$, а далі практично не змінюється (рис. 5). Так, кращі значення селективностей спостерігаються при температурі $350\text{ }^\circ\text{C}$ і часі контакту 8 с , а саме $93,1\%$.

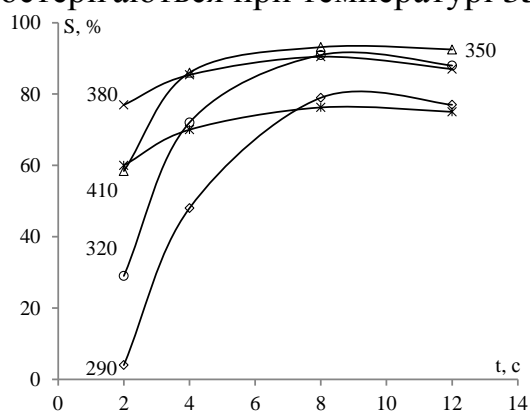


Рис. 5. Вплив часу контакту та температури на селективність АК

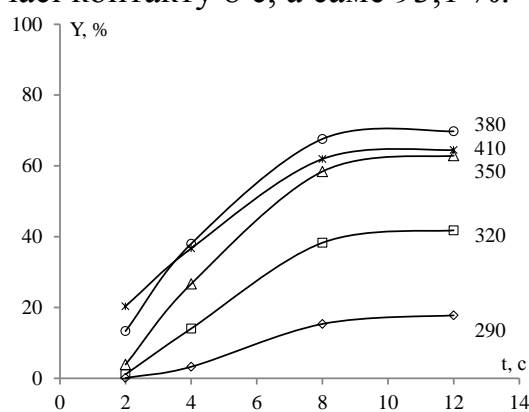


Рис. 6. Вплив часу контакту та температури на вихід АК

Як видно з рис. 6, вихід АК суттєво зростає з часом контакту і температурою до досягнення часу контакту 8 с . Далі зростання виходу є незначним, а тому здійснювати реакцію при часі контакту понад 8 с є

недоцільним. Раціональним часом контакту є 8 с при температурі 380 °С, оскільки при цьому часі контакту спостерігається краща селективність утворення АК; вихід АК при цьому становить 67,6 %.

Отже, оптимальною температурою ГТО, при її тривалості 3 год, є 150 °С. Оптимальними умовами здійснення реакції альдольної конденсації ОК з ФА є температура 380 °С та час контакту 8 с. В зазначених умовах досягнуто виходу АК 67,6 %, при селективності її утворення 93,2 % та конверсії ОК 74,7 %. При використанні носія, який не піддавали ГТО, в аналогічних умовах здійснення реакції вихід акрилової кислоти становить 57 %, при селективності її утворення 89 % та конверсії ОК 64,1 % (катализатор K_{10} , рис. 1-2).

Таким чином, розроблено нові каталітичні системи складу $V_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$. Ефективність катализаторів на основі змішаних оксидів ванадію, вольфраму і молібдену є вищою порівняно за катализатори на основі індивідуальних оксидів перехідних металів. Додаткова гідротермальна обробка катализаторів дозволяє суттєво підвищити ефективність каталітичної системи складу $V_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$. ГТО носія дозволяє збільшити конверсію ОК та вихід АК в процесі альдольної конденсації ОК з ФА на 10 %, порівняно з необробленим катализатором. ГТО також є ефективним інструментом для підвищення ефективності катализаторів в масі, проте на кращому з розроблених масивному катализаторі ($TiPO_4$) максимальний вихід АК є меншим ніж на K_{16} і становить 61,5 % при селективності її утворення 80,4 %.

У четвертому розділі показано можливість суміщення стадій окиснення метанолу до ФА та конденсації утвореного ФА в АК в присутності розроблених $V_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ катализаторів. Встановлено вплив технологічних параметрів процесу, а саме час контакту, температуру та співвідношення реагентів на параметри перебігу процесу, тобто конверсію реагентів, селективність та вихід акрилатів.

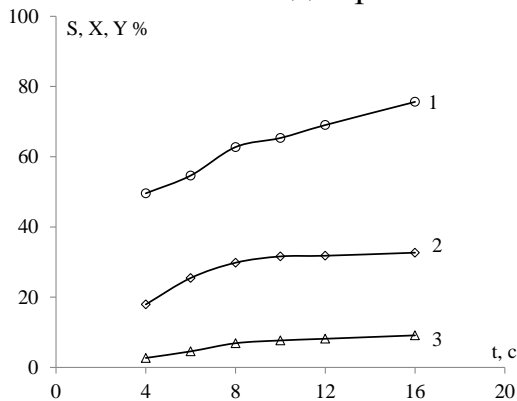


Рис. 7. Вплив часу контакту на ефективну сумарну селективність утворення АК і МА (1), конверсію ОК (2) та сумарний вихід АК і МА (3) у присутності катализатора K_{16} . $T=350$ °С

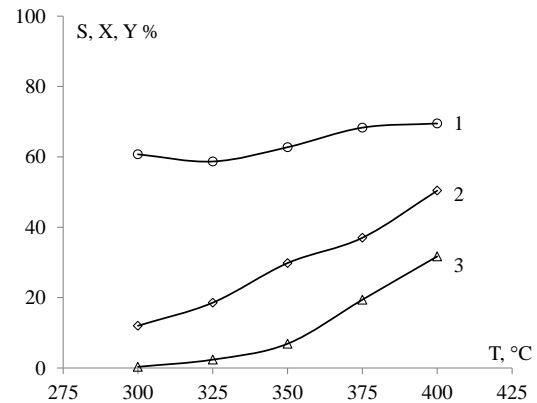


Рис. 8. Вплив температури на ефективну сумарну селективність утворення АК і МА (1), конверсію ОК (2) та сумарний вихід АК і МА (3) у присутності катализатора K_{16} . Час контакту 8 с

Встановлено, що зі збільшенням часу контакту від 4 до 16 с сумарна селективність утворення АК та МА збільшується, проте їх сумарний вихід при збільшенні часу контакту зростає (рис. 7). Оптимальним часом контакту з

технологічної точки зору є 8 с (подальше збільшення часу контакту сприяє росту виходу АК, проте при часі контакту понад 8 с суттєво зменшується питома продуктивність каталізатора по АК), при цьому сумарний вихід акрилатів становить 6,9 %, а сумарна селективність їх утворення 62,7 % при конверсії ОК 29,8 %.

Встановлено, що зі збільшенням температури від 300 до 400 °С сумарна ефективна селективність утворення АК та МА (без врахування перетворення ОК в МАц, оскільки МАц перебуває у рівновазі з ОК і також є вихідним реагентом), а також вихід АК та МА зростає (рис. 8). При температурі 400 °С спостерігається максимальна сумарна селективність утворення АК і МА (69,5 %). Сумарний вихід АК і МА становить 31,7 % при цій же температурі. Отже, кращою температурою процесу одержання АК і МА є 400 °С, при якій максимальний вихід АК і МА становить 31,7 % при часі контакту 8 с.

Збільшення кількості метанолу відносно ОК у вихідній реакційній суміші сприяє росту сумарної селективності та виходу АК і МА (рис. 9). Кращим є співвідношення М:ОК=1,2:1, при якому у присутності каталізатора K_{16} , часі контакту 8 с та температурі процесу 350 °С досягнуто сумарної селективності утворення АК і МА 74,4 % та сумарного виходу АК і МА – 9,6 %. Крім того, співвідношення АК : МА змінюється від 10,6 : 1 при співвідношенні метанол : ОК = 1 : 1 до 3,4 : 1 при співвідношенні метанол : ОК = 1,2 : 1.

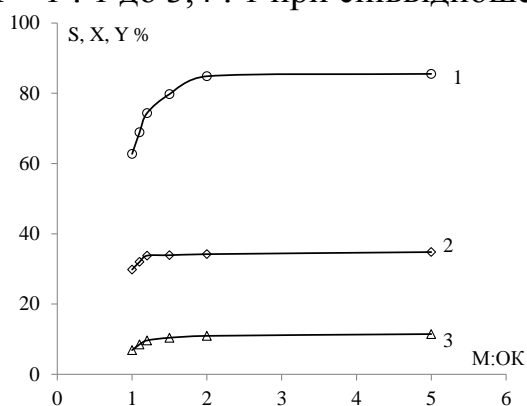


Рис. 9. Вплив співвідношення метанол:ОК на ефективну сумарну селективність утворення АК і МА (1), конверсію ОК (2) та сумарний вихід АК і МА (3) у присутності каталізатора K_{16}

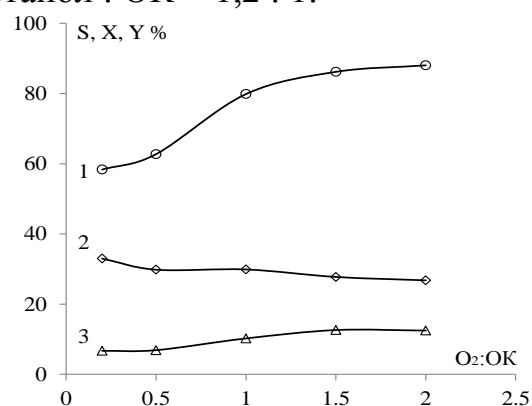


Рис. 10. Вплив співвідношення кисень:ОК на ефективну сумарну селективність утворення АК і МА (1), конверсію ОК (2) та сумарний вихід АК і МА (3) у присутності каталізатора K_{16}

Щодо впливу співвідношення кисень : ОК на сумарну селективність утворення АК і МА, то як видно з рис. 10, при збільшенні співвідношення кисень : ОК сумарна селективність та сумарний вихід АК і МА зростає і становить відповідно 88 % та 12,5 % при співвідношенні кисень : ОК = 2,0:1. Раціональним співвідношенням є кисень : ОК = 1,5:1 (ріст співвідношення кисень : ОК сприяє зменшенню селективності утворення ацетону та метилацетату, не змінює селективність утворення МА і суттєво збільшує селективність та вихід цільового продукту – АК).

У роботі також встановлено вплив температури ГТО носія на ефективність каталізаторів синтезу АК та МА шляхом окиснювальної конденсації ОК з метанолом. Дослідження здійснювали за таких умов: температура 400 °С, час контакту 8 с, мольне співвідношення М:ОК=1,2:1, співвідношення кисень : ОК = 1,5:1. Температура ГТО має значний вплив на каталітичні властивості $V_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізатора і в процесі окиснювальної конденсації. Так, при збільшенні температури ГТО від 100 до 150 °С вихід АК суттєво зростає (рис. 11). Найбільше значення виходу АК спостерігається при температурі ГТО 150 °С і відповідно становить 52,9 %. Вихід МАц зростає зі збільшенням температури ГТО від 100 – 250 °С і становить відповідно від 0,36 – 26,6 %. Вихід МА та АЦ при збільшенні температури ГТО від 100 до 250 °С також змінюється і складає відповідно 0,8 – 12,9 % для АЦ та 2 – 5,8 % для МА.

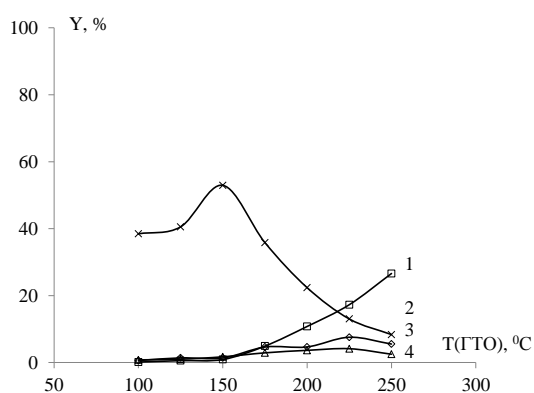


Рис. 11. Вплив температури ГТО на вихід МАц (1), АК (2), АЦ (3), МА (4)

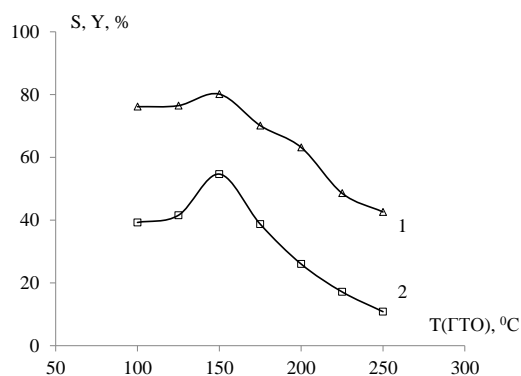


Рис. 12. Вплив температури ГТО на сумарну селективність утворення АК і МА (1) та сумарний вихід АК і МА (2)

Як видно з рис. 12, сумарна селективність АК і МА практично не змінюється в інтервалі ГТО 100 – 150 °С, а при температурі ГТО 175 °С і вище зменшується і становить 42,6 % при температурі ГТО 250 °С. При збільшенні температури ГТО сумарний вихід АК і МА збільшується до температури ГТО 150 °С і становить 54,7 %. Наступне збільшення температури ГТО призводить до плавного зменшення сумарного виходу АК та МА.

Кращим каталізатором для процесу одержання АК та МА є каталізатор, носій якого підданий ГТО при температурі 150 °С. Порівнюючи результати, одержані на модифікованому і немодифікованому каталізаторах встановлено (рис. 13), що попередня ГТО носія каталізатора дозволяє суттєво покращити

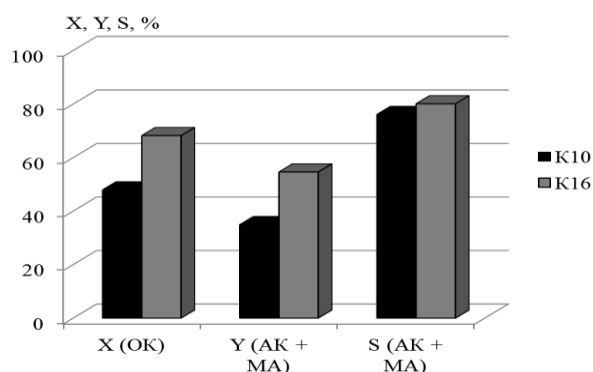


Рис. 13. Порівняння каталітичної активності в оптимальних умовах на каталізаторах K_{10} та K_{16} в процесі окиснювальної конденсації метанолу з ОК

його каталітичні властивості в процесі окиснювальної конденсації ОК з метанолом в АК та МА.

Так, на немодифікованому каталізаторі сумарний вихід акрилатів становить 34,9 % при сумарній селективності їх утворення 76,1 % та конверсії ОК 47,9 %. А на каталізаторі, який пройшов попередню гідротермальну обробку сумарний вихід акрилатів становить 54,7 % при сумарній селективності їх утворення 80,1 % та конверсії ОК 68,2 %.

Таким чином в роботі вперше досліджено закономірності реакції окиснювальної конденсації метанолу з ОК на розроблених ефективних каталітичних системах на основі сумішей оксидів бору, фосфору, ванадію та вольфраму, нанесених на носій, попередньо підданий гідротермальній обробці з метою оптимізації його поруватої структури. Встановлено, що ГТО носія каталізатора дозволяє суттєво підвищити ефективність одержання АК та МА методом окиснювальної конденсації метанолу з ОК. Зокрема, змінюючи температуру ГТО можна суттєво впливати на селективність, так і активність каталізатора в процесі окиснювальною конденсацією метанолу з ОК. На каталізаторі K₁₆ (ГТО 150 °С) сумарний вихід акрилатів становить 54,7 % при ефективній сумарній селективності їх утворення 80,1 % та конверсії ОК 68,2 % при температурі процесу 400 °С та часі контакту 8 с.

У п'ятому розділі досліджено фізико-хімічні властивості розроблених каталізаторів (питому поверхню, розподіл пор за розміром, кислотні властивості поверхні) та їх вплив на активність та селективність каталізаторів в реакціях конденсації. Встановлено, що ГТО має значний вплив на фізико-хімічні властивості каталізатора (табл. 2). Нанесені каталізатори на основі силікагелю після ГТО при 200 – 250 °С мають меншу рівномірність розподілу пор, як і відповідні носії. При збільшенні температури ГТО від 100 до 250 °С питома площа поверхні монотонно зменшується від 245 до 62 м²/г відповідно. Нанесення активної фази на носій супроводжується зменшенням як питомої площі поверхні, так і об'єму пор, але значення загального об'єму пор (V_Σ) майже однакові для всіх нанесених каталізаторів (табл. 2). Це пов'язано з частковим заповненням пор активною фазою.

Таблиця 2 – Параметри поруватої структури нанесених каталізаторів

№	Температура ГТО носія, °С	Свіжий каталізатор			Відпрацьований каталізатор		
		S, м ² /г	V _Σ , см ³ /г	d, нм	S, м ² /г	V _Σ , см ³ /г	d, нм
K ₁₀	Без ГТО	238	0.74	9.7	238	0.69	8.0
K ₁₄	100	245	0.75	9.7	251	0.72	8.7
K ₁₅	125	232	0.74	11.1	241	0.75	9.6
K ₁₆	150	193	0.72	12.6	199	0.74	12.3
K ₁₇	175	130	0.65	14.8	138	0.64	14.8
K ₁₈	200	107	0.73	17.8	110	0.74	17.8
K ₁₉	225	84	0.70	24.4	79	0.69	23.4
K ₂₀	250	62	0.72	31.8	55	0.72	32.0

В роботі також досліджено фізико-хімічні властивості відпрацьованих протягом 8 годин каталізаторів. Згідно результатів досліджень (табл. 2), синтезовані нанесені каталізатори мають термостабільну порувану структуру в умовах реакції: її параметри практично не змінюються в діапазоні температур, в якому проводилися каталітичні випробування.

Відпрацьовані каталізатори на основі немодифікованого вихідного силікагелю КСКГ, а також ті, що піддавалися ГТО при низьких температурах (100 – 125 °С), мають менші значення загального об'єму пор і розміру мезопор, порівняно з відповідними свіжими каталізаторами. Це може бути пов'язано з процесами коксоутворення у вузьких порах (до 10 – 11 нм), які є менш імовірними в порах більшого розміру.

Необхідним етапом дослідження фізико-хімічних властивостей поверхні каталітичних систем на основі силікагелів, що модифіковані ГТО, є визначення кислотних властивостей (поверхневої кислотності та сили кислотних активних центрів каталізатора). Сила кислотних центрів, характеризується температурою максимуму піку десорбції, є близькою для всіх оброблених каталізаторів внаслідок однакового співвідношення компонентів активної фази. Каталізатор на основі вихідного силікагелю є винятком, оскільки його максимум на кривій термопрограмованої десорбції аміаку спостерігається при 172 °С. Це пов'язано з тим, що при зменшенні питомої поверхні (зі збільшенням температури ГТО) покриття поверхні активною фазою очевидно стає більш рівномірним (кількість активної фази є однаковою для всіх каталізаторів – 20 % мас.). Загальна кислотність (в ммоль/г) монотонно зменшується при підвищенні температури ГТО носія (табл. 3). Очевидно, це також пов'язано зі зменшенням площі питомої поверхні (табл. 2). Оскільки значення сили кислотних центрів всіх модифікованих каталізаторів є близькими, то збільшення конверсії ОК та селективності утворення АК на каталізаторах, що модифіковані при температурі 100 – 150 °С може бути пов'язане зі зростанням частки пор більшого діаметру і, як наслідок, додаткова поверхня цих каталізаторів стає доступною для реагентів. Утруднена ж десорбція продуктів реакції з малих пор (11 нм і менше) викликає закоксовування каталізатора, забивання пор і, як наслідок, зменшення конверсії та селективності.

Таблиця 3 – Концентрація кислотних центрів поверхні каталізаторів

№.	Температура ГТО носія, °С	Температура піків, °С	Загальна концентрація кислотних центрів	
			ммоль/г	мкмоль/м ²
K ₁₀	Без ГТО	172	0.44	1.85
K ₁₄	100	207	0.42	1.72
K ₁₅	125	215	0.24	1.05
K ₁₆	150	216	0.16	0.82
K ₁₇	175	233	0.12	0.92
K ₁₈	200	230	0.13	1.21
K ₁₉	225	217	0.10	1.24
K ₂₀	250	220	0.08	1.29

Здійснено аналіз результатів каталітичних випробувань каталізаторів та фізико-хімічних властивостей їх поверхні, який свідчить про вплив поруваної структури каталізаторів на їх ефективність в реакціях конденсації з отриманням АК та МА. Як видно з рис. 14-15, вплив розміру пор на конверсію ОК в процесі окиснювальної конденсації метанолу з ОК є більш вираженим, ніж у процесі альдольної конденсації ФА з ОК. Аналогічно, як і у процесі альдольної конденсації максимальна конверсія ОК спостерігається при розмірі пор 12,6 нм, що відповідає температурі ГТО носія 150 °С.

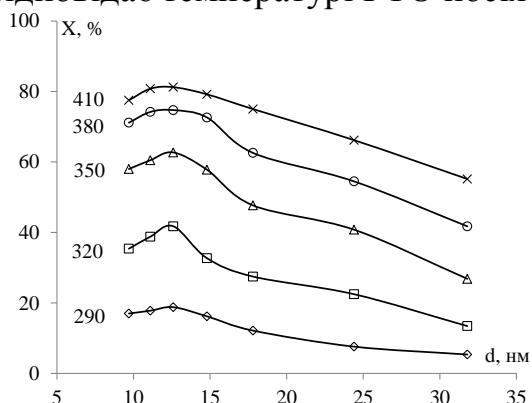


Рис. 14. Залежність конверсії ОК від розміру пор при різних температурах реакції альдольної конденсації ОК з ФА

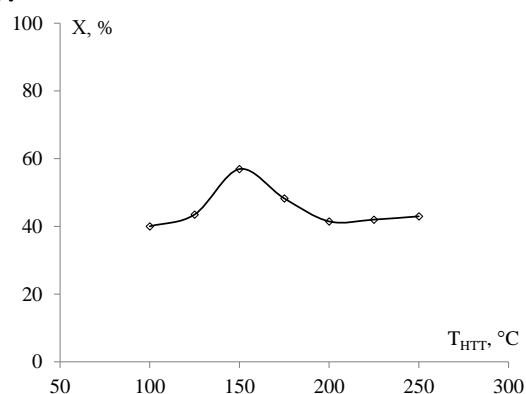


Рис. 15. Залежність конверсії ОК від розміру пор при температурі процесу окиснювальної конденсації 400 °C

Щодо впливу поруваної структури на селективність утворення АК в процесі окиснювальної конденсації, то висока селективність (76,6 – 73,8 %) спостерігається при середньому діаметрі пор каталізатора 9,7 – 12,6 нм, а при подальшому збільшенні розміру пор різко зменшується і становить всього 16,0 % при середньому діаметрі пор каталізатора 31,8 нм, що відповідає температурі ГТО 250 °C (рис. 17).

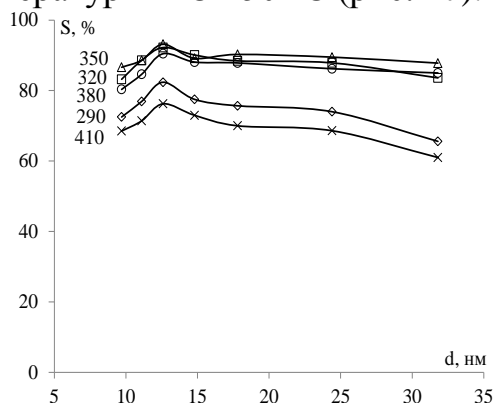


Рис. 16. Залежність селективності утворення АК від діаметру пор каталізатора при різних температурах реакції конденсації ОК з ФА

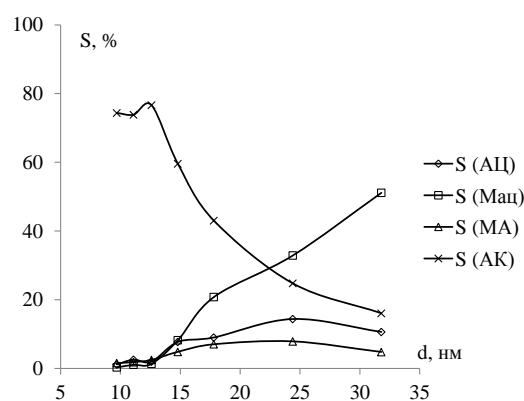


Рис. 17. Залежність селективності утворення продуктів від діаметру пор каталізатора процесу окиснювальної конденсації при 400 °C

Протилежною є залежність селективності утворення Мац від розміру пор. Так, Мац практично не утворюється при діаметрі пор каталізатора до 12,6 нм, а далі селективність його утворення різко збільшується і становить 51,1 % при середньому діаметрі пор 31,8 нм. Щодо селективностей утворення ацетону і

МА, то при діаметрі пор катализатора до 12,6 нм дані продукти утворюються в дуже малих кількостях, а при збільшенні розміру пор їх селективності зростають і досягають максимуму при середньому діаметрі пор 24,4 нм, що відповідає температурі ГТО носія катализатора 225 °С.

Отже, ГТО має значний вплив на фізико-хімічні та каталітичні властивості $V_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ катализатора. Даний метод модифікації поруватої структури є ефективним способом впливу на активність та селективність $V_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ катализатора в процесах альдольної та окиснювальної конденсації.

Шостий розділ присвячений розробленню принципової технологічної схеми одержання АК окиснювальною конденсацією ОК з метанолом в газовій фазі на каталітичній системі $V_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$.

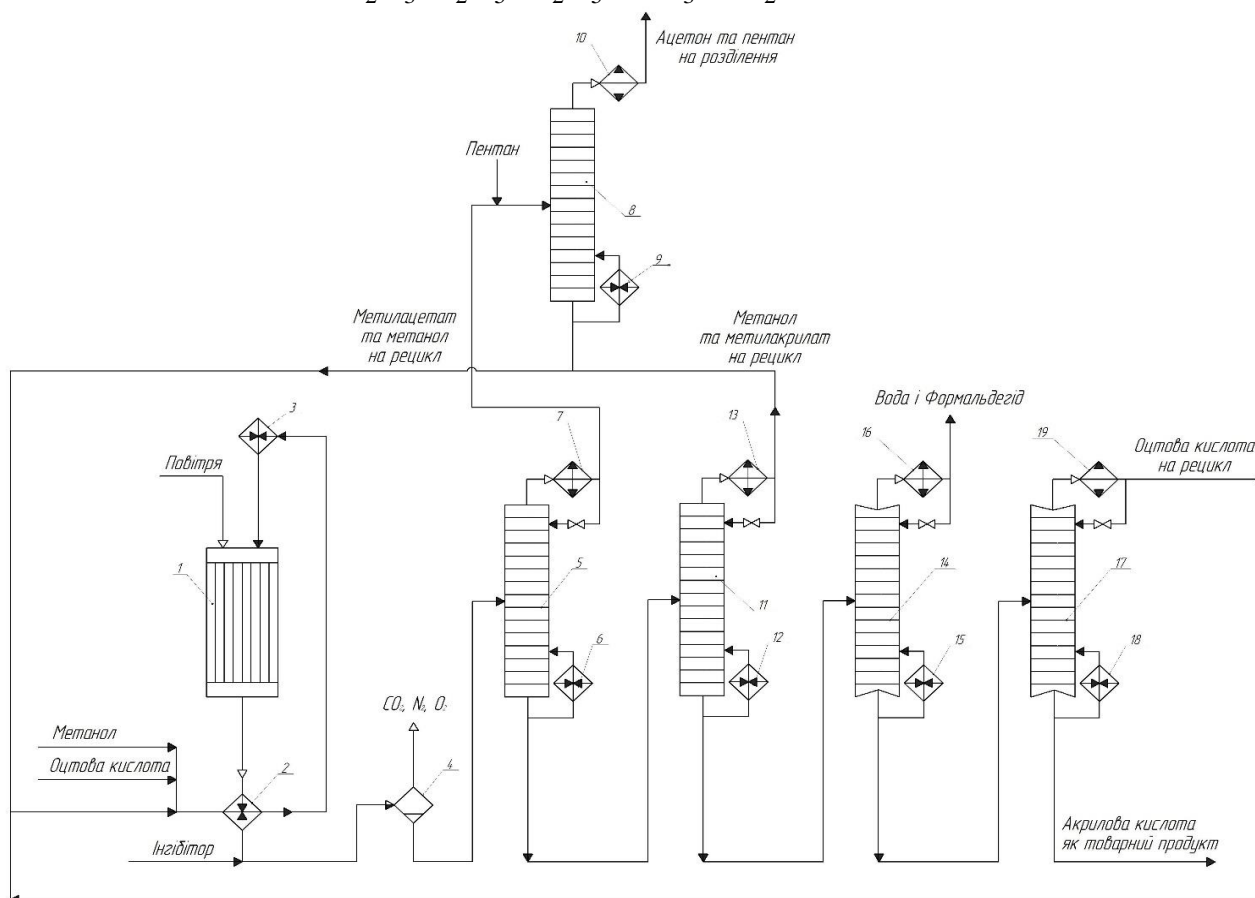


Рис. 18. Принципова технологічна схема одержання акрилової кислоти методом окиснювальної конденсації метанолу та оцтової кислоти в газовій фазі: 1 – реактор; 2, 3 – теплообмінники; 4 – сепаратор; 5, 8, 11, 14, 17 – ректифікаційні колони; 6, 9, 12, 15, 18 – кип’ятильники; 7, 10, 13, 16, 19 – конденсатори

Побудовано модель процесу і встановлено, що оптимальними за виходом параметрами його здійснення є температура – 400 °С, час контакту – 5,1 с. За таких умов (що підтверджується експериментальними даними) одержали наступні результати: ефективна сумарна селективність утворення акрилатів – 81,5 %, сумарний вихід акрилатів – 35,0 %. На основі проведених теоретичних та експериментальних досліджень створено основи технології одержання АК та МА і запропоновано принципову технологічну схему їх одержання з сумарним

виходом до 81,5 % у випадку рециркуляції непрореагованих ОК та метанолу, а також МАц, що утворюється в процесі.

Впровадження запропонованої схеми дозволить розширити сировинну базу виробництва АК, а також суттєво підвищити економічну ефективність виробництва АК. Розраховано витрати на сировину за запропованою технологічною схемою є на 33,6 % нижчі порівняно з існуючим виробництвом АК (з пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну).

ВИСНОВКИ

1. У дисертації наведено теоретичне узагальнення і вирішення науково-практичного завдання – розроблення основ технології одержання акрилової кислоти та метилакрилату альдольною (окиснювальною) конденсацією оцтової кислоти та формальдегідом (метанолом) в газовій фазі на твердих багатокомпонентних каталізаторах, що дозволяє одержувати акрилову кислоту та метилакрилат з високим виходом та селективністю.

2. Розроблено нові ефективні каталітичні системи для процесу одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на основі сумішей оксидів бору, фосфору, ванадію та вольфраму. Показано, що ефективність каталітичних систем на основі суміші оксидів ванадію і вольфраму є більшою порівняно з каталітичними системами, що містять лише індивідуальні оксиди перехідних металів ванадію чи вольфраму. Встановлено оптимальний склад $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізатора (атомне співвідношення компонентів B:P:W:V=3:1:0,18:0,12).

3. Запропоновано простий та ефективний метод модифікації поруватої структури $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізаторів альдольної конденсації шляхом здійснення попередньої гідротермальної обробки носія каталізатора. Застосування гідротермальної обробки носія дозволяє підвищити вихід акрилової кислоти за один прохід від 57,0 % на вихідному каталізаторі до 67,6 % на модифікованому.

4. Встановлено, що застосування $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізатора з оптимізованою поруватою структурою в процесі сумісного одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою дозволяє одержувати акрилати з сумарним виходом 54,7 % за один прохід при сумарній селективності їх утворення 80,1 %.

5. Встановлено, що порувата структура розроблених каталітичних систем має значний вплив на їх активність та селективність в процесах конденсації. Найвища активність спостерігається на каталітичних системах з розміром пор 11,1 – 14,8 нм. Найвища селективність утворення цільового продукту в процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом спостерігається при середньому діаметрі пор каталізатора 12,6 нм. Встановлено, що селективність утворення метилацетату корелює з середнім діаметром пор каталізатора, в той же час селективність утворення акрилової кислоти має зворотню кореляцію з розміром пор. Показано, що процес альдольної та окиснювальної конденсації

найбільш ефективно відбувається в порах середнього діаметру 11,1 – 14.8 нм на кислотних активних центрах помірної сили.

6. Розроблено принципову технологічну схему сумісного одержання акрилової кислоти та метакрилату окиснювальною конденсацією оцтової кислоти з метанолом в газовій фазі. Встановлено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу (час контакту 5,1 с, температура 400 °С), при яких сумарний вихід акрилової кислоти та метилакрилату за один прохід становить 35,0 % при сумарній селективності їх утворення 81,5 %. У випадку рециркуляції непрореагованих оцтової кислоти та метанолу, а також метилацетату, що утворюється в процесі, сумарний вихід акрилатів становить до 81,5 %.

Основний зміст роботи викладено в таких публікаціях:

1. Khalameida S. Catalytic aldol condensation of formaldehyde with acetic acid on titanium phosphates modified by different techniques / S. Khalameida, R. Nebesnyi, Z. Pikh, V. Ivasiv, V. Sydoruk, Yu. Nebesna, **I. Shpyrka**^{*}, B. Charnas, K. Kucio // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2018 – №2(125). – P. 807-825. (**Scopus**).

(Дисертантом досліджено модифіковані фосфати титану у процесі альдольної конденсації оцтової кислоти та формальдегіду)

2. Небесний Р.В. Одержання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти в присутності складних оксидних каталізаторів / Р.В. Небесний, З.Г. Піх, **І.І. Шпирка**^{*}, В.В. Івасів, Ю.В. Небесна, У.В. Фуч // Вісник НТУ «ХП», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХП». – 2015. – № 62 (1171). – С. 125 - 130. (**Index Copernicus**).

(Дисертантом досліджено процес одержання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти)

3. **Шпирка І. І.**^{*} Вплив гідротермальної обробки каталізаторів на їх ефективність у процесі одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою / **І. І. Шпирка**^{*}, Р. В. Небесний, О. М. Орбчук, С. В. Халамейда // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХП». - 2018. – № 26 (1302). – Т. 2. – С. 115-120. (**Index Copernicus**).

(Дисертантом досліджено вплив гідротермальної обробки у процесі одержання акрилової кислоти)

4. **Шпирка І. І.**^{*} Сумісне одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою / **І. І. Шпирка**^{*}, Р. В. Небесний, З. Г. Піх // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХП». - 2018. – № 16 (1292). – С. 191-197. (**Index Copernicus**).

(Дисертантом досліджено, що каталітична система складу В-Р-В-О_x є ефективною у процесі одностадійного одержання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти)

5. Небесний Р.В. Одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації на В₂О₃-Р₂О₅-МоО₃-V₂О₅/SiO₂ каталізаторі в газовій фазі / Р.В. Небесний, **І.І. Шпирка**^{*}, О.А. Петелька, В.В. Івасів, Ю.В. Дмитрук, Н. І. Лапичак // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів – 2015. – № 812. – С. 147–151.

^{*} Прізвище Шпирка змінено на Кубицька у зв'язку з одруженням (свідоцтво про шлюб № 335935 від 6 червня 2018 року)

(Дисертантом встановлено оптимальне співвідношення компонентів для каталітичної системи $V_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$)

6. Небесний Р.В. Підвищення ефективності $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ каталізатора процесу альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом шляхом гідротермальної обробки носія / Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Івасів, В.В. Сидорчук, **І.І. Шпирка***, Н.І. Лапичак // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів – 2016. – № 841. – С. 113–118.

(Дисертантом встановлено оптимальні умови процесу альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом)

7. Небесний Р.В. Дослідження каталітичних властивостей оксидів вольфраму та ванадію у процесі одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації / Р.В. Небесний, З.Г. Піх, **І.І. Шпирка***, К.В. Завалій, А.В. Лук'янчук, А-Б.В. Шатан // Катализ и нефтехимия. – Київ. – 2016. – № 25. – С. 41–44.

(Дисертантом досліджено каталітичні властивості оксидів вольфраму та ванадію у процесі одержання акрилової кислоти)

8. Небесний Р.В. Модифікація поруватої структури $V-Ti-PO_4$ каталізатора та дослідження його ефективності в процесі одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією / Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Сидорчук, В.В. Івасів, С.В. Халамейда, **І.І. Шпирка***, К.В. Завалій, А.В. Лук'янчук // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – Северодонецьк. – 2016. – №5(229). – С. 38-41.

(Дисертантом досліджено $V-Ti-PO_4$ каталізатор в процесі одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом)

9. Патент на винахід №117896 Спосіб одержання каталізатора сумісного синтезу акрилової кислоти та метилакрилату у газовій фазі [Текст]/ Небесний Р.В., Піх З.Г., **Шпирка І.І.***, Івасів В.В., Сидорчук В.В., Халамейда С.В.; заявник Національний університет «Львівська політехніка». – № а201800045; заявл. 02.01.2018; опубл. 10.10.2018, Бюл. № 19, 2018 р.

(Дисертантом досліджено процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в газовій фазі на каталізаторі $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$)

10. Nebesnyi R. Acrylic and Methacrylic Acids Obtaining by Gas-Phase Aldol Condensation of Carbonyl Compounds on $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ Catalysts / R. Nebesnyi, O. Petelka, **I. Shpyrka***// Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists "CCT-2013". Lviv, November 21-23, 2013. P. 38 – 41.

(Дисертантом досліджено $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ каталізатор у процесі альдольної конденсації)

11. **Шпирка І.І.*** Альдольна конденсація оцтової кислоти з формальдегідом на складних оксидних каталізаторах у газовій фазі / **І.І. Шпирка***, Ю.В. Дмитрук, Р.В. Небесний, В.В. Івасів // Шістнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". Київ, 20-22 травня, 2015. С.70.

(Дисертантом встановлено оптимальні умови процесу альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом)

12. Nebesnyi R. Determination of Optimal Parameters of Acrylic Acid Synthesis by Aldol Condensation Method on $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ Catalysts / R. Nebesnyi, **I. Shpyrka***, V. Ivasiv, Y. Dmytruk // 10th International PhD Students and

Young Scientists Conference "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology 2015". Warsaw, September 21-23, 2015. P. 56.

(Дисертантом встановлено оптимальні параметри одержання акрилової кислоти на V_2O_5 - P_2O_5 - WO_3 - V_2O_5/SiO_2 каталізаторі)

13. Nebesnyi R. Single Stage Acrylic Acid Obtaining based on Methanol and Acetic Acid / R. Nebesnyi, **I. Shpyrka**^{*}, A.-B. Shatan, A. Lukiyanchuk, V. Ivasiv, Yu. Nebesna, N. Lapychak // 4th International Academic Conference "Chemistry and Chemical Technology 2015" (CCT – 2015): Proceedings of the 5th International Youth Science Forum "Litteris et Artibus". Lviv, November 26 – 28, 2015. P. 384-385.

(Дисертантом досліджено одностадійне одержання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти)

14. Nebesnyi R. Prospects of single-stage acrylic acid production by catalytic oxidative condensation of methanol and acetic / R. Nebesnyi, Z. Pikh, **I. Shpyrka**^{*}, V. Ivasiv, Yu. Nebesna // Book of abstracts of VIII International Scientific-Technical Conference „Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”. Lviv, May 16-21, 2016. P.75.

(Дисертантом встановлено оптимальні умови процесу одержання акрилової кислоти з метанолу і оцтової кислоти)

15. **Шпирка І.І.**^{*} Одержання акрилової кислоти методом окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою / **І.І. Шпирка**^{*}, Р.В. Небесний, А.В. Шатан, А.В. Лук'янчук // Збірник тез доповідей Дев'ятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю „Хімічні проблеми сьогодення”. Вінниця, 29 - 30 березня 2016. С. 209.

(Дисертантом досліджено процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою)

16. Nebesnyi R.V. Hydrothermal treatment of catalysts carrier as a way to increase their efficiency in the processes of aldol condensation of carbonyl compounds. / R.V. Nebesnyi, Z.G. Pikh, V.V. Ivasiv, V.V. Sydorhuk, S.V. Khalameida, **I.I. Shpyrka**^{*} // XV Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications". Lviv, September 12-15, 2016. P.107.

(Дисертантом встановлено вплив гідротермальної обробки у процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом)

17. Nebesnyi R. Development of Efficient Catalysts for Acrylic Acid Production by Condensation Methods / R. Nebesnyi, Z. Pikh, **I. Shpyrka**^{*}, K. Khoma, K. Zavalii // 11th International PhD Students and Young Scientists Conference "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology 2016". Warsaw, September 19-21, 2016. P. 28.

(Дисертантом встановлено оптимальні параметри одержання акрилової кислоти методами конденсації)

18. Nebesnyi R. The toolbox for solid catalysts porous structure regulation, catalysts characterization and application in acrylic acid synthesis via aldol condensation reaction / R. Nebesnyi, V. Sydorhuk, Z. Pikh, V. Ivasiv, S. Khalameida, Yu. Nebesna, **I. Shpyrka**^{*} // International scientific conference "Chemical Technology and Engineering". Lviv, June 26-30, 2017. P. 202-203.

(Дисертантом досліджено тверді каталізатори у процесі альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом)

19. Nebesnyi R. Synthesis of Acrylic Acid via Aldol Condensation Reaction on Titanium and Mixed Vanadium-Titanium Phosphate Catalysts with Different Porous Structure / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, **I. Shpyrka**^{*}, Yu. Nebesna, V. Sydorhuk, S.

Khalameida // Proceedings of the 2017 IEEE 7 th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017). Zatoka, September 10 – 15, 2017. P. 95.

(Дисертантом встановлено оптимальний каталізатор для процесу альдольної конденсації оцтової кислоти та формальдегіду)

20. Nebesnyi R. Application of hydrothermal method for synthesis of aldol condensation catalysts / R. Nebesnyi, V. Sydorchuk, Z. Pikh, **I. Shpyrka***, S. Khalameida, V. Ivasiv, Yu. Nebesna // II Symposium “Modern problems of nanocatalysis” NANOCAT-2017. Kyiv, September 24 – 29, 2017. P. 95.

(Дисертантом досліджено активність гідротермально оброблених каталізаторів у процесі альдольної конденсації)

21. **Shpyrka I.*** Catalysts of Aldol Condensation of Acetic Acid with Formaldehyde / **I. Shpyrka***, R. Nebesnyi, V. Sydorchuk, S. Khalameida, V. Ivasiv, K. Zavalii // 6 th International Academic Conference “Chemistry & Chemical Technology 2017”: Proceeding of the 7th International Youth Science Forum “Litteris et Artibus”. Lviv, November 23–25, 2017. P. 76-78.

(Дисертантом досліджено процес альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом на оксидних каталізаторах)

22. Nebesnyi R. Hydrothermally treated solid catalysts for acrylic acid synthesis via aldol condensation / R. Nebesnyi, Z. Pikh, V. Sydorchuk, **I. Shpyrka***, S. Khalameida, V. Ivasiv // International Conference of Catalysis and Surface Chemistry 2018 & 50-te Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne. Kraków, March 18 – 23, 2018. P. 193 – 194.

(Дисертантом встановлено оптимальні умови процесу одержання акрилової кислоти)

23. **Шпирка I.*** Сумісне одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою / **I. Шпирка***, Р. Небесний, В. Івасів, К. Завалій // IX Міжнародна науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-9). Львів, травень 14-18, 2018. P.219-222.

(Дисертантом досліджено процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в газовій фазі на каталізаторі $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$)

АНОТАЦІЯ

Кубицька І. І. Основи технології виробництва акрилової кислоти за реакціями конденсації. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, 2019.

Розроблено нові ефективні каталітичні системи для процесу одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на основі сумішей оксидів бору, фосфору, ванадію, молібдену та вольфраму. Застосовано простий та ефективний метод модифікації поруватої структури $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізаторів альдольної конденсації шляхом здійснення попередньої гідротермальної обробки носія каталізатора. Розроблена каталітична система є ефективною у процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою.

Досліджено фізико-хімічні властивості та їх вплив на каталітичні властивості, зокрема встановлено, що порувата структура розроблених

каталітичних систем має значний вплив на їх активність та селективність в процесах конденсації. На основі математичної моделі розраховано та експериментально підтверджено оптимальні технологічні параметри здійснення окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою. Розроблено основи технології одержання акрилової кислоти за реакціями альдольної та окиснювальної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом (метанолом) в газовій фазі.

Ключові слова: акрилова кислота, метилакрилат, альдольна конденсація, окиснювальна конденсація, оксидні каталізатори, гідротермальна обробка.

АННОТАЦИЯ

Кубицкая И. И. Основы технологии производства акриловой кислоты с реакциями конденсации. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – технология продуктов органического синтеза. – Национальный университет "Львовская политехника", Львов, 2019.

Разработаны новые эффективные каталитические системы для процесса получения акриловой кислоты альдольной конденсации уксусной кислоты с формальдегидом на основе смесей оксидов бора, фосфора, ванадия, молибдена и вольфрама. Предложен простой и эффективный метод модификации пористой структуры $V_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ катализаторов альдольной конденсации путем осуществления предварительной гидротермальной обработки носителя катализатора. Разработанная каталитическая система является эффективной в процессе окислительной конденсации метанола с уксусной кислотой.

Исследованы физико-химические свойства и их влияние на каталитические свойства, в частности установлено, что пористые структуры разработанных каталитических систем имеет значительное влияние на их активность и селективность в процессах конденсации. На основе математической модели рассчитаны и экспериментально подтверждено оптимальные технологические параметры осуществления окислительной конденсации метанола с уксусной кислотой. Разработаны основы технологии получения акриловой кислоты с реакциями альдольной и окислительной конденсации уксусной кислоты с формальдегидом (метанолом) в газовой фазе.

Ключевые слова: акриловая кислота, метилакрилат, альдольная конденсація, окислительная конденсація, оксидные катализаторы, гидротермальна обробка.

ABSTRACT

Kubitska I. I. Fundamentals of acrylic acid production technology by condensation reactions. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for obtaining the scientific degree of the candidate of technical sciences of the specialty 05.17.04 "Technology of Organic Synthesis Products" - Lviv Polytechnic National University, 2019.

The dissertation is devoted to the development of basics of the technology for acrylic acid production by aldol (oxidative) condensation of acetic acid and

formaldehyde (methanol) in the gas phase on solid multicomponent catalysts, which allows producing acrylic acid with high yield and selectivity from affordable and cheap raw materials.

The new effective catalytic systems for the process of acrylic acid production by aldol condensation of acetic acid with formaldehyde based on mixtures of boron, phosphorus, vanadium, molybdenum and tungsten oxides were developed. It has been determined that the $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ catalyst, with atomic ratio of components B:P:W:V = 3:1:0.18:0.12, is optimal based on the yield and selectivity desired products. It was established that hydrothermal treatment (HTT) of the silica gel support of $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ catalyst allows to regulate its physical-chemical and catalytic properties in wide range. It is established that the optimum temperature of the HTT, with its duration of 3 hours, is 150 °C. The optimal conditions for the reaction of aldol condensation of acetic acid with formaldehyde are established: the temperature is 380 °C and the contact time is 8 s (on a catalyst with a temperature of HTT of 150 °C). Under these conditions it was possible to reach the yield of acrylic acid 67.6 %, with a selectivity of its formation 93,2 % and conversion of acetic acid 74,7 %. When untreated support was used in the same conditions of the reaction, the yield of acrylic acid is 57 %, with a selectivity of its formation of 89 % and conversion of acetic acid 64,1 %.

The efficiency of the best developed catalytic systems ($B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$) in the process of oxidative condensation of acetic acid with methanol has been established. The effect of technological parameters, namely contact time, temperature and reagents ratio on the parameters of the process, i.e. conversion of reagents, selectivity and yield of acrylates (acrylic acid and methyl acrylate) for $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ catalyst with modified support has been investigated. Optimal conditions for the process are selected: temperature 400 °C; contact time 8 s; ratio of reagents methanol : acetic acid = 1,2: 1; ratio of oxygen : acetic acid = 1,5: 1.

The physical and chemical properties of the developed catalysts (specific surface, pore size distribution, acid surface properties) and their effect on the activity and selectivity of catalysts in condensation reactions have been determined. It has been established that the porous structure of the catalyst significantly influences its activity and selectivity of products formation in the process of oxidative condensation of methanol with acetic acid. It is established that the most effective for the synthesis of acrylic acid and methyl acrylate by aldol and oxidative condensation is a $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5-WO_3/SiO_2$ catalyst with a prevailing pore size in the range of 11,1 – 14,8 nm.

Based on the theoretical and experimental research, the basics of the technology for the production of acrylic acid and methyl acrylate has been developed, and the principal technological scheme of their production with a total yield up to 81.5 % in the case of recycling of unreacted acetic acid and methanol, as well as the formed methyl acetate, is proposed.

Keywords: acrylic acid, methyl acrylate, aldol condensation, oxidative condensation, oxide catalysts, hydrothermal treatment.