

Міністерство освіти і науки України
Національний університет “Львівська політехніка”

На правах рукопису

НЕБЕСНИЙ РОМАН ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 541.128.13

ДИСЕРТАЦІЯ
НАУКОВІ ОСНОВИ І ТЕХНОЛОГІЯ КАТАЛІТИЧНОГО ОДЕРЖАННЯ
НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ЕСТЕРІВ

Спеціальність 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Р. В. Небесний

Науковий консультант – **Піх Зорян Григорович**, доктор хімічних наук,
професор

Ідентичність усіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

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

/Б. Дзіняк/

Львів – 2020

АНОТАЦІЯ

Небесний Р. В. Наукові основи і технологія каталітичного одержання ненасичених карбонових кислот та естерів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу» – Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2019.

Дисертаційна робота присвячена розробленню технології ненасичених карбонових кислот та їх естерів за реакціями альдольної конденсації, окиснювальної конденсації та окиснення на гетерогенних каталізаторах. В роботі розглядаються як окремі, так і суміщені процеси хімічного синтезу з метою одержання індивідуальних продуктів або їх сумішей (ненасичена кислота / ненасичений естер). Значний акцент в роботі зроблено на одержанні акрилової кислоти та метилакрилату, як на одні з найбільш затребуваних мономерів. Основною сировинною базою для запропонованих технологій є оцтова кислота, формальдегід (або метанол) та акролеїн – широкодоступні багатотоннажні продукти. Робота дозволяє вирішити важливу науково-технічну проблему – створити наукові основи та технологію селективного одержання ненасичених карбонових кислот та естерів, яка ґрунтується на розробленні нових каталізаторів реакцій конденсації та окиснення; розширити сировинну базу виробництва ненасичених карбонових кислот та їх естерів.

Виконано огляд науково-технічної літератури і наведено критичний аналіз методів та технологій одержання акрилової кислоти та метилакрилату, а також підходів до розроблення каталізаторів конденсації та окиснення, сформульовано основні ідеї роботи. Показано, що суміщення послідовних стадій синтезу мономерів є перспективним способом інтенсифікації виробництва, однак пов'язане з проблемами контролю селективності реакцій і вимагає розроблення та використання більш ефективних каталітичних систем. Визначено напрямки розроблення нових каталізаторів реакцій конденсації та окиснення. На основі огляду науково-технічної літератури сформульовано мету та завдання роботи.

Описано методики приготування каталізаторів, аналіз їх фізико-хімічних характеристик та дослідження в каталітичних процесах. Ефективність розроблених каталізаторів одержання акрилової кислоти та метилакрилату за реакціями конденсації досліджували у реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром каталізатора. Ефективність розроблених каталізаторів для одержання акрилової кислоти, метилакрилату та їх гомологів за реакціями окиснення досліджували у реакторі періодичної дії. Будову та фізико-хімічні властивості каталізаторів характеризували методами трансмісійної електронної мікроскопії, рентгенофазового аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, раман-спектроскопії, ядерного магнітного резонансу, динамічного розсіювання світла, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, термопрограмованої десорбції аміаку, диференціально-термічного та термогравіметричного аналізу. Продукти реакцій визначали хроматографічним методом. Рідкі продукти визначали використовуючи полум'яно-іонізаційний або мас-спектроскопічний детектор, а газоподібні – детектор по теплопровідності.

Розроблено ефективні каталітичні системи одержання акрилової кислоти за реакціями конденсації формальдегіду або метанолу з оцтовою кислотою. Розроблення нових каталітичних систем базувалося на встановленні закономірностей роботи каталізаторів, пошуку унікальних комбінацій якісного та кількісного складу каталізаторів, а також на встановленні оптимальних параметрів поруватої структури каталізаторів, що в цілому визначає унікальний набір фізико-хімічних властивостей каталізаторів та дозволяє суттєво підвищити їх ефективність у процесах конденсації. У роботі значний акцент зроблено на встановленні зв'язку: умови синтезу каталізатора → фізико-хімічні властивості каталізатора → каталітичні властивості у реакціях конденсації.

Встановлено, що для реалізації процесу конденсації оцтової кислоти з формальдегідом оптимальним за селективністю утворення та виходом цільового продукту є каталізатор складу $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ з атомним співвідношенням компонентів $B:P:V:W = 3:1:0,18:0,12$. Показано, що ефективність каталітичних систем, які містять оксиди ванадію і вольфраму (вихід цільового продукту 57 %)

є вищою порівняно з каталітичними системами, які містять лише індивідуальні оксиди перехідних металів вольфраму чи ванадію (вихід акрилової кислоти до 50 %). Селективність акрилової кислоти (при максимальному виході) на В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторі становить 89 % (при конверсії оцтової кислоти 64,1 %).

В роботі показано, що поряд з якісним та кількісним складом каталізатора на його каталітичні властивості в реакціях конденсації великий вплив має природа використовуваного носія та параметри поруватої структури каталізатора. Здійснено порівняльний аналіз використання різних гідротермальних методів обробки як носіїв, так і готових каталізаторів з метою модифікації поруватої структури каталізаторів та встановлення її оптимальних значень для забезпечення максимальної ефективності роботи каталізаторів.

Встановлено особливості впливу мікрохвильової, механохімічної та гідротермальної обробки носіїв та каталізаторів на їх фізико-хімічні та каталітичні властивості. За оптимальних параметрів проведення механохімічна обробка носія В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора (силікагелю марки КСКГ) з водним розчином компонентів активної фази дозволяє суттєво збільшити питому поверхню (від 238 до 383,3 м²/г) та об'єм пор каталізатора (від 0,74 до 0,98 см³/г) при незначному зниженні розміру пор (від 9,7 до 7,8 нм). Конверсія реагентів в присутності каталізатора, модифікованого механохімічною обробкою, зростає до 72,1 %, селективність утворення акрилової кислоти до 91,3 %, вихід до 65,8 %. За оптимальних параметрів проведення гідротермальна обробка носія каталізатора (силікагелю марки КСКГ) дозволяє при незмінному об'ємі пор (0,74 см³/г) збільшити середній розмір пор (від 9,7 до 12,6 нм) та збільшити доступну для реагентів поверхню (від 178 до 197 м²/г). Конверсія реагентів на каталізаторі, що модифікований ГТО, зростає до 74,7 %, селективність утворення акрилової кислоти - до 90,5 %, вихід - до 67,6 %. Визначено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу: температура 380 °С, час контакту 8 с. Мікрохвильова обробка мало змінює фізико-хімічні і каталітичні властивості.

Зростання конверсії оцтової кислоти на В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторі після ГТО носія пов'язане зі збільшенням питомої поверхні, доступної для

реагентів, та з підвищенням здатності поверхні каталізатора сорбувати оцтову кислоту. Зростання селективності утворення акрилової кислоти пов'язане зі зміною балансу кислотних та основних властивостей поверхні каталізатора. Встановлено, що розмір пор і питома поверхня розроблених каталізаторів впливають на ступінь покриття поверхні активною фазою. Також встановлено, що на поверхні каталізатора, яка сформована порами різного розміру змінюється розподіл елементів активної фази (підтверджено XPS аналізом), що в свою чергу призводить до зміну балансу В-ОН та Р-ОН груп на поверхні каталізатора (підтверджено FTIR аналізами), які є слабкими та середньої сили кислотними центрами, відповідно. Результатом є зміна кислотно-основних властивостей каталізатора (підтверджено термопрограмованою десорбцією аміаку та сорбцією оцтової кислоти). Найвищу селективність в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту показав В-Р-В-В-О_x/SiO₂ каталізатор, носій якого модифікований ГТО при 150 °С. Цей каталізатор характеризується найнижчою концентрацією кислотних активних центрів, вираженою в мкмоль/м², та найвищою здатністю сорбувати оцтову кислоту. Зростання селективності утворення акрилової кислоти на В-Р-В-В-О_x/SiO₂ каталізаторах при підвищенні температури ГТО носія від 100 до 150 °С також пов'язане зі збільшенням середнього розміру пор каталізатора та, як наслідок, суттєвим уповільненням процесів коксовідкладення на поверхні (підтверджено диференціально-термічним та термогравіметричним аналізами).

Встановлено, що гідротермальна обробка є вельми дієвим методом модифікації фізико-хімічних властивостей масивних Ti-PO₄ каталізаторів та покращення їх каталітичних властивостей в реакції конденсації. В даному випадку ГТО також впливає на порувану структуру та кислотні властивості поверхні каталізаторів, проте, більш вираженою є зміна фазового складу каталізатора, що має чіткий вплив на його кислотні та каталітичні властивості. Встановлено вплив параметрів ГТО каталізатора та визначено оптимальні технологічні параметри синтезу акрилової кислоти. Кращим серед Ti-PO₄ каталізаторів є каталізатор, оброблений ГТО при 300 °С протягом 3 год. При

температурі реакції 350 °С та часі контакту 12 с вихід акрилової кислоти становить 61,5 % при селективності її утворення 80,4 %; конверсія оцтової кислоти становить 76,4 %.

Встановлено закономірності роботи $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталітичних систем у процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою, реалізація якого дозволяє скоротити кількість стадій виробництва акрилової кислоти. На першій стадії послідовного процесу метанол окиснюється у формальдегід, після чого останній вступає в реакцію конденсації з оцтовою кислотою в акрилову кислоту. Як зазначено вище, гідротермальна обробка за невисокої температури (150 °С) підвищує активність та селективність $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, яка зазвичай відбувається відносно важко. В той же час, показано, що ГТО носія дещо знижує активність вихідного $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора в процесі окиснення метанолу до формальдегіду, зсуваючи значення оптимальної температури окиснення в область вищих температур (375 – 400 °С), де краще відбувається власне реакція конденсації. Таким чином, завдяки ГТО створюється можливість «синхронізувати» оптимальні температури процесів окиснення і конденсації та збільшити вихід акрилатів з 34,9 % до 54,7 % (порівняно з немодифікованим каталізатором).

Окрім акрилової кислоти, в процесі утворюється невелика кількість іншого цінного мономеру – метилакрилату, який можна виділяти як товарний продукт. Встановлено оптимальні технологічні параметри синтезу акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою: температура 400 °С, час контакту 8 с, співвідношення вихідних реагентів метанол : оцтова кислота = 1,2 : 1; за таких умов сумарний вихід акрилатів складає 54,7 % при сумарній ефективній селективності їх утворення 80,1 %.

Встановлено, що порувата структура має значний вплив на активність та селективність $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізаторів в процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в акрилову кислоту. Показано, що при зміні середнього розміру пор від 31,8 до 9,7 нм селективність акрилової кислоти

змінюється в межах від 16,0 % до 74,4 %, а селективність утворення побічного продукту – метилацетату – змінюється в межах від 51,1 % до 0,3 %. Показано, що найбільш ефективним для одержання акрилової кислоти і метилакрилату за реакціями конденсації є $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатор з переважаючим середнім розміром пор в межах 11,1 – 14,8 нм.

Поряд з розробленням нових каталізаторів конденсації оцтової кислоти з формальдегідом чи метанолом в акрилову кислоту та метилакрилат, яке спрямоване на промислове впровадження синтезу акрилатів за реакціями конденсації та розширення сировинної бази їх виробництва, в роботі розроблено новітні гетерогенні (гетерогенізовані) каталізатори одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів в м'яких умовах (20 – 50 °C) за реакціями окиснення ненасичених альдегідів. Акцент в роботі зроблено на окиснення акролеїну, який є проміжним продуктом багатотоннажного одержання акрилової кислоти з пропілену, а також є проміжним продуктом перспективного “зеленого” методу виробництва акрилової кислоти з гліцерину. Розроблені каталітичні системи дозволяють з винятково високою селективністю (96,7 – 99,1 %) та виходом (89,1 – 91,0 %) одержувати акрилову кислоту та метилакрилат за температури реакції 20 – 50 °C, що робить даний метод енергоощадним.

Висока активність та селективність досягається за рахунок використання Se-вмісних каталізаторів, які іммобілізовані на мікрогель – інтерактивний полімерний матеріал, що може змінювати свої фізико-хімічні властивості (ступінь набухання, гідродинамічний радіус частинки, розчинність) під дією температури. Принциповою перевагою розроблених Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів є можливість перебігу реакції в усьому об'ємі полімерних частинок, оскільки вони володіють розгалуженою 3D-пористою структурою, що дозволяє реагентам без ускладнень проникати всередину мікрогелю. Показано, що за рахунок наявності полімерного носія активних центрів каталізатора (Se-груп) Se-вмісні каталізатори легко виділяються з реакційного об'єму. Повторне використання розроблених мікрогелевих каталізаторів не супроводжується суттєвим зниженням їх активності.

Будову та схему активації Se-вмісного мікрогелевого каталізатора підтверджено методами трансмісійної електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії, раман-спектроскопії, ядерного магнітного резонансу, динамічного розсіювання світла.

Встановлено вплив технологічних параметрів здійснення процесу (температура, тривалість реакції, концентрації реагентів та каталізатора) і впливу природи розчинника на перебіг процесу. Також встановлено, що активність Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів залежить від поруватої структури каталізатора, яка в даному випадку залежить від ступеня набухання в тих чи інших розчинниках і визначається гідродинамічним радіусом частинки каталізатора. Розроблені Se-вмісні мікрогелеві каталізатори також дозволяють одержувати етилакрилат, бутилакрилат, метакрилову кислоту, етакрилову кислоту та кротонову кислоту з відповідних ненасичених альдегідів.

На основі виконаних експериментальних досліджень та теоретичних узагальнень створено основи технології ненасичених карбонових кислот та їх естерів за реакціями конденсації та окиснення і запропоновано принципові технологічні схеми одержання акрилової кислоти та метилакрилату.

Порівняльний аналіз розроблених технологій акрилової кислоти та метилакрилату дозволяє швидко орієнтуватися на попит на дані мономери та вибирати найбільш оптимальну з них (залежно від наявності тієї чи іншої сировинної бази, поточного стану цін). Варто зазначити, що особливу цінність розроблені каталізатори та технологій ненасичених карбонових кислот та естерів за реакціями конденсації і окиснення мають у випадку невеликих виробництв акрилової кислоти, метилакрилату чи їх похідних, коли використання наведених видів сировини – оцтової кислоти, формальдегіду (метанолу), акролеїну (гліцерину) є єдиним способом одержати акрилати.

Ключові слова: реакції конденсації, реакції окиснення, акрилова кислота, метилакрилат, ненасичені карбонові кислоти та естери, оксидні каталізатори, фосфатні каталізатори, мікрогелеві каталізатори, Se-вмісні каталізатори, модифікація поверхні, порувата структура.

**СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ
ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ**

**Статті у наукових фахових виданнях України, які включено до
міжнародних наукометричних баз:**

1. Nebesnyi R. Complex oxide catalysts of acrylic acid obtaining by aldol condensation method / R. Nebesnyi // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. V. 1, N 6(73). – P. 13-16. (**Scopus**).
2. Nebesnyi R. Acrylic acid synthesis by oxidative condensation of methanol and acetic acid on B–P–V–W–Ox/SiO₂ catalyst / R. Nebesnyi, Z. Pikh, I. Kubitska, O. Orobchuk, A. Lukyanchuk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – № 1/6 (97). – P. 21 – 27. (**Scopus**).
3. Nebesnyi R. Low Temperature Acrolein to Acrylic Acid Oxidation with Hydrogen Peroxide on Se-Organic Catalysts / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, T. Kharandiuk, I. Shpyrka, T. Voronchak, A.-B. Shatan // Chemistry & Chemical Technology. – 2019. – V. 13. – № 1. – P. 38–45. (**Scopus**).
4. Pikh Z. Oxidation of unsaturated aldehydes by peracetic acid / Z. Pikh, R. Nebesnyi, V. Ivasiv, A. Pich, S. Vynnytska // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – V. 10. – № 4. – P. 401-411. (**Scopus**).
5. 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. – 2015. – № 62 (1171). – С. 125 - 130. (**Index Copernicus**).
6. Шпирка І.І. Одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на V-TiPO₄ каталізаторах / І.І. Шпирка, Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Сидорчук, В.В. Івасів, С.В. Халамейда, К.В. Завалій. // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2017. – № 32 (1254). – С. 117-122. (**Index Copernicus**).
7. Шпирка І.І. Синтез VPO каталізаторів та їх використання для одержання акрилової кислоти з оцтової кислоти та формальдегіду / І.І. Шпирка, Р.В.

- Небесний, З.Г. Піх, В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2017. – №5 (235). – С. 106-110. (**Index Copernicus**).
8. Шпирка І.І. Одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом в присутності В–Р–W–V–Ox каталізаторів на мезопористих носіях / І.І. Шпирка, Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда, О.В. Цимбаліста, Х.Р. Хома // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2018. – №28(6). – С. 89–92. (**Index Copernicus**).
9. 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. Оробчук, С.В. Халамейда // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2018. – № 26 (1302). – Т. 2. – С. 115-120. (**Index Copernicus**).
10. 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 «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2018. – № 16 (1292). – С. 191-197. (**Index Copernicus**).
11. Небесний Р. В. Виробництво акрилової кислоти: порівняння промислового та нових перспективних методів її одержання / Небесний Р. В. // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2018. – №28(11). – С. 108–111. (**Index Copernicus**).

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Небесний Р.В. Дослідження процесу одержання акрилової кислоти за допомогою 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.

2. Nebesnyi R. Methacrylic acid gas-phase obtaining over $V_2O_3-P_2O_5-MoO_3/SiO_2$ catalysts / R. Nebesnyi // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – 2013. - № 70 (1043). – Р. 200-204.
3. Дмитрук Ю.В. Одержання акрилової кислоти на аеросильних каталізаторах / Ю.В. Дмитрук, Н.І. Лапичак, Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда, О.О. Мацьків, В.О. Зажигалов // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С. 136–139.
4. Небесний Р.В. Одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації на $V_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$ 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. – 2015. – № 812. – С. 147–151.
5. 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. – 2016. – № 841. – С. 113–118.
6. 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. – 2016. –№ 25. – С. 41–44.
7. 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. – 2016. – №5(229). – С. 38-41.

8. Піх З.Г. Сумісне окиснення ненасиченого альдегіду та олефіну / Піх З. Г., Небесний Р. В., Винницька С. І. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Серія : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – № 868. – С. 122–127.
9. Кубіцька І.І. Одержання акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на В–Р–W–V–O_x каталізаторах на основі аеросилів різних марок / І.І. Кубіцька, А.А. Комарецька, Р.В. Небесний // Вісник східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля. – 2018. – №7(248). – С. 38-42.
10. Небесний Р.В. Синтез акрилової кислоти на В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторах, модифікованих механохімічною обробкою / Р.В. Небесний, І.І. Кубіцька, Т.В. Харандюк // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. 2019, т. 29, № 2. С. 131–134.

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав, які включено до міжнародних наукометричних баз:

1. Tan K. H. Selenium-Modified Microgels as Bio-Inspired Oxidation Catalysts / K. H. Tan, W. Xu, S. Stefka, D. Demco, T. Kahrandiuk, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, V. Petrovskii, I. Potemkin, A. Pich // *Angewant Chemie – International edition.* – 2019. – V. 58. – № 29. – P. 9791–9796. (**Scopus**).
2. 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. Sydorchuk, Yu. Nebesna, I. Shpyrka, B. Charmas, K. Kucio // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* – 2018. – P. 807- 825. (**Scopus**).

Патент України на винахід:

1. Пат. №117896 Україна МПК В01J 37/02 (2006.01), В01J 37/08 (2006.01), В01J 27/186 (2006.01), В01J 32/00, В01J 21/00. Спосіб одержання каталізатора сумісного синтезу акрилової кислоти та метилакрилату у газовій фазі /

Небесний Р.В., Піх З.Г., Шпирка І.І., Івасів В.В., Сидорчук В.В., Халамейда С.В. (Україна)- а 2018 00045; Заявл. 02.01.2018. Опубл. 10.10.2018, Бюл.№ 19.

Вибрані публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних наукових конференцій:

1. Nebesnyi R. Prospects of acrylic acid obtaining by gas phase catalytic condensation of acetic acid with formaldehyde / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, V. Zhyznevskiy, Z. Pikh, Yu. Dmytruk // Book of abstracts of V International Scientific-Technical Conference „Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”. – Lviv, April 25-28, 2012. – P. 79.
2. Nebesnyi R. Application of hydrothermal method for synthesis of aldol condensation catalysts / R. Nebesnyi, V. Sydorчук, Z. Pikh, I. Shpyrka, S. Khalameida, V. Ivasiv, Yu. Nebesna // II Symposium “Modern problems of nanocatalysis” NANOCAT-2017. – Kyiv, Ukraine, September 24 – 29, 2017. – P. 95.
3. 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. Sydorчук, S. Khalameida // Proceedings of the 2017 IEEE 7 th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017). Zatoka, Ukraine, September 10 – 15, 2017. – P. 95.
4. Nebesnyi R. Hydrothermally treated solid catalysts for acrylic acid synthesis via aldol condensation / R. Nebesnyi, Z. Pikh, V. Sydorчук, I. Shpyrka, S. Khalameida, V. Ivasiv // International Conference of Catalysis and Surface Chemistry 2018 & 50-te Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne. – Kraków, Poland, March 18 – 23, 2018. – P. 193 – 194.
5. Nebesnyi R. Acrylic acid synthesis. Conventional (oil-based) method vs new approaches / R. Nebesnyi, Z. Pikh // Book of abstracts of VIII International Scientific-Technical Conference „Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”. – Lviv, May 14-18, 2018. – P. 161.

6. Nebesnyi R.V. Acrylic acid synthesis via aldol condensation method using B-P-V-W-Ox catalysts with different supports / R.V. Nebesnyi, Z.G. Pikh, V.V. Sydorчук, S.V. Khalameida, I.I. Shpyrka, K.V. Zavalii // XVI Polish-Ukrainian Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications”. – Lublin, Poland, August 28-31, 2018. – P. 104.
7. Tan. K.H. Bio-inspired Selenium Modified Microgels / K. H. Tan, R. Nebesnyi, I. I. Potemkin and A. Pich // 32nd European Colloid and Interface Society (ECIS) conference, September 2–7, 2018, Ljubljana, Slovenia. – P. 488.
8. Kharandiuk T. Se-microgel Catalysts for Methyl Acrylate and Acrylic Acid Synthesis / T. Kharandiuk, R. Nebesnyi, I. Kubitska, V. Ivasiv, A. Pich, K. H. Tan // EastWest chemistry conference: book of abstracts – Lviv, October 10–12, 2018 – P. 77.

Монографії:

1. Піх З.Г. Окиснення ненасичених сполук. Кінетика, механізми, проблеми селективності реакцій / З.Г. Піх, В.В. Івасів, Р.В. Небесний // Монографія. Видавництво Львівської політехніки. Львів – 2017. 234 с.

ABSTRACT

Nebesnyi R. V. Scientific basics and technology of catalytic production of unsaturated carboxylic acids and esters. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for Doctor of Science degree (technical sciences) of the specialty 05.17.04 "Technology of Organic Synthesis Products" – Lviv Polytechnic National University, 2019.

The thesis is devoted to the development of technology of unsaturated carboxylic acids and their esters by the reactions of aldol condensation, oxidative condensation and oxidation with heterogeneous catalysts. Both individual and combined chemical synthesis processes for the production of individual products or mixtures thereof (unsaturated acid / unsaturated ester) are described in this work. Much emphasis is placed on the production of acrylic acid and methyl acrylate as the most in demand among monomers. The main raw materials for the proposed technologies are acetic acid, formaldehyde (or methanol) and acrolein, widely available industrial products. The work allows to solve important scientific and technical issue – to create scientific basis and technology for selective production of unsaturated acids and their esters based on development of the new catalysts for condensation and oxidation reactions; to expand the raw material base for the production of unsaturated acids and their esters.

The review of scientific and technical literature has been performed along with detailed critical analysis of methods and technologies of acrylic acid and methyl acrylate production, as well as approaches to the development of catalysts for condensation and oxidation; the main ideas of work have been formulated. Combining the sequential stages of the synthesis of monomers is shown to be a promising way of intensifying production, but is associated with problems of controlling the selectivity of reactions and requires the development and use of more efficient catalytic systems. The main directions of new catalysts development for condensation and oxidation reactions are specified. Purpose and task of work are defined on the basis of the review of scientific and technical literature.

Methods for catalysts preparation, their physical and chemical properties analysis and testing of their efficiency in catalytic processes are described. The efficiency of the developed catalysts for the production of acrylic acid and methyl acrylate by condensation reactions was investigated in a flow-type reactor with a fixed catalyst bed. The efficiency of the developed catalysts for the synthesis of acrylic acid, methyl acrylate and their homologues by oxidation reactions was investigated in a batch reactor. The structure and physicochemical properties of the catalysts were characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance, dynamic light scattering, temperature programmed desorption of nitrogen and ammonia, differential thermal and thermogravimetric analysis. The reaction products were determined by chromatographic method. Liquid products were identified by a flame ionization or mass spectroscopic detector, and gaseous products by a thermal conductivity detector.

Effective catalytic systems for the production of acrylic acid by the condensation reactions of formaldehyde or methanol with acetic acid have been developed. The development of new catalytic systems was based on determining catalytic behaviour of the catalysts, searching for unique combinations of qualitative and quantitative of their composition, and also on the ascertaining of optimal parameters of the porous structure of the catalysts, which generally determines the unique set of physicochemical properties of the catalysts and can significantly improve their efficiency in the condensation processes. Much emphasis is placed on the connection: catalyst synthesis parameters \rightarrow physicochemical properties of the catalyst \rightarrow catalytic properties of the catalyst in the condensation reactions.

It is established that for realization of the process of condensation of acetic acid with formaldehyde, the catalyst of composition $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ with the atomic ratio of components $B:P:V:W = 3:1:0.18:0.12$ is optimal based on selectivity and the yield of the target product. It has been shown that the performance of catalytic systems containing vanadium and tungsten oxides (57 % yield of the target product) is higher than that of catalysts containing only tungsten or vanadium transition metal oxides

(acrylic acid yield up to 50 %). The selectivity of acrylic acid (at maximum yield) on the B–P–V–W–O_x/SiO₂ catalyst is 89 % (with acetic acid conversion of 64.1 %).

It is shown that, in addition to the qualitative and quantitative composition of the catalyst, its catalytic properties in the condensation reactions are greatly influenced by the nature of the used support and the parameters of the catalyst's porous structure. Comparative analysis of the use of different hydrothermal methods of treatment of both supports and catalysts was performed in order to modify the porous structure of the catalysts and in order to establish their optimal values to ensure the maximum efficiency of the catalysts.

The influence of microwave, mechanochemical and hydrothermal treatment of supports and catalysts on their physicochemical and catalytic properties has been established. At optimum parameters of the mechanochemical treatment of the catalyst support (silica gel of KSKG brand) with an aqueous solution of the active phase components allows to significantly increase the specific surface area (from 238 to 383,3 m²/g) and the pore volume of the catalyst (from 0.74 to 0.98 cm³/g) with a slight reduction in pores size (from 9.7 to 7.8 nm). The conversion of reagents in the presence of a catalyst modified by mechanochemical treatment increases to 72.1 %, the selectivity of the acrylic acid to 91.3 %, yield to 65.8 %. Hydrothermal treatment of the catalyst support (silica gel brand KSKG) at optimal values of parameters allows to increase the average pore size (from 9.7 to 12.6 nm) and increase the surface available for the reagents (from 178 to 197 m²/g) maintaining constant pore volume (0.74 cm³/g). The conversion of reagents on the catalyst, modified by hydrothermal treatment, increases to 74.7 %, the selectivity of acrylic acid to 90.5 %, yield to 67.6 %. Optimal technological parameters of process were determined: temperature 380 °C, residence time 8 s. Microwave treatment has little effect on the physicochemical and catalytic properties.

The increase in the conversion of acetic acid using the B–P–V–W–O/SiO₂ catalyst with hydrothermally treated support is associated with an increase in the specific surface area available for the reagents and an increase in the ability of the catalyst surface to adsorb acetic acid. The increase in the selectivity of the acrylic acid

is related to the change in the balance of acid and basic properties of the catalyst surface. It is established that the pore size and specific surface area of the developed catalysts affect the degree of surface coverage by the active phase. In pores of different sizes, the distribution of active phase components on the surface changes (confirmed by XPS analysis), which in turn leads to a change in the balance of the B-OH and P-OH groups on the catalyst surface (confirmed by FTIR analyzes), which are weak and medium strength acid centers, respectively. The result is a change in the acid-base properties of the catalyst (confirmed by temperature programmed desorption of ammonia and sorption of acetic acid). The highest selectivity in the reaction of condensation of acetic acid with formaldehyde in acrylic acid was shown by the B-P-V-W-O_x/SiO₂ catalyst whose carrier was modified by hydrothermal treatment at 150 °C. This catalyst is characterized by the lowest concentration of acidic active sites expressed in $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ and the highest ability to adsorb acetic acid. The increase in the selectivity of acrylic acid using B-P-V-W-O_x/SiO₂ catalysts with increase of a hydrothermal treatment temperature of support from 100 to 150 °C is also associated with an increase in the average pore size of the catalyst and, as a consequence, a significant slowdown of coke formation processes on the surface (confirmed by differential thermal and thermographic analysis).

Hydrothermal treatment is found to be a very effective method of modifying the physicochemical properties of bulk Ti-PO₄ catalysts and improving their catalytic properties in the condensation reaction. In this case, hydrothermal treatment also affects the porous structure and acidic properties of the catalyst surface, however, more significant is the change in the phase composition of the catalyst, which has a clear effect on its acidic and catalytic properties. The influence of the catalyst hydrothermal treatment parameters was determined and the optimal technological parameters of acrylic acid synthesis were determined. The best among the Ti-PO₄ catalysts is a catalyst treated with hydrothermal treatment at 300 °C for 3 hours. At a reaction temperature of 350 °C and a residence time of 12 s, the yield of acrylic acid is 61.5 % with the selectivity of 80.4 %; the conversion of acetic acid is 76.4 %.

Catalytic behaviour of the B–P–V–W–O_x/SiO₂ catalysts also was ascertained in the process of oxidative condensation process of methanol and acetic acid, implementation of which allows to reduce the production steps of acrylic acid production. In the first stage of the sequential process, methanol is oxidized to formaldehyde, after which the latter reacts with acetic acid to produce acrylic acid. As mentioned before, hydrothermal treatment at low temperature (150 °C) has previously been shown to increase the activity and selectivity of the B–P–V–W–O_x/SiO₂ catalyst in the condensation reaction of acetic acid with formaldehyde, which usually occurs relatively difficult. At the same time, hydrothermal treatment of the support has been shown to slightly reduce the activity of the initial B–P–V–W–O_x/SiO₂ catalyst in the process of methanol oxidation to formaldehyde, shifting the value of the optimum oxidation temperature to higher temperatures (375 – 400 °C), where condensation reaction occurs better. Thus, thanks to hydrothermal treatment, it is possible to "synchronize" the optimum temperatures of oxidation and condensation processes and increase the yield of acrylates from 34.9 % to 54.7 % (compared to the unmodified catalyst).

In addition to acrylic acid, a small amount of another valuable monomer, methyl acrylate, is formed in the process, which can be isolated and used as a market product. The optimal technological parameters for the synthesis of acrylic acid and methyl acrylate by oxidizing condensation of methanol with acetic acid were established: temperature 400 °C, residence time 8 s, initial reagents ratio methanol: acetic acid = 1.2:1; under such conditions, the total yield of acrylates is 54.7 % with the total effective selectivity 80.1 %.

The porous structure was found to have a significant effect on the activity and selectivity of the B–P–V–W–O_x/SiO₂ catalysts in the process of oxidative condensation of methanol with acetic acid into acrylic acid. It is shown that when the mean pore size changes from 31.8 to 9.7 nm, the selectivity of acrylic acid changes in the range from 16.0 % to 74.4 %, and the selectivity of by-product - methyl acetate changes in the range from 51.1 % to 0.3 %. It is shown that the most effective for acrylic acid and

methyl acrylate production by condensation reactions is B–P–V–W–O_x/SiO₂ catalyst with predominant average pore size in the range of 11.1 - 14.8 nm.

Along with the development of new catalysts for acetic acid condensation with formaldehyde or methanol into acrylic acid and methyl acrylate, which are aimed for the industrial implementation of acrylate synthesis by condensation reactions and expansion of the raw material base of their production, new heterogeneous (heterogenized) catalysts for the production of unsaturated carboxylic acids and their esters under mild conditions (20 – 50 °C) by oxidation of unsaturated aldehydes are developed. Emphasis is placed on the oxidation of acrolein, which is an intermediate product of the industrial production of acrylic acid from propylene, and also is an intermediate product of a promising "green" method of production of acrylic acid from glycerol. The developed catalytic systems allow to achieve exceptionally high selectivity (96.7 – 99.1 %) and yield (89.1 – 91.0 %) of acrylic acid and methyl acrylate at reaction temperatures of 20 – 50 °C, which makes this method energy efficient.

High activity and selectivity are achieved through the use of Se-containing catalysts that are immobilized on a microgel – an interactive polymeric material that can change its physicochemical properties (degree of swelling, hydrodynamic radius of the particle, solubility) under the effect of temperature. A major advantage of the developed Se-containing microgel catalysts is the ability to react throughout the bulk of the polymer particles, since they have a branched 3D porous structure that allows the reagents to easily penetrate the microgel. It is shown that due to the presence of the active centres of the catalyst (Se groups) on the polymeric carrier, the Se-containing catalysts are easily separated from the reaction volume. The reuse of the developed microgel catalysts is not accompanied by a significant decrease in their activity.

The structure and the activation mechanism of the Se-containing microgel catalyst were confirmed by the methods of transmission electron microscopy, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance, and dynamic light scattering.

The influence of technological parameters of process (temperature, reaction time, concentration of reagents and catalyst) and influence of the nature of solvent on

the process are established. It is also found that the activity of Se-containing microgel catalysts depends on the porous structure of the catalyst, which in this case depends on the degree of swelling in certain solvents and is determined by the hydrodynamic radius of the catalyst particle. The developed Se-containing microgel catalysts also allow to obtain ethyl acrylate, butyl acrylate, methacrylic acid, ethyl acrylic acid and crotonic acid from the corresponding unsaturated aldehydes.

Based on the performed experiments and theoretical generalizations, the foundations of the technology of unsaturated carboxylic acids and esters by condensation and oxidation reactions were created and the basic technological schemes of acrylic acid and methylacrylate production were proposed.

Comparative analysis of the developed technologies of acrylic acid and methyl acrylate allows you to quickly focus on the demand for these monomers and choose the most optimal of them (depending on the availability of a raw material base, the current state of prices). It should be noted that the developed catalysts and technologies are most valuable for the production of unsaturated carboxylic acids and esters by condensation and oxidation reactions in the case of small production volumes of acrylic acid, methyl acrylate or their derivatives, when the use of these types of raw materials - acetic acid, formaldehyde (methanol), acrolein (glycerol) is the only way to get acrylates.

Keywords: condensation reactions, oxidation reactions, acrylic acid, methyl acrylate, unsaturated carboxylic acids and ethers, oxide catalysts, phosphate catalysts, microgel catalysts, Se-containing catalysts, surface modification, porous structure.

Апробація основних результатів дослідження на конференціях, симпозіумах, семінарах:

Основні положення дисертації представлялись, обговорювались та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних конференцій та симпозіумів: Міжнародної конференції „Modern problems of physical chemistry” (м. Донецьк, 2011, 2013 р.); Міжнародної науково-технічної конференції „Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (м. Львів, 2012, 2016,

2018 pp.); наукової конференції "Львівські хімічні читання" (м. Львів, 2015, 2017 pp.); Міжнародної конференції молодих вчених "Chemistry and Chemical Technology" (м. Львів, ССТ – 2013, 2015, 2016, 2017); Польсько-українському симпозиумі "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications" (м. Закопане, м. Львів, м. Люблін, 2014, 2016, 2018 pp.); Міжнародної науково-практичної конференції "Nanotechnology and nanomaterials" (Nano – 2015) (м. Львів, 2015 p.); 10-ої, 11-ої Міжнародної конференції аспірантів та молодих вчених "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology" (м. Варшава, Польща, 2015, 2016 pp.); II Міжнародної наукової конференції "Actual Problems of Chemistry and Technology of Organic Substances" (м. Львів, 2015 p.); Дев'ятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю „Хімічні проблеми сьогодення" (м. Вінниця, 2016 p.); 18-ої Міжнародної конференції "School Advanced Materials and Technologies" (м. Паланга, Литва, 2016 p.); Міжнародної наукової конференції "Chemical Technology and Engineering" (м. Львів, 2017 p.); 7-мій міжнародній конференції з наноматеріалів: застосування та властивості (NAP-2017) (Україна, Затока, 2017); II Симпозиумі "Сучасні проблеми нанокаталізу" NANOCAT-2017 (Україна, Київ, 2017); Міжнародній конференції з каталізу та хімії поверхні 2018 та 50-ому польському каталітичному колоквиумі (Польща, Краків, 2018); IV Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів – 2018» (м. Рубіжне, 2018 p.); XVI Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. (м. Дніпро, 2018 p.); Міжнародної наукової конференції «EastWest chemistry conference» (м. Львів, 2018 p.), 32-ій Міжнародній науковій конференції «European Colloid and Interface Society (ECIS) conference» (м. Любляна, Словенія, 2018 p).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СИМВОЛІВ.....	27
ВСТУП.....	28
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ	
ТЕХНОЛОГІЙ НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ЕСТЕРІВ	40
1.1 Промислові процеси синтезу ненасичених карбонових кислот та естерів	40
1.2 Перспективні технології каталітичного одержання ненасичених карбонових кислот та естерів.....	45
1.2.1 Одержання ненасичених карбонових кислот та естерів за реакціями конденсації.....	47
1.2.2. Одержання ненасичених карбонових кислот та естерів за реакціями окиснення.....	62
1.3 Проблеми створення нових технологій одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів	77
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	81
2.1 Вихідні матеріали.....	81
2.2 Методика одержання каталізаторів.....	91
2.2.1 Методика синтезу твердих каталізаторів	91
2.2.2 Методики модифікації носіїв і каталізаторів гідротермальними методами	92
2.2.3 Методика синтезу каталізаторів на мікрогелевому (полімерному) носії	93
2.3 Методика визначення каталітичних властивостей.....	96
2.3.1 Визначення каталітичних властивостей твердих каталізаторів.....	96
2.3.2 Визначення каталітичних властивостей каталізаторів на мікрогелевому (полімерному) носії.....	98
2.4 Методики аналізу продуктів реакцій	100
2.5 Розрахунок параметрів реакцій	102
2.6 Методика визначення фізико-хімічних характеристик поверхні твердих каталізаторів	103

2.7	Методика дослідження коксовідкладення на поверхні каталізатора	105
2.8	Методика визначення фізико-хімічних характеристик каталізаторів на мікрогелевому (полімерному) носії	105
РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ		
КОНДЕНСАЦІЄЮ КАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК		
		107
3.1.	Вплив якісного та кількісного складу каталізаторів на їх каталітичні властивості в процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом; вибір оптимального якісного та кількісного складу каталізатора	107
3.2.	Модифікація нанесених каталізаторів синтезу акрилової кислоти гідротермальними методами.....	123
3.2.1	Мікрохвильова обробка.....	125
3.2.2	Механохімічна обробка.....	129
3.2.3	Гідротермальна обробка.....	138
3.3.	Вплив природи носія В–Р–V–W–O _x каталізатора на параметри синтезу акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом	165
3.4.	Модифікація масивних каталізаторів синтезу акрилової кислоти гідротермальними методами.....	169
3.4.1	Модифікація масивного В–Р–V–W–O _x каталізатора	169
3.4.2	Модифікація масивних фосфатних каталізаторів	173
3.5	Дослідження ефективності В–Р–V–W–O _x /SiO ₂ каталізаторів в процесі синтезу метакрилової кислоти за реакцією конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом	192
3.6	Узагальнення впливу гідротермальних методів модифікації каталізаторів	195
3.7	Висновки	199
РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА МЕТИЛАКРИЛАТУ		
ОКИСНЮВАЛЬНОЮ КОНДЕНСАЦІЄЮ МЕТАНОЛУ З ОЦТОВОЮ		
КИСЛОТОЮ		
		204

4.1 Дослідження ефективності В–Р–V–W–O _x /SiO ₂ каталізатора в реакціях окиснення метанолу, естерифікації оцтової та акрилової кислот з метанолом	206
4.2. Окиснювальна конденсація оцтової кислоти з метанолом в акрилову кислоту та метилакрилат на В–Р–V–W–O _x /SiO ₂ каталізаторах, модифікованих гідротермальною обробкою носія	214
Вплив часу контакту на процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою	215
4.3 Обґрунтування вибору умов модифікації В–Р–V–W–O _x /SiO ₂ каталізатора та вибору технологічних параметрів синтезу акрилової кислоти окиснювальною конденсацією.....	227
4.4 Дослідження ефективності В–Р–V–W–O _x /SiO ₂ каталізаторів в процесі синтезу метакрилової кислоти та метилметакрилату за реакцією окиснювальної конденсації пропіонової кислоти з метанолом	235
4.5 Висновки	237
РОЗДІЛ 5. СИНТЕЗ НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ЕСТЕРІВ ОКИСНЕННЯМ НЕНАСИЧЕНИХ АЛЬДЕГІДІВ	240
5.1 Окиснення ненасичених альдегідів пероксидом водню в присутності Se-вмісних органічних сполук	242
5.1.1 Вплив природи каталізатора на його ефективність в процесі окиснення акролеїну.....	243
5.1.2 Вибір технологічних параметрів синтезу акрилової кислоти окисненням акролеїну	249
5.2 Одержання акрилової кислоти окисненням акролеїну пероксидом водню в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів.....	256
5.2.1 Синтез та характеристика Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів.....	258
5.2.2 Закономірності синтезу акрилової кислоти окисненням акролеїну в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів.....	262

5.3 Сумісне одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів окисненням ненасичених альдегідів пероксидом водню в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів.....	277
5.4 Рециркуляція Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів	280
5.5 Висновки	282
РОЗДІЛ 6. РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ ЕСТЕРІВ, УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	284
6.1 Принципові технологічні схеми процесів	284
6.1.1 Принципова технологічна схема процесу одержання акрилової кислоти за реакцією конденсації оцтової кислоти з формальдегідом	284
6.1.2 Принципова технологічна схема процесу одержання акрилової кислоти за реакцією окиснювальної конденсації метанолу та оцтової кислоти.....	286
6.1.3 Принципова технологічна схема процесу одержання акрилової кислоти за реакцією окиснення акролеїну пероксидом водню в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів у середовищі діоксану	290
6.1.4 Принципова технологічна схема процесу одержання метилакрилату за реакцією окиснення акролеїну пероксидом водню в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів у середовищі метанолу.....	293
6.2 Порівняння технологій виробництва акрилової кислоти та її естерів	296
ВИСНОВКИ	302
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	306
ДОДАТКИ	339

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СИМВОЛІВ

T	температура, К
X	конверсія, %
S	селективність, %
Y	вихід, %
τ_k	час контакту, с
$S_{\text{пит}}$	питома поверхня каталізатора, м ² /г
$V_{\text{об}}$	об'ємна швидкість, с ⁻¹
$V_{\text{п}}$	об'ємна витрата потоку, см ³ /с
АК	акрилова кислота
Акр	акролеїн
АЦ	ацетон
ГТО	гідротермальна обробка
ДМК	диметилкарбонат
ІБС	ізобутиловий спирт
КА	кротоновий альдегід
КК	кротонова кислота
МА	метилакрилат
МАц	метилацетат
МАК	метакрилова кислота
МАкр	метакролеїн
ММА	метилметакрилат
МХВО	мікрохвильова обробка
МХО	механохімічна обробка
ОК	оцтова кислота
ПК	пропіонова кислота
ТБС	трет-бутиловий спирт
ФА	формальдегід

ВСТУП

Актуальність теми. Ненасичені карбонові кислоти та їх естери, зокрема, акрилатні мономерні є багатотоннажними продуктами промисловості органічного синтезу, сумарне світове виробництво яких перевищує 10 млн тонн на рік. Основним напрямком використання акрилатних мономерів є виробництво полімерних матеріалів, які широко застосовуються як у багатотоннажних виробництвах (суперабсорбенти, лакофарбові вироби, модифікуючі добавки до бетонів), так і у високотехнологічних галузях (виробництво оптоволоконних кабелів, імплантатів медичного призначення, систем доставки ліків тощо). Згідно з даними маркетингових досліджень аналітичної компанії ICIS (Chemical Industry News & Chemical Market Intelligence), у довгостроковій перспективі передбачається щорічне зростання попиту на акрилати на рівні 3 – 5 % (300 – 500 тис. тонн на рік).

Традиційною сировиною для одержання акрилатних мономерів у сучасній хімічній промисловості є продукти переробки нафти. Зокрема, основним промисловим методом синтезу акрилової кислоти (АК) є двостадійне окиснення пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну. Метилакрилат (МА) в основному одержують естерифікацією АК з метанолом. Проте, в останні роки все більшої актуальності набуває виробництво органічних сполук з альтернативної сировини. Причинами є залежність економічної ефективності виробництва при використанні традиційних методів від значних коливань на ринку нафти і нафтопродуктів, а також систематичне підвищення уваги світового співтовариства до проблем екології. Саме тому розроблення нових методів синтезу ненасичених карбонових кислот та їх естерів, зокрема, АК та МА з альтернативної сировини є новим перспективним напрямом і має високу актуальність.

Альтернативними методами одержання АК є синтез з метанолу (широкодоступний багатотоннажний продукт) та з гліцерину (широкодоступний і дешевий побічний продукт виробництва біодизелю). Щодо потенційного

впровадження виробництва акрилатів в Україні, то їх синтез на основі метанолу (за схемою метанол \rightarrow оцтова кислота \rightarrow акрилова кислота та метилакрилат) та на основі гліцерину (за схемою гліцерин \rightarrow акролеїн \rightarrow акрилова кислота та метилакрилат) має добрі перспективи завдяки наявності власної сировинної бази.

Ключовою проблемою на шляху до промислової реалізації виробництва ненасичених карбонових кислот та їх естерів методами конденсації залишається недостатня ефективність (активність та селективність) відомих каталізаторів процесів. Що ж до окиснення акролеїну в АК, то вдосконалення цього процесу має значну цінність не тільки з точки зору промислового впровадження синтезу акрилової кислоти з гліцерину, а й з точки зору підвищення ефективності роботи діючих виробництв АК з пропілену через проміжну стадію окиснення акролеїну.

Таким чином, розроблення селективних та високоактивних каталізаторів процесів конденсації карбонільних сполук, окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою (ОК), окиснення ненасичених альдегідів та створення основ технології каталітичного одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів є актуальним, комплексним науково-технічним завданням.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами.

Тематика роботи відповідає науковому напрямку досліджень кафедри технології органічних продуктів Національного університету “Львівська політехніка”: “Теоретичні основи створення вискоелективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів і полімерів”. Робота виконана у рамках Держбюджетних науково-дослідних робіт: “Створення ефективних каталітичних систем для процесів одержання карбонових кислот, естерів та етерів” (номер держреєстрації 0111U001209), “Теоретичні основи розроблення нових каталітичних систем для селективних перетворень органічних сполук” (номер держреєстрації 0116U004139), “Розроблення вискоселективних каталітичних систем синтезу акрилатних мономерів” (номер держреєстрації 0119U002254), а також в рамках НДР за Грантами Президента України для підтримки наукових

досліджень молодих учених "Розроблення альтернативного ресурсозберігаючого та екологічно безпечного методу одержання акрилатних мономерів, що ґрунтується на використанні власних сировинних ресурсів України" (№ держреєстрації 0113U007230), "Інтенсифікація процесів одержання акрилатних мономерів шляхом суміщення стадій їх виробництва в присутності нових каталітичних систем" (№ держреєстрації 0115U004703), "Розроблення основ технології одностадійного сумісного одержання акрилової кислоти і метилакрилату з метанолу та оцтової кислоти" (№ держреєстрації 0117U003689), в рамках НДР за грантом Національного університету "Львівська політехніка" "Розроблення нових каталітичних систем та реакційного вузла процесу сумісного одержання акрилової кислоти та метилакрилату" (№ держреєстрації 0116U008627) та в рамках Держбюджетної науково-дослідної роботи для молодих учених "Розроблення технології гнучкого за сировиною виробництва акрилатних мономерів" (№ держреєстрації 0117U007175). Автор дисертації – керівник усіх НДР за наведеними грантовими програмами (гранти Президента України та грант Національного університету "Львівська політехніка") та Держбюджетної НДР для молодих учених, виконавець за іншими НДР.

Мета і завдання досліджень.

Метою роботи є розроблення наукових основ і технології каталітичних процесів одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів за реакціями конденсації та окиснення.

Завдання досліджень:

- розробити каталізатори одержання АК конденсацією ФА з ОК у газовій фазі та встановити вплив якісного і кількісного складу каталітичних систем на їх ефективність;
- встановити закономірності впливу технологічних параметрів на перебіг процесу конденсації ФА з ОК в АК та оптимальні параметри здійснення процесу з використанням розроблених каталізаторів;

- встановити вплив гідротермальної обробки (ГТО), механохімічної обробки (МХО) та мікрохвильової обробки (МХВО) носіїв та каталізаторів на їх фізико-хімічні та каталітичні властивості в реакціях конденсації;
- встановити ефективність кращих каталітичних систем в процесі конденсації пропіонової кислоти (ПК) з ФА в метакрилову кислоту (МАК), окиснювальної конденсації метанолу з ОК та ПК в АК та МА та метилметакрилат (ММА) відповідно;
- встановити закономірності впливу технологічних параметрів на перебіг процесу окиснювальної конденсації метанолу з ОК в АК та МА, встановити оптимальні параметри здійснення процесу;
- визначити фізико-хімічні властивості поверхні розроблених каталітичних систем та встановити зв'язок: параметри синтезу каталізатора – фізико-хімічні властивості каталізатора – активність і селективність каталізатора при одержанні АК та МА за реакціями конденсації;
- розробити високоактивні та високоселективні каталітичні системи окиснення ненасичених альдегідів у відповідні ненасичені карбонові кислоти та їх естери в присутності пероксиду водню у рідкій фазі на мікрогелевих (гетерогенізованих) каталізаторах;
- встановити закономірності впливу будови мікрогелевого каталізатора та впливу технологічних параметрів на перебіг процесів окиснення та окиснювального алкоксилування ненасичених альдегідів до відповідних ненасичених карбонових кислот та їх естерів;
- розробити технологічні схеми виробництва акрилатних мономерів за реакціями конденсації та окиснення і запропонувати методи виділення та повторного використання мікрогелевого каталізатора;
- виконати порівняльний аналіз розроблених каталізаторів та технологій синтезу акрилатних мономерів та розробити рекомендації щодо вибору способу виробництва акрилатних мономерів.

Об'єкт дослідження – технології синтезу ненасичених карбонових кислот і їх естерів за реакціями конденсації та окиснення.

Предмет дослідження – каталітичні реакції конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом, метанолом та окиснення ненасичених альдегідів.

Методи дослідження. Ефективність розроблених каталітичних систем досліджено в газофазному реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром каталізатора та в рідиннофазному реакторі з мішалкою з мікрогелевим каталізатором. Аналіз продуктів реакцій здійснювали методом газової хроматографії (GC).

Фізико-хімічні дослідження каталізаторів виконано методами трансмісійної електронної мікроскопії (TEM), рентгенофазового аналізу (XRD), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS), ІЧ-спектроскопії (FTIR), раман-спектроскопії, ядерного магнітного резонансу (NMR), динамічного розсіювання світла (DLS), низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (BET, ВН), термопрограмованої десорбції аміаку (TPD), диференціально-термічного та термогравіметричного аналізу (DTA, TGA).

Наукова новизна одержаних результатів.

На основі систематичних досліджень встановлено залежності технологічних показників процесів синтезу ненасичених карбонових кислот та їх естерів за реакціями конденсації та окиснювальної конденсації від складу та параметрів поруватої структури твердих каталізаторів, сформованої гідротермальними методами; встановлено закономірності впливу будови Se-вмісних каталізаторів на основі мікрогелевих (полімерних) носіїв на технологічні показники процесів одержання ненасичених карбонових кислот та естерів за реакціями окиснення. При цьому вперше:

- Встановлено, що розроблений $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатор за оптимального якісного та кількісного складу проявляє високу активність водночас у реакціях окиснення, конденсації та естерифікації і тому є ефективним в процесі сумісного одержання акрилової кислоти та

метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою; виявлено кореляцію між розміром пор $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора і селективностями утворення акрилової кислоти (коефіцієнт парної кореляції $-0,96$), метилацетату ($0,99$) та метилакрилату ($0,64$), що дозволяє змінюючи розмір пор каталізатора (визначається температурою гідротермальної обробки носія) впливати на напрям перебігу реакції та регулювати співвідношення цільових продуктів.

- Показано, що гідротермальна модифікація поруватої структури SiO_2 -носія впливає на розподіл компонентів активної фази $B-P-V-W-O_x$ на поверхні каталізатора і змінює його кислотно-основні та каталітичні властивості в реакціях конденсації, забезпечує формування на поверхні слабких і помірної сили активних центрів, підвищує здатність сорбувати оцтову кислоту, що в комплексі дозволяє підвищити ефективність каталізаторів процесів конденсації.
- Встановлено, що в процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом найвищою активністю та селективністю характеризуються каталізатори кислотного типу: $B-P-V-W-O_x/SiO_2$, $TiPO_4$, що характеризуються широким розподілом пор за розміром (мультимодальною мезопористою структурою), питомою поверхнею в межах $90-200 \text{ м}^2/\text{г}$, переважуючою часткою пор розміром пор $10-20 \text{ нм}$, об'ємом пор $0,5-1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ та які не містять мікропор чи мезопор розміром менше 8 нм ; зазначені параметри поверхні та поруватої структури каталізаторів можна ефективно контролювати шляхом гідротермальної обробки каталізатора або його носія.
- Встановлено, що мікрохвильова, механохімічна та гідротермальна обробка SiO_2 -носія чи $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ -каталізатора, а також $TiPO_4$ -каталізатора суттєво впливає на фізико-хімічні та каталітичні властивості каталізаторів і дає змогу підвищити конверсію реагентів та селективність утворення акрилової кислоти в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом або метанолом.

- Показано, що природа носія впливає на ефективність $B-P-V-W-O_x$ каталізаторів, при цьому найвищі селективність та вихід акрилової кислоти в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом одержано при використанні носіїв SiO_2 та TiO_2 (анатаз), вихід акрилової кислоти становить 67,6 та 58,8 % при селективності її утворення 90,5 та 92,1 % відповідно.
- Показано, що розроблені Se-вмісні мікрогелеві каталізатори дозволяють здійснювати реакцію не тільки на зовнішній поверхні полімерного каталізатора, але і в його об'ємі; показано, що ефективність Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів не поступається ефективності низькомолекулярних органічних і неорганічних Se-вмісних сполук.
- Встановлено, що Se-вмісний зшивач (біс(11-гідроксиундецил)диселенід), інтегрований в структуру мікрогелю на основі полівінілкапролактаму, проявляє високу селективність в процесах окиснення (окиснювального алкоксилування) ненасичених альдегідів пероксидом водню до відповідних ненасичених карбонових кислот (естерів) що пов'язано з розщепленням Se-Se-ланок внаслідок дії пероксиду водню та утворенням $-Se(O)OH$ груп, які проявляють каталітичну активність.
- Показано, що при окисненні ненасичених альдегідів пероксидом водню у спиртах на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах будова спирту впливає на співвідношення кислота : естер – при збільшенні довжини вуглецевого ланцюга спирту вихід ненасиченого естеру зменшується, а ненасиченої кислоти зростає.
- Встановлено, що утворення акрилової кислоти та метилакрилату при окисненні акролеїну пероксидом водню в спиртах на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах відбувається за окремими реакціями окиснення та окиснювального алкоксилування, а естерифікація кислоти чи гідроліз естеру не відбувається.

Практична цінність одержаних результатів:

- Розроблено склад ефективного В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора та спосіб його одержання із застосуванням попередньої гідротермальної обробки носія, що дозволяє підвищити вихід акрилової кислоти на 17,5 % (до 67,6 %) порівняно з вихідним В–Р–W–O_x/SiO₂ каталізатором на основі необробленого носія. Спосіб одержання каталізатора захищено патентом України на винахід (Пат. №117896, а 2018 00045).
- На основі створеної високоефективної каталітичної системи В–Р–V–W–O_x/SiO₂ розроблено технологію одержання акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом або метанолом. Показано, що попередня гідротермальна обробка носія дає змогу покращити ефективність каталізатора в процесах одержання акрилової кислоти та метилакрилату за реакціями конденсації.
- Встановлено, що за оптимального складу В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора зі співвідношенням компонентів В:Р:V:W = 3:1:0,18:0,12 забезпечується селективність утворення акрилової кислоти – 90,5 % та її вихід – 67,6 % у процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, і ефективна сумарна селективність утворення акрилової кислоти і метилакрилату – 80,1 % та їх сумарний вихід – 54,7 % у процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою.
- Показано, що гідротермальна обробка як носія В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора, так і Ti-PO₄ каталізатора, дозволяє сповільнювати процеси коксоутворення на поверхні каталізаторів, що підтверджується даними диференціально-термічного та термогравіметричного аналізу.
- Розроблений В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатор є ефективним у процесі одержання метакрилової кислоти за реакціями конденсації; при цьому максимальний вихід метакрилової кислоти становить 53,4 % при селективності її утворення 85,5 %.
- Розроблено технологію одержання акрилової кислоти та її естерів окисненням акролеїну пероксидом водню в присутності Se-вмісних

органічних сполук, інтегрованих в структуру мікрогелю на основі полівінілкапролактаму. Розроблені Se-вмісні мікрогелеві каталізатори здатні до агрегації під впливом температури чи ряду органічних розчинників, що дозволяє здійснювати синтез в умовах колоїдного розчину, а після попереднього осадження каталізатора легко його відділяти і повторно використовувати.

- Встановлено, що мікрогелевий каталізатор з кількістю Se-вмісних ланок (1 % мас.) дозволяє одержувати акрилову кислоту в діоксані при селективності її утворення 96,8 % та виході 91,0 %; мікрогелевий каталізатор з кількістю Se-вмісних ланок (2 % мас.) дозволяє одержувати метилакрилат та акрилову кислоту в метанолі із сумарною селективністю 99,1 % та сумарним виходом 89,1 % у м'яких умовах реакції (атмосферний тиск, температура 50 °C).
- Показано, що Se-вмісні мікрогелеві каталізатори за температури 50 °C також є ефективними в процесах одержання метакрилової кислоти (вихід 44,9 %), етилакрилової кислоти (вихід 29,0 %), кротонової кислоти (вихід 63,0 %) та сумісного одержання акрилової кислоти і етилакрилату (вихід 59,7 %), акрилової кислоти і бутилакрилату (вихід 50,0 %) з відповідних ненасичених альдегідів.
- Результати дослідно-промислових випробувань розроблених B–P–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів, що проведені на ТОВ "Карпатнафтохім" (м. Калуш, Івано-Франківської обл.), підтверджують їх високу ефективність для одержання акрилової кислоти та метилакрилату за реакціями конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, метанолом; розроблені каталітичні системи рекомендовані до промислового використання.
- Результати дослідно-промислових випробувань розроблених Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів, що проведені на ТОВ "Інтер-Синтез" (м. Борислав, Львівської обл.), підтверджують їх високу ефективність для одержання акрилової кислоти та її естерів за реакціями окиснення

ненасичених альдегідів; розроблені каталітичні системи рекомендовані до промислового використання.

- Здійснено випуск дослідних партій акрилової кислоти (55 кг) та метилакрилату (60 кг) за реакціями окиснення з використанням Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця, Тисменицький р-н., Івано-Франківська обл.) та підтверджено високу ефективність розроблених каталізаторів, можливість їх відділення від реакційної суміші та повторного використання зі збереженням високої активності.
- Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» та використовуються в лекційному курсі «"Каталіз в хімії та хімічній технології"» для студентів та аспірантів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Особистий внесок здобувача є визначальним на всіх етапах виконання досліджень і полягає у науковому обґрунтуванні мети та формулюванні завдань дисертаційної роботи, плануванні і виконанні основного масиву експериментальних досліджень, теоретичному обґрунтуванні та узагальненні результатів експериментів, визначенні напрямків практичної реалізації результатів наукових досліджень та їх промислового випробуванні, формулюванні висновків. Результати досліджень протягом виконання роботи обговорювалися з науковим консультантом – д.х.н., професором Піхом З.Г.

Експериментальні дані, що одержані автором, є найважливішою складовою частиною опублікованих наукових праць, у яких викладено результати роботи. Фізико-хімічні дослідження поверхні твердих каталізаторів виконано у співпраці з п.н.с. В.В. Сидорчуком та с.н.с. С.В. Халамейдою, Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України, м. Київ. Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів виконано у співпраці з проф. А. Піхом (Prof. Dr. Andriy Pich), доктором Т. Харандюк (Dr. Tetiana Kharandiuk) та К.Х. Таном (Kok-

Hui Tan), Рейнсько-Вестфальський технічний університет Аахена (RWTH Aachen University), м. Аахен, Німеччина.

Вклад автора у вирішення завдань, що виносяться на захист, є основним.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації представлялись, обговорювались та опубліковані в матеріалах міжнародних і всеукраїнських конференцій та симпозіумів: Міжнародної конференції „Modern problems of physical chemistry” (м. Донецьк, 2011, 2013 р.); Міжнародної науково-технічної конференції „Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (м. Львів, 2012, 2016, 2018 рр.); наукової конференції "Львівські хімічні читання" (м. Львів, 2015, 2017 рр.); Міжнародної конференції молодих вчених “Chemistry and Chemical Technology” (м. Львів, ССТ – 2013, 2015, 2016, 2017); Польсько-українському симпозіумі “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications” (м. Закопане, м. Львів, м. Люблін, 2014, 2016, 2018рр.); Міжнародної науково-практичної конференції “Nanotechnology and nanomaterials” (Nano – 2015) (м. Львів, 2015 р.); 10-ої, 11-ої Міжнародної конференції аспірантів та молодих вчених "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology" (м. Варшава, Польща, 2015, 2016 рр.); II Міжнародної наукової конференції “Actual Problems of Chemistry and Technology of Organic Substances” (м. Львів, 2015 р.); 18-ої Міжнародної конференції “School Advanced Materials and Technologies” (м. Паланга, Литва, 2016 р.); Міжнародної наукової конференції “Chemical Technology and Engineering” (м. Львів, 2017 р.); 7-мій міжнародній конференції з наноматеріалів: застосування та властивості (NAP-2017) (Затока, Україна, 2017); II Симпозіумі “Сучасні проблеми нанокаталізу” NANOCAT-2017 (м. Київ, 2017); Міжнародній конференції з каталізу та хімії поверхні 2018 та 50-ому польському каталітичному колоквиумі (м. Краків, Польща, 2018); IV Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів – 2018» (м. Рубіжне, 2018 р.); Міжнародної наукової конференції «EastWest chemistry conference» (м. Львів, 2018 р.), 32-ій Міжнародній науковій

конференції «European Colloid and Interface Society (ECIS) conference» (м. Любляна, Словенія, 2018 р.).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи висвітлено у 33 наукових публікаціях, у тому числі в 1 монографії, 23 статтях у наукових фахових виданнях, з яких 13 у виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз, 1 патенті України на винахід та 8 матеріалах і тезах доповідей на міжнародних наукових конференціях.

Структура та об'єм роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, основної частини (6 розділів), висновків, списку використаних джерел літератури (274 найменування), 12 додатків. Матеріали основної частини дисертації викладені на 305 сторінках, містять 129 рисунків і 34 таблиці. Загальний обсяг дисертації 373 сторінки; ілюстрації, таблиці, список використаних джерел літератури і додатки займають 68 сторінок.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ЕСТЕРІВ

Ненасичені карбонові кислоти та їх естери, зокрема, акрилова кислота (АК), метакрилова кислота (МАК), метилакрилат (МА) та метилметакрилат (ММА), є цінними багатотоннажними продуктами органічного синтезу [1-3]. Сучасне виробництво АК на даний час складає близько 5 млн т/рік, МАК близько 1 млн т/рік, метилакрилату (МАкр) близько 2,5 млн т/рік, метилметакрилату (ММА) близько 5 млн т/рік, інших естерів АК і МАК сумарно біля 1 млн т/рік [2].

В переважній більшості випадків ненасичені карбонові кислоти та їх естери використовують для синтезу полімерних матеріалів [3-11], які завдяки своїм унікальним властивостям широко застосовуються в різноманітних сферах промисловості та побуті. Полімери на основі акрилатів застосовують для виробництва суперабсорбентів, оптоволоконних кабелів, органічного скла [12], високоякісної лакофарбової продукції [13-15], модифікуючих добавок до бетонів [16-18], побуті [19-25], косметології [26-28] тощо.

В останні роки серед акрилатних мономерів найбільшу динаміку росту показує саме ринок АК та її естерів (4,2 % на рік протягом 2013 – 2018 рр). Згідно з даними аналітичних компаній, така тенденція збережеться і в наступні роки, перш за все, за рахунок підвищення попиту на полімерні покриття, клеї, суперабсорбенти [29]. З огляду на широку сферу застосування ненасичених карбонових кислот та естерів, постійно зростаючий попит на ці продукти, актуальним є вдосконалення існуючих і розроблення нових методів одержання акрилатних мономерів.

1.1 Промислові процеси синтезу ненасичених карбонових кислот та естерів

На даний час найбільшими виробниками та експортерами АК є Саудівська Аравія, Німеччина, Бельгія, Малайзія, Китай та США (рис. 1.1) [30]. Станом на 2018 рік ціна на АК коливалася в межах 1250 – 1300 \$ за тонну [31].

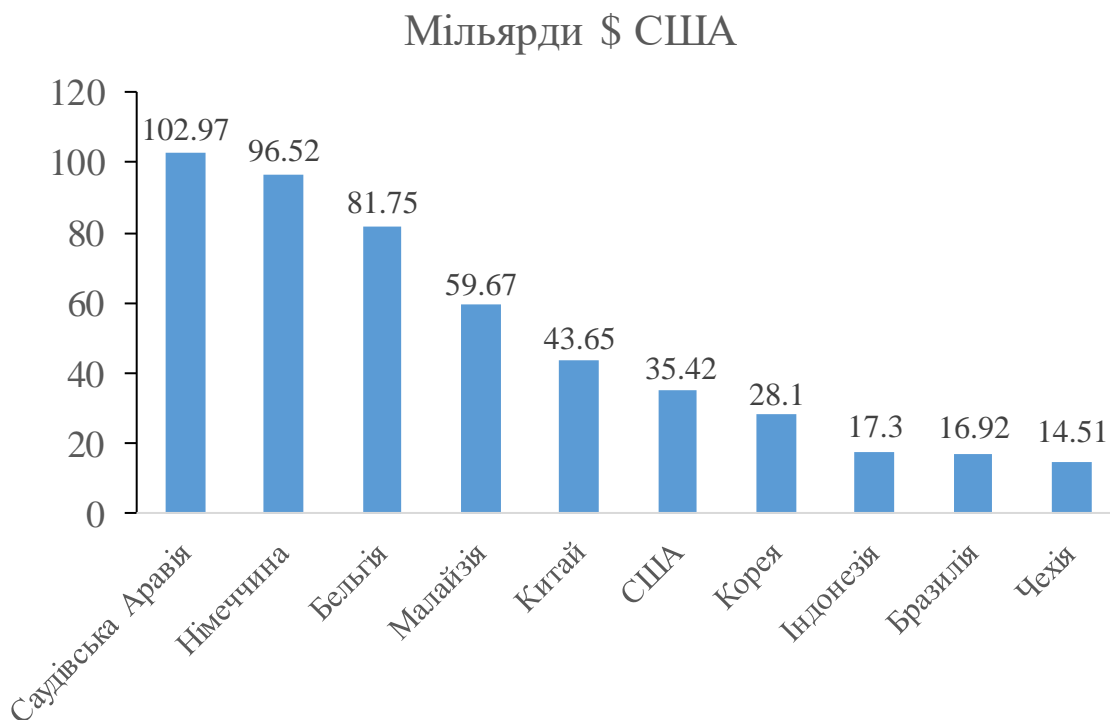


Рис 1.1 Країни-експортери акрилової кислоти.

В той чи інший період акрилову кислоту виробляли також за такими методами:

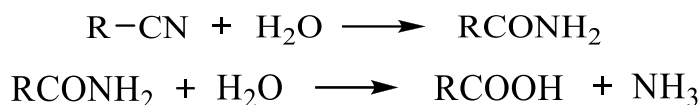
- гідроліз етиленціангідрину;
- гідроліз акрилонітрилу;
- гідрокарбоксілювання ацетилену.

Синтез АК на основі етиленціангідрину було розроблено Американською компанією Union Carbide Corporation. Проте він не отримав подальшого промислового розвитку: останню діюча установка за цим методом зупинена в 1971 р. Процес ґрунтується на перетворенні оксиду етилену в етиленціангідрин за температур вище 90 °С без каталізатора, або за 55-60 °С в присутності NaOH, CaO, MgCO₃, ціанідів лужноземельних металів або третинних амінів [32]. Далі етиленціангідрин реагує за 150 °С з 75 – 80 % сірчаною кислотою в присутності спиртів з утворенням відповідних естерів акрилової кислоти:



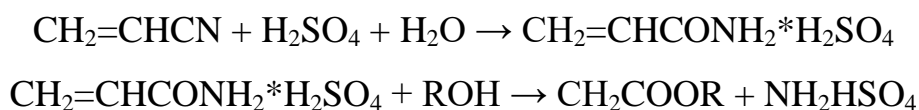
Загальний вихід АК не перевищує 60 – 70 %.

Одним з найпоширеніших способів синтезу карбонових кислот є гідроліз нітрилів [1, 33]. Процес відбувається в присутності каталізаторів (кислоти або луги) і протікає через проміжну стадію утворення амідів:

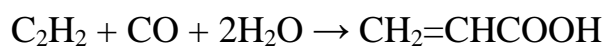


Реакцію здійснюють у водному середовищі при температурах 50 – 80 °С.

Для виробників акрилонітрилу цікавість може мати процес сірчаноокислого гідролізу акрилонітрилу:



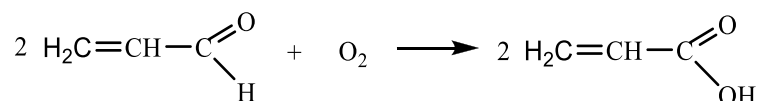
Карбонілювання Реппе, відоме як реакція приєднання монооксиду вуглецю і води чи спиртів до ацетилену, також використовувалося для синтезу акрилатних мономерів [33, 34]. Синтез акрилатів проходить при температурі 220 – 235 °С та тиску 3 – 4 МПа, каталізатори – нано оксид Нікелю, нано оксид Нікелю, модифікований оксидом Бісмуту (Bi_2O_3/NiO) [33] або змішані оксиди $NiO-SiO_2$ [34]. Вихід АК становить 67,2 – 74,3 %.



На даний час синтез АК методом гідрокарбоксілювання ацетилену не використовують у зв'язку з високою вартістю ацетилену.

Всі розглянуті вище методи виробництва акрилової кислоти поступово витіснив метод окиснення пропілену як більш економічно вигідний. Фактично механізм окиснення пропілену протікає через проміжну стадію утворення акролеїну [1]. Спершу акрилову кислоту синтезували з пропілену в одному реакторі. Проте, поєднання двох стадій, які мають різні оптимальні умови проведення, в одному реакторі не забезпечувало оптимальної селективності утворення цільового продукту. Тому на даний час в промисловості АК синтезують в окремих реакторах, як правило, без проміжного розділення продуктів за реакціями:





На першій стадії пропілен окиснюють повітрям в присутності інертного газу і водяної пари в акролеїн. На другій стадії утворений акролеїн окиснюють до акрилової кислоти. Процес супроводжується утворенням таких основних побічних продуктів: оцтового альдегіду, оцтової кислоти, ацетону, CO та CO₂. При цьому оксиди вуглецю утворюються не тільки з акролеїну, а також безпосередньо з пропілену [1].

Вдосконаленню процесу одержання АК окисненням пропілену, в першу чергу підвищенню ефективності каталізаторів окиснення пропілену та акролеїну, приділяється дуже багато уваги як компаніями-виробниками АК, так і науковими групами освітніх та наукових установ.

Процес окиснення акролеїну та пропілену відбувається на каталізаторах кислотного типу. В основному використовують фосфати та оксиди перехідних металів [35, 36]. Саме підбору найбільш вдалої комбінації таких фосфатів і оксидів, яка визначає їх кислотні та окисно-відновні властивості, і присвячена абсолютна більшість науково-технічної та патентної літератури.

В останні роки значну увагу приділяють синтезу АК з пропану, який порівняно з пропіленом є значно дешевшою сировиною. Каталізаторами, як правило, також виступають фосфати та оксиди перехідних металів в різних комбінаціях. Досить добрі результати одержано на Mo-V-Te-Nb-Ox каталізаторі при додаванні Cr як промотора. На каталізаторі з мольним співвідношенням Cr/Nb 0,002 одержано акрилову кислоту з виходом 50,7 % при селективності її утворення 78,3 % [37]. В роботі показано, що значний вплив на каталітичні властивості має кількісний склад запропонованого каталізатора, а саме співвідношення Mo⁶⁺, V⁵⁺ та Te⁴⁺ у каталізаторі. Зазначено, що додавання Cr значно збільшує вихід продукту за рахунок зменшення сили кислотних центрів каталізатора, що досягається за рахунок зменшення частки продуктів деструктивного окиснення та підвищення селективності утворення акрилової кислоти.

Подальші дослідження каталізаторів на основі суміші оксидів Mo, V, Te та Nb показали, що продуктивність каталізатора ($\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_x$) можна підвищити шляхом введення до його складу оксидів вольфраму (WO_x). Оксиди ванадію збільшують активність каталізаторів, сприяючи дегідратації кисневмісних інтермедіатів в процесі окиснення. Як результат, швидкість утворення АК збільшується. Зростання швидкості дегідратації на W-вмісних каталітичних системах підтверджено експериментально, використовуючи окремо 1- та 2-пропанол як інтермедіати процесу. Селективність утворення АК при промотуванні початкового каталізатора оксидом вольфраму також збільшилася [38].

Автори роботи [39] для прямого окиснення пропану в АК використали відомий каталізатор складу VPO (фосфат ванадію). В роботі акцентовано увагу на вплив технологічних параметрів процесу, таких як концентрації води та кисню, температури і часу контакту на каталітичну активність VPO каталізатора. Автори зазначають, що збільшенню виходу акрилової кислоти сприяє підвищення температури (до 400 °C), збільшення часу контакту; селективність утворення АК при цьому змінюється незначно. Максимальне значення селективності утворення акрилової кислоти 36 %, вихід становить 14 % при температурі процесу 400 °C та мольному співвідношенні реагентів $\text{C}_3\text{H}_8 / \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2 = 1,6 / 17,8 / 20 / 60,6$.

Незважаючи на певні успіхи у розробленні процесу одержання АК прямим окисненням пропану, ефективність відомих каталізаторів даного процесу залишається недостатньою для промислового впровадження. Загалом, як поточний метод одержання АК з пропілену, так і розроблюваний метод одержання АК з пропану мають ряд недоліків:

- нестабільність сировинного ринку, стійкий тренд на зростання вартості сировини в довгостроковій перспективі;
- обмежені умови проведення реакції – висока екзотермічність процесу.

Особливістю даних процесів є використання сировини нафтового походження, що зумовлює опосередковану залежність ефективності виробництва від наявності нафти чи нафтопродуктів, впливу екологічних факторів, пов'язаних з видобутком та переробкою нафти. Наявні недоліки та особливості описаних способів одержання АК робить актуальним розроблення та впровадження нових процесів одержання акрилової кислоти, розширення сировинної бази виробництва АК та її естерів.

1.2 Перспективні технології каталітичного одержання ненасичених карбонових кислот та естерів

Основним критерієм до розроблення нових технологій синтезу акрилової кислоти та її похідних є використання широкодоступної чи дешевої сировинної бази. З цих міркувань можна виділити такі основні напрямки дослідження процесів синтезу АК:

1. Одержання акрилатів за реакціями конденсації. Акрилову кислоту таким методом можна одержати в газовій фазі з оцтової кислоти (ОК) та формальдегіду (ФА) – процес альдольної конденсації, або з ОК та метанолу – процес окиснювальної конденсації. І оцтову кислоту, і формальдегід синтезують з метанолу. Основним промисловим методом виробництва ОК є карбонілювання метанолу – процес Монсанто («Monsanto acetic acid process») [40]. ФА, як відомо, синтезують окисненням метанолу [41]. Світове виробництво метанолу становить біля 110 млн. т/рік, а сировиною для виробництва є метан та біомаса [42].

2. Одержання акрилової кислоти та її естерів за реакціями окиснення. Процес можна реалізувати як в газовій, так і в рідкій фазі. В дану групу процесів можна віднести синтез акрилової кислоти з гліцерину. Доцільність промислового синтезу акрилової кислоти з гліцерину виникла після різкого зростання обсягів виробництва біодизелю (гліцерин є побічним продуктом при виробництві біодизелю). Гліцерин окиснюють до АК через проміжну стадію утворення акролеїну. Світове виробництво гліцерину оцінюють в 3,5 млн т/рік.

Окремо можна виділити синтез акрилової кислоти та її естерів з біомаси. Так, у період 2012 – 2014 рр. розробкою процесу синтезу акрилової кислоти з 3-гідроксипропіонової кислоти (продукт ферментації біомаси) активно займалися компанії BASF, Cargill та Novozymes [43], проте промислового впровадження даний процес так і не одержав.

Значна кількість досліджень також присвячена синтезу акрилової кислоти та її естерів з молочної кислоти (2-гідроксипропіонової кислоти). Так, АК одержують з естерів молочної кислоти за наступними стадіями:

- а) ферментація біомаси у присутності аміаку з утворенням лактату амонію;
- б) естерифікація утвореного лактату амонію в естер молочної кислоти;
- в) виділення очищеного естеру молочної кислоти;
- г) каталітична дегідратація естеру молочної кислоти в естер АК з подальшим одержанням АК.

На даний час більшість досліджень цього методу одержання акрилової кислоти спрямовані на пошук ефективних каталізаторів процесу дегідратації молочної кислоти чи її естерів до відповідних акрилатних мономерів [44 – 50]. Найкращих результатів вдалося одержати при використанні каталізаторів на основі мезопористих структурованих носіїв SBA-15 та цеолітів ZSM-5.

У роботі [46] описано синтез АК дегідратацією молочної кислоти на мезопористому $\text{NaNO}_3/\text{SBA-15}$ каталізаторі. Вихід акрилової кислоти, а також 2,3-пентандіону і ацетальдегіду (побічні продукти) становить відповідно 44,8 %, 25,1 % і 13,3 %. Кращі результати отримано на каталізаторах на основі ZSM-5 цеолітів. ZSM-5 цеоліти промотують основними металами – Li, Na, K, Rb та Cs з використанням іонного обміну. При застосуванні такого каталізатора в оптимальних умовах (концентрація розчину молочної кислоти – 40 %, температура 365 °С, швидкість подачі реакційної суміші 2 год⁻¹) конверсія молочної кислоти становить 98 %, а селективність утворення АК – 77 % [44, 47 – 50]. Автори зазначають, що важливим для ефективного здійснення процесу дегідратації є контроль над кислотно-основними властивостями поверхні каталізатора – для високоселективних каталізаторів характерна наявність

слабких кислотних і слабких основних активних центрів; підвищена кислотність поверхні каталізатора зумовлює зниження селективності.

Таким чином, незважаючи на високу перспективність синтезу АК з молочної кислоти з огляду на відновлювану сировинну базу, даний метод має ряд суттєвих недоліків:

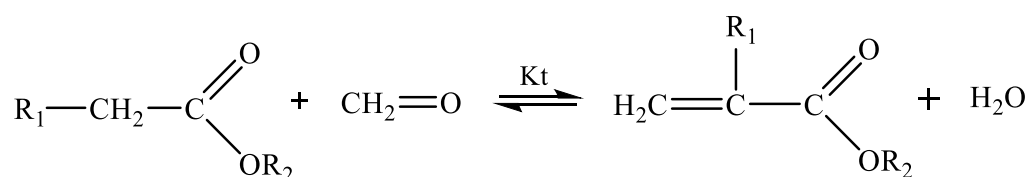
- багатостадійність та значна тривалість процесу (низька швидкість реакції);
- низька селективність утворення цільових продуктів;
- складність виділення акрилатів з реакційної суміші;
- відсутність достатньо ефективного для промислового використання каталізатора.

Розглянемо детальніше методи одержання акрилової кислоти та її естерів за реакціями конденсації та окиснення.

1.2.1 Одержання ненасичених карбонових кислот та естерів за реакціями конденсації

Конденсація насичених карбонових кислот з формальдегідом

Реакції конденсації є перспективним методом одержання ненасичених карбонових кислот та естерів, оскільки дозволяють за одну стадію одержувати відповідні сполуки з доступної сировини – з насичених карбонових кислот.



Вивченню реакцій альдольної конденсації присвячено велика кількість наукових праць, промислове впровадження отримав процес конденсації пропіонового альдегіду з формальдегідом в метакролеїн з подальшою його окиснювальною естерифікацією до метилметакрилату [51, 52]. Основним недоліком даного процесу залишається порівняно невисока селективність перетворення метакролеїну до метилметакрилату чи метакрилової кислоти, крім того, використання насиченого альдегіду як вихідної сировини додає ще одну

стадію до загальної схеми виробництва (пропіоновий альдегід → метакролеїн → метакрилова кислота).

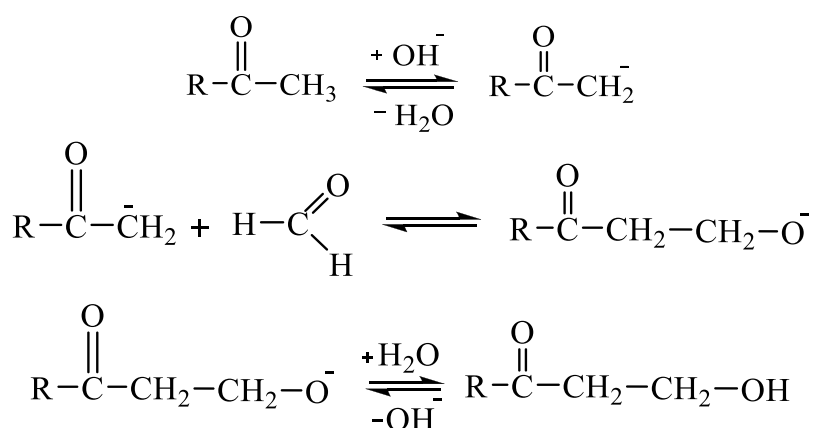
Щодо конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом, то дані процеси все ще не отримали промислового впровадження, основною причиною чого є невисока ефективність відомих на сьогодні каталізаторів конденсації відповідних сполук. Для визначення напрямків покращення каталізаторів конденсації карбонових кислот з формальдегідом важливо розуміти можливі механізми протікання реакцій.

Механізми реакцій конденсації ненасичених карбонових кислот з формальдегідом

Реакції альдольної конденсації карбонільних сполук ґрунтуються на підвищеній реакційній здатності атома водню в α -положенні відносно карбонільної групи [53]. Реакції відбуваються у присутності каталізаторів кислотного або основного типу. Одна з молекул виступає карбонільною компонентою, а інша молекула – метиленою.

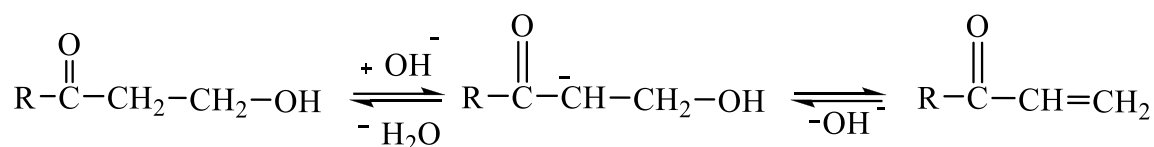
Карбонільною компонентою може бути сполука, що містить у складі молекули $-C=O$ групи, а метиленою компонентою – сполука, що містить атом водню у α -положенні відносно карбонільної групи.

Реакції конденсації можуть відбуватися як за основним, так і за кислотним механізмом. При основному каталізі каталізатор діє виключно на метиленову компоненту. В цьому випадку під дією гідроксид-аніону утворюється карбаніону, який володіє високою реакційною здатністю і є стабільним:

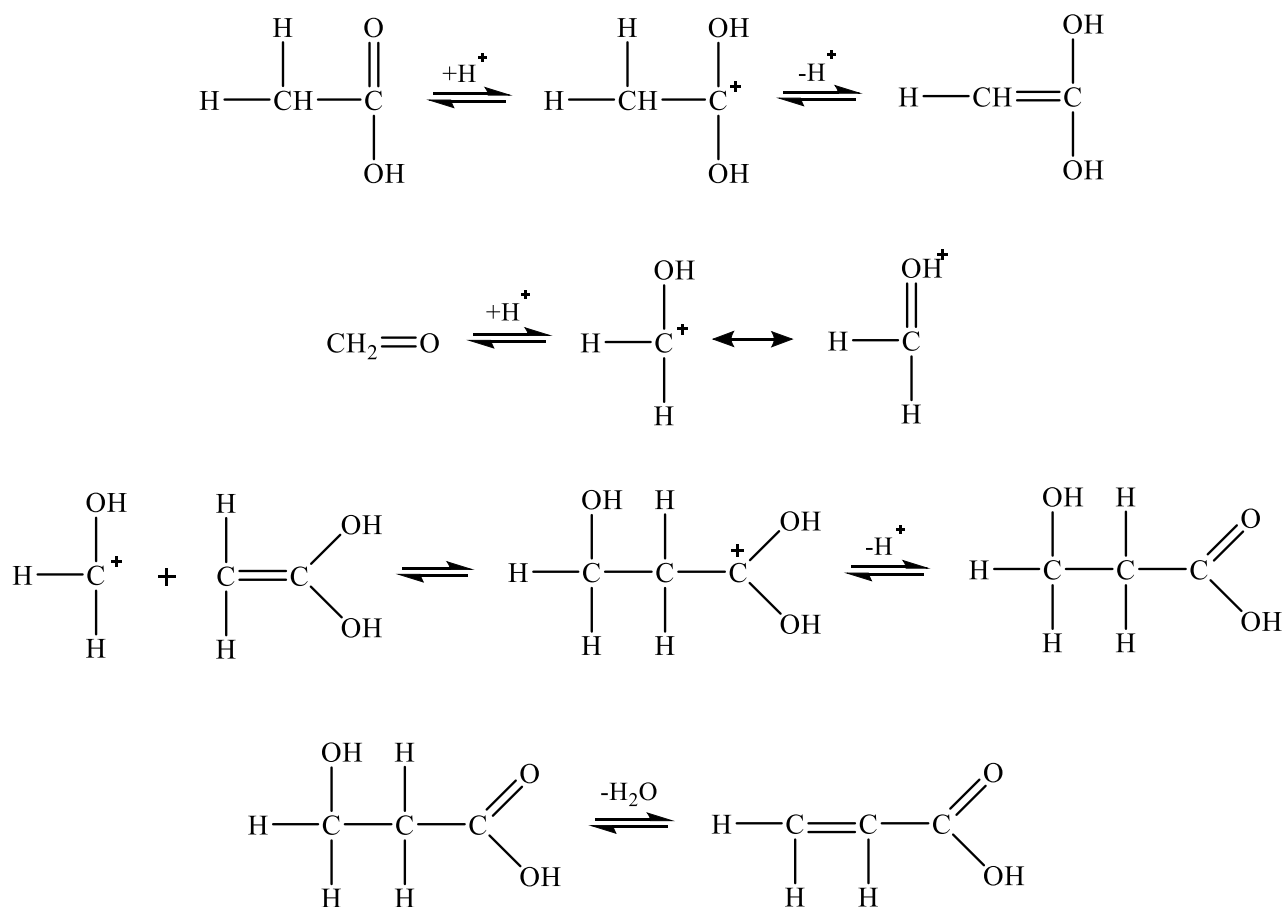


Утворений на попередній стадії карбаніон атакує атом вуглецю C=O групи карбонільної компоненти, який володіє частково позитивним зарядом [53]. При цьому відбувається утворення нової сполуки – альдолю. Усі стадії даного процесу є зворотними [1].

У присутності каталізаторів або при нагріванні від альдолю легко відщеплюється вода з утворенням відповідної ненасиченої карбонільної сполуки:



При кислотному каталізі катіон водню (або кислотний активний центр поверхні каталізатора) діє як на карбонільну, так і на метиленову компоненти. В цьому випадку відбувається протонізація атома кисню карбонільної компоненти і утворюється карбокатион. Метиленова компонента при дії катіона водню переходить в енольну форму [53, 54]:



Продуктом такої взаємодії є альдоль, який далі дегідратує з утворенням відповідної ненасиченої карбонільної сполуки. В умовах кислотного каталізу всі стадії також є зворотними.

При взаємодії двох різних карбонільних сполук кожна з них може реагувати як карбонільна, так і як метиленова компонента. В такому випадку можуть утворюватися чотири різні продукти. Напрямок реакції визначається рухливістю атомів водню в α -положенні до карбонільної групи та здатністю карбонільної групи до приєднання (залежить від величини часткового позитивного заряду атома вуглецю карбонільної групи). Зокрема, при взаємодії альдегіду з кетоном карбонільною компонентою як правило є альдегід, оскільки альдегідна група більш реакційноздатна. При конденсації двох альдегідів метиленовою компонентою переважно виступає той, що має довший і більш розгалужений вуглеводневий ланцюг.

На практиці конденсація альдегідів між собою та конденсація кетонів з альдегідами на каталізаторах основного типу (каталізаторах, на поверхні яких є основні активні центри) відбувається досить легко. А ось конденсація насичених карбонових кислот чи їх естерів з альдегідами на основних каталізаторах протікає повільно і для ефективного здійснення процесу віддають перевагу кислотним каталізаторам (каталізатори, на поверхні яких є кислотні активні центри). Кислотні та основні властивості каталізаторів в першу чергу визначаються їх якісним та кількісним складом.

Дослідження впливу якісного та кількісного складу каталізаторів

В науково-технічній літературі зустрічаються відомості про різні підходи до розроблення каталізаторів процесу конденсації оцтової кислоти з формальдегідом. Це створення каталізаторів кислотного типу, основного типу та біфункціональних каталізаторів. Ряд досліджень також присвячено встановленню впливу природи носія на ефективність каталізаторів конденсації та використанню структурованих носіїв. Розглянемо детальніше кращі серед

відомих на сьогодні каталізаторів конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом.

Для розробки ефективних каталізаторів синтезу акрилатних мономерів за реакціями конденсації використовували різні підходи: синтез каталізаторів кислотного типу [55, 56, 57, 58], каталізаторів основного типу [59], а також синтез біфункціональних каталізаторів [60]. Одним з найбільш ґрунтовно досліджених каталізаторів конденсації карбонільних сполук в газовій фазі є каталізатор складу VPO. Ранні дослідження описують використання ванадію і змішаних ванадій-титанових фосфатів [61, 62]. Проте, дані каталізатори володіли нерозвиненою пористою структурою та недостатньою питомою поверхнею і, як наслідок, були малоефективними. Для підвищення продуктивності в процесі конденсації було випробувано каталізатори на носії (переважно на основі діоксиду кремнію) [62-64]. Автори встановили, що баланс між кислотними та основними активними центрами та співвідношення V^{4+} та V^{5+} мали величезний вплив на ефективність каталізаторів, і це співвідношення залежить від вмісту V і P [62]. Автори також зауважили, що температура прожарювання впливає на текстуру каталізаторів, і як текстурні властивості, так і співвідношення V^{4+}/V^{5+} V–P–O каталізатора можуть вважатися основними факторами, що сприяють підвищенню продуктивності каталізаторів [62]. Однак, незважаючи на високу питому поверхню і розвинену порувату структуру, ці каталізатори не показали хороших каталітичних характеристик. Вихід АК в оптимальних умовах реакції становив лише 21,9 %.

Кращі результати були отримані на V-P-O каталізаторі, нанесеному на структуровані носії, а саме SBA-15 і HZSM-5. Селективність утворення акрилової кислоти склала 90,8 – 70,2 % при конверсії формальдегіду 14,3 – 68,7% [65]. Також було встановлено, що каталітичні властивості, серед інших факторів, залежать від кислотних і основних властивостей каталізатора. Зокрема, кількість кислотних і основних центрів значною мірою залежать від типу носія і атомного співвідношення P/V. Так, V-P-O каталізатори з великою кількістю як кислотних, так і основних центрів на SBA-15-носії демонструють високу каталітичну

активність в процесі альдольної конденсації ОК з формальдегідом до АК. З іншого боку, V-P-O/SBA-15 каталізатор володіє найбільшою питомою поверхнею серед досліджуваних каталізаторів. Також встановлено, що зміна питомої поверхні каталізаторів призвела до зміни його кислотно-основних властивостей, проте, пояснень даного факту не наведено. Автори підкреслили, що кореляція між структурою каталізатора і його активністю потребує подальшого вивчення.

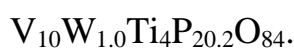
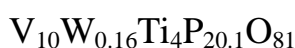
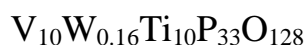
У роботі [66] описано вплив катіонів Cs, Ce і Nd на ефективність V-P-O/SiO₂ каталізаторів. Встановлено, що промотування V-P-O/SiO₂ каталізатора катіонами Cs, Ce і Nd підвищує його основність, при цьому, за низького співвідношення катіонів до ванадію, кислотність каталізатора теж зростає. Також було відзначено, що присутність металевих катіонів збільшує співвідношення V⁵⁺/V⁴⁺. Максимальний вихід АК за оцтовою кислотою на каталізаторах Ce-V-P-O/SiO₂ становить 73,9 %. Слід зазначити, що в роботах [65, 66] використовувалось мольне співвідношення оцтова кислота/формальдегід 3:1. Особливість всіх вищезгаданих робіт [62-66] полягає в тому, що структура каталізаторів змінювалася в результаті зміни якісного і кількісного складу каталізаторів, типу носія і, як наслідок, багато характеристик поверхні каталізаторів змінювалися водночас (питома поверхня, розмір пор, кислотні та основні властивості, співвідношення V⁵⁺/V⁴⁺). Отже, досить важко виокремити один фактор і його вплив на ефективність каталізатора від впливу інших факторів.

У роботі [67] наведено результати досліджень бінарних оксидів V₂O₅·P₂O₅ з атомним співвідношенням P/V від 1,06 до 1,2 як каталізаторів процесу одержання АК. Як джерело ФА використовували 37 % розчин формаліну, який містить близько 8 % метанолу. Використовували об'ємне співвідношення ОК : ФА = 2 : 1. Як газ-носіє використовували азот. При цьому на каталізаторі з атомним співвідношенням P/V = 1,06 вихід АК становив 75 % за температури процесу 375 °C та часу контакту 10 с. Як побічні продукти утворювалися метилацетат і метилакрилат. Авторам вдалося досягти високого виходу АК, проте двократний

надлишок ОК спричинятиме додаткові витрати на розділення та рециркулювання непрореагованих речовин.

При використанні масивних каталізаторів складу $(VO)_2P_2O_7$ і TiP_2O_7 в реакції конденсації ОК з ФА при температурі 340 – 370 °С вихід АК становить близько 50 % [68]. У роботі [69] з метою підвищення каталітичної активності каталізаторів процесу конденсації ФА з ОК до каталізатора вводили оксид титану. При температурі реакції 200 – 400 °С вихід АК на масивному каталізаторі на основі змішаних оксидів ванадію, титану та фосфору склав біля 57 %, тобто такий каталізатор є доволі ефективним при одержанні АК.

У роботі [70] описано використання каталізаторів на основі змішаних оксидів ванадію, вольфраму і титану. Вихід АК при температурі 375 °С був низьким – від 23 до 30 % залежно від співвідношення компонентів каталізатора:



У роботі [71] описано дослідження альдольної конденсації ФА з ОК в присутності каталізаторів на основі складних оксидних сумішей. Загальна формула каталізаторів: $V_1P_bFe_cX^1_dX^2_eO_n$, в якому X^1 – Mo, Co, Bi, Ni, Zn, Si, Hf, Ti, Zr, Cr, Cu, B, Mn, Sn та Nb, X^2 – K, Li, Na, Cs, Rb; b знаходиться в межах 0,9 ÷ 2,0; c – 0,01 ÷ 1,0; d – в межах 0 ÷ 0,1; e – в межах 0 ÷ 0,1, а n є стехіометричним коефіцієнтом кисню, що залежить від стехіометричних коефіцієнтів інших елементів. Використовуючи дані каталізатори, вдалося досягти виходу АК 35 % за температури процесу 375 °С. Конверсія оцтової кислоти при цьому становить 87 %, селективність утворення АК низька – менше 50 %.

Відносно високої селективності утворення АК (понад 70 %) вдалося досягти використовуючи каталізатор складу $(VO)_aP_bO_c-Ti_dP_eO_f$, де a перебуває в межах 1 ÷ 16; b – 6 ÷ 20; c – 8 ÷ 64; d – 2 ÷ 6; e – 4 ÷ 14; f – 15 ÷ 45; (b+e) – 20 ÷ 30 і (a+c+f) – 30 ÷ 65 [72]. Процес проводили за температури 370 °С. При мольному співвідношенні V:Ti = 0,5 конверсія ОК є низькою, але при цьому селективність

утворення АК знаходиться в межах 76 % навіть при мінімальному співвідношенні V:Ti.

Каталізатори на основі V та Ti модифікували введенням до їх складу вісмуту [73]. При цьому вміст елементів активної фази змінювали в межах: ванадій – 0,3 ÷ 30 % мас., вісмут – 0,1 ÷ 69 % мас., титан – 0,1 ÷ 61 % мас. При використанні описаних каталізаторів в умовах двократного надлишку ФА конверсія ОК становила до 15 %, селективність утворення АК – 30 %, а вихід АК – 20 %. Таким чином, введення вісмуту до складу V-Ti каталізаторів не сприяє підвищенню виходу цільового продукту реакції.

Авторами роботи [74] запропоновано синтез АК та МАкр у присутності каталізатора – пірофосфату титану. При здійсненні реакції використовували надлишок оцтової кислоти відносно формальдегіду. Сумарний вихід АК з МАкр сягав 57,3 % при температурі 370 °С.

Значний об'єм досліджень присвячено вивченню закономірностей синтезу АК альдольною конденсацією ОК з ФА на каталізаторах на основі суміші оксидів бору та фосфору, що промотовані оксидами перехідних і лужноземельних металів [75 – 77]. Зокрема, АК синтезували на $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізаторах з різним вмістом оксиду вольфраму. Як носій використовували силікагель марки КСС-3. Встановлено оптимальний склад каталізатора: В/Р/В = 3/1/0.3, при якому за температури 375 °С та часу контакту 12 с одержано вихід акрилової кислоти 50,6 % при селективності утворення акрилової кислоти 88,8 % [75, 77].

Для підвищення селективності утворення та виходу АК каталізатор на основі оксидів бору, фосфору та молібдену додатково промотували оксидом кальцію. Встановлено оптимальний кількісний склад $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3-CaO/SiO_2$ каталізаторів. На каталізаторі з мольним співвідношенням $CaO/MoO_3 = 0,5$ при температурі 410 °С конверсія оцтової кислоти становить 54,8 %, вихід акрилової кислоти – 44,8 % при селективності утворення 81,7 % [77]. Введення оксиду кальцію дозволяє підвищити селективність утворення акрилової кислоти в діапазоні температур 380 – 410 °С, проте відбувається суттєве зниження

конверсії оцтової кислоти порівняно з вихідним каталізатором. Відповідно доцільність промотування $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3/SiO_2$ каталізатора оксидом кальцію є неоднозначною.

На основі наведених даних можна зробити загальний висновок, що кращі результати отримано на фосфатах ванадію (VPO), що додатково промотовані катіонами лужних металів, змішані фосфати ванадію і титану, а також змішані оксиди бору і фосфору, промотовані оксидами перехідних металів (молібдену, вольфраму або ванадію). Загалом, сполуки перехідних металів часто використовуються для синтезу каталізаторів процесів конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом. З цих міркувань в роботі було доцільним розроблення каталізаторів на основі оксидів бору, фосфору та вольфраму і додатково введення в їх склад оксидів інших перехідних металів, зокрема, оксидів молібдену чи ванадію.

Аналізуючи наукові публікації, слід зауважити, що в більшості випадків фосфати перехідних металів використовують у формі масивних каталізаторів. Зустрічаються відомості, що нанесення фосфатів ванадію на носій з великою питомою поверхнею сприяє збільшенню виходу цільового продукту [65, 66], проте результатів систематичних досліджень щодо механізму впливу параметрів носія (зокрема, його поруватої структури) на ефективність каталізаторів в реакціях конденсації не наведено. Таким чином, підбір носія для нанесення активної фази та встановлення потрібних його характеристик – оптимальних параметрів поруватої структури носіїв та каталізаторів – є актуальним завданням.

Вплив носія на каталітичні властивості

Як видно з літературних даних, більшість з відомих каталізаторів конденсації карбонових кислот з ФА є каталізаторами нанесеного типу (використовується носій). Таким чином, при розробленні каталізаторів, окрім підбору якісного складу активної фази, слід враховувати і природу використовуваного носія. В деяких випадках носії можуть бути не цілком

інертними в умовах здійснення реакції, а отже частково впливати на перебіг процесу. Крім того, в нанесених катализаторах носій визначає порувану структуру катализатора, що відображається на таких важливих фізико-хімічних характеристиках катализатора, як розмір пор, об'єм пор, питома поверхня [78].

Таким чином, створенням лише певного хімічного складу катализатора максимальну ефективність його роботи забезпечити неможливо. Тому, при розробленні катализаторів необхідно забезпечити формування оптимальної поруваної структури.

Часто для процесів конденсації карбонільних сполук як носій використовують силікагель. У роботі [79] досліджено катализатори на основі силікатів, фосфатів та оксидів Al, Ca, Mg, Zr, Th або Ti, зокрема і при додаванні борної кислоти, що нанесені на силікагель. Автори зазначають, що для процесів альдольної конденсації карбонільних сполук важливо, щоб носій (силікагель) мав питому поверхню до $600 \text{ м}^2/\text{г}$ і об'єм пор не менше $0,30 \text{ см}^3/\text{г}$ [79].

Серед найбільш вивчених катализаторів процесів альдольної конденсації є VPO катализатор. У роботі [80] описується одержання нижчих ненасичених карбонових кислот за реакцією альдольної конденсації на VPO катализаторах з питомою поверхнею в межах $10 - 50 \text{ м}^2/\text{г}$ та з різним атомним співвідношенням V/P. Зазначається, що катализатори з низькою питомою поверхнею (менше $10 \text{ м}^2/\text{г}$) значно швидше втрачають активність, ніж ті, у яких значення питомої поверхні є більшим $10 \text{ м}^2/\text{г}$.

Продовжили дослідження VPO катализаторів автори роботи [81]. Вони запропонували наносити активну фазу VPO на різні носії: SiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Sb_2O_3 , ZrO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\text{п-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ додатково оброблений H_3PO_4). Катализатор складу VPO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показав значну каталітичну активність при синтезі метилакрилату конденсацією формальдегіду з метилацетатом. Автори також дослідили вплив температури на перебіг процесу. Найвищу активність катализатор продемонстрував за температури $350 \text{ }^\circ\text{C}$, при якій селективність утворення МА становить 92 %, конверсія формальдегіду 42 %. Автори зазначають, що катализатор працює без суттєвої втрати активності до 60 год.

Каталізатор можна регенерувати прожарюванням в потоці повітря при 400 °С протягом 24 годин.

У роботі [82] автори С. N. Wolf et al. встановили, що $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатор з масовою часткою оксиду ніобію 10 % є активним у реакції конденсації МАЦ та МП з ФА. Зазначається, що використання даного каталізатора дозволяє одержувати цільові продукти при незначному надлишку одного з реагентів. Автори також дослідили інші носії, зокрема, силікагель та карбід кремнію, проте зазначають, що кращі результати отримано саме при використанні оксиду алюмінію. Вихід ненасичених естерів становив $12 \div 25$ %.

Цікаві результати описано в роботі [83], в якій наведено дослідження основних цезійвмісних каталізаторів, нанесених на різні носії (цеоліти, силікагель, оксид алюмінію). При використанні зазначених каталізаторів в процесі конденсації ОК з ФА селективність утворення цільового продукту залежить в основному від властивостей носія, а утворення побічного продукту – ацетону – є прямо пропорційним до кислотності поверхні каталізатора. Зазначається, що основність каталізатора сприяє утворенню акрилової кислоти.

Аналіз наведених даних дозволяє стверджувати, що природа носія, поряд з іншими характеристиками каталізатора, має прямий чи опосередкований вплив на перебіг реакцій конденсації карбонільних сполук. Тим не менше, вплив природи носія на ефективність роботи каталізаторів у процесі синтезу АК конденсацією ОК з ФА вивчено мало. Бажаного рівня ефективності відомих на даний час каталізаторів все ще не досягнуто.

Таким чином, важливим завданням у роботі є розроблення ефективних каталізаторів конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту є з'ясування впливу природи носія та параметрів поруватої структури каталізаторів на їх активність та селективність в реакціях конденсації.

Окиснювальна конденсація оцтової кислоти з метанолом в акрилову кислоту

Однією з проблем синтезу акрилової кислоти конденсацією формальдегіду з оцтовою кислотою є вибір форми використання формальдегіду. Як правило,

пропонується використовувати формалін (36 – 40 % розчин ФА у воді). Вода, крім того, утворюється в реакції конденсації. Таким чином, використання формаліну як джерела введення ФА призводить до циркуляції в реакційній системі великої кількості води, яка, звісно ж, негативно впливає на енергоефективність методу. А зважаючи на рівноважний характер реакцій альдольної конденсації, висока концентрація води може додатково сповільнювати реакцію при значних ступенях перетворення. Очевидною є необхідність виводити частину води з технологічного процесу. З цих міркувань були спроби використовувати як джерело ФА триоксан, але триоксан є обмежений у використанні – не всі каталізатори забезпечують його повний розклад до формальдегіду.

Можливим також є використання газоподібного формальдегіду для процесів конденсації. Проте, зберігання газоподібного формальдегіду є вельми проблематичним. Тому, більш доцільним є одержання ФА безпосередньо перед використанням для синтезу акрилатних мономерів.

У промисловості формальдегід одержують окисненням метанолу. З цих міркувань, варіантом вирішення проблеми циркуляції надмірної кількості води в технологічному процесі є суміщення процесів окиснення метанолу у формальдегід та конденсації формальдегіду з ОК в АК на одному каталізаторі. Ключовим завданням для впровадження суміщеного процесу є розроблення каталізаторів, які були б ефективними в обох процесах – окиснення метанолу у ФА та конденсації ФА з ОК. Розглянемо детальніше можливість проведення суміщеного процесу.

Метанол є багатотоннажним продуктом промисловості органічного синтезу, світове виробництво якого становить орієнтовно 110 млн тонн/рік. Виробництво метанолу – добре освоєний технологічний процес. Свого часу широкого застосування для окиснення метанолу в ФА набув каталізатор на основі срібла (срібло на носії). Процес здійснювали при атмосферному тиску за температури 650 °С. Вихід ФА за цим методом становить 80 %. Не так давно розроблено і впроваджено більш перспективний спосіб окиснення метанолу до

ФА, що ґрунтується на використанні Fe-Mo каталізаторів. Процес проводиться при 300 – 400 °С з виходом формальдегіду до 99 % [1, 41].

Вельми хороші результати одержано на $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ каталізаторах, що модифіковані ванадієм [42]. За високого вмісту ванадію при температурі реакції біля 400 °С досягнуто добрих показників активності каталізатора та селективності утворення ФА. При збільшенні вмісту ванадію активність каталізаторів окиснення також збільшується. Це пов'язано з утворенням змішаних фаз каталізатора, в тому числі $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} / \text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$. Дослідження показують, що на $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ каталізаторі селективність утворення ФА становить 74,8 %, вихід ФА 63,1 % при конверсії метанолу 84,3 %, а вихід CO_2 – 1,2 %. При використанні $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ каталізатора вихід ФА становив 40 % при селективності утворення метанолу 98,6 %, конверсія метанолу становила 40,6 %. Цікаво, що на даному каталізаторі при 400 °С CO_2 не утворюється. Отже, каталізатори на основі фосфатів молібдену та ванадію є вельми перспективними для високоселективного окиснення метанолу у ФА і потребують подальшого вивчення.

Відомо, що VPO каталізатори є селективними в реакціях парціального окиснення. Зокрема, добрі результати в процесі окиснення ФА в метанол отримано при додаванні алюмінію до фосфату ванадію (Al-VPO). Синтезовано і досліджено серії каталізаторів Al-VPO (містить 3, 5, 10, 15 або 20 мас.% Al в каталізаторі) [84]. Процес проводили при температурі 200 – 400 °С. Загальна швидкість потоку становила 60 мл за хв^{-1} (при мольному співвідношенні метанол : O_2 : He = 5 % : 10 % : 85 %). На каталізаторі з вмістом Al 5 мас.% за температури процесу 200 °С селективність утворення формальдегіду становить 100 %, вихід ФА – 12,6 %. В першу чергу, активність запропонованих каталітичних систем корелює з кислотністю поверхні, яка є вельми значною. Так, встановлено, що загальна кислотність поверхні вихідного VPO каталізатора становить 2,37 ммоль/г, а при додаванні алюмінію збільшується до 4,32 – 9,17 ммоль/г. Таким чином, кислотність Al-VPO контролюють змінюючи кількість Al у Al-VPO каталізаторі [84].

У роботі [85] наведено результати дослідження V-Mg-O каталізатора окиснювального дегідрування метанолу. При оптимальних умовах реакції каталізатор V-Mg-O за температури близько 450 °C дозволяє одержувати ФА з виходом 94 % при селективності 97 %.

Аналізуючи останні тенденції вдосконалення каталізаторів окиснювального дегідрування чи окиснення метанолу до ФА, можна констатувати все частіше використання фосфатів перехідних металів (каталізатор кислотного типу) для реалізації даного процесу. В той же час, типовими каталізаторами реакції конденсації ОК з ФА в АК є саме каталізатори кислотного типу, часто фосфати та оксиди перехідних металів. В цьому контексті є всі підстави вважати, що суміщення двох послідовних процесів, а саме окиснення (окиснювальне дегідрування) метанолу до ФА та конденсація ОК з ФА до АК в одному реакторі, використовуючи каталізатори кислотного типу, може бути ефективним способом одностадійного синтезу акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти.

В літературі зустрічається обмежена кількість інформації про спроби реалізації суміщеного процесу; зокрема, у роботі [86] описано реакцію ОК з метанолом з додаванням кисню на фосфатних ванадій-титанових каталізаторах. Цільовим продуктом реакції є акрилова кислота. Процес досліджено використовуючи каталізатори з атомним співвідношенням ванадій:титан:фосфор 1:2:x, в якому x змінювали в межах 4,0 – 7,0. Оптимальним складом каталізатора є співвідношенням ванадій:титан:фосфор = 1:2:6.0. При такому співвідношенні компонентів досягається найвища селективність утворення акрилової кислоти.

У роботі [87] описано використання більш складних каталізаторів окиснення метанолу з наступною конденсацією утвореного ФА з ОК, а саме розроблено каталізатори складу $V_{10}Bi_5W_{18,4}O_{74}$ із співвідношенням компонентів V:Bi:W 10:1:1. Питома поверхня каталізатора складає 17,3 м²/г та середній розмір пор 13,8 нм. Реакцію проводили при 370 °C, час контакту становив 6 с. В реактор подавали реакційну суміш такого складу: оцтова кислота, формальдегід, метанол, вода, кисень, азот. В зазначених умовах вихід акрилатів (АК та МАкр)

складає близько 50 % при сумарній селективності їх утворення 78 % та конверсії оцтової кислоти 64 %.

У роботі [88] досліджено каталізатори складу $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ в процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою. Оцтову кислоту використовували в надлишку до формальдегіду (ОК:ФА = 2–5:1). Максимальний вихід АК в розрахунку на поданий метанол становив 53,4 %.

Таким чином, відомі каталізатори процесу окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом в арилову кислоту не забезпечують високих виходів цільового продукту і є малоприсадними для промислового використання. Максимальні показники виходу АК – близько 50 % – одержані при використанні надлишку оцтової кислоти, що вимагає рециркуляції значної кількості непрореагованих речовин.

Тим не менше, висока актуальність суміщення двох процесів, а саме окиснення метанолу до формальдегіду і конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, є вельми доцільним та перспективним, а тому вимагає продовження досліджень, направлених на створення більш ефективних каталітичних систем для даного процесу.

При розробленні каталізаторів процесу окиснювальної конденсації доцільно використовувати ті компоненти, які часто зустрічаються в каталізаторах обидвох процесів. Перш за все, для обох процесів (окиснення та конденсації) характерним є використання фосфатів перехідних металів (V, Mo). Для процесу альдольної конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою серед найбільш ефективних є каталізатори на основі оксидів бору та фосфору, що промотовані одним з оксидів перехідних металів (MoO_3 , V_2O_5 , WO_3). Таким чином, доцільним є розробити нові каталітичні системи на основі оксидів бору та фосфору і ввести в їх склад сполуки одразу двох перехідних металів: V-Mo та V-W.

1.2.2. Одержання ненасичених карбонових кислот та естерів за реакціями окиснення

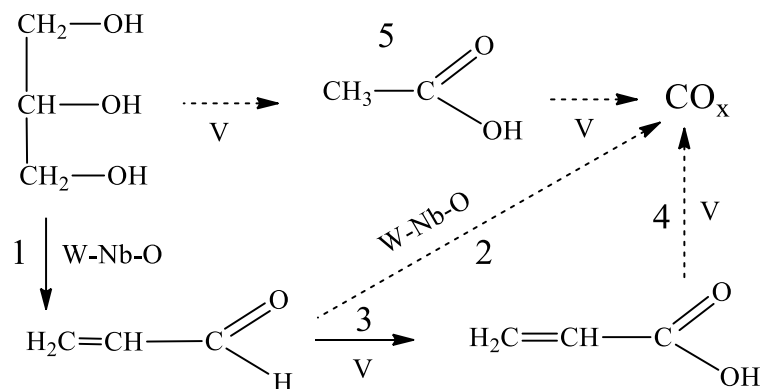
Одержання акрилової кислоти з гліцерину

Високі перспективи промислового впровадження має альтернативний метод одержання акрилової кислоти – двостадійне окиснення гліцерину. Значна зацікавленість в даному методі з'явилася на початку 2000-х років і співпадає в часі з так званим “біодизельним бумом”. Гліцерин є побічним продуктом виробництва біодизелю, і значний надлишок гліцерину на ринку сприяв суттєвому зниженню його ціни. Таким чином, виробництво акрилової кислоти з гліцерину розглядалося як метод, що ґрунтується на дешевій та доступній сировині, яка, до того ж, має біопоходження. Доволі високу привабливість даний метод виробництва акрилової кислоти має і зараз.

Синтез АК з гліцерину належить до каталітичних процесів. Для промислової реалізації конкурентоспроможності методу необхідним є розроблення високоактивних та селективних каталізаторів. Процес каталітичного перетворення гліцерину в акрилову кислоту фактично проходить через проміжну стадію утворення акролеїну. Відповідно, практикують два підходи до синтезу АК з гліцерину: двостадійний, на окремих каталізаторах, та одностадійний – сумісна дегідратація гліцерину в акролеїн та окиснення акролеїну в АК на одному каталізаторі.

Коротко розглянемо спершу синтез АК двостадійним методом. Дегідратацію гліцерину часто здійснюють з використанням каталізаторів на основі оксидів перехідних металів. Так, у роботі [89] запропоновано використовувати Nb-O каталізатор з введенням до його складу вольфраму та ванадію. Введення вольфраму в Nb-O каталізатор підвищує швидкість дегідратації гліцерину в акролеїн. Автори роботи пов'язують даний ефект в основному зі збільшенням кислотності Бренстеда при певній комбінації W і Nb. Оптимальним за складом є каталізатор $W_{2.2}V_{0.4}Nb_{2.4}O_{14}$, що забезпечує вихід АК 46 %. Модифікація поверхні даного каталізатора фосфорною кислотою

додатково підвищує його каталітичну активність – вихід акрилової кислоти зростає до 60 %. Схема перетворень гліцерину в АК має вигляд:

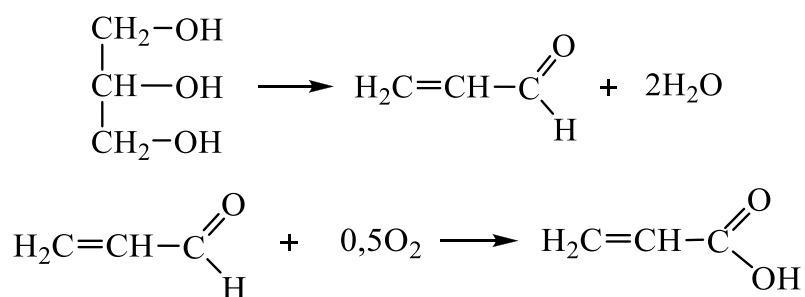


Автори європейського патенту [90] пропонують здійснювати дегідратацію водного розчину гліцерину, використовуючи каталізатор на основі оксиду алюмінію, що просочений фосфорною кислотою. Для окиснення акролеїну в акрилову кислоту пропонують використовувати каталізатор на основі суміші оксидів перехідних металів, а саме Mo-V-W-Cu-O. Сумарний за двома стадіями вихід акрилової кислоти становить 55 – 65 %.

Цікаві результати як з точки зору будови каталізатора, так і з точки зору його ефективності описано в роботі [91]. Автори розробили каталізатори складу Al-Si та Al-P-Si у формі наночастинок (діаметром 450 – 600 нм) з ієрархічною поруватою структурою. В роботі зазначено, що поряд з впливом питомої поверхні, загальної кислотності та сили активних центрів, активність каталізаторів корелює з середнім діаметром пор каталізатора. Так, незважаючи на максимальні кількість та силу кислотних центрів (фактори, що сприяють дегідратації гліцерину до акролеїну) мікропористого алюмосилікату HZSM-5, максимальною активністю характеризуються мезопористі алюмосилікати з діаметром входу в пори 15 – 50 нм. Також зазначається, що ефективність активних центрів каталізатора (кількість молекул реагенту, що перетворюється на одному активному центрі за одиницю часу) залежить від концентрації активних центрів на поверхні каталізатора. Висока концентрація активних центрів не завжди супроводжується збільшенням конверсії реагентів внаслідок стеричних перешкод, які створюються молекулами реагентів, що сорбовані на

сусідніх активних центрах, які розміщені надто близько. В такому випадку не всі активні центри задіяні в реакції. На кращих катализаторах конверсія гліцерину сягає 100 %, селективність утворення акролеїну – близько 70 % (температура 250 °С, витрата потоку реагентів 42,16 л·Г_{кат}⁻¹·ГОД⁻¹). Автори також зазначають, що при збільшенні діаметру пор катализатора зменшується коксоутворення на поверхні і підвищується стабільність (тривалість) роботи катализатора.

Одностадійний спосіб одержання акрилової кислоти окиснювальною дегідратацією гліцерину з використанням молекулярного кисню, зокрема, розглянуто в роботі [92]. Процес ґрунтується на двох реакціях – дегідратації та окисненні, що відбуваються послідовно в одному реакторі:



Процес може бути реалізований як у газовій, так і у рідкій фазі, з використанням концентрованого або розведеного водного розчину гліцерину. Очевидною перевагою даного процесу є те, що обидві реакції відбуваються в одному реакторі. В той же час, недоліком є складність проведення стадії дегідратації в умовах присутності значної кількості кисню, внаслідок чого є загроза виходу процесу з-під контролю через реакції горіння.

Для другої стадії – окиснення акролеїну в АК – часто використовують складні багатокомпонентні катализатори, які містять хоча б один елемент, вибраний з ряду Мо, V, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Te, Re, Cr, Bi, Sb, Pd, Pt, Ru, Rh і зазвичай присутній у формі оксиду, фосфату, сульфату, нітрату або карбонату. Сполуки з ряду наведених елементів часто нестабільні, особливо в присутності води. У зв'язку з цим такі катализатори швидко втрачають активність та механічну міцність у потоці води, що також ускладнює керування процесом. Як зазначено вище, зазвичай для одностадійного процесу використовують водний розчин гліцерину, а тому акрилова кислота одержується у вигляді

розбавленого водного розчину. Це ускладнює технологічний процес, вимагає використання додаткових стадій розділення та концентрації, які, зазвичай, складні та енергозатратні.

Газофазну окиснювальну дегідратацію гліцерину також здійснювали на оксидних Mo/V та W/V каталізаторах [93]. Готували Mo/V та W/V каталізатори з водних розчинів $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та NH_4VO_3 з наступним висушуванням протягом 12 годин при 120 °С та прожарюванням протягом 2 годин при 550 °С. На $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}$ каталізаторі при температурі реакції 300 °С максимальний вихід АК становить 20,1 %. В процесі утворюється значна частка побічного продукту – оцтової кислоти (вихід 20,8 %). На $\text{W}_1\text{V}_{0,25}$ каталізаторі при такій же температурі отримано вихід акрилової кислоти 25,7 % при виході кислоти 21,2 %. Крім оцтової кислоти, серед побічних продуктів виявлено CO та CO_2 , вихід яких зростає при збільшенні вмісту V в обох змішаних оксидних каталізаторах.

Використання більш складних каталізаторів, зокрема, каталізатора складу MoVTeNbO , дозволяє дещо покращити показники процесу. Каталізатор розбавляли кварцовим піском (у співвідношенні 1:1). Процес здійснювали за таких умов: об'ємне співвідношення вихідних реагентів (%) $[\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Гліцерин}] = [72/6/19/3]$, сумарна витрата газового потоку через шар каталізатора становила 36 мл·хв⁻¹. Одержано акрилову кислоту з виходом 28,4 % при конверсії гліцерину 99,6 % [94].

Для окиснювальної дегідратації гліцерину в акрилову кислоту використовували також складні каталітичні системи складу $\text{Mo}_3\text{VO}_x / \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} / \text{Al}_2\text{O}_3$ [95]. Як і при використанні інших каталізаторів, селективність одностадійного процесу є доволі низькою. Так, в процесі утворюється значна кількість оцтової кислоти, вихід якої співмірний з виходом цільового продукту – акрилової кислоти. Селективність процесу (співвідношення АК:ОК) залежить від вмісту Mo_3VO_x в каталізаторі. Зазначається, що властивості запропонованого каталізатора значною мірою залежать від температури прожарювання при приготуванні каталізатора (350 – 650 °С). Очевидно, це пов'язано із складними

хімічними перетвореннями компонентів каталізатора в умовах високих температур його приготування, – імовірно, відбуваються зміни хімічного складу та структури каталізатора. Автори вказують на те, що прожарювання каталізатора при температурі близько 650 °С супроводжується деструкцією активних центрів каталізаторів і падінням його активності.

Добрі результати в процесі окиснювальної дегідратації гліцерину до акрилової кислоти отримано на $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ та $\text{V}\text{MoO}_x/\text{SiC}$ каталізаторах [96]. Особливістю даного процесу є розміщення двох різних каталізаторів послідовно в одному реакторі. Авторам вдалося розробити каталізатори процесів дегідратації гліцерину до акролеїну ($\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5$) та окиснення акролеїну в АК ($\text{V}\text{MoO}_x/\text{SiC}$), оптимальні умови роботи яких є близькими. За температури 300 °С, мольного співвідношення [гліцерин/ O_2 / H_2O / N_2] = [1/12/5/68] та сумарній витраті газового потоку через шар каталізатора 40 мл·хв⁻¹ вихід акрилової кислоти становив 75 %. В той же час, попри значний вихід селективність утворення АК є невисокою і становить 78 %. Основними побічними продуктами є оцтова кислота, оцтовий альдегід, акролеїн, оксиди вуглецю.

У процесі одержання акрилової кислоти з гліцерину також використовують каталізатори на основі цеолітів. Каталізатор на основі цеоліту ZSM-5 було оброблено NaOH і щавлевою кислотою з подальшим введенням оксиду ванадію (V_2O_5) з метою створення редокс-активних комплексів [97]. В даній праці також досліджено стабільність роботи каталізаторів у процесі конвертації гліцерину в акролеїн і акрилову кислоту. Автори встановили кореляцію між каталітичними властивостями каталізаторів, їх хімічним складом, кислотністю і пористістю. Результати досліджень показали, що додаткова обробка каталізаторів дозволяє досягати високої селективності утворення акролеїну і АК, знизити темпи закоксування цеолітів, а також продовжити термін служби каталізатора.

У науково-технічній літературі зустрічають окремі несистематизовані дані щодо спроб розробити каталізатори окиснювальної дегідратації гліцерину в

акрилову кислоту в рідкій фазі. Зокрема, авторами роботи [98] запропоновано використовувати поліоксиметалати, модифіковані оксидом алюмінію. Здійснюючи синтез на поліоксиметалат/ Al_2O_3 , $\text{SiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторах в рідкій фазі при температурі $90\text{ }^\circ\text{C}$, одержано конверсію гліцерину 84% , проте вихід АК становив лише 25% через низьку селективність процесу.

У роботі [99] наведено метод одержання АК окисненням водного розчину гліцерину пероксидом водню в м'яких умовах реакції при атмосферному тиску. Процес проходив на нанокристалічних Cu каталізаторах, а як носій використовували $\alpha\text{-MnO}_2$. Конверсія гліцерину становила до 78% , а селективність утворення АК до 86% .

Узагальнюючи літературні дані, що стосуються одностадійного процесу окиснювальної дегідратації гліцерину в акрилову кислоту слід зазначити, що попри дешевизну та доступність сировини, метод синтезу АК з гліцерину не реалізований в промисловості. Основною причиною цього недостатня ефективність відомих каталітичних систем. Подальше вдосконалення процесу окиснювальної дегідратації гліцерину в акрилову кислоту в одному реакторі є перспективним, але пов'язане або з важкістю контролю селективності одночасно двох реакцій (окиснення та дегідратації) при використанні кисню, або з неоптимальними (великими) розмірами апарату при використанні повітря. Ускладненням обох варіантів одностадійного одержання АК з гліцерину є висока температура здійснення реакції, за якої виникають труднощі в контролі селективності процесу та, як наслідок, значно ускладнюється стадія розділення продуктів. Крім цього, продуктивність відомих каталізаторів є дуже низькою внаслідок низької концентрації гліцерину у вихідній реакційній суміші.

Таким чином, на даний час більш раціональним є використання двостадійного процесу одержання акрилової кислоти з гліцерину через проміжну стадію утворення акролеїну.

Окиснення акролеїну пероксидом водню в присутності сполук селену

Описані в попередніх розділах перспективні методи одержання акрилатних мономерів, а в першу чергу – акрилової кислоти, ґрунтуються на

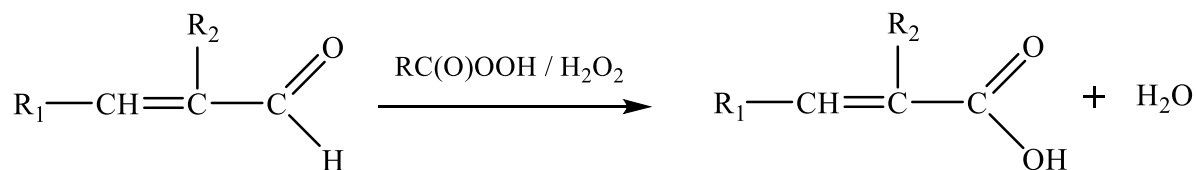
використанні альтернативної до пропілену сировини. Як вже було згадано, пропілен є сировиною нафтового походження, що традиційно зумовлює високу волатильність сировинного ринку. В той же час, пікова зацікавленість в процесах одержання АК з відновлюваної сировини зменшилася після падіння цін на нафту починаючи з другої половини 2014 року. Таким чином, є підстави вважати, що домінуюча кількість АК і далі вироблятиметься окисненням пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну. Тому, розроблення нових каталітичних систем окиснення акролеїну має велике значення для технологій акрилової кислоти та є невід'ємною складовою вдосконалення існуючих (пропілен → **акролеїн** → акрилова кислота) та впровадження нових (гліцерин → **акролеїн** → акрилова кислота) технологій виробництва акрилатних мономерів.

В промисловості стадія окиснення акролеїну до АК відбувається з виходом цільового продукту 90 % при селективності його утворення 94 % [100]. З технологічної точки зору дані показники є вельми високими, проте, окрім низьких витратних коефіцієнтів за сировиною (визначаються селективністю та конверсією), важливими є енергетичні витрати на виробництво. Відомо, що окиснення акролеїну здійснюють у газовій фазі за температури близько 300 °C [100], що зумовлює підвищені енергетичні витрати, зокрема, для попереднього підігріву вихідних реагентів. Крім того, екзотермічність реакції окиснення ускладнює як контроль температури за шаром каталізатора, так і апаратне оформлення процесу, що є особливо чутливим для небагатотоннажних виробництв. Таким чином, важливим напрямком вдосконалення процесу окиснення акролеїну можна виділити зниження температури здійснення процесу, а розроблення каталітичних систем, здатних забезпечити перетворення акролеїну в АК за низьких температур, є актуальною науково-технічною проблемою.

Щодо можливості окиснення ненасичених альдегідів до відповідних карбонових кислот у рідкій фазі, то можна виділити такі основні напрямки досліджень:

- окиснення ненасичених альдегідів перекислотами [101];

- окиснення ненасичених альдегідів пероксидом водню [102-116].



Загалом окиснення ненасичених альдегідів перкислотами вивчено добре, проте, систематизованих літературних даних щодо окиснення перкислотами саме акролеїну немає, а, отже, для прийняття однозначного висновку щодо ефективності такого методу одержання акрилової кислоти необхідно провести додаткові дослідження.

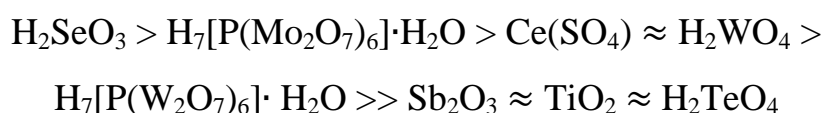
Однозначною перевагою використання водного розчину H_2O_2 є його низька вартість, екологічна безпечність і простота у використанні, оскільки єдиним побічним продуктом є вода. Однак сам H_2O_2 не може використовуватися як окисник – він потребує використання каталізатора для його активації [102, 104-105, 117-119, 106-109]. H_2O_2 можна активувати декількома способами: нуклеофільною, електрофільною та радикальною активацією, активацією з використанням похідних перехідних металів, активацією органічними сполуками, які утворюють більш активні пероксидні групи [120].

В той же час, даних про некаталітичну взаємодію ненасичених альдегідів з пероксидом водню у літературі немає. Це може бути пов'язане з особливістю будови таких альдегідів та їх обмеженою розчинністю у воді та H_2O_2 .

Слід зауважити, що вибір каталізатора для систем, у яких присутні пероксиди, є доволі складним завданням, оскільки неорганічні сполуки здатні спричиняти розклад пероксидів [121]. Однак, існують дані ряду досліджень з використання каталізаторів у реакціях епоксидування та гідроксилування сполук з ненасиченими зв'язками, де в якості окисників використовували пероксид водню та гідропероксиди [121-125]. При використанні пероксиду водню як окисника найкращих результатів досягали при його поєднанні з оксидами металу змішаної валентності. Також було встановлено, що найвищу каталітичну активність в процесах окиснення за участі пероксиду водню проявляли сполуки осмію, вольфраму, селену [123, 125-126].

З метою найбільш ефективного проведення процесу окиснення ненасичених альдегідів пероксидом водню важливо, щоб обраний каталізатор не зумовлював розклад пероксиду водню, а навпаки, утворював каталітично активні, високоселективні пероксидні сполуки. Здатність металів змінної валентності до утворення таких сполук у результаті взаємодії H_2O_2 описано в роботах [121, 127–131]. В роботі [127] доведено, що сполуки Te, Mo, W, U, V, Se, Nb, Ta, Ce, Cr, зокрема, індивідуальні елементи, їх оксиди та гетерополікислоти, утворюють проміжні пероксиди при взаємодії з H_2O_2 .

З огляду на літературні дані [132], можна зробити висновок, що за впливом на швидкість витрати H_2O_2 каталізатори можна розмістити у ряд:



Примітно, що лише у присутності сполук селену реакція спрямовується у бік утворення ненасиченої кислоти, вихід якої становить 92 %. У присутності інших каталізаторів реакція спрямовувалась у бік утворення побічних продуктів. До того ж, в присутності сполук селену реакція ненасичених альдегідів з пероксидом водню відбувається з найбільшою швидкістю та селективністю утворення ненасиченої кислоти. Наприклад, для α -алкілпропеналів селективність утворення ненасиченої кислоти становить 91-93 % відносно витраченого пероксиду і 95 % відносно витраченого альдегіду [132].

В літературі зустрічаються поодинокі відомості про використання органічних сполук селену як альтернативи неорганічним Se-вмісним каталізаторам (неорганічні оксиди, солі, кислоти) для каталітичної активації пероксидів в реакціях окислення [109, 133]. Органоселенові каталізатори, реагують з пероксидом водню, утворюючи відповідні перкислоти, які можна використовувати як активні окиснюючі сполуки [119, 134-136] за помірних умов реакції [119]. Тим не менше, систематизованих відомостей щодо окиснення акролеїну в акрилову кислоту в присутності Se-вмісних органічних сполук немає.

Загальним недоліком використання розглянутих Se-неорганічних та Se-органічних каталізаторів є те, що за своєю природою вони гомогенні. Суттєвим недоліком гомогенних каталізаторів є складність їх відділення від реакційної суміші, що вимагає значного споживання енергоресурсів, більш складної стадії розділення та може призвести до втрати каталізатора [137]. Одним із способів вирішення цієї проблеми може бути гетерогенізація гомогенного каталізатора.

Гетерогенізовані каталізатори окиснення ненасичених альдегідів

В останні роки з'явилися публікації, присвячені іммобілізації гомогенних каталізаторів на колоїдні носії з метою збереження їх високої каталітичної ефективності (активності та селективності) та забезпечення простоти відділення каталізаторів для їх повторного використання (рис. 1.2). Донедавна більшість колоїдних носіїв, що пропонувалися для використання в гетерогенних каталізаторах, являли собою оксиди металів [138], цеоліти [139] або полімери [149, 141-142]. Наприклад, в роботі [143] описано використання дифенілдиселеніду, іммобілізованого на магнітних наночастинках. Цей каталізатор був використаний для окиснення 2-гідроксибензальдегіду пероксидом водню. В результаті реакції вихід становив 98 % [143]. Селен також використовували для окиснення 3,3',5,5'-тетраметилбензидину у вигляді наночастинок селену [144], для окиснення 2-метилнафталіну з використанням SeMCM-41 (конверсія - 85%, селективність - 68%) [145], для окиснення п-нітробензальдегіду 3,5-біс (перфтороктил) фенілбутилсенідом (вихід 90%) [146] і таким чином підтвердив свою ефективність в реакціях окислення.

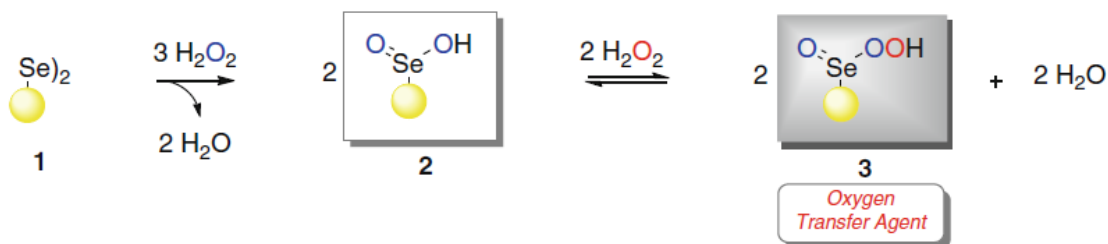


Рис. 1.2. Схема утворення перселенистої кислоти [99]

Недоліком зазначених носіїв є легкість функціоналізації лише їх зовнішньої поверхні і, як наслідок, не в усіх реакційних системах такі каталізатори забезпечують високий ступінь перетворення реагентів. З цих міркувань хорошою альтернативою може бути використання як носія для каталізатора мікрогелю.

З метою гетерогенізації каталізаторів на основі сполук Селену в даній роботі пропонується приділити увагу іншим потенційно привабливим носіям для інкорпорування Se-вмісних блоків – мікрогелям. Мікрогелі є пористими частинками, які зшиті полімерною сіткою, утворюючи колоїдну стабільну дисперсію та здатні до набухання у воді та інших розчинниках [136]. Шляхом модифікації мікрогелі можуть отримати унікальні властивості, які дають їм можливість реагувати на зовнішні подразники, такі як температура [147], іонна сила [148], рН [149], тиск [150], електричний потенціал [151] і світло [152]. Внаслідок їх біосумісності та хімічної різноманітності, мікрогелі можуть використовуватися в біологічних цілях, зокрема, для контрольованої доставки ліків [153], як каркаси для проліферації клітин [154], як біосенсори [155].

Мікрогелі на основі полі-(N-вінілкапролактаму) (ПВКЛ) привертають особливу увагу через їх хімічну стабільність, біосумісність і чутливість до подразників. Для ПВКЛ-мікрогелів характерна температура об'ємного фазового переходу (ТОФП) близько 32 – 35 °С, яка є близькою до фізіологічної температури. Здатність ПВКЛ-мікрогелів до набухання та коагуляції залежно від температури дозволяє регулювати розмір їх сітки і проникність розчинника. Саме тому ПВКЛ-мікрогелі можуть розглядатися не лише як перспективні матеріали біологічного або біомедичного призначення [156], а й як унікальні матеріали (носії) для їх використання в каталізі. Так, застосування мікрогелів у каталізі може відкрити привабливі можливості для розробки нових інтерактивних каталітичних систем, які з одного боку володітимуть відмінною каталітичною ефективністю (селективність, активність), а з іншого можуть бути

легко виділені з реакційною суміші з метою їх повторного використання в багатьох каталітичних циклах.

У ряді досліджень повідомлялося, що мікрогелі здатні дозволити стороннім молекулам легко дифундувати в пористу полімерну сітку під час набухання. Також комп'ютерне моделювання показує, що полімерні мікрогелі зменшують поверхневий натяг на межі розділу двох рідин, які не змішуються між собою, шляхом розподілення мікрогелю на межі розділу фаз, сприяючи при цьому змішуванню несумісних рідин всередині полімерної сітки [157]. Таким чином, мікрогелі діють як "гомогенізатори" і тому можуть бути особливо корисні для розробки каталітичних систем, що працюють в реакційному середовищі з двома фазами: водна (розчин пероксиду водню) і органічна (ненасичені альдегіди та їх естери).

Отже, введення Se-вмісних функціональних груп у структуру мікрогелю на основі полі-(N-вінілкапролактаму) є перспективним підходом до розроблення ефективних каталізаторів низькотемпературного синтезу ненасичених карбонових кислот окисненням відповідних ненасичених альдегідів з можливістю виділення та багаторазового використання каталізатора. На даний час, досліджень Se-модифікованих функціональних мікрогелів в якості каталізаторів не проводилось.

Механізм реакції ненасичених альдегідів з пероксидом водню за наявності сполук селену

При дослідженні процесу окиснення ненасичених альдегідів важливо розуміти хімізм реакцій, що відбуваються. Важливим аспектом дослідження даного процесу є природа розчинника, який використовується для синтезу. Використання розчинників при окисненні ненасичених альдегідів пов'язана з необхідністю гомогенізації середовища (ненасичені альдегіди, а часто і самі Se-вмісні каталізатори мають обмежену розчинність у воді). Щодо впливу природи розчинника, то зустрічаються відомості, що кращими розчинниками з точки зору швидкості реакції та селективності утворення ненасиченої кислоти є діоксан та

третинні спирти [132]. Відомо, що при використанні як розчинників первинних та вторинних спиртів поряд з ненасиченою кислотою утворюються її естери. Зокрема, у роботі С. Марсдена [158] показано, що реакція окиснення альдегіду призводить до утворення естеру, якщо вона відбувається в метанолі, та до утворення карбонової кислоти, якщо вона відбувається у воді (рис. 1.3). У роботі І.С. Нільсена [159] зроблено припущення, що окиснення альдегіду до карбонової кислоти або естеру відбувається з утворенням проміжного продукту - гідрату або геміацеталю (напівацеталю) відповідно, який може утворюватися без участі каталізатора. Подальше ж перетворення гідрату чи геміацеталю до кінцевих продуктів потребує використання каталізатора.

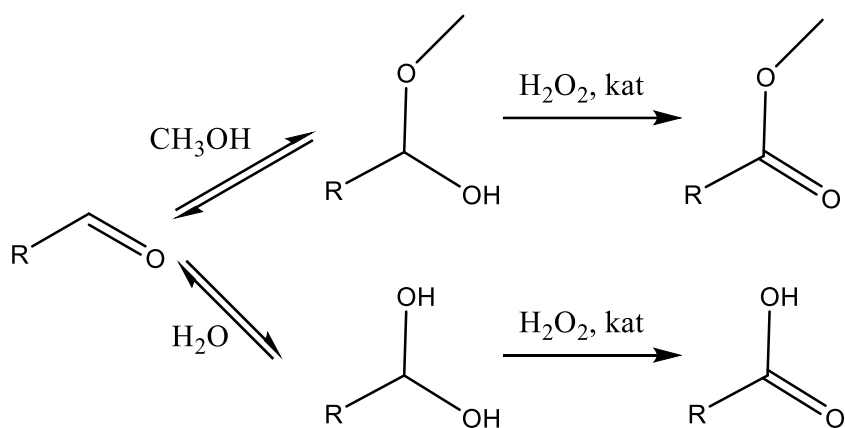


Рис. 1.3. Схема реакції окиснення та окиснювальної етерифікації альдегіду.

У літературних джерелах зустрічається ряд припущень щодо механізму дії Se-вмісних каталізаторів в реакції окиснення ненасиченого альдегіду пероксидом водню. Основними з них є:

1. У каталітичному циклі є селенова кислота, яка утворюється під час взаємодії H_2SeO_3 з пероксидом водню. Такий механізм реакції пропонують автори роботи [160, 161]. Вони вважають, що окисником у реакції ненасичених альдегідів до кислот є селенова кислота, і відбувається циклічна зміна ступеня окиснення Se з +6 до +4 завдяки реакції альдегіду з H_2SeO_3 і реокиснення селену в ступінь окиснення +6 при взаємодії з H_2O_2 .

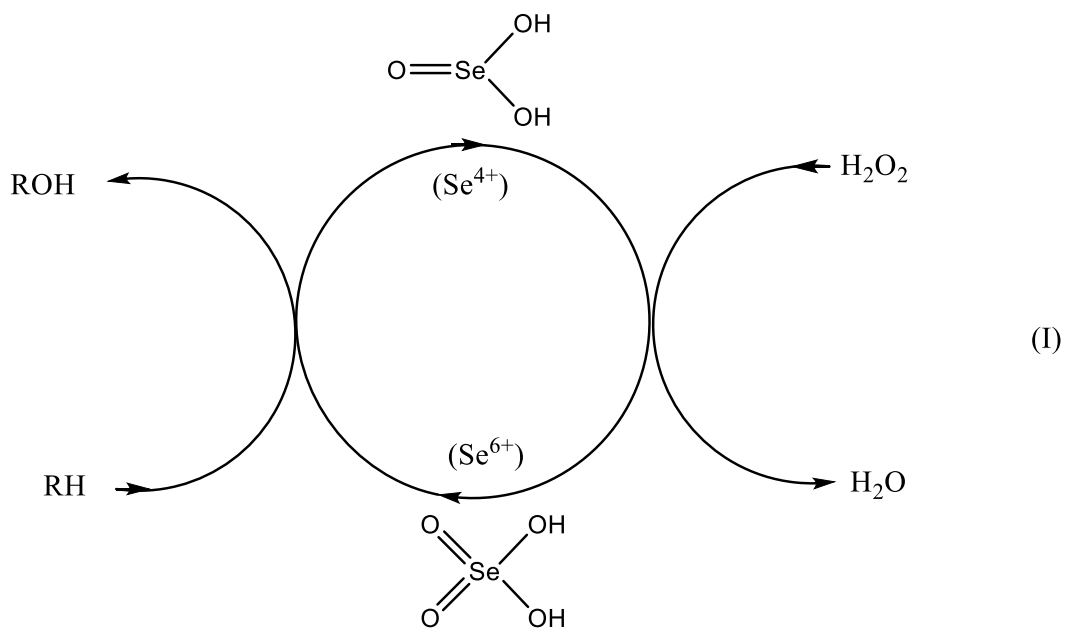


Рис. 1.4. Схема утворення продуктів при окисненні ненасичених альдегідів пероксидом водню в присутності H_2SeO_4 (Se^{+6}).

2. Окисником альдегіду може бути пероксидна сполука селену, джерелом утворення якої є реакція пероксиду водню з SeO_2 або H_2SeO_3 (при цьому не відбувається зміна ступеня окиснення).

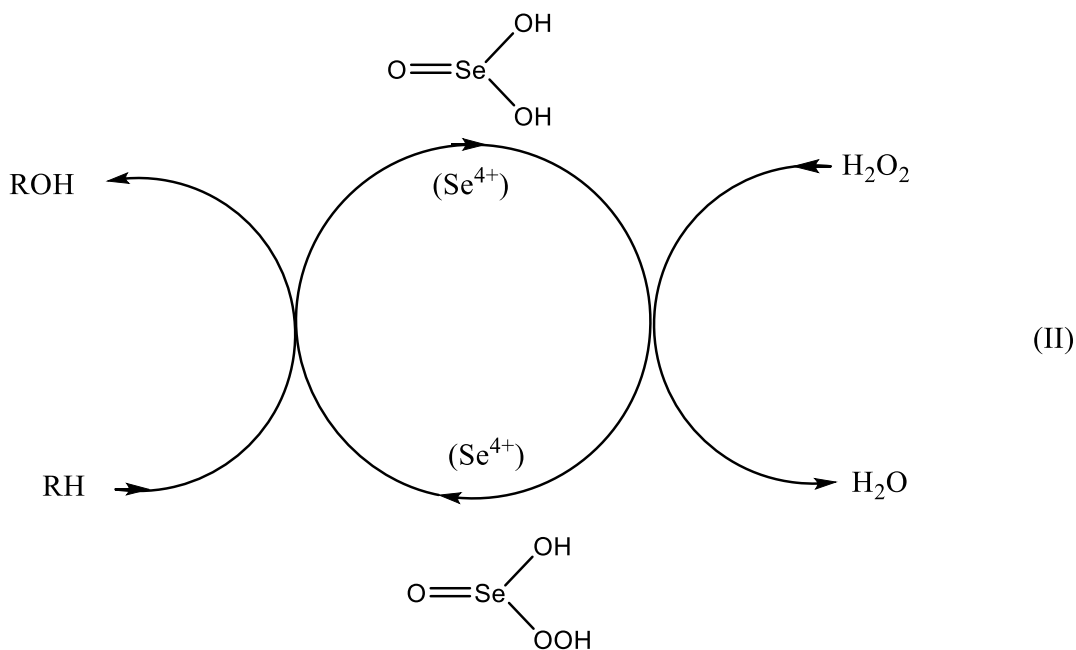


Рис. 1.5. Схема утворення продуктів при окисненні ненасичених альдегідів пероксидом водню в присутності H_2SeO_4 (Se^{+4}).

Більш імовірною є друга із запропонованих схем. Насамперед, вона ґрунтується на тому, що роль каталізатора в реакціях за їхньою участю полягає в утворенні проміжної активної сполуки пероксидного характеру, яка, подібно до органічних пероксидів, окиснює альдегід. Доказом саме такої системи окиснення є встановлена авторами [132] можливість утворення пероксисполук селену при взаємодії сполук Se^{+4} з H_2O_2 . Хоча перкислоти селену в індивідуальному вигляді не отримано, авторами встановлено, що в суміші сполук селену (IV) з H_2O_2 утворюються сполуки, окиснювальна здатність яких перевищує окиснювальну здатність і сполук селену, і H_2O_2 . На підставі цих даних можна зробити висновок про те, що в сумішах H_2O_2 зі сполуками селену (IV) утворюються пероксиселениста кислота $\text{O}=\text{Se}(\text{OH})\text{OOH}$.

Механізм перебігу реакції є більш складним при використанні як розчинника насичених карбонових кислот, які в присутності пероксиду водню легко конвертують в перкислоти. Перкислоти, як відомо, володіють здатністю окиснювати альдегіди. Крім того, перкислоти можуть утворюватися внаслідок взаємодії продуктів каталітичного окиснення ненасичених альдегідів з пероксидом водню.

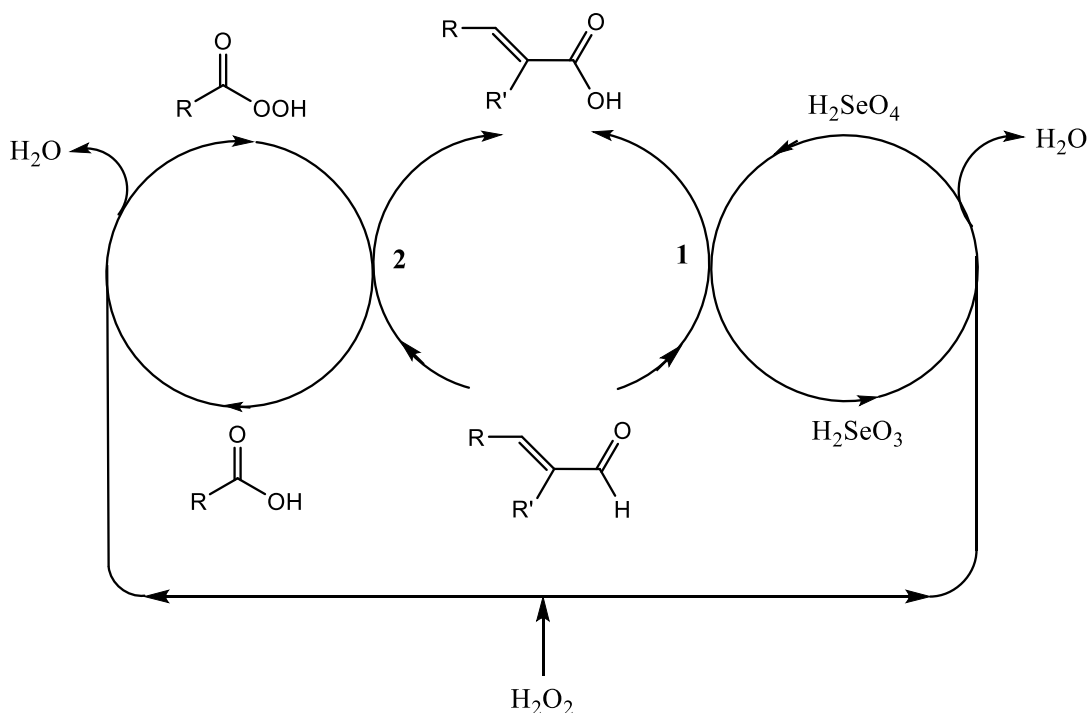


Рис. 1.6. Схема утворення продуктів при окисненні ненасичених альдегідів пероксидом водню в присутності H_2SeO_4 у середовищі карбонових кислот.

Отже, у карбонових кислотах реакція може відбуватися за двома маршрутами: перенесення активного кисню від пероксиду водню до субстрату може здійснюватися як через пероксидну форму селенвмісного каталізатора, так і через карбонову кислоту. Співвідношення обох маршрутів залежить від здатності карбонової кислоти до утворення перкислоти при її взаємодії з H_2O_2 [132]. Також встановлено, що у середовищі первинних і вторинних спиртів ненасичена кислота і естер утворюються паралельними шляхами [132].

Підсумовуючи відомості про одержання акрилатних мономерів окисненням відповідних альдегідів пероксидом водню в присутності Se-вмісних каталізаторів, видно, що ґрунтовно досліджено тільки каталізатори неорганічного складу. В той же час, вельми перспективним є дослідження як каталізаторів даного процесу Se-вмісних органічних сполук. Адже було б вельми цікаво інтегрувати такі сполуки в структуру інтерактивних мікрогелів (полімерні матеріали, що здатні змінювати свої властивості під дією зовнішніх факторів: температури, рН, світлового випромінювання тощо). Інтеграція Se-вмісних органічних сполук в структуру мікрогелю потенційно дозволяє створити гетерогенно-каталітичну систему, яка володітиме такою важливою перевагою, як простота відділення від реакційної суміші.

1.3 Проблеми створення нових технологій одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів

Створення нових технологій одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів доцільно розглядати у двох аспектах:

- розроблення технологій, що дозволяють розширити сировинну базу синтезу мономерів;
- вдосконалення існуючих технологій чи їх елементів.

Найбільш перспективними новими технологіями, що дозволяють розширити сировинну базу одержання акрилатних мономерів, зокрема, акрилової кислоти, є ферментація біомаси, окиснювальна дегідратація гліцерину та конденсація оцтової кислоти з формальдегідом. Доцільність впровадження

кожного з цих методів безпосередньо пов'язана з ринковою вартістю нафти та нафтопродуктів, а відповідно з собівартістю акрилової кислоти, синтезованої з пропілену. У випадку високих цін на нафту, з одного боку, збільшується собівартість виробництва акрилової кислоти з пропілену, а з іншого – збільшуються обсяги виробництва біодизелю і, як наслідок, збільшується пропозиція дешевого гліцерину. У випадку ж низьких цін на нафту, собівартість акрилової кислоти, одержаної окисненням пропілену є порівняно невисокою і конкурувати з цим методом з точки зору економічної доцільності важко. Проте, важливу роль також відіграє доступність сировинної бази в тому чи іншому регіоні. Так, для країн-імпортерів нафти і нафтопродуктів виробляти акрилову кислоту з пропілену може бути ризикованим з точки зору сильної волатильності цін на сировину та наявності її пропозиції на ринку. В той час як гліцерин, метанол (сировина для одержання акрилової кислоти за реакціями конденсації), а особливо біомаса, є більш стабільними з точки зору ціни та більш розповсюдженими, а тому розроблення та впровадження технологій, що ґрунтуються на даній сировинній базі, є більш привабливим.

Значну перспективу впровадження мають технології одержання акрилової кислоти з гліцерину та метанолу (оцтової кислоти) у випадку небагатотоннажних виробництв. В такому разі вони можуть розглядатися як дуже конкурентна альтернатива, а іноді і як єдино можливе рішення. Адже як гліцерин, так і метанол є доволі поширеною та недорогою сировиною, яку зручно транспортувати та зберігати у будь-яких кількостях. Таким чином, розроблення ефективних каталізаторів реакцій конденсації метанолу (формальдегіду) з оцтовою кислотою і окиснення акролеїну, та створення на їх основі технологій синтезу акрилової кислоти та її естерів має високу актуальність. Наявність технологій, що ґрунтуються на використанні метанолу чи гліцерину, дозволить диверсифікувати сировинну базу виробництва акрилатних мономерів, знизити волатильність ринку акрилатних мономерів.

Що ж до технічної сторони вдосконалення технології окиснення акролеїну, то, як згадувалося раніше, основним напрямком є зниження енергетичних затрат

та підвищення селективності процесу з метою досягнення безвідходності виробництва. Ключем до зниження енергозатрат є розроблення каталізаторів, що працюватимуть в м'яких умовах реакції.

Щодо синтезу акрилової кислоти за реакціями конденсації, то невирішеним залишається розроблення високоселективного каталізатора, який забезпечує високий ступінь перетворення реагентів.

Окремої уваги заслуговує суміщення стадій синтезу ненасичених карбонових кислот і їх естерів та одночасне одержання кількох цільових продуктів. Так, розроблення ефективних каталізаторів окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою дозволить скоротити одразу дві стадії процесу (окиснення метанолу у формальдегід та естерифікацію акрилової кислоти в метилакрилат), а також забезпечить синтез одразу двох цінних продуктів – акрилової кислоти та метилакрилату. Для даного процесу важливим є пошук факторів впливу на співвідношення цільових продуктів реакції (кислота : естер), що дозволить за потреби реагувати на кон'юнктуру ринку.

Сумісне одержання двох цільових продуктів є можливим і при окисненні акролеїну пероксидом водню. При цьому також важливим є встановити фактори регулювання співвідношення цільових продуктів процесу, а також асортименту продуктів, зокрема, шляхом використання відповідного розчинника.

Таким чином, метою дисертаційної роботи є розроблення наукових основ і технології каталітичних процесів одержання ненасичених карбонових кислот і їх естерів за реакціями конденсації та окиснення.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- розробити каталітичні системи процесу одержання АК конденсацією ФА з ОК у газовій фазі, які володіють високою активністю та селективністю;
- встановити вплив якісного та кількісного складу каталітичних систем, а також вплив природи носія на ефективність розроблених каталітичних систем в процесі конденсації ФА з ОК;
- встановити вплив технологічних параметрів на перебіг процесу конденсації ФА з ОК в АК та оптимальні параметри його здійснення;

- встановити вплив гідротермальної обробки (ГТО), механохімічної обробки (МХО) та мікрохвильової обробки (МХВО) носіїв та каталізаторів на їх фізико-хімічні та каталітичні властивості в реакціях конденсації;
- дослідити ефективність кращих каталітичних систем в процесі конденсації ПК з ФА в МАК, окиснювальної конденсації метанолу з ОК та ПК в АК та МА та ММА відповідно;
- встановити вплив технологічних параметрів на перебіг процесу окиснювальної конденсації метанолу з ОК в АК та МА, встановити оптимальні параметри здійснення процесу;
- дослідити фізико-хімічні властивості поверхні розроблених каталітичних систем;
- встановити зв'язок: параметри синтезу каталізатора – фізико-хімічні властивості каталізатора – активність і селективність каталізатора при одержанні АК та МА за реакціями конденсації;
- розробити принципово нові високоактивні та високоселективні каталітичні системи окиснення ненасичених альдегідів у відповідні ненасичені карбонові кислоти та їх естери в присутності пероксиду водню у рідкій фазі на мікротелевих (гетерогенізованих) каталізаторах;
- встановити вплив технологічних параметрів на перебіг процесу окиснення ненасичених альдегідів до відповідних ненасичених карбонових кислот та їх естерів;
- запропонувати методи відділення та повторного використання мікротелевого каталізатора;
- розробити технологічні схеми виробництва акрилатних мономерів за реакціями конденсації та окиснення;
- виконати порівняльний аналіз розроблених каталізаторів та технологій синтезу акрилатних мономерів та розробити рекомендації щодо вибору способу виробництва акрилатних мономерів.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Вихідні матеріали

Для синтезу каталітичних систем та їх випробування в процесах одержання ненасичених карбонових кислот та естерів, а також для хроматографічного аналізу продуктів використовували наступні речовини:

2,2'-азобіс (2-метилпропіонамідин) дигідрохлорид, виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 97 %.

$[=NC(CH_3)_2C(=NH)NH_2]_2 \cdot 2HCl$	Молекулярна маса, г/моль	271,19
	Густина, кг/м ³	420

Акрилова кислота (пропенова кислота), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, стабілізована монометиловим ефіром гідрохінону, вміст основної речовини ≥ 99 %.

$CH_2=CHCOOH$	Молекулярна маса, г/моль	56,06
	Густина, кг/м ³	1050
	Температура кипіння, °C	142

Акрилоїлхлорид (проп-2-еноїлхлорид), виробник “Alfa Aesar”, марка “for synthesis”, стабілізований монометиловим ефіром гідрохінону, вміст основної речовини ≥ 96 %.

$CH_2=CHCOCl$	Молекулярна маса, г/моль	90,51
	Густина, кг/м ³	1120
	Температура кипіння, °C	75

Акролеїн (проп-2-еналь), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, стабілізована гідрохіноном, вміст основної речовини ≥ 90 %.

$CH_2=CHCHO$	Молекулярна маса, г/моль	72,06
	Густина, кг/м ³	838,9
	Температура кипіння, °C	53

Ацетон (пропанон), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 99 %.

$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	Молекулярна маса, г/моль	58,08
	Густина, кг/м ³	797
	Температура кипіння, °C	56

Бензальдегід (бензокарбальдегід), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 98 %.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	Молекулярна маса, г/моль	106,12
	Густина, кг/м ³	1040
	Температура кипіння, °C	178

Бензойна кислота (бензокарбонова кислота), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини $\geq 99,5$ %.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	Молекулярна маса, г/моль	122,12
	Густина, кг/м ³	1270
	Температура кипіння, °C	249

Бензолселенінова кислота виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 99 %.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{H}$	Молекулярна маса, г/моль	189,07
--	--------------------------	--------

Боргідрид натрію, виробник “Alfa Aesar”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 98 %.

NaBH_4	Молекулярна маса, г/моль	37,89
	Густина, кг/м ³	1070
	Температура кипіння, °C	500

11-Бромундеканол, виробник “Alfa Aesar”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 97 %.

$\text{Br}(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$	Молекулярна маса, г/моль	251,2
	Густина, кг/м ³	1100
	Температура кипіння, °С	165

Бутилакрилат (бутил проп-2-еноат), виробник “Acros organics”, марка “for synthesis”, стабілізований монометилловим ефіром гідрохінону, вміст основної речовини $\geq 99\%$.

$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$	Молекулярна маса, г/моль	128,17
	Густина, кг/м ³	900
	Температура кипіння, °С	146

1-Бутанол (бутиловий спирт), виробник “Acros organics”, марка “for analysis”, вміст основної речовини $\geq 99,5\%$.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	Молекулярна маса, г/моль	74,1
	Густина, кг/м ³	810
	Температура кипіння, °С	118

N-вінілкапролактam, виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини $\geq 98\%$.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$	Молекулярна маса, г/моль	139,19
	Густина, кг/м ³	1029

L-глутатіон відновлений, виробник “Alfa Aesar”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини $\geq 98\%$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$	Молекулярна маса, г/моль	307,32
	Густина, кг/м ³	1400
	Температура кипіння, °С	755

1,4-Діоксан, виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини $\geq 99\%$.

$C_4H_8O_2$	Молекулярна маса, г/моль	88,11
	Густина, кг/м ³	1030
	Температура кипіння, °С	101

Діетилкетон (3-пентанон), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 99 %.

$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	Молекулярна маса, г/моль	86
	Густина, кг/м ³	815,9
	Температура кипіння, °С	102

Диметилкарбонат, виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 99 %.

$(CH_3O)_2CO$	Молекулярна маса, г/моль	90,08
	Густина, кг/м ³	1070
	Температура кипіння, °С	90

Дифеніл диселенід, виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 98 %.

$C_6H_5SeSeC_6H_5$	Молекулярна маса, г/моль	312,13
	Густина, кг/м ³	1840

Етилакрилат (етил проп-2-еноат), виробник “Acros organics”, марка “for synthesis”, стабілізований монометилловим ефіром гідрохінону, вміст основної речовини $\geq 99,5$ %.

$CH_2=CHCOOC_2H_5$	Молекулярна маса, г/моль	100,12
	Густина, кг/м ³	940
	Температура кипіння, °С	99

Етанол (етиловий спирт), виробник “Merck”, марка “for analysis”, вміст основної речовини ≥ 99 %.

C_2H_5OH	Молекулярна маса, г/моль	46,07
	Густина, кг/м ³	789
	Температура кипіння, °С	78

Ізобутанол (2-метилпропан-1-ол), виробник “Merck”, марка “for synthesis”,
вміст основної речовини ≥ 99 %.

$(CH_3)_2CHCH_2OH$	Молекулярна маса, г/моль	74,12
	Густина, кг/м ³	802
	Температура кипіння, °С	108

Кротоновий альдегід ((2E)-бут-2-еналь), виробник “Merck”, марка “for
synthesis”, стабілізований дибутилгідрокситолуолом та водою, вміст основної
речовини ≥ 99 %.

$CH_3CH=CHCHO$	Молекулярна маса, г/моль	70,09
	Густина, кг/м ³	846
	Температура кипіння, °С	104

Кротонова кислота ((2E) -бут-2-енова кислота), виробник “Merck”, марка
“for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 99 %.

$CH_3CH=CHCOOH$	Молекулярна маса, г/моль	86,09
	Густина, кг/м ³	1020
	Температура кипіння, °С	185

Метанол (метиловий спирт), виробник “Merck”, марка “for synthesis”,
вміст основної речовини ≥ 99 %.

CH_3OH	Молекулярна маса, г/моль	32,04
	Густина, кг/м ³	792
	Температура кипіння, °С	65

Метилацетат (метилетаноат), марка “чда”, постачальник “Merck”, 99 %.

$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	Молекулярна маса, г/моль	74
	Густина, кг/м ³	932
	Температура кипіння, °С	57

Метилакрилат (метил проп-2-еноат), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, стабілізований монометиловим ефіром гідрохінону, вміст основної речовини ≥ 99 %.

$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	Молекулярна маса, г/моль	86,09
	Густина, кг/м ³	950
	Температура кипіння, °С	80

Метилметакрилат (метил-2-метилпроп-2-еноат), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, стабілізований монометиловим ефіром гідрохінону, вміст основної речовини ≥ 99 %.

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	Молекулярна маса, г/моль	100,12
	Густина, кг/м ³	940
	Температура кипіння, °С	101

Метакрилова кислота (2-метилпроп-2-єнова кислота) виробник “Merck”, марка “for synthesis”, стабілізована монометиловим ефіром гідрохінону, вміст основної речовини ≥ 99 %.

$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	Молекулярна маса, г/моль	86,06
	Густина, кг/м ³	1020
	Температура кипіння, °С	161

Метакролеїн (2-метилпроп-2-єналь), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 95 %.

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	Молекулярна маса, г/моль	70,09
	Густина, кг/м ³	847
	Температура кипіння, °С	69

Метилселенінова кислота виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 95 %.

$\text{CH}_3\text{SeO}_2\text{H}$	Молекулярна маса, г/моль	127,01
-----------------------------------	--------------------------	--------

N, N'-метиленбіс (акриламід), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 99 %.

$(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH})_2\text{CH}_2$	Молекулярна маса, г/моль	154,17
---	--------------------------	--------

	Густина, кг/м^3	1235
--	--------------------------	------

Оцтова кислота (етанова кислота) льодяна, виробник “Merck”, марка “for analysis”, вміст основної речовини $\geq 99,85$ %.

CH_3COOH	Молекулярна маса, г/моль	60,05
--------------------------	--------------------------	-------

	Густина, кг/м^3	1050
--	--------------------------	------

	Температура кипіння, $^{\circ}\text{C}$	118
--	---	-----

Пероксид водню, виробник “Alfa Aesar”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 60 %.

H_2O_2	Молекулярна маса, г/моль	34,01
------------------------	--------------------------	-------

	Густина, кг/м^3	1450
--	--------------------------	------

	Температура кипіння, $^{\circ}\text{C}$	150
--	---	-----

Пропіонова кислота (пропанова кислота), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини $\geq 99,5$ %.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Молекулярна маса, г/моль	74
-------------------------------------	--------------------------	----

	Густина, кг/м^3	991
--	--------------------------	-----

	Температура кипіння, $^{\circ}\text{C}$	141
--	---	-----

Селен (порошок), виробник “Alfa Aesar”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини $\geq 99,5$ %.

Se	Молекулярна маса, г/моль	78,97
----	--------------------------	-------

Густина, кг/м ³	4790
Температура кипіння, °С	684

Триетиламін (N, N-діетилетанамін), виробник “Alfa Aesar”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини $\geq 99\%$.

(C ₂ H ₅) ₃ N	Молекулярна маса, г/моль	101,19
	Густина, кг/м ³	726
	Температура кипіння, °С	89

Толуен (метилбензен), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини $\geq 99,5\%$.

C ₆ H ₅ CH ₃	Молекулярна маса, г/моль	92,14
	Густина, кг/м ³	867
	Температура кипіння, °С	110

Фенілселенол (бензенселенол) виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини $\geq 97\%$.

C ₆ H ₅ SeH	Молекулярна маса, г/моль	157,07
	Густина, кг/м ³	1480

Для синтезу каталітичних систем використовували такі речовини:

Борна кислота, виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини $\geq 99,5\%$.

H ₃ BO ₃	Молекулярна маса, г/моль	61,83
	Густина, кг/м ³	1435

Ванаділ сульфат (оксованадій (2+) сульфат), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини $\geq 97\%$.

VO ₂ SO ₄ · xH ₂ O	Молекулярна маса, г/моль	163,00
	Густина, кг/м ³	3000

Диамонійгідрогенфосфат, виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 98 %.

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Молекулярна маса, г/моль	132,06
	Густина, кг/м ³	1619

Метаванадат амонію (триоксованадат амонію), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини $\geq 99,9$ %.

NH_4VO_3	Молекулярна маса, г/моль	116,98
	Густина, кг/м ³	2330

Молібдат амонію (диамоній молібдат), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини $\geq 99,9$ %.

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Молекулярна маса, г/моль	196,01
	Густина, кг/м ³	2270

Параформальдегід (параформ), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 95 %.

$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	Молекулярна маса (мономера), г/моль	30,03
	Густина, кг/м ³	880

Пентаоксид ванадію, виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 98 %.

V_2O_5	Молекулярна маса, г/моль	181,88
	Густина, кг/м ³	3360

Пропіонова кислота (пропанова кислота кислота), виробник “Merck”, марка “for analysis”, вміст основної речовини $\geq 99,5$ %.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Молекулярна маса, г/моль	74,08
	Густина, кг/м ³	990

Температура кипіння, °С 141

Силікагель марки КСКГ, постачальник ТОВ “Хімлаборреактив”. Основні характеристики:

- питома поверхня – 365 м²/г;
- об’єм пор – 1,05 см³/г;
- середній даметр пор – 7,9 нм.

Силікагель, марки КСС-3, постачальник ТОВ “Хімлаборреактив”. Основні характеристики:

- питома поверхня – 600 м²/г;
- об’єм пор – 1,1 см³/г;
- середній діаметр пор – 5,5 нм.

Титаніл сульфату, виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст Ti ≥ 29 %.

TiOSO ₄	Молекулярна маса, г/моль	159,92
	Густина, кг/м ³	1398

Формалін (розчин формальдегіду), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 37 %.

НСНО	Молекулярна маса, г/моль	30,03
	Густина, кг/м ³	1080
	Температура кипіння, °С	100

Фосфат титану (III), виробник “Merck”, марка “for synthesis”, вміст основної речовини ≥ 99 %.

TiPO ₄	Молекулярна маса, г/моль	142,83
	Густина, кг/м ³	3150

Фосфорно-вольфрамова гетерополікислота. Постачальник ТОВ “Хімлаборреактив”.

$H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot H_2O$ Молекулярна маса, г/моль 2934,08

Всі зазначені речовини використовувались без додаткового очищення.

2.2 Методика одержання каталізаторів

2.2.1 Методика синтезу твердих каталізаторів

Синтез В–Р–V–Mo–O_x/SiO₂ та В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів

В–Р–V–Mo–O_x/SiO₂ та В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатори синтезу акрилової кислоти та метилакрилату за реакціями конденсації готували методом просочування носія каталізатора водним розчином компонентів активної фази каталізатора з наступним повним випарюванням води. Для приготування каталізаторів використовували водорозчинні сполуки, які містять елементи, що необхідні для відтворення заданого складу каталізатора. Для введення бору використовували борну кислоту H₃BO₃, фосфору – гідрофосфат амонію (NH₄)₂HPO₄, ванадію – метаванадат амонію NH₄VO₃, Молібдену – молібдат амонію (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O, вольфраму – фосфорно-вольфрамову гетерополікислоту H₇[P(W₂O₇)₆]*H₂O.

Розраховані наважки компонентів каталізатора (сумарно 20 % мас., у перерахунку на масу каталізатора) розчиняли у 50 мл деіонізованої води. Отриманий розчин нагрівали на водяній бані, не доводячи до кипіння, та додавали розраховану наважку носія (силікагелю). Носії попередньо просіювали і використовували фракцію з розміром гранул 1,5 – 3 мм. Розчин солей разом із силікагелем упарювали на водяній бані при постійному перемішуванні та доводили каталізатор до сухого стану. Далі каталізатор висушували в сушильній шафі протягом 8 год при температурі 150 °С та прожарювали в муфельній печі протягом 6 год при температурі 400 °С. Перед використанням каталізатор

активували реакційною сумішшю в реакторі при температурі 350 °С до постійної активності.

Синтез V–P–O, Ti–P–O та V–Ti–P–O каталізаторів

V–P–O, Ti–P–O та V–Ti–P–O каталізатори синтезували методом осадження. Ti–P–O каталізатор синтезували осадженням з розчинів титаніл сульфату (255 г/л) та амоній гідрофосфату (32 г/л). Співвідношення Ti/P у розчині реагентів становило 1:3. Значення рН на кінець процесу осадження становило 3. Утворений гель витримували в маточному розчині впродовж 60 хв. Після цього гель промивали дистильованою водою шляхом декантації, фільтрували та ущільнювали. Далі осад (каталізатор) сушили при кімнатній температурі впродовж 72 год. У сухому ксерогелі співвідношення Ti/P складало орієнтовно 1:2.

Змішані фосфати V–Ti–P–O також синтезували осадженням з водних сульфатних розчинів титанілу та ванадилу при рН 3. Аналогічно до синтезу фосфату титану гелі відмивали та висушували. Частка ванадію становила 40 мол. %. У разі потреби отримані Ti–P–O та V–Ti–P–O каталізатори модифікували в гідротермальних умовах у вигляді вологого гелю та сухого ксерогелю.

V–P–O каталізатор синтезували з пентаоксиду ванадію у колбі, обладнаній зворотним холодильником у середовищі н-бутанолу в присутності оксалатної кислоти протягом 40 год. Отриману масу висушували в вакуумній шафі за температури 150 °С, а потім піддавали термовакuumній обробці при залишковому тиску 10^{-3} Па з поступовим підвищенням температури до 270 °С [66].

2.2.2 Методики модифікації носіїв і каталізаторів гідротермальними методами

Для модифікації каталізаторів застосовували ряд гідротермальних методів обробки поруватих матеріалів, таких як гідротермальна обробка (ГТО), мікрохвильова обробка (МХВО) та механохімічна обробка (МХО) [59].

ГТО здійснювали у лабораторному реакторі об'ємом 45 мл з нержавіючої сталі в діапазоні температур 100 – 350 °С протягом 1 – 3 год. Тиск водяної пари становив відповідно $1,01 \cdot 10^5$ – $1,65 \cdot 10^7$ Па, тобто був рівним тиску насиченої водяної пари при вибраній температурі. При обробці сухого ксерогелю або порошку (носія чи каталізатора) його наважку поміщали у кварцовій посудині у реактор. На дно реактора заливали воду об'ємом 7 мл. В такому варіанті обробка здійснювалась в паровій фазі. При обробці гелю з вологістю 80 – 85 % в автоклаві також підтримувався відповідний тиск насиченої водяної пари, але гель залишався вологим. Далі автоклав (реактор) герметизували. Після завершення обробки автоклав різко охолоджували струменем холодної води. Далі оброблений носій чи каталізатор висушували на повітрі у сушильній шафі при температурі 150 °С протягом 8 год, за потреби прожарювали в муфельній печі.

МХВО здійснювали в діапазоні температур 140 – 250 °С протягом 30 хв у реакторі високого тиску “NANO 2000” (Plazmatronika, Польща) потужністю 650 Вт. В цьому варіанті обробки нагрівання реакційної суміші відбувається за рахунок взаємодії мікрохвильового випромінювання з її компонентами. У деяких випадках тиск в реакторі перевищував тиск насиченої водяної пари при вибраній температурі. Обробці піддавали як сухі ксерогелі (або порошки), так і вологі гелі.

МХО здійснювали у планетарному кульковому млині “Pulverisette-7” (Fritsch Німеччина) з камерою, виконаною з нітриду кремнію (Si_3N_4). Даний метод обробки використовували для модифікації носіїв та каталізаторів у формі ксерогелю, ксерогелю з додаванням води, або вологого гелю (перед його висушуванням). Як робочі тіла використовували 25 куль з нітриду кремнію діаметром 10 мм (загальна маса куль - 40 г). Наважка сухого ксерогелю складала 5 г, вологого гелю – 25 г. При обробці ксерогелю у воді в млин додавали 20 мл води. Швидкість обертів камери складала 300 – 800 об/хв, тривалість обробки 0,5 год.

2.2.3 Методика синтезу каталізаторів на мікрогелевому (полімерному) носії

Синтез Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів проводили наступним чином (Рис 2.1):

- синтез диселенідного крослінкера (зшивача) через стадії синтезу диселеніду натрію та біс(11-гідроксиундецил) диселеніду,
- полімеризація вінілкапролактаму в присутності диселенідного крослінкера та типового (перманентного) крослінкера – N,N'-метилен-біс-акриламід (МБА),
- активація диселенідних груп пероксидом водню (можна проводити безпосередньо перед початком синтезу акрилатів).

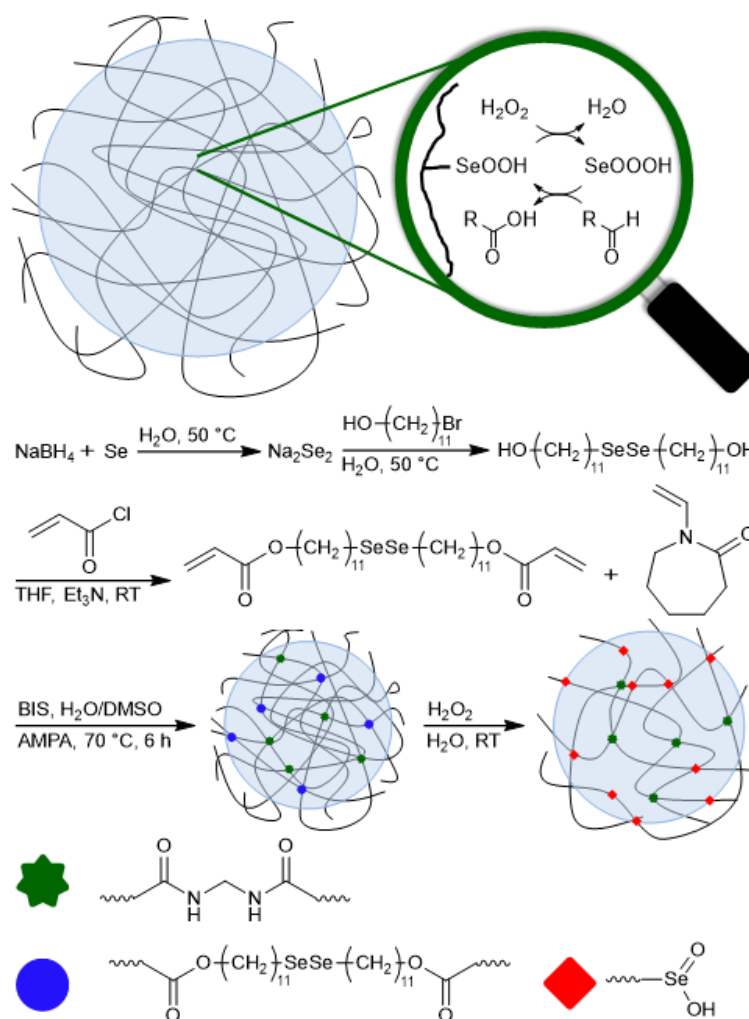


Рис. 2.1 Синтез Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів окиснення альдегідів.

Синтез диселеніду натрію (Na_2Se_2)

Натрій боргідрид (0,96 г, 25,3 ммоль), розчинений у 7 мл води, додавали при перемішуванні магнітною мішалкою до порошку селену (1,00 г, 12,6 ммоль), суспендованого в 13 мл води при кімнатній температурі в середовищі N_2 . Після того, як бурхлива реакція стихла (15 хв), додавали

додаткову еквівалентну кількість селену (1,00 г, 12,6 ммоль). Реакційну суміш нагрівали до 50 °С з метою розчинення порошку селену. В результаті отримували коричнево-червоний водний розчин Na_2Se_2 , готовий до подальшого використання.

Синтез біс(11-гідроксиундецил) диселеніду ($\text{HO}C_{11}\text{SeSe}C_{11}\text{OH}$)

Синтез прекурсора диселенідного крослінкера ($\text{HO}C_{11}\text{SeSe}C_{11}\text{OH}$) проводили на основі процедури, описаної у. До розчину Na_2Se_2 додавали наважку 11-бромундеканола масою 6,36 г (що становило 25,3 ммоль), розчинену в 40 мл безводного тетрагідрофурану. Реакційну суміш перемішували протягом ночі при 50 °С в середовищі N_2 . Після цього розчин фільтрували для відділення твердого залишку і сушили під вакуумом до отримання жовтуватого порошку. Його очищали хроматографічним методом шляхом промивання розчинниками у два етапи. Під час першого етапу використовували суміш розчинників C_6H_6 :ТНФ у співвідношенні 1:1, а для другого етапу співвідношення розчинників C_6H_6 :ТНФ становило 7:1. У результаті отримували очищений жовтий порошок (вихід 87%).

Синтез біс (11-акрилоїлоксиундецил) диселеніду
[$\text{C}=\text{CC}(=\text{O})\text{OC}_{11}\text{SeSe}C_{11}\text{OC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}$]

Диселенідний крослінкер синтезували шляхом акрилювання прекурсора. Наважку біс (11-гідроксиундецил)диселеніду (масою 5,00 г, що становило 10 ммоль) розчиняли в 200 мл безводного тетрагідрофурану. В суміш додавали триетиламін (2,02 г, 20 ммоль) і охолоджували на крижаній бані. Акрилоїл хлорид (1,8 г, 20 ммоль), розчинений в 10 мл безводного тетрагідрофурану, додавали в реакційну суміш по краплях. Реакційну суміш витримували на крижаній бані при перемішуванні протягом 1 год. Потім реакцію продовжували протягом ночі без крижаної бані (при кімнатній температурі). Реакційну суміш фільтрували для відділення осаду. Для очищення крослінкера його промивали розчинниками у два етапи. На першому етапі використовували суміш C_6H_6 : $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (співвідношення 40:1),

а на другому – еквімолярну суміш $C_6H_6:C_4H_8O_2$ (1:1). Отриманий з виходом 50% очищений продукт мав вигляд жовтуватої в'язкої рідини.

Синтез ПВКЛ-мікрогелів, зшитих Se (Se-ПВКЛ)

Серії мікрогелів Se-ПВКЛ синтезували шляхом осаджувальної полімеризації. N-вінілкапролактаму (1,00 г, 7,18 ммоль) і постійний зшивач N,N'-метиленбіс(акриламід) (16,6 мг, 1,5 мол.%) розчиняли у 85 мл дистильованої води в круглодонній колбі об'ємом 250 мл. Біс(11-акрилоїлоксиундецил)диселенід (131,2 мг, 3 мол.%) розчиняли в 10 мл безводного диметилсульфоксиду, потім розчин додавали по краплях у вищевказану суміш. Додавання диметилсульфоксиду (ДМСО) (10 % об.) до води обумовлено потребою покращити розчинність гідрофобного диселенідного зшиваючого агента (крослінкера) під час процесу полімеризації. Введення в реакційну суміш більшої кількості ДМСО інгібує утворення мікрогелю, імовірно, внаслідок того, що ланцюги ПВКЛ втрачають здатність осаджуватися внаслідок зсуву нижньої критичної температури розчинності (НКТР) до більш високих значень. Отриману суміш перемішували при 70 °С і продували азотом протягом 1 год. Полімеризацію ініціювали додаванням водного розчину азобіс(2-метилпропіонамідин) дигідрохлориду (масою 23,4 мг, 1,2 мол.%) до 5 мл дистильованої води. Полімеризацію здійснювали протягом 6 год при 70 °С, після чого проводили очистку методом діалізу в дистильованій воді. Отримані мікрогелі ліофілізували і зберігали в морозильній камері.

2.3 Методика визначення каталітичних властивостей

2.3.1 Визначення каталітичних властивостей твердих каталізаторів

Для дослідження каталітичних властивостей розроблених каталізаторів використовували реактор проточного типу з нерухомим шаром каталізатора (рис. 2.2). Дослідження здійснювали в інтервалі температур 290 – 410 °С, в інтервалі часу контакту 2 – 16 с при атмосферному тиску.

Час контакту розраховували за формулою:

$$\tau_k = \frac{g_{кат}}{V_n \cdot \rho_{кат}} \quad (2.1)$$

де τ_k – час контакту, с;

$g_{кат}$ – маса каталізатора, г;

V_n – швидкість потоку газової суміші, см³/с;

$\rho_{кат}$ – насипна густина каталізатора, г/см³.

Реакційну суміш з ємності поз. 1 за допомогою насоса-дозатора поз. 2 подавали у реактор поз. 3., обладнаний електричним обігрівом. Реактор виконано з нержавіючої сталі, довжина реактора 250 мм, внутрішній діаметр 10 мм. Реакційна суміш випаровується при вході в реактор. Температуру в реакторі регулювали за допомогою терморегулятора “Sestos D1s-vr-220” поз. 4. Вимірювання температури в реакторі здійснювали за допомогою термопари (тип «К») поз. 5. Із реактора газоподібна суміш продуктів реакції надходить у зрошувальну колону поз. 6 із насадкою. Для абсорбції продуктів реакції використовували дистильовану воду з добавкою гідрохінону (для запобігання полімеризації акрилової кислоти та метилакрилату). Воду на зрошення подавали насосом-дозатором поз. 7 із ємності поз. 8. Проби водного розчину продуктів реакції періодично відбирали з ємності поз. 9 та аналізували хроматографічним методом. Газоподібні продукти реакції (у випадку їх утворення) відбирали за допомогою триходового крану поз. 10, їх об’єм визначали газометром поз. 11, а склад – хроматографічним методом. При завантаженні свіжого каталізатора перед відбором проб для аналізу каталізатор припрацьовували протягом двох годин шляхом пропускання реакційної суміші через шар каталізатора при температурі 380 °С.

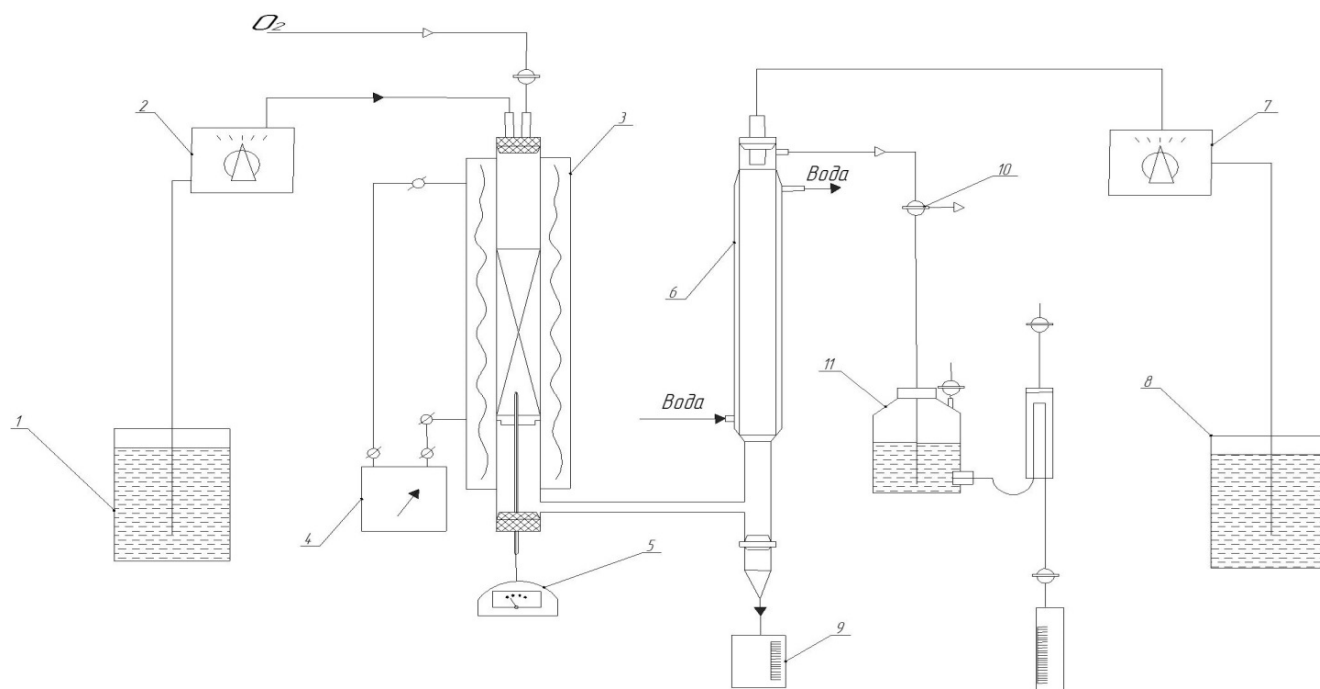


Рис. 2.2. Схема установки проточного типу для синтезу акрилової кислоти та метилакрилату за реакціями конденсації: 1 – ємність реакційною сумішшю; 2 – дозатор; 3 – реактор; 4 – регулятор температури Sestos D1s-vr-220; 5 – термопара; 6 – зрошувальна колона; 7 – дозатор; 8 – ємність з дистильованою водою; 9 – збірник; 10 – триходовий кран; 11 – газометр

Після завершення дослідів каталізатор продували інертним газом (аргоном або азотом) з метою видалення залишків реакційної суміші, які могли б спричинити закоксування поверхні каталізатора і таким чином впливати на результати досліджень.

2.3.2 Визначення каталітичних властивостей каталізаторів на мікрогелевому (полімерному) носії

Для дослідження каталітичних властивостей розроблених Se-вмісних каталізаторів використовували реактор з мішалкою (рис. 2.3). Дослідження здійснювали в інтервалі температур 20 – 50 °С, тривалість реакції 0,5 – 24 год. при атмосферному тиску.

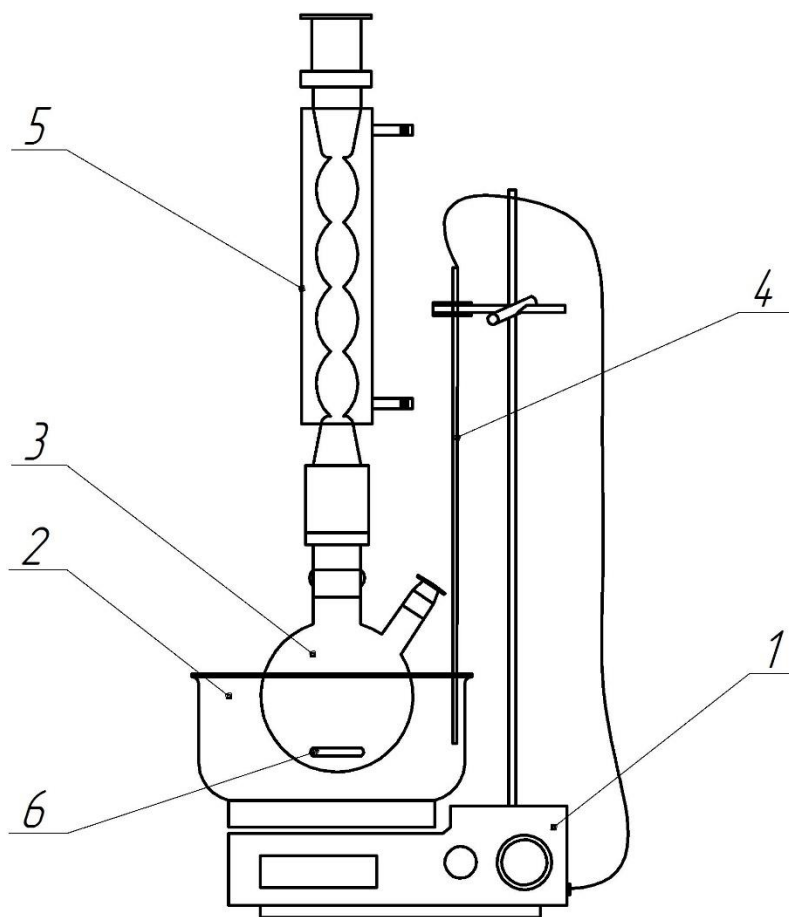


Рис. 2.3. Схема установки для синтезу ненасичених карбонових кислот та їх естерів за реакціями окиснення: 1 – магнітна мішалка з підгрівом “LLG uniSTIRRER 5” (точність регулювання температури $\pm 0,2$ °C), 2 – масляна баня, 3 – круглодонна колба, 4 – термопара, 5 – зворотній холодильник, 6 – мішалка-магніт

Дослідження здійснювали за сталої температури та постійного перемішування (400 об./хв.). У чисту суху круглодонну колбу на 50 мл поміщали наважку Se-вмісного органічного каталізатора, туди ж додавали необхідну кількість розчинника. Монтували установку таким чином, щоб колба на 2/3 була занурена у задалегідь нагріту до потрібної температури масляну баню. Після повного розчинення каталізатора у вільне горло колби мікродозатором почергово вносили необхідні реагенти, зокрема ненасичений альдегід і пероксид водню. Горло колби, через яке вносили реагенти, ретельно омивали розчинником і закривали корком. Момент додавання в колбу пероксиду водню вважали

початком реакції. Упродовж години від початку експерименту відбирали проби (600 мкл) з інтервалом 10 хвилин, а надалі – кожну годину. Відібрану пробу аналізували хроматографічним методом, окрім того, визначали кислотне та пероксидне числа.

2.4 Методики аналізу продуктів реакцій

Хроматографічний аналіз

Кількісний склад продуктів реакцій визначали хроматографічним методом. Визначення рідких продуктів проводили на хроматографах Hewlett Packard 5890 Series II та Packard 427. Умови розділення підбирали залежно від типу досліджуваної реакційної системи. Зокрема, продукти реакції окиснення акролеїну в середовищі метанолу на хроматографі Hewlett Packard 5890 Series II визначали за таких умов:

- колонка SUPELCOWAX 10, 30 м*0,53 мм;
- газ-носій: гелій;
- внутрішній стандарт: диметилкарбонат
- розчинник для хроматографії: ізобутанол
- температура термостату колонок від 40 °С до 160 °С з нагрівом 20 °С/хв;
- температура детекторів 250 °С;
- температура випарника 200 °С;
- детектор ПД;
- об'єм проби – 0,1 мкл.

Аналіз продуктів реакцій конденсації оцтової кислоти з формальдегідом на хроматографі Hewlett Packard 5890 Series II виконували за таких умов:

- колонка SUPELCOWAX 10, 30 м*0,53 мм;
- газ-носій: гелій;
- внутрішній стандарт: диметилкарбонат
- розчинник для хроматографії: ізобутанол
- температура термостату колонок від 40 °С до 200 °С з нагрівом 20 °С/хв;

- температура детекторів 250 °С;
- температура випарника 200 °С;
- детектор ПД;
- об'єм проби – 0,1 мкл.

Аналіз продуктів реакцій конденсації оцтової кислоти з формальдегідом на хроматографі Packard 427 виконували за таких умов:

- колонка “Полісорб-1”, 3 м*4 мм;
- газ-носій: гелій;
- температурна програма нагріву термостату колонок: 110 °С протягом 7 хв, далі температуру піднімали до 170 °С за швидкості нагріву 15 С°/хв та витримували при температурі 170 °С протягом 20 хвилин;
- температура детекторів 250 °С;
- температура випарника 200 °С;
- детектор ПД;
- об'єм проби – 2 мкл.

Газоподібні продукти реакцій (діоксид вуглецю) визначали на катарометрі. Використовували хроматографічну колонку насипного типу, сорбент – “Полісорб-1”, довжина колонки 2 м, внутрішній діаметр – 4 мм. Температура в термостаті хроматографа – 20 °С. Визначення діоксиду вуглецю проводили методом абсолютного калібрування.

Аналіз проміжних продуктів реакцій окиснення та окиснювального алкоксилування ненасичених альдегідів виконували на хроматографі Perkin Elmer Clarus 680 з мас-спектроскопічним детектором – Clarus SQ8C. Аналіз виконували за таких умов:

- колонка Phenomenex ZB-5 MSi (30 м, 0,25 мм ID, товщина плівки 1 мкм);
- газ-носій: гелій;
- температура термостату колонок від 40 °С до 250 °С з нагрівом 15 °С/хв;
- температура детекторів 250 °С;

- температура випарника 180 °С;
- детектор ПД та МС;
- МС сканування 10 – 250;
- об'єм проби – 1,0 мкл.

Обробку всіх хроматограм виконували, користуючись програмним забезпеченням “UniChrom”.

Визначення кислотного числа

Утворення продуктів реакції – карбонових кислот – додатково контролювали за кислотним числом, яке визначали за методикою, описаною у [156].

Визначення пероксидного числа

Витрату пероксиду водню контролювали за пероксидним числом, яке визначали за методикою, описаною у [157].

2.5 Розрахунок параметрів реакцій

Ефективність розроблених каталітичних систем оцінювали за значеннями конверсії реагентів та селективності утворення продуктів реакцій.

Конверсію реагентів розраховано за формулою:

$$X_A = \frac{n_A^0 - n_A^k}{n_A^0} 100\%, \quad (2.2)$$

де X_A – конверсія реагенту A , %;

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

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

Селективність i -го продукту за реагентом A розраховано за формулою:

$$S_i^A = \frac{n_A^i}{n_A^0 - n_A^k} 100\% \quad (2.3)$$

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

n_A^i – кількість реагенту A , витрачена на утворення i -го продукту, моль.

Для оцінки селективності розроблених каталізаторів процесу окиснювальної конденсації ОК з метанолом також розраховували ефективну сумарну селективність утворення АК та МА, при розрахунку якої не враховували перетворення ОК у МАц. В умовах реакції МАц і ОК легко конвертують одне в одного, тому МАц можна розглядати як реагент. Утворений в процесі МАц доцільно рециркулювати на стадію синтезу АК. Ефективну сумарну селективність утворення АК та МА розраховували за формулою:

$$S_{AK+MA}^{OK} = \frac{n_{OK}^{AK+MA}}{n_{OK}^0 - n_{OK}^k - n_{OK}^{MAц}} 100\% \quad (2.4)$$

де S_{AK+MA}^{OK} – ефективна сумарна селективність утворення АК та МА за ОК, %;

n_{OK}^{AK+MA} – кількість ОК, яка витрачається на утворення АК та МА, моль;

$n_{OK}^{MAц}$ – кількість ОК, яка витрачається на утворення МАц, моль.

2.6 Методика визначення фізико-хімічних характеристик поверхні твердих каталізаторів

Параметри поруватої структури каталізаторів. Параметри поруватої структури як масивних, так і нанесених каталізаторів, а саме розмір пор, розподіл пор за розміром розраховували методом Барретта – Джойнера – Халенди (ВНН метод) з ізотерм адсорбції-десорбції азоту за температури 77 К. Ізотерми записували за допомогою аналізатора сорбції газу “QuantaChrome AutoSorb”. Підготовку зразків виконували шляхом їх дегазації за допомогою вакуумування при залишковому тиску $1 \cdot 10^{-3}$ Па за температури 150 °С протягом 20 год. Питому поверхню та розподіл пор за розмірами розраховували з використанням програмного забезпечення аналізатора з ізотерми теплової десорбції. З розподілу пор за розмірами цим же програмним забезпеченням розраховували середній

розмір пор носіїв та каталізаторів, загальний об'єм пор, а також окремо об'єм мезопор (пор розміром 2 – 50 нм).

Для розрахунку питомої поверхні, об'єму мезопор V_{me} та об'єму мікропор V_{mi} використовували BET, ВН і t-методи, відповідно. Загальний об'єм пор V_{Σ} визначали шляхом просочування попередньо просушених при 150 °С зразків водою (т. з. метод просочення по вологоємності [162]). Об'єм макропор V_{ma} розраховували як різницю між V_{Σ} та сорбційним об'ємом пор V_s , визначеним з ізотерм при відносному тиску азоту, близькому до 1. Розмір мезопор d_{me} розраховували з кривих розподілу пор за розміром, побудованих з використанням десорбційних гілок ізотерм.

В роботі також визначали питому поверхню каталізаторів, що доступна для молекул оцтової кислоти з ізотерм адсорбції оцтової кислоти з парової фази до відносного тиску $P/P_0 = 0,5$ при температурі 20 °С [160]. Ізотерми отримували використовуючи спіральні кварцові ваги McVan-Bair [162]. Перед вимірюванням зразки дегазували при залишковому тиску $1 \cdot 10^{-3}$ Па при 150 °С протягом 2 год.

Кислотні властивості поверхні каталізаторів досліджено методом термопрограмованої десорбції аміаку (ТПДА). ТПДА виконували для визначення кількості та сили кислотних центрів. Наважку каталізатора масою 0,1 г поміщали у скляний реактор та прогрівали за температури 450 °С протягом 30 хв у потоці гелію. Швидкість нагріву та температуру у реакторі регулювали автоматично за допомогою програми. Далі температуру знижували до 20 °С і насичували зразок аміаком протягом 30 хв. Потім, продуваючи гелій через насичений зразок за температури 20 °С, видаляли фізично адсорбований аміак. Після цього здійснювали термопрограмований нагрів зразка каталізатора із швидкістю 17 °/хв. Процес термодесорбції аміаку в інтервалі температур 20 – 650 °С контролювали з допомогою детектора по теплопровідності (катарометра) і реєстрували у вигляді спектра ТПДА. У випадку наявності кислотних центрів різної сили (кілька максимумів на кривій десорбції), кількості десорбованого NH_3 при різних температурах розраховували на основі відносних площ з

використанням деконволюції піків. Крім того, кількість десорбованого аміаку в процесі програмованого нагріву безперервно визначали титруванням розчином соляної кислоти на виході з установки. Так визначали концентрацію кислотних активних центрів і їх розподіл за силою на поверхні каталізатора.

Рентгенофазовий аналіз (XRD) зразків каталізаторів виконували з використанням дифрактометра “Philips PW 1830” при CuK_α випромінюванні.

Інфрачервона спектроскопія (FTIR). Інфрачервоні спектри розроблених каталізаторів отримували за допомогою спектрометра “Spectrum-One” (Perkin-Elmer) у діапазоні $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Масове співвідношення досліджуваного зразка та KBr становило 1:20. Перед проведенням вимірювань KBr просушували за температури $600 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 2 год.

2.7 Методика дослідження коксовідкладення на поверхні каталізатора

Оцінку закоксування поверхні каталізаторів, які були в роботі виконували за допомогою диференційно-термічного (DTA) термогравіметричного аналізу (TG). Криві DTA-TG реєстрували за допомогою дериватографа Q-1500 D системи F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey фірми "MOM" (Угорщина) в інтервалі температур $20 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ при швидкості нагріву $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$. Дослідження зразків каталізаторів масою 200 мг здійснювали в статичній повітряній атмосфері, як еталон використовували прожарений оксид алюмінію. Вміст вуглецевих відкладень визначали за втратою маси в інтервалі температур $300 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$. При цьому розрахунок здійснювали на суху наважку, тобто з вирахуванням втрати сорбованої води в інтервалі $20 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.8 Методика визначення фізико-хімічних характеристик каталізаторів на мікрогелевому (полімерному) носії

Раман спектроскопія. Включення диселенідного крослінкера в мікрогелі досліджували за допомогою Раман спектроскопії на Раман спектрометрі Bruker RFS 100/S з Nd:YAG лазером, $\lambda = 1064 \text{ нм}$. Зразки ліофілізованих мікрогелів пресували в алюмінієвій формі і проводили вимірювання з потужністю 200 мВт,

1000 сканів, спектральна роздільна здатність – 4 cm^{-1} . Дані були проаналізовані за допомогою програмного забезпечення OPUS 4.0. Для кількісних досліджень готували суміш лінійний гомополімер PVCL/диселенідній крослінкер в різних співвідношеннях з метою побудови калібрувальної кривої. Зразки були гомогенізовані хлороформом і після випаровування розчинника проби аналізували за тих же умов, що і мікрогелі.

Інфрачервона спектроскопія (FTIR). Інфрачервона спектроскопія перетворення Фур'є (FTIR). Спектри FTIR (роздільна здатність 4 cm^{-1}) отримували за допомогою ІЧ-спектрометра Fourier Transform Nicolet NEXUS 670. Зразки аналізували у вигляді гранул з KBr.

Трансмісійну електронну мікроскопію (TEM) виконували за допомогою Zeiss LibraTM 120 (Carl Zeiss, Oberkochen, Німеччина). Одну краплю зразка приблизно 10 мкл наносили на мідну пластинку з покриттям з вуглецем, потім сушили на повітрі. Напругу прискорення електронного пучка встановлювали на рівні 120 кВ, а зображення записували за допомогою системи CCD-камери (Ultra Scan 1000, Gatan, Німеччина).

Динамічне розсіювання світла (DLS) визначали за допомогою спектрометра для лазерного розсіювання світла (ALV/DLS/SLS-5000), оснащеного декількома цифровими часовими кореляторами ALV-5000/EPP і системою лазерної гоніометрії ALV/CGS-8FS/N025 з гелій-неоновим лазером (Uniphase 1145P, вихідна потужність 22 мВт і довжина хвилі 632,8 нм) як джерелом світла.

РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ КОНДЕНСАЦІЄЮ КАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК

Розроблення високоефективних каталітичних систем є одним із найважливіших напрямків покращення техніко-економічних показників виробництва. Незважаючи на значну кількість наукових праць, присвячених каталітичним процесам синтезу ненасичених карбонових кислот, проблема створення каталізаторів, що володіють високою активністю та селективністю в процесах синтезу акрилатних мономерів за реакціями конденсації, залишається невирішеною [163, 165]. Шляхом вирішення даної проблеми є застосування комплексного підходу до розроблення каталізаторів конденсації карбонільних сполук, а саме дослідження впливу якісного та кількісного складу каталізаторів, дослідження впливу природи носія каталізатора, дослідження впливу поруватої структури каталізатора на його каталітичні властивості та встановлення зв'язків між хімічним складом каталізатора, його поруватою структурою і фізико-хімічними та каталітичними властивостями. Багатокомпонентні тверді каталізатори є складними для вивчення [164]. Численні фізико-хімічні параметри поверхні каталізаторів можуть мати протилежно направлений або синергетичний вплив, а тому важливим є виокремлення основних факторів впливу на каталітичні властивості каталізаторів конденсації, оптимізація яких дозволить розробити максимально ефективний каталізатор.

3.1. Вплив якісного та кількісного складу каталізаторів на їх каталітичні властивості в процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом; вибір оптимального якісного та кількісного складу каталізатора

Щодо реакцій конденсації карбонільних сполук, зокрема, конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою, то традиційним важелем впливу на активність та селективність каталізаторів є контроль за кислотними властивостями їх поверхні, що досягається шляхом підбору певного хімічного

складу каталізатора [164]. Так, кращі результати в процесах синтезу метакрилової та акрилової кислот одержано на $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ каталізаторах, модифікованих оксидами перехідних металів [75, 166 – 169]. Найбільш ефективними (максимальний вихід за цільовим продуктом) є $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ та $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3/SiO_2$ каталізатори: вихід акрилової кислоти становить 50,7 % та 50,1 % відповідно при температурі процесу 380 °С. Водночас, найвища активність (конверсія оцтової кислоти чи пропіонової кислоти) в реакціях конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом спостерігається на каталізаторі $B_2O_3-P_2O_5-V_2O_5/SiO_2$ [169, 170]. Найвища активність даного каталізатора корелює з максимальною силою кислотних активних центрів його поверхні. Каталізатори, що містять оксид вольфраму чи молібдену, характеризуються максимальною селективністю утворення акрилової кислоти, що пов'язано з наявністю слабких та помірної сили кислотних активних центрів [166, 169].

У науково-технічній літературі (а також у попередніх дослідженнях [59, 171, 172]) встановлено, що складні каталітичні системи часто характеризуються більшою каталітичною активністю та селективністю порівняно з використанням індивідуальних компонентів. Крім того, як видно з літератури (розділ 1), використання оксидів та фосфатів перехідних металів (найчастіше ванадію) може позитивно впливати на їх ефективність в реакціях окиснення та конденсації. З цих міркувань для підвищення ефективності $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ та $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3/SiO_2$ каталізаторів вирішено частково замінити оксиди молібдену чи вольфраму на оксид ванадію, що, як передбачалось, дозволить підвищити активність каталізатора при прийнятному рівні селективності утворення акрилової кислоти [173]. Слід зазначити, що каталізатори, які містять у своєму складі тільки змішані оксиди ванадію і вольфраму ($V_2O_5-WO_3/SiO_2$), володіють низькими показниками в процесі конденсації ОК з ФА – вихід АК не перевищує 11 % [174].

Ефективність нових каталітичних систем оцінювали на прикладі конденсації ОК з ФА в АК. АК є найпростішим представником акрилатних мономерів і в той же час одним із найбільш затребуваних.

Дослідження проводили в реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром каталізатора в інтервалі температури 290 – 410 °С, інтервалі часу контакту 2 – 16 с при еквімолярному співвідношенні реагентів (розділ 2.3.1). Каталізатори готували методом просочування (розділ 2.2.1). Як носії каталізаторів використовували комерційно доступні силікагелі марок КСС-3 та КСКГ. Як джерело формальдегіду використовували формалін – 37 % розчин ФА у воді. Формалін готували з параформу безпосередньо перед проведенням каталітичних досліджень; стабілізаторів формаліну, зокрема, метанолу, не використовували. Продукти реакції аналізували хроматографічним методом (розділ 2.4). В процесі конденсації ОК з ФА на розроблених каталізаторах в зазначених умовах синтезу утворюється побічний продукт – ацетон, який можна виділяти та використовувати як товарний продукт. Ацетон є продуктом кетонізації оцтової кислоти (конденсації двох молекул оцтової кислоти) [175, 176].

B–P–V–Mo–O_x/SiO₂ каталізатори. Детальний склад синтезованих каталізаторів, що містять оксиди бору, фосфору та оксиди двох перехідних металів, наведено у табл. 3.1. Вміст бору та фосфору, а також сумарна атомна частка перехідних металів залишалися незмінними. Змінювали лише співвідношення між перехідними металами.

Таблиця 3.1

Склад каталізаторів

№	Компоненти каталізаторів	Атомне співвідношення B:P:V:Mo	Носій
K ₁	B–P–V–Mo–O _x /SiO ₂	3:1:0,015:0,285	Силікагель марки КСС-3. S _{пит} = 600 м ² /г
K ₂		3:1:0,09:0,21	
K ₃		3:1:0,18:0,12	

При тестуванні всіх розроблених каталізаторів необхідним було визначити закономірності впливу технологічних параметрів здійснення процесу – температури та часу контакту.

В результаті здійснення експерименту встановлено, що всі розроблені $V-Mo-O_x/SiO_2$ каталізатори є ефективними при синтезі акрилової кислоти за реакцією конденсації оцтової кислоти з формальдегідом.

Попри те, що реакція конденсації ОК з ФА є рівноважною, рівноважна конверсія є високою і становить близько 99 %. Таким чином, при підвищенні температури реакції конверсія оцтової кислоти зростає у всьому дослідженому інтервалі температур (290 °С – 410 °С). При цьому суттєве збільшення конверсії спостерігається до температури процесу 380 °С (73,9 % на каталізаторі K_3). Подальше збільшення температури реакції (до 410 °С) супроводжується незначним збільшенням конверсії оцтової кислоти – до 75,6 % на каталізаторі K_3 . З рис. 3.1 видно, що найактивнішим каталізатором для процесу конденсації ОК з ФА є каталізатор K_3 . Загалом збільшення вмісту ванадію в каталізаторі супроводжується підвищенням активності каталізатора (збільшенням конверсії оцтової кислоти).

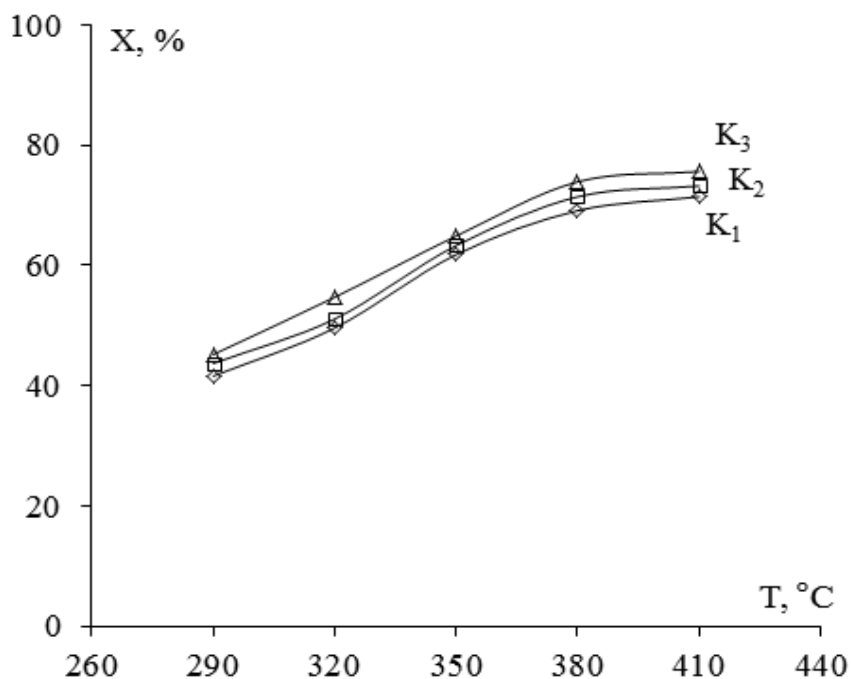


Рис. 3.1. Залежність конверсії оцтової кислоти (X, %) від температури реакції (T, °С) у присутності каталізаторів $K_1 - K_3$; час контакту 12 с

Висока селективність утворення акрилової кислоти (більше 80 %) спостерігається в інтервалі температур 290 – 350 °С на всіх розроблених каталізаторах, а при подальшому підвищенні температури суттєво знижується. З рис. 3.1, 3.2 видно, що збільшення вмісту оксиду ванадію в каталізаторі призводить до збільшення активності каталізатора, проте, селективність утворення цільового продукту при високому вмісті V знижується. Максимальне значення селективності утворення АК (94,2 %) спостерігається при температурі 290 °С на каталізаторі K₁.

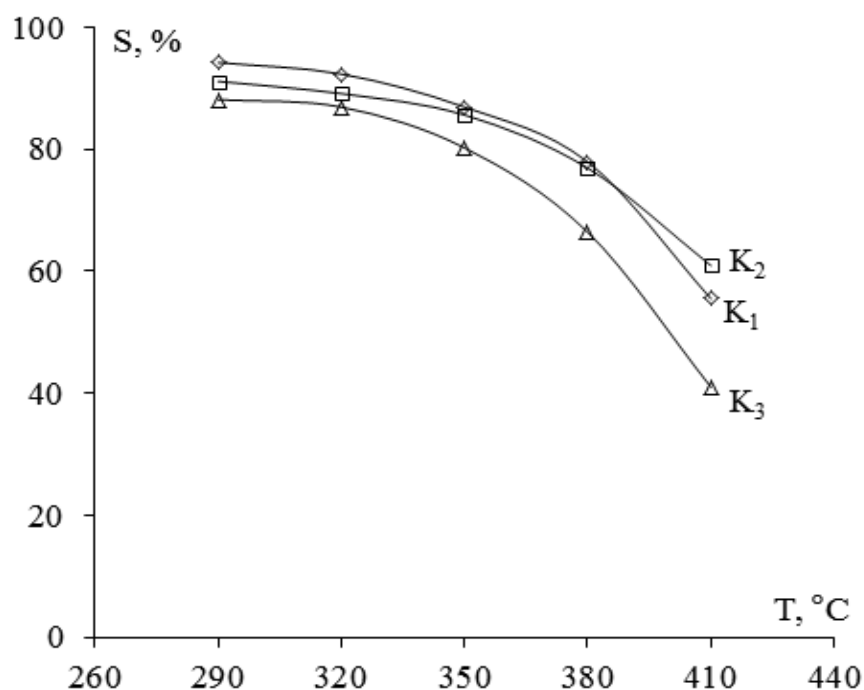


Рис. 3.2. Залежність селективності утворення акрилової кислоти (S, %) від температури реакції (T, °C) на у присутності каталізаторів K₁ – K₃; час контакту 12 с

Суттєве зростання виходу акрилової кислоти спостерігається до температури 350 °С (53,7 % на каталізаторі K₂ і 54,2 % на каталізаторі K₁) (рис. 3.3). Подальше збільшення температури процесу супроводжується незначним зростанням виходу акрилової кислоти (53,8 % і 54,9 % на каталізаторах K₂ і K₁ відповідно). При використанні каталізатора K₃ вихід АК при 380 °С є нижчим порівняно з температурою 350 °С (49,1 % і 52,0 % відповідно). При температурі процесу 410 °С вихід АК на всіх розроблених каталізаторах знижується, що

пов'язано з різким зменшенням селективності утворення АК в зазначених умовах. Оптимальною температурою процесу за виходом цільового продукту слід вважати температуру 350 °С. При цій температурі селективність утворення АК становить 86,9 % і 85,6 % на каталізаторах К₁ і К₂ відповідно, а при підвищенні температури до 380 °С – 77,9 % і 76,9 % на цих же каталізаторах відповідно.

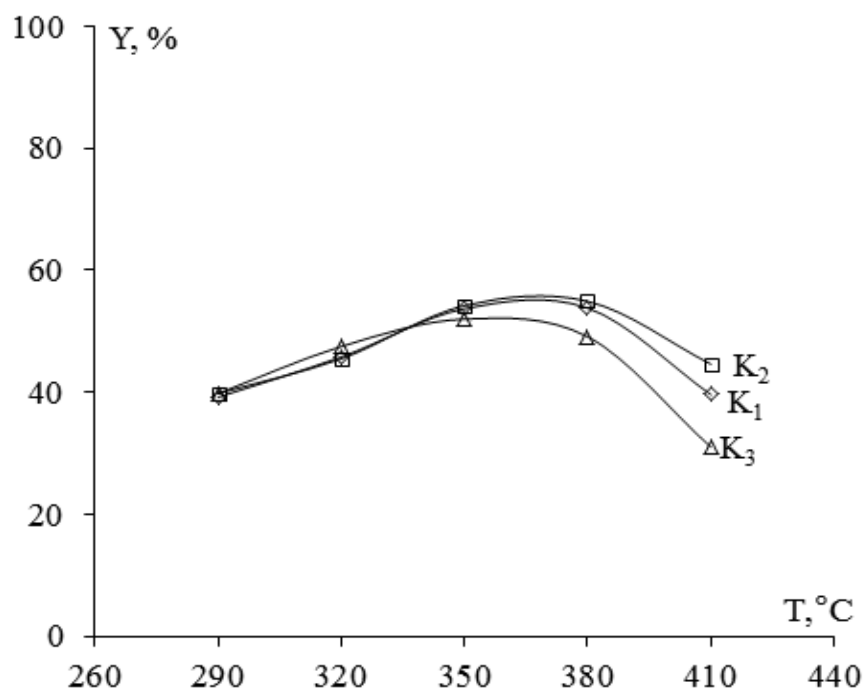


Рис. 3.3. Залежність виходу акрилової кислоти (Y, %) від температури реакції (T, °C) у присутності каталізаторів К₁ – К₃; час контакту 12 с

Виконані дослідження показали, що використання оксидів двох перехідних металів (V та Mo) для модифікації В₂О₃–Р₂О₅/SiO₂ каталізатора сприяє збільшенню конверсії вихідних реагентів; селективність утворення акрилової кислоти при цьому незначно зменшується. Використання каталізатора з атомним співвідношенням В:Р:V:Мо 3:1:0,09:0,21 (К₂) в оптимальних умовах дозволяє досягти виходу акрилової кислоти 54,2 % при селективності її утворення 85,6 % та конверсії оцтової кислоти 63,3 %. На вихідному каталізаторі В₂О₃–Р₂О₅–МоО₃/SiO₂ (без оксиду ванадію) максимальний вихід АК становить 50,1 % [156]. Отже, використання змішаних оксидів V–Mo для синтезу

каталізаторів сприяє підвищенню їх ефективності в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом [177].

B-P-V-W-O_x/SiO₂ каталізатори. В роботі було виконано дослідження впливу вмісту оксидів WO₃ та V₂O₅ на властивості B₂O₃-P₂O₅-WO₃-V₂O₅/SiO₂ каталітичної системи в процесі одержання АК конденсацією ОК з ФА [178].

Для здійснення досліджень приготовано каталізатори на основі сумішей оксидів бору та фосфору з оксидами вольфраму і ванадію з різними їх атомним співвідношенням. Як носій використано силікагель марки КСС-3 (S_{пит} = 600 м²/г). Атомне співвідношення компонентів каталізатора В:Р:(W+V) складало відповідно 3:1:0,3. Вміст оксидів вольфраму і ванадію змінювали так, щоб частка ванадію в суміші оксидів перехідних металів складала 20 % (К₄), 40 % (К₅), 60 % (К₆) та 80 % (К₇) (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Склад каталізаторів

№	Компоненти	Атомне с	Атомний вміст V в суміші W-V, %	Носій
К ₄	B-P-V-W-O _x /SiO ₂	3:1:0,06:0,24	20	Силікагель КСС-3. S _{пит} = 600 м ² /г
К ₅		3:1:0,12:0,18	40	
К ₆		3:1:0,18:0,12	60	
К ₇		3:1:0,24:0,06	80	

Процес досліджували в інтервалі температур 290 – 410 °С при еквімолярному співвідношенні вихідних реагентів та часі контакту 12 с.

Встановлено, що збільшенні вмісту ванадію в каталізаторі дозволяє підвищити конверсію реагентів (рис. 3.4). Що ж до впливу температури реакції на перебіг процесу, то значне зростання конверсії оцтової кислоти спостерігається до температури 380 °С (75,5 % на каталізаторі К₇). Подальше підвищення температури реакції (до 410 °С) супроводжується незначним збільшенням конверсії ОК (78,5 % на каталізаторі К₇).

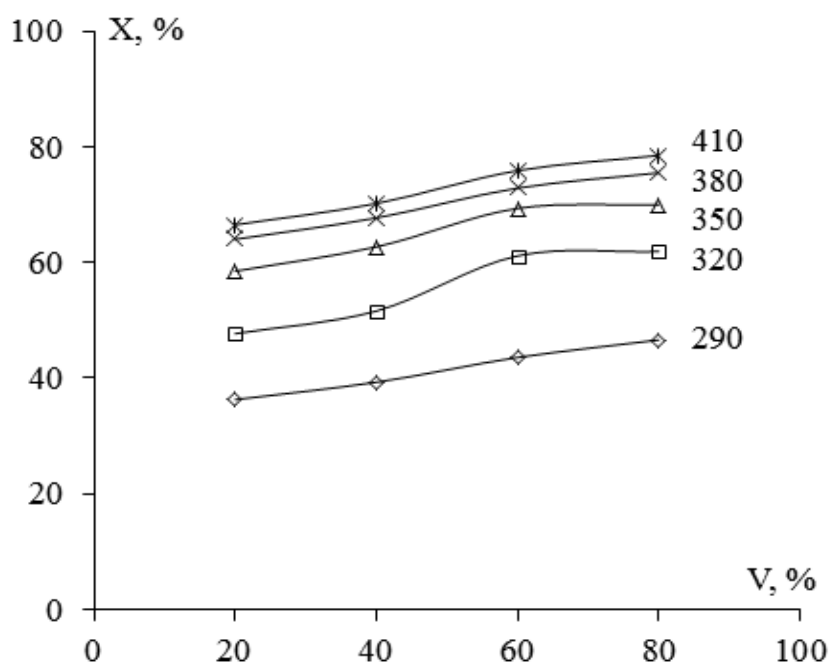


Рис. 3.4. Залежність конверсії ОК (X, %) від температури реакції та вмісту ванадію в суміші ванадій-вольфрам, що входить до складу каталізаторів (V, %); час контакту 12 с

Селективність утворення акрилової кислоти в інтервалі температур 290 – 350 °С є високою (рис. 3.5).

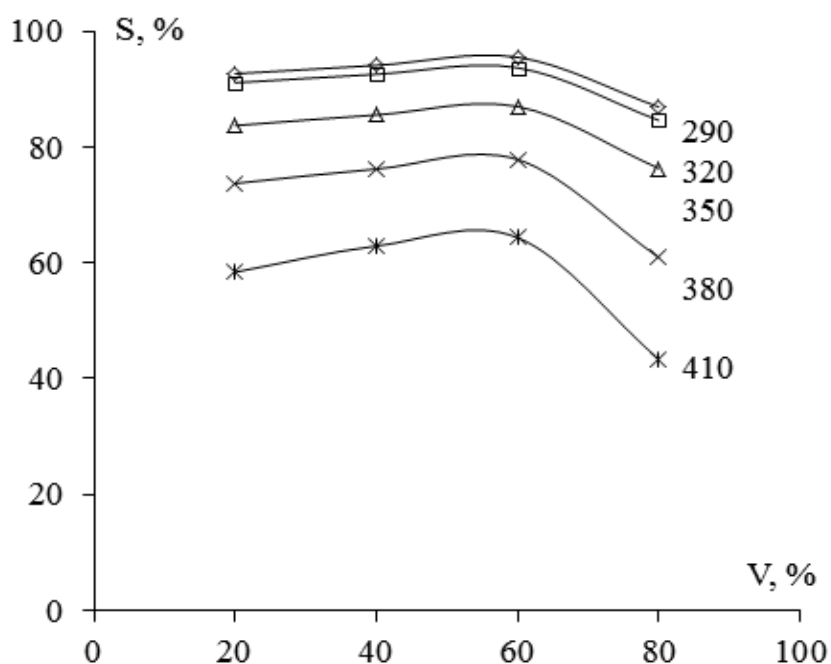


Рис. 3.5. Залежність селективності утворення АК (S, %) від температури реакції та вмісту ванадію в суміші ванадій-вольфрам (V, %); час контакту 12 с

Важливо, що збільшення частки ванадію в суміші ванадій-вольфрам від 20 % до 60 % супроводжується певним зростанням селективності утворення АК. Максимального значення селективності утворення акрилової кислоти вдалося досягти при температурі процесу 290 °С на каталізаторі K_6 – 95,5 %. Збільшення температури реакції до 320 °С не супроводжується значним зниженням селективності утворення АК (93,7 % на цьому ж каталізаторі) проте конверсія ОК, а як наслідок і вихід АК помітно зростають.

Максимальний вихід АК спостерігався на K_6 (вміст ванадію в суміші ванадій-вольфрам 60 %) (рис. 3.6). Отже, каталізатор з вмістом ванадію в суміші ванадій-вольфрам 60 % є кращим за виходом АК.

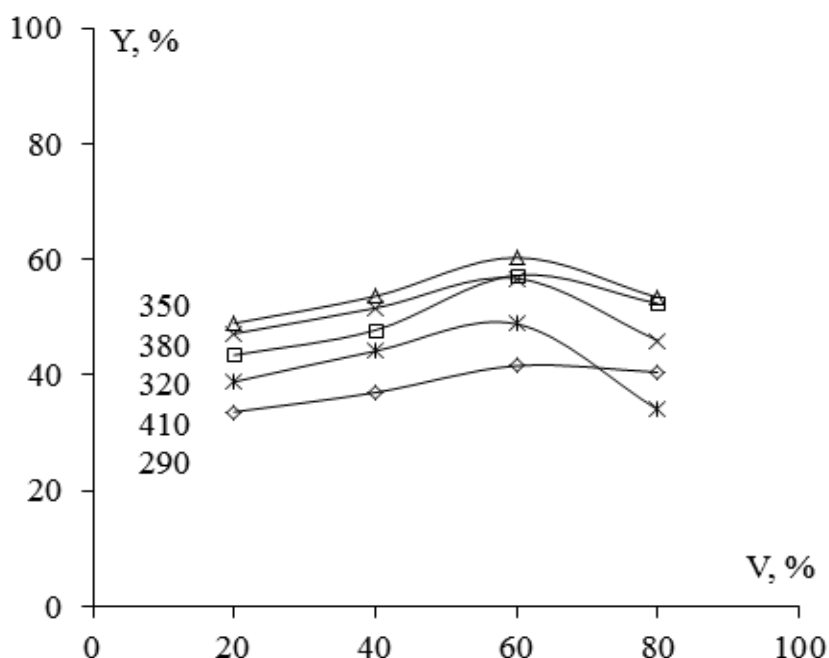


Рис. 3.6. Залежність виходу АК (Y, %) від температури реакції та вмісту ванадію в суміші ванадій-вольфрам (V, %), що входить до складу каталізаторів; час контакту 12 с

Оптимальними умовами процесу конденсації ОК з ФА в АК є температура 350 °С. В зазначених умовах досягається вихід АК 60,3 % при селективності її утворення 87,0 % та конверсії ОК 69,3 % (каталізатор K_6). Отже, часткова заміна оксиду вольфраму на оксид ванадію у $B-P-W-O_x/SiO_2$ каталізаторі дозволяє суттєво збільшити конверсію оцтової кислоти порівняно з вихідним

каталізатором (без ванадію), на якому селективність утворення цільового продукту становить 88,8 %, вихід АК – 50,6 %, конверсія ОК 57,1 %. Крім цього, В–Р–V–W–O_x /SiO₂ каталізатор (К₆) є ефективнішим, ніж кращий В–Р–V–Mo–O_x /SiO₂ каталізатор (К₂), на якому вихід АК становить 54,2 % при селективності 85,6 % та конверсії ОК 63,3 %.

Ефективність кращого В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора (К₆) додатково досліджено з використанням іншого комерційного (промислово доступного) носія – силікагелю марки КСКГ ($S_{\text{пит}} = 365 \text{ м}^2/\text{г}$).

Вміст оксидів вольфраму та ванадію аналогічно попереднім каталітичним системам змінювали таким чином, щоб атомна частка ванадію в суміші перехідних металів (W + V) становила 20 % (К₈), 40 % (К₉), 60 % (К₁₀) та 80 % (К₁₁) (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Склад каталізаторів

№	Компоненти	Атомне с	Атомний вміст V в суміші W-V, %	Носій
К ₈	В–Р–V–W–O _x /SiO ₂	3:1:0,06:0,24	20	Силікагель КСКГ. $S_{\text{пит}} = 365 \text{ м}^2/\text{г}$
К ₉		3:1:0,12:0,18	40	
К ₁₀		3:1:0,18:0,12	60	
К ₁₁		3:1:0,24:0,06	80	

Дослідження здійснювали в інтервалі температур 290 – 410 °С при часі контакту 8 с (у попередніх експрес-дослідженнях встановлено, що на даних каталітичних системах час контакту 8 с є оптимальним, детальні залежності показників процесу від часу контакту наведено нижче).

На всіх чотирьох каталізаторах К₈ – К₁₁ в процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом при збільшенні температури спостерігається значне підвищення конверсії ОК (рис. 3.7). Найменше значення конверсії зафіксоване на каталізаторі К₈: при температурі 290 °С – 9,8 %, а при температурі 410 °С – 72,8 %. Як видно з рис. 3.7, найбільше значення конверсії показав каталізатор К₁₁

при температурі 410 °С – 82,1 %. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що найкращим за конверсією ОК є каталізатор K_{11} з атомним відношенням $W:V=1:4$.

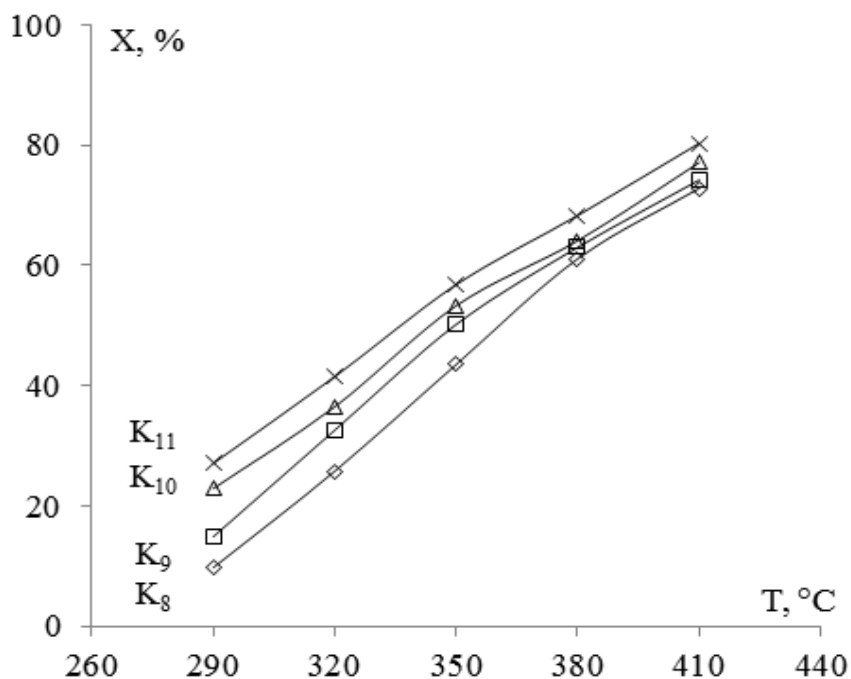


Рис. 3.7. Залежність конверсії оцтової кислоти (X, %) від температури реакції (T °С) в присутності каталізаторів K_{8-11} з різним вмістом ванадію. Мольне співвідношення ОК:ФА=1:1; час контакту 8 с

Селективність утворення АК на каталізаторах $K_8 - K_{10}$ (при вмісті V в суміші V-W до 60 % включно) є майже ідентичною, в інтервалі температур 290 – 380 °С високою (91 – 96 %) – рис. 3,8. Серед групи каталізаторів $K_8 - K_{11}$ виділяється каталізатор K_{11} (з найбільшим вмістом V), селективність утворення АК на якому є помітно нижчою.

Найвища селективність утворення АК спостерігається в присутності каталізатора K_{10} , конверсія реагентів на цьому каталізаторі також є високою, і, таким чином, на цьому каталізаторі одержано максимальний вихід акрилової кислоти – 57,0 % при 380 °С (рис. 3.9.). Максимальний вихід АК при 380 °С характерний для всіх каталізаторів даної серії ($K_8 - K_{11}$). Це пов'язано з тим, що селективність утворення АК залишається на високому рівні саме до досягнення температури 380 °С, а далі різко знижується. При цьому різке зниження селективності АК не компенсується ростом конверсії ОК (рис. 3.7, 3.8).

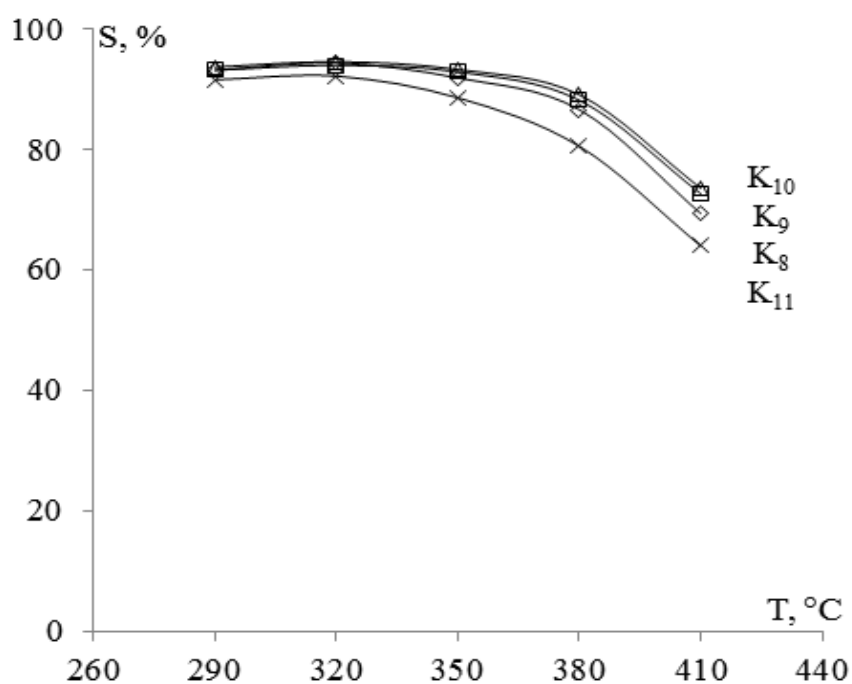


Рис. 3.8. Залежність селективності утворення акрилової кислоти (S, %) від температури реакції (T °C) в присутності каталізаторів K₈₋₁₁ з різним вмістом ванадію. Мольне співвідношення ОК:ФА=1:1; час контакту 8 с

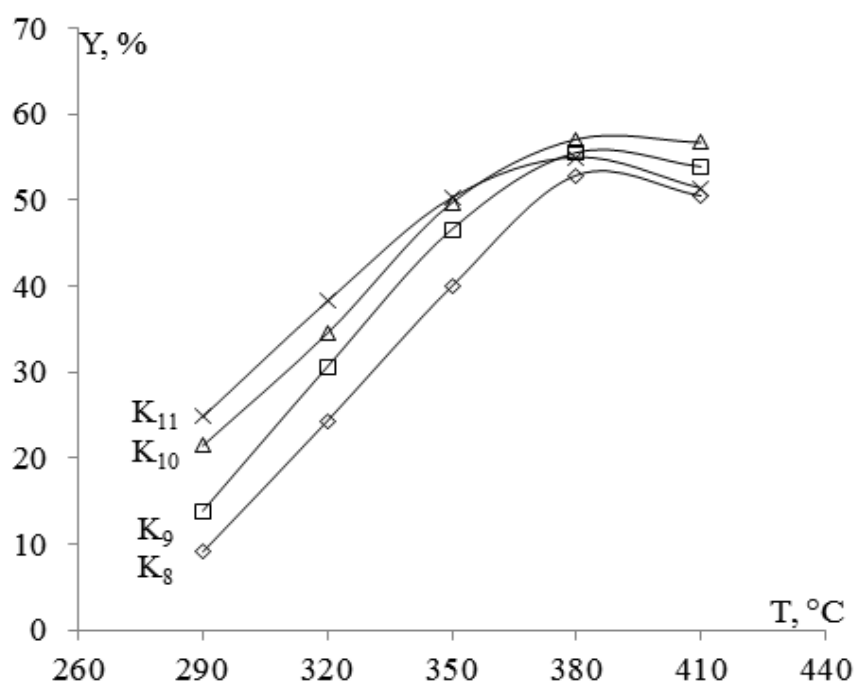


Рис. 3.9. Залежність виходу акрилової кислоти (Y, %) від температури реакції (T °C) в присутності каталізаторів K₈₋₁₁ з різним вмістом ванадію. Мольне співвідношення ОК:ФА=1:1; час контакту 8 с

Вплив часу контакту. Для встановлення оптимального часу контакту процесу одержання АК конденсацією ОК з ФА виконано дослідження даного

процесу на кращому каталізаторі (K_{10}) в інтервалі часу контакту від 2 до 16 с та температурі 290 – 410 °С [179].

Як видно з рис. 3.10, загалом в усьому інтервалі температур при збільшенні часу контакту конверсія оцтової кислоти зростає. Проте, суттєвим дане зростання є в інтервалі часу контакту 2 – 8 с, а подальше збільшення часу контакту менше впливає на збільшення конверсії ОК, особливо при температурах 350 – 410 °С.

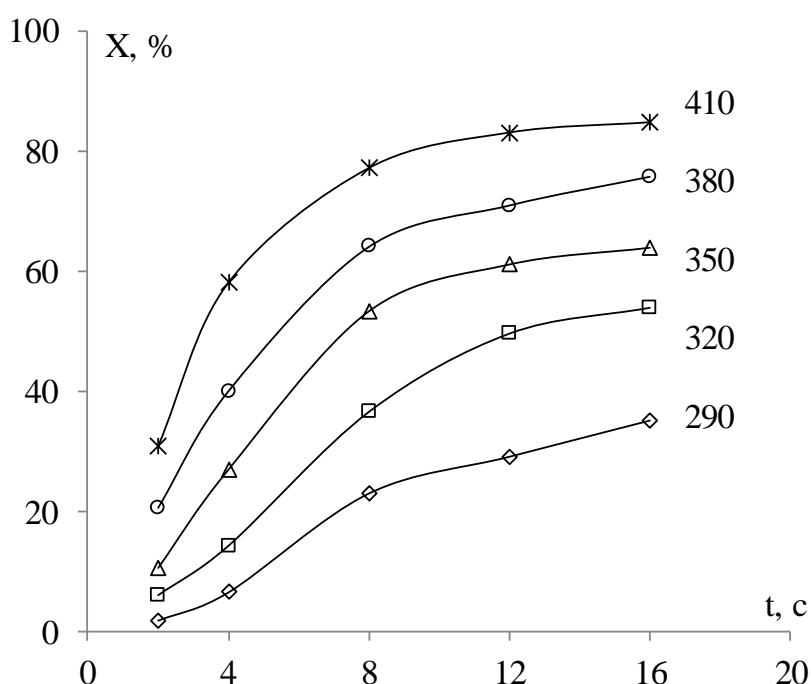


Рис. 3.10. Залежність конверсії оцтової кислоти (X , %) від часу контакту (t , с) та температури реакції. Мольне співвідношення ОК:ФА = 1:1; каталізатор (K_{10})

Збільшення температури реакції супроводжується ростом конверсії ОК в усьому інтервалі температури (рис. 3.10). Максимальне значення конверсії ОК досягається при температурі 410 °С і часі контакту 16 с – 84,7 %.

Щодо впливу часу контакту на селективність утворення АК, то в інтервалі температури 290 – 350 °С час контакту не впливає на селективність утворення АК, яка в зазначених умовах становить 94,9 – 89 % (рис. 3.11). При температурах 380 – 410 °С селективність утворення АК помітно зменшується з ростом часу контакту. Отже, процес можна здійснювати при температурі 290 – 350 °С в

уському діапазоні часу контакту (2 – 16 с), а також при температурі 380 °С в інтервалі часу контакту 2 – 8 с, де селективність утворення АК становить 90 % і вище.

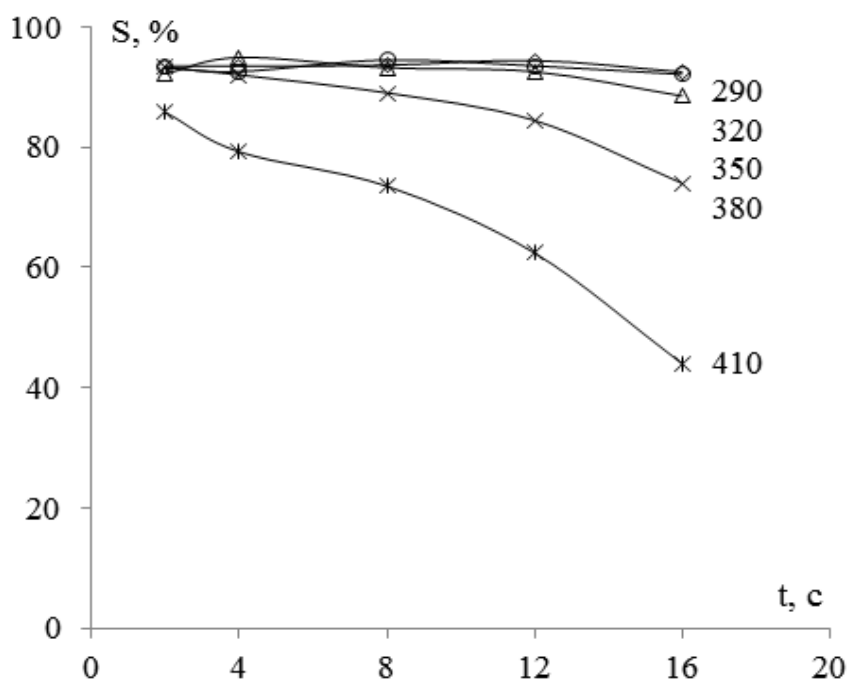


Рис. 3.11. Залежність селективності утворення акрилової кислоти (S, %) від часу контакту (t, с) та температури реакції. Мольне співвідношення ОК:ФА = 1:1; каталізатор (K₁₀)

Загалом, вихід АК збільшується при підвищенні часу контакту і температури (рис. 3.12). Винятком є здійснення процесу за 410 °С, в даних умовах при підвищенні часу контакту понад 8 с вихід АК різко зменшується, що пов'язано з різким зменшенням селективності утворення цільового продукту при підвищених температурах та часі контакту.

Найвищий вихід АК одержано при температурі 380 °С за часу контакту 12 с – 59,9 %. Проте, оптимальним слід вважати час контакту 8 с, оскільки саме в таких умовах вищою є селективність утворення АК (89 % порівняно з 84,4 %). Також, здійснюючи процес за часу контакту 8 с, можна отримати вищу продуктивність каталізатора.

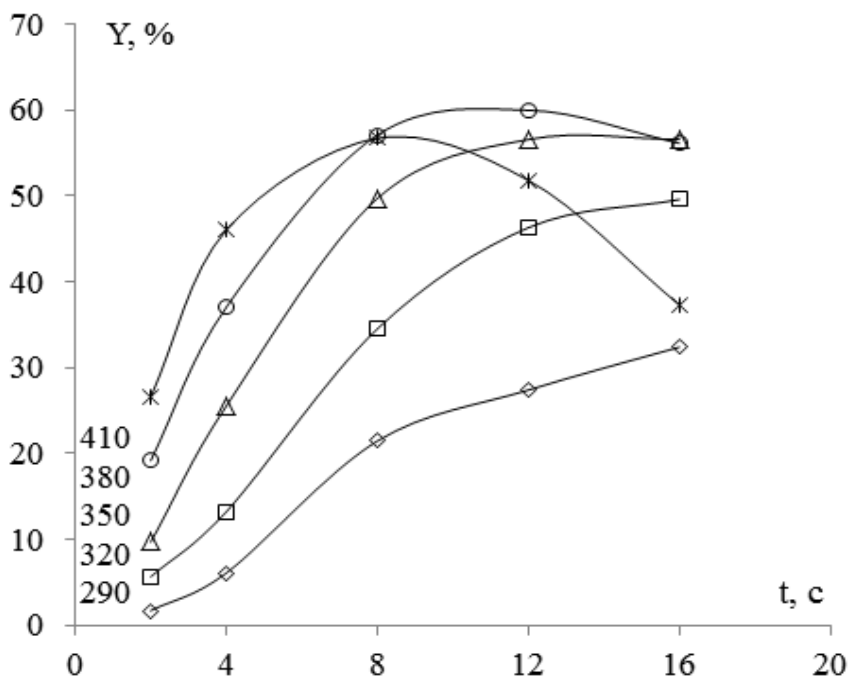


Рис. 3.12. Залежність виходу акрилової кислоти (Y, %) від часу контакту (t, с) та температури реакції. Мольне співвідношення ОК:ФА=1:1; каталізатор (K₁₀)

Таким чином, оптимальними умовами здійснення синтезу АК конденсацією ОК з ФА є температура 380 °C та час контакту 8 с в присутності каталізатора K₁₀ з атомним співвідношенням W:V = 2:3. За даних умов вдалося досягти виходу АК 57 % при селективності утворення 89 % та конверсії ОК 64,1 %.

Отже, підсумовуючи вплив часткової заміни оксиду вольфраму на оксид ванадію у В–Р–W–O_x/SiO₂ каталізаторі, стає зрозуміло, що введення ванадію до каталізатора сприяє збільшенню його активності (рис. 3.2, 3.5, 3.7). Селективність утворення АК при цьому дещо знижуються (за високих температур здійснення процесу) при використанні В–Р–V–Mo–O_x/SiO₂ каталізаторів і практично не змінюється при використанні В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів (88,8 % на В–Р–W–O_x/SiO₂ каталізаторі та 89 % на В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторі). Таким чином, одночасне введення оксидів двох перехідних металів (V та W), дозволяє збільшити вихід АК до 57 % (табл. 3.4). Слід також зазначити, що суміш оксидів перехідних металів, нанесених на носій (W–V–

O_x/SiO_2), характеризується низькою активністю в процесі конденсації (вихід АК становить 11,6 % при селективності утворення 27,7 %) [174].

Таблиця 3.4

Порівняння ефективності каталізаторів

Каталізатор	$B-P-W-O_x/SiO_2$	$B-P-V-O_x/SiO_2$	$B-P-V-W-O_x/SiO_2$
Конверсія ОК, %	57,1	62,2	64,1
Селективність АК, %	88,8	76,5	89,0
Вихід АК, %	50,6	47,6	57,0
Оптимальні умови	$T = 380\text{ }^\circ\text{C}, \tau = 8\text{ c}$	$T = 380\text{ }^\circ\text{C}, \tau = 8\text{ c}$	$T = 380\text{ }^\circ\text{C}, \tau = 8\text{ c}$

Якщо ж порівняти умови здійснення реакції, за яких на обидвох $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ та $B-P-W-O_x/SiO_2$ каталітичних системах одержано такий же вихід АК (орієнтовно 50 %), то при використанні $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора селективність утворення АК є на 4,4 % вищою, при цьому температура здійснення процесу є на 30 °C нижчою (рис. 3.13).

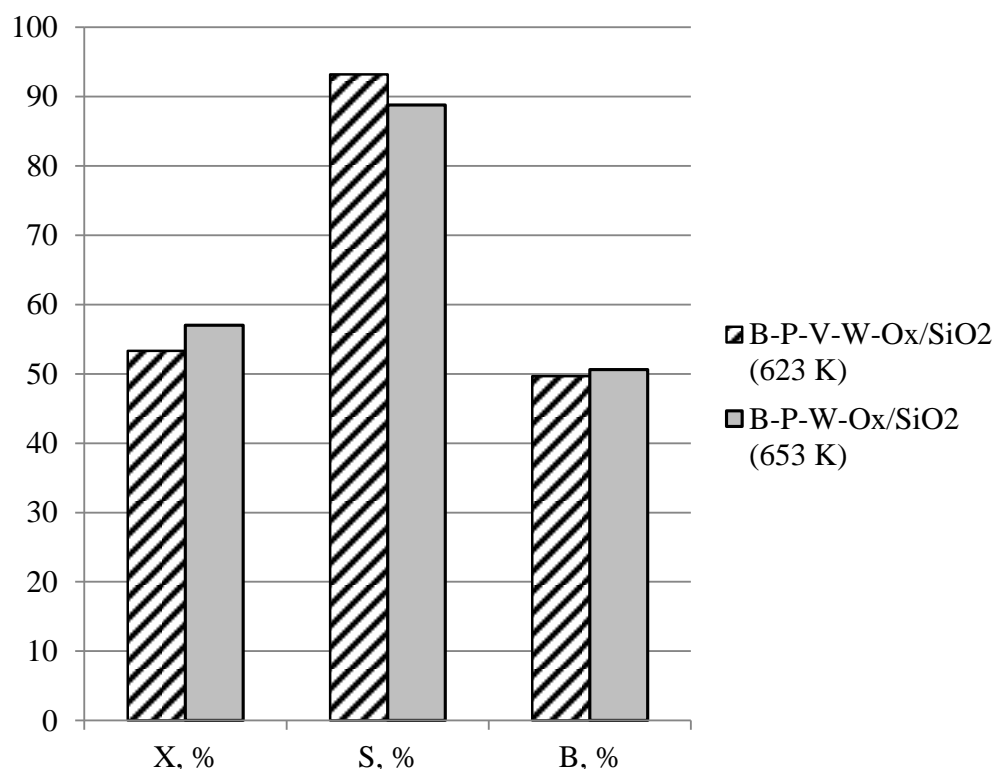


Рис. 3.13. Порівняння ефективності $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ та $B-P-W-O_x/SiO_2$ каталізаторів. Час контакту 8 с

Таким чином, використання змішаних оксидів ванадію і вольфраму як промоторів $V_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ каталітичної системи дозволяє отримувати АК з вищою ефективністю, порівняно з використанням окремо оксиду вольфраму чи оксиду ванадію [166, 169]. В той же час, збільшення виходу цільового продукту (від 50,6 % до 57 %) досягається за рахунок збільшення активності нового каталізатора, але селективність утворення АК практично не змінюється (89 %) [180]. Отже, на даному етапі роботи питання підвищення селективності перебігу реакції альдольної конденсації ОК з ФА залишається відкритим.

3.2. Модифікація нанесених каталізаторів синтезу акрилової кислоти гідротермальними методами

Відомо, що при роботі з гетерогенними (твердими) каталізаторами, порувата структура каталізаторів забезпечує певну питому поверхню, може мати вплив на область перебігу реакції, селективність реакції і має прямий зв'язок з процесами адсорбції на поверхні каталізатора [181]. Тому, формування оптимальної поруватої структури каталізатора є необхідним етапом на шляху підвищення його ефективності.

Цікавим є факт, що використання різних марок силікагелю для приготування $P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора (при постійному якісному та кількісному складі каталізатора) зумовлює різні показники селективності та активності каталітичних систем (розділ 3.1.). Таким чином, поряд з якісним та кількісним складом каталізаторів альдольної конденсації, оптимальні значення яких встановлено в наших попередніх дослідженнях, порувата структура каталізаторів також має значний вплив на їх ефективність в хімічних перетвореннях. У випадку нанесених каталізаторів їх порувата структура визначається характеристиками носія. Проте, вплив поруватої структури каталізаторів на їх властивості в реакціях конденсації карбонільних сполук вивчено недостатньо. Здійснення контролю за параметрами поруватої структури каталітичних систем може дозволити впливати на його каталітичні властивості в реакціях одержання АК альдольною конденсацією ОК з ФА.

В контексті контролю поруваної структури каталізаторів в останні роки було здійснено ряд кілька спроб використання структурованих носіїв типу SBA-15 та HZSM-5 в процесах одержання акрилової кислоти та метилакрилату [65, 182] конденсацією карбонільних сполук. Тим не менше, методики синтезу таких каталізаторів є трудомісткі, а собівартість вельми висока, що ставить під сумнів використання таких каталітичних систем в багатотоннажному виробництві.

Альтернативою використання структурованих носіїв для каталізаторів може бути регулювання поруваної структури комерційно доступних та поширених в промисловості носіїв, з використанням гідротермальних методів [181, 183]. Реалізація даного підходу може значно спростити та здешевити синтез каталітичних систем з оптимальною для конкретного процесу поруваною структурою.

Порувану структуру каталізаторів можна формувати як на етапах синтезу, так і різними методами обробки носіїв та готових каталізаторів. Для оптимізації поруваної структури ми пропонуємо використати наступні види обробки: механохімічну, мікрохвильову та гідротермальну. Зазначені методи обробки поруватих матеріалів можуть змінювати також їх кристалічну структуру, активують поверхню, що може покращити каталітичні властивості в хімічних перетвореннях. Дані методи дозволяють варіювати параметри поруваної структури каталізатора (питому поверхню, розмір пор і розподіл пор за розміром) в дуже широкому діапазоні і внаслідок цього сформувати залежність: параметри синтезу каталізатора – фізико-хімічні властивості поверхні каталізатора – каталітичні властивості в процесах конденсації карбонільних сполук (активність та селективність).

В той же час, вплив механохімічної, мікрохвильової та гідротермальної обробок на складні каталітичні системи в каталітичному процесі вивчено мало. Тому такі дослідження мають важливе значення для теорії і практики гетерогенного каталізу.

Питання регулювання селективності каталізаторів є особливо актуальним у випадку сумісного одержання акрилатів, зокрема при сумісному одержанні

акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою. Важливим в даних процесах є можливість регулювання співвідношення [кислота : естер] у продуктах реакції залежно від кон'юнктури ринку. Контролювати дане співвідношення можна зміною технологічних параметрів процесу конденсації, таких як температура, час контакту, співвідношення вихідних реагентів. Проте, часто при зміні цих технологічних параметрів знижується продуктивність каталізатора чи підвищуються енергетичні затрати. Саме тому дуже зручно було б мати можливість контролювати селективність процесу, а отже і співвідношення [кислота : естер], змінюючи порувату структуру каталізатора на стадії його синтезу. Розроблення інструментарію регулювання поруватої структури каталізаторів може забезпечити вирішення даного питання.

Крім того, регулювання поруватої структури дозволить в певних межах контролювати процеси коксоутворення на поверхні каталізаторів, а, отже, продовжити тривалість роботи каталізаторів, що є одним з ключових технологічних показників. Розглянемо детальніше вплив різних методів обробки нанесених $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізаторів на їх ефективність в процесі одержання акрилової кислоти за реакцією конденсації оцтової кислоти з формальдегідом.

Як встановлено в попередньому розділі, каталізатор складу $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ на основі силікагелю марки КСКГ (K_{10}) є ефективним в процесі альдольної конденсації ОК з ФА в АК. Каталітичну систему даного складу вирішено взяти за основу і оптимізувати її порувату структуру. Даний крок, на нашу думку, може покращити ефективність розробленої каталітичної системи.

3.2.1 Мікрохвильова обробка

Для досліджень було виконано мікрохвильову обробку носія (силікагелю марки КСКГ) з метою модифікації поруватої структури каталізатора та встановлення її впливу на каталітичні властивості $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора. Носій піддавали мікрохвильовій обробці при температурах 140, 170

та 195 °С (табл. 3.5). На модифікований носій нанесено активну фазу каталізатора методом просочування. Для здійснення досліджень використовували реактор проточного типу і стаціонарним шаром каталізатора; при мольному співвідношенні ОК:ФА = 1:1 й часі контакту 8с. Продукти реакцій аналізували хроматографічним методом.

Таблиця 3.5

Характеристика каталізаторів

№	Компоненти	Метод обробки	Температура обробки, °С	S, м ² /г	V, см ³ /г	d, нм
K ₁₂	В–Р–V–W– O _x /SiO ₂	Мікрохвильова обробка	140	195,1	0,78	10,4
K ₁₃			170	275,2	0,72	9,6
K ₁₄			195	242,1	0,71	9,6

Оцінку ефективності методів обробки каталізаторів та ефективності каталізаторів загалом проводили в контексті встановлення впливу технологічних параметрів здійснення процесу (температури, часу контакту) на конверсію реагентів, селективність утворення та вихід цільових продуктів.

Як і слід було очікувати, при підвищенні температури реакції активність каталізаторів зростає у всьому інтервалі температур (300 – 400 °С). Найвищі значення конверсії спостерігаються при 400 °С (83,6 % на каталізаторі K₁₃ та 84,1 % на каталізаторі K₁₄). Висока активність каталізаторів K₁₃ та K₁₄ пов'язана з вищою питомою поверхнею, порівняно з каталізатором K₁₂ (рис. 3.14, табл. 3.5).

Висока селективність утворення АК (біля 90 %) спостерігається в інтервалі температур 300 – 350 °С на всіх досліджених каталізаторах і при подальшому підвищенні температури поступово зменшується (рис. 3.15). Каталізатор K₁₃, конверсія ОК на якому максимальна, характеризується найнижчою селективністю утворення АК при температурах 300, 375 – 400 °С. Найвище значення селективності утворення АК (90,0 %) спостерігається при температурі процесу 350 °С та часі контакту 8 с на каталізаторі K₁₄ з температурою мікрохвильової обробки 195 °С.

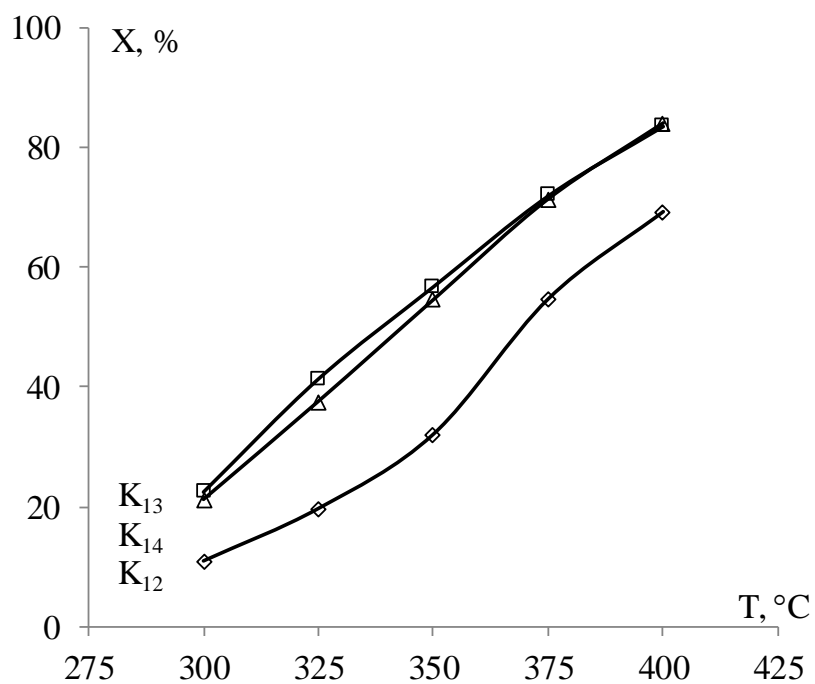


Рис. 3.14. Залежність конверсії оцтової кислоти (X, %) від температури реакції у присутності каталізаторів K₁₂ – K₁₄; час контакту 8 с

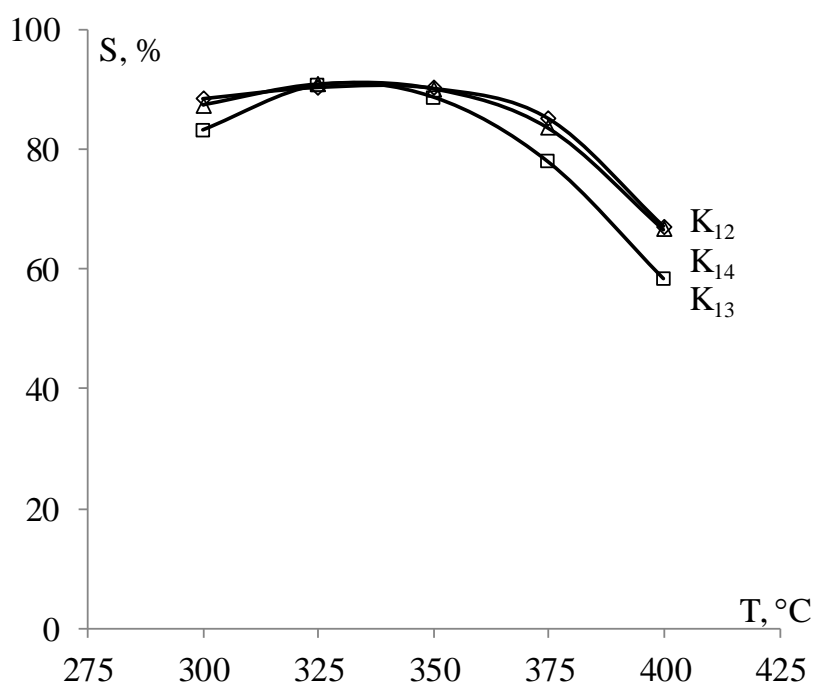


Рис. 3.15. Залежність селективності утворення акрилової кислоти (S, %) від температури реакції у присутності каталізаторів K₁₂ – K₁₄; час контакту 8 с

Як видно з рис. 3.6, значний ріст виходу акрилової кислоти спостерігається до досягнення температури 375 °C (59,6 % на каталізаторі K₁₄ і 53,0 % на

каталізаторі K_{13}). Збільшення температури понад $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ супроводжується зменшенням виходу АК, що пов'язано з суттєвим зменшенням селективності утворення АК за високих температур. Оптимальною за виходом АК слід вважати температуру $375\text{ }^{\circ}\text{C}$. Так, при $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ вихід АК становить $59,7\%$ на каталізаторі K_{14} .

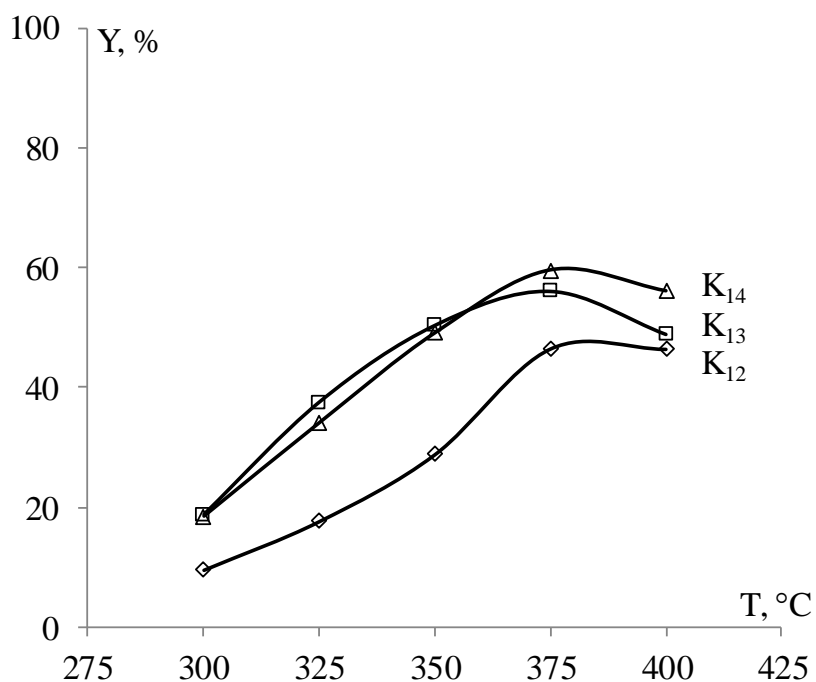


Рис. 3.16. Залежність виходу акрилової кислоти (Y, %) від температури реакції у присутності каталізаторів K_{12} – K_{14} ; час контакту 8 с

Таким чином, оптимальними умовами здійснення процесу конденсації ОК з ФА є температура $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ на каталізаторі K_{14} (мікрохвильова обробка при $195\text{ }^{\circ}\text{C}$). За цих умов вдалося досягнути виходу АК $59,7\%$ при селективності її утворення $83,5\%$ та конверсії ОК $71,4\%$. Таким чином, мікрохвильова обробка носія КСКГ $\text{B-P-V-W-O}_x/\text{SiO}_2$ каталізатора дозволяє дещо підвищити вихід АК (на $2,7\%$) порівняно з необробленим каталізатором (K_{10}). Проте, дане підвищення виходу АК, яке відбувається за рахунок суттєвого росту конверсії реагентів, супроводжується зниженням селективності утворення акрилової кислоти ($83,5\%$ порівняно з $89,0\%$ на каталізаторі K_{10}).

3.2.2 Механохімічна обробка

Механохімічна обробка є поширеним методом модифікації поруватих матеріалів. Даний тип обробки застосовано нами на різних стадіях синтезу В–Р–V–WO_x/SiO₂ каталізаторів [184], а саме:

- Механохімічна обробка носія каталізатора (силікагелю марки КСКГ) з наступним нанесенням активної фази.
- Механохімічна обробка готового носія каталізатора з водним розчином компонентів активної фази каталізатора.
- Механохімічна обробка вологого гелю SiO₂ (носія каталізатора) з водним розчином компонентів активної фази каталізатора.

Розглянемо детальніше кожен з даних різновидів механохімічної обробки.

Механохімічна обробка носія каталізатора (силікагелю марки КСКГ)

Для досліджень виконано механохімічну обробку носія (силікагелю КСКГ) з метою модифікації поруватої структури каталізатора та встановлення її впливу на властивості В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора. Носій піддавали механохімічній обробці у воді при 500 об/хв впродовж 1 год з подальшим нанесенням активної фази методом просочування (К₁₅) та нанесення готової активної фази В–Р–V–W–O_x на КСКГ шляхом їх спільної механохімічної обробки в воді при 500 об/хв (К₁₆) (табл. 3.6).

Таблиця 3.6

Характеристика каталізаторів

№	Компоненти	Метод обробки	S, м ² /Г	V, см ³ /Г	d, нм
К ₁₅	В–Р–V–W– O _x /SiO ₂	Механохімічна обробка	280,3	0,73	7,8
К ₁₆			302,3	0,74	7,8

Встановлено, що при підвищенні температури реакції активність каталізаторів зростає, а найвище значення конверсії ОК спостерігається при 400 °С – 84,9 % на каталізаторі К₁₅ (рис. 3.17).

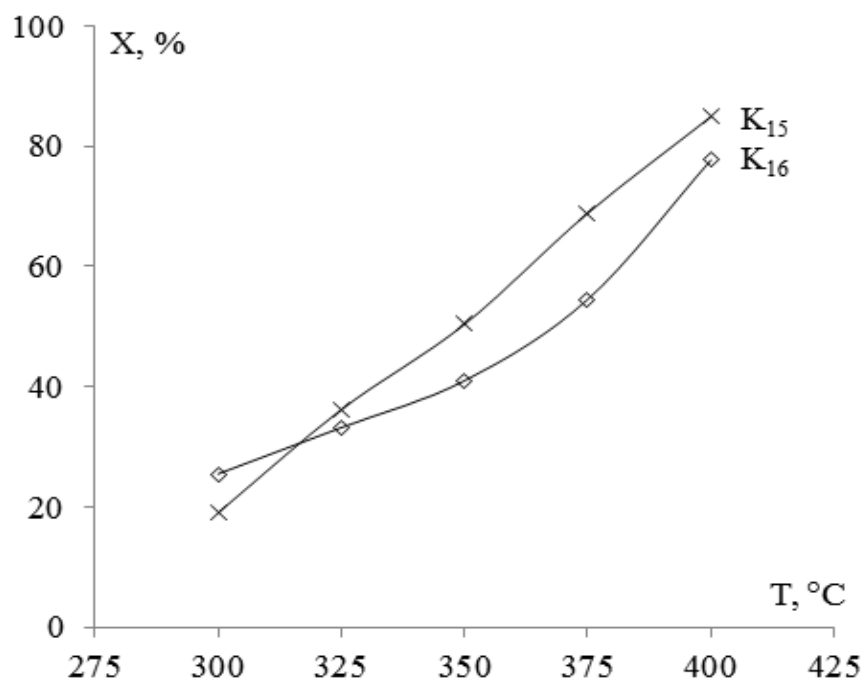


Рис. 3.17. Залежність конверсії оцтової кислоти (X , %) від температури реакції в присутності каталізаторів K_{15} – K_{16} ; час контакту 8c

Селективність утворення АК на каталізаторі K_{15} є високою (близько 90 %) і помітно не змінюється при температурах 300 – 350 °C (рис. 3.18).

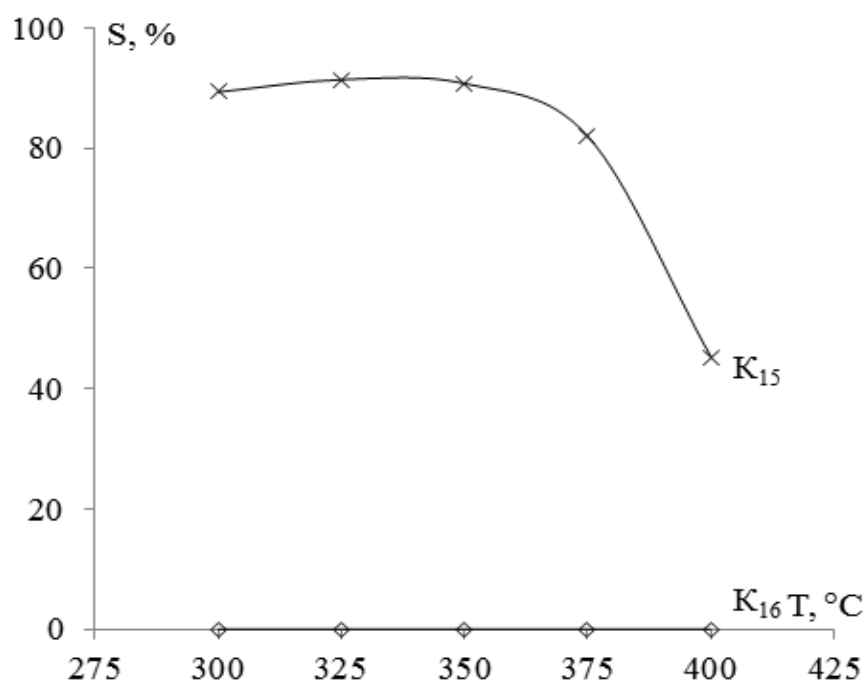


Рис. 3.18. Залежність селективності утворення акрилової кислоти (S , %) від температури реакції в присутності каталізаторів K_{15} – K_{16} ; час контакту 8c

При температурі 350 °С селективність акрилової кислоти має найвище значення – 90,7 %. При подальшому збільшенні температури селективність утворення АК різко зменшується. Несподіваним є те, що цільового продукту реакції на катализаторі K_{16} не отримано. Імовірно, це пов'язано з тим, що готова активна фаза катализатора в процесі МХО у воді дезактивується.

Як видно з рис. 3.19, при збільшенні температури процесу від 300 °С до 375 °С значно росте вихід АК для катализатора K_{15} . Збільшення температури понад 375 °С супроводжується зменшенням виходу АК для катализатора K_{15} , що пов'язано з різким зменшенням селективності утворення АК в даних умовах. Як зазначалося раніше, катализатор K_{16} є неефективним у досліджуваному процесі.

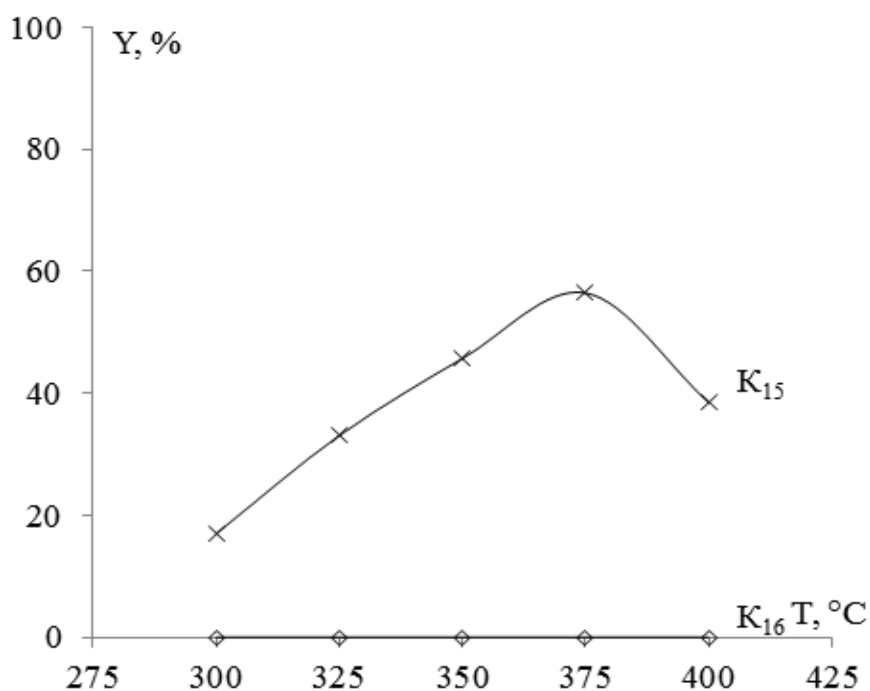


Рис. 3.19. Залежність виходу акрилової кислоти (X, %) від температури реакції в присутності катализаторів K_{15} – K_{16} ; час контакту 8с

Оптимальними параметрами здійснення процесу конденсації ОК з ФА в АК є температура 375 °С та час контакту 8 с на катализаторі K_{15} (механохімічна обробка у воді при 500 об/хв 1 год). За цих умов вдалося досягнути виходу АК 56,4 % при селективності її утворення 82,0 % та конверсії ОК 68,8 %. На необробленому катализаторі вихід АК становить 57,0 % при селективності

утворення 89,0 % та конверсії ОК 64,1 %. Підвищення конверсії реагентів очевидно пов'язане із зменшенням розміру пор каталізатора, та, як наслідок, збільшенням питомої поверхні. В той же час, із суттєвим зменшенням пор каталізатора (7,8 нм, порівняно з 9,7 нм на необробленому каталізаторі) на основі механохімічно обробленого носія імовірно пов'язане і зниження селективності В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора. Зниження селективності може бути наслідком процесів коксоутворення в дрібних порах каталізатора.

Механохімічна обробка носія каталізатора з водним розчином компонентів активної фази каталізатора

Розглянемо ефективність каталізаторів, що приготовані шляхом механохімічної обробки силікагелю марки КСКГ з водним розчином компонентів активної фази. Механохімічну обробку проводили при 300 об/хв (К₁₇) та 800 об/хв (К₁₈) (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

Характеристика каталізаторів

№	Склад каталізатора	Метод обробки	S, м ² /г	V, см ³ /г	d, нм
К ₁₇	В–Р–V–W– O _x /SiO ₂	Механохімічна обробка у воді при 300 об/хв	383,3	0,98	7,8
К ₁₈		Механохімічна обробка у воді при 800 об/хв	336	0,84	7,8

Як видно з рис. 3.20, при збільшенні температури процесу конверсія ОК в присутності розроблених каталізаторів помітно зростає. Найвище значення конверсії ОК спостерігається при температурі 400 °С – 75,5 % на каталізаторі К₁₇. Конверсія ОК на каталізаторі К₁₈ є на 12 – 19 % нижчою (залежно від температури здійснення процесу) і знаходиться в межах 15,7 – 64,0 %. Вища конверсія реагентів на каталізаторі К₁₇ імовірно пов'язана з більшою питомою

поверхнею ($383,3 \text{ м}^2/\text{г}$ порівняно з $336 \text{ м}^2/\text{г}$, табл. 3.7). Цікаво, що середній розмір пор обох каталізаторів є рівним ($7,8 \text{ нм}$). Це є можливим за рахунок того, що об'єм пор каталізатора K_{17} є вищим ($0,98 \text{ см}^3/\text{г}$ порівняно з $0,84 \text{ см}^3/\text{г}$ для K_{18}).

Важливим результатом є те, що селективність утворення АК на каталізаторах, що приготовані механохімічною обробкою носія з водним розчином компонентів активної фази, є доволі високою у всьому інтервалі температур, в тому числі при $375 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, і становить не нижче $66,6 \%$ (рис. 3.21).

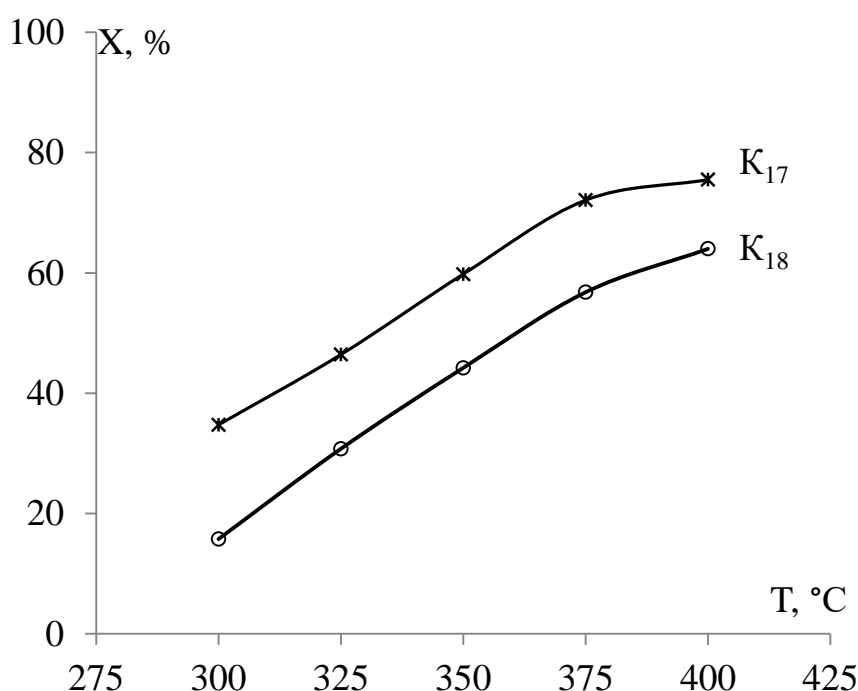


Рис. 3.20. Залежність конверсії оцтової кислоти (X, %) від температури реакції в присутності каталізаторів $K_{17} - K_{18}$; час контакту 8 с

В інтервалі температур $300 - 375 \text{ }^\circ\text{C}$ селективність утворення акрилової кислоти дещо зростає і становить відповідно $86,4 - 91,3 \%$ для K_{17} та $66,6 - 87,1 \%$ для K_{18} . Найвище значення селективності утворення акрилової кислоти становить $91,3 \%$ при температурі процесу $375 \text{ }^\circ\text{C}$ та часі контакту 8 с у присутності каталізатора K_{17} . Високу селективність утворення цільового продукту на каталізаторах K_{17} та K_{18} можна пов'язати з високим значенням об'єму пор ($0,98 \text{ см}^3/\text{г}$ та $0,84 \text{ см}^3/\text{г}$ відповідно).

Вихід АК зростає при збільшенні температури процесу від 300 °С до 375 °С і після досягнення температури 375 °С поступово зменшується (рис. 3.22). Найбільше значення виходу АК спостерігається при температурі 375 °С на катализаторі K_{17} і становить 65,8 %.

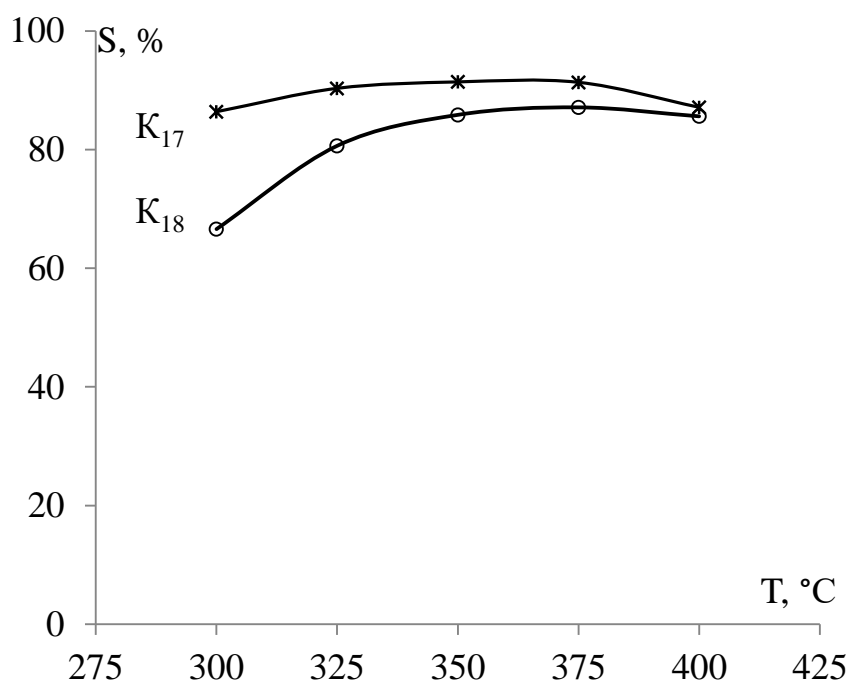


Рис. 3.21. Залежність селективності утворення акрилової кислоти (X, %) від температури реакції в присутності катализаторів K_{17} – K_{18} ; час контакту 8 с

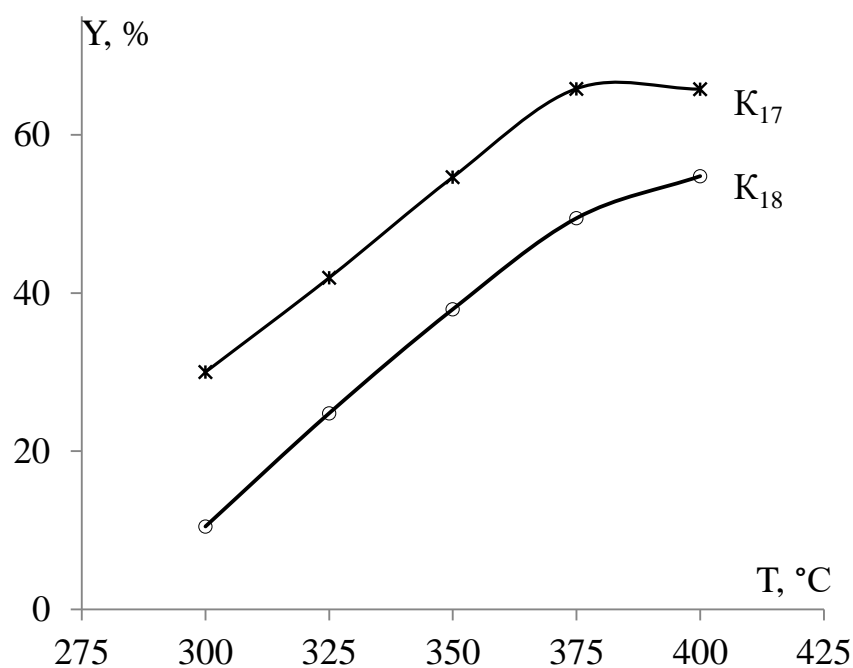


Рис. 3.22. Вплив температури на вихід акрилової кислоти (Y, %) у присутності катализаторів K_{17} – K_{18} ; час контакту 8 с

Отже, оптимальними умовами здійснення досліджуваного процесу на катализаторі K_{17} є температура $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ та час контакту 8 с . В зазначених умовах вдалося досягти виходу акрилової кислоти $65,8\%$, при селективності утворення $91,3\%$ та конверсії ОК $72,1\%$.

Даний спосіб приготування катализатора (механохімічна обробка носія з водним розчином компонентів активної фази з наступним висушуванням та прожарюванням катализатора) є ефективним і дозволяє підвищити конверсію ОК на 8% , селективність утворення АК на $2,3\%$ та вихід АК на $8,8\%$ порівняно з немодифікованим катализатором.

Механохімічна обробка вологого гелю SiO_2 (носія катализатора) з водним розчином компонентів активної фази катализатора

Розглянемо ефективність катализаторів, що приготовані шляхом введення компонентів активної фази у вологий гель SiO_2 на стадії приготування силікагелю.

Введення реактивів (компонентів активної фази) здійснювали механохімічною обробкою гелю SiO_2 при 300 об/хв (K_{19}), 500 об/хв (K_{20}), та 800 об/хв (K_{21}) (табл. 3.8).

Таблиця 3.8

Характеристика катализаторів

№	Компоненти	Швидкість обертів при механохімічній обробці, об/хв	S, $\text{м}^2/\text{г}$	V, $\text{см}^3/\text{г}$	d, нм
K_{19}	B-P-V-W- O_x/SiO_2	300	326,6	0,34	7,6
K_{20}		500	481,2	0,64	3,8
K_{21}		800	484	0,65	3,8

Експериментально встановлено, що при підвищенні температури реакції конверсія реагентів зростає у всьому інтервалі температур ($300 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) – рис. 3.23. Найвище значення конверсії ОК спостерігається при температурі $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $62,3\%$ на катализаторі K_{21} . За активністю в досліджуваному процесі

розроблені каталізатори можна розмістити в ряд: $K_{21} > K_{20} > K_{19}$. В такий же ряд можна розмістити каталізатори K_{21-19} за значеннями їх питомої поверхні (табл. 3.8), тобто спостерігається кореляція питомої поверхні даних каталізаторів з їх активністю. В цілому ж, конверсія ОК на каталізаторах K_{21-19} є невисокою. Так, при температурі 375 °С конверсія ОК на каталізаторі K_{21} становить 44,9 %, в той час як на каталізаторі K_{17} – 72,1 %, хоч він і володіє нижчою питомою поверхнею (383,3 м²/г і 484 м²/г на каталізаторах K_{17} і K_{21} відповідно). Таким чином, питома поверхня є важливим параметром для забезпечення перетворення реагентів, але кореляція конверсії з питомою поверхнею каталізатора спостерігається в рамках однієї серії каталізаторів. Імовірно, причиною меншої активності каталізатора K_{21} порівняно з каталізатором K_{17} є менша фактично доступна для реагентів поверхня. Так, при порівнянні параметрів поруватої структури даних каталізаторів видно, що середній розмір пор каталізатора K_{17} становить 7,8 нм, в той час як каталізатора K_{21} всього 3,8 нм (табл. 3.7, 3.8). Об'єм пор каталізаторів становить 0,98 та 0,65 см³/г відповідно. Звідси можна припустити, що дрібні пори каталізатора K_{21} є частково недоступними для реагентів.

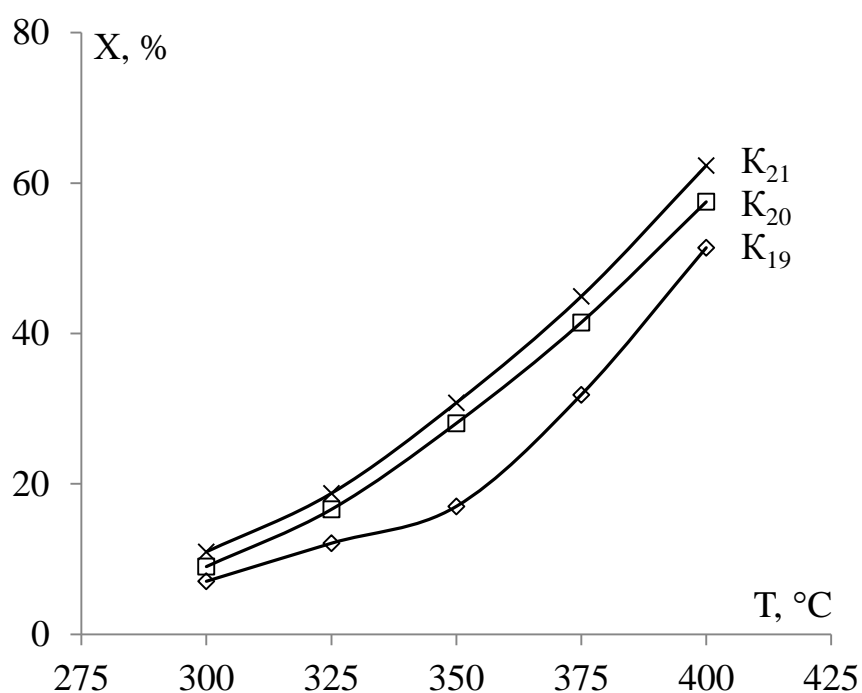


Рис. 3.23. Залежність конверсії оцтової кислоти (X, %) від температури реакції в присутності каталізаторів $K_{19} - K_{21}$; час контакту 8 с

Як видно з рис. 3.24, в інтервалі температур 300 – 375 °С селективність утворення акрилової кислоти зростає на всіх каталізаторах даної серії. При досягненні температури 400 °С селективність помітно зменшується. Найвище значення селективності утворення акрилової кислоти становить 81,1 % при температурі процесу 375 °С та часі контакту 8 с у присутності каталізатора К₂₁. Вища селективність утворення АК спостерігається на каталізаторах К₂₀ та К₂₁, для яких характерний порівняно більший об'єм пор (табл. 3.8).

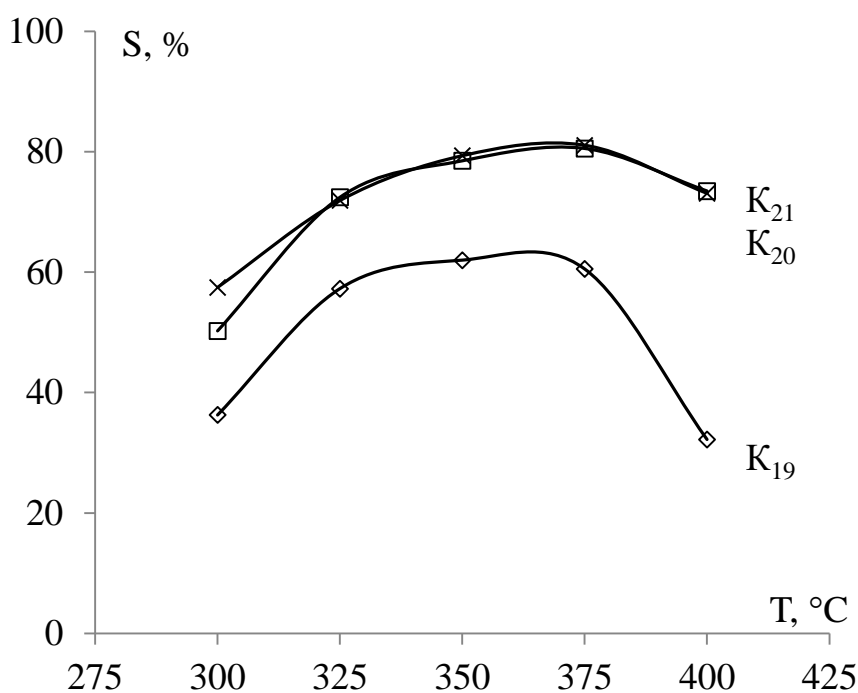


Рис. 3.24. Залежність селективності утворення акрилової кислоти (X, %) від температури реакції в присутності каталізаторів К₁₉ – К₂₁; час контакту 8 с

Як видно з рис. 3.25, значний ріст виходу АК спостерігається на всьому інтервалі температур на каталізаторі К₂₁ та К₂₀. А для каталізатора К₁₉ спостерігається максимум виходу за температури процесу 375 °С, падіння виходу при 400 °С пов'язане зі значним зниженням селективності утворення АК при високій температурі (рис. 3.24). Оптимальною за виходом АК слід вважати температуру 400 °С. Так, при 400 °С одержано найвищий вихід АК – 45,6 % на каталізаторі К₂₁; селективність утворення АК при цьому становить 73,1 %, а конверсія ОК 62,3 %.

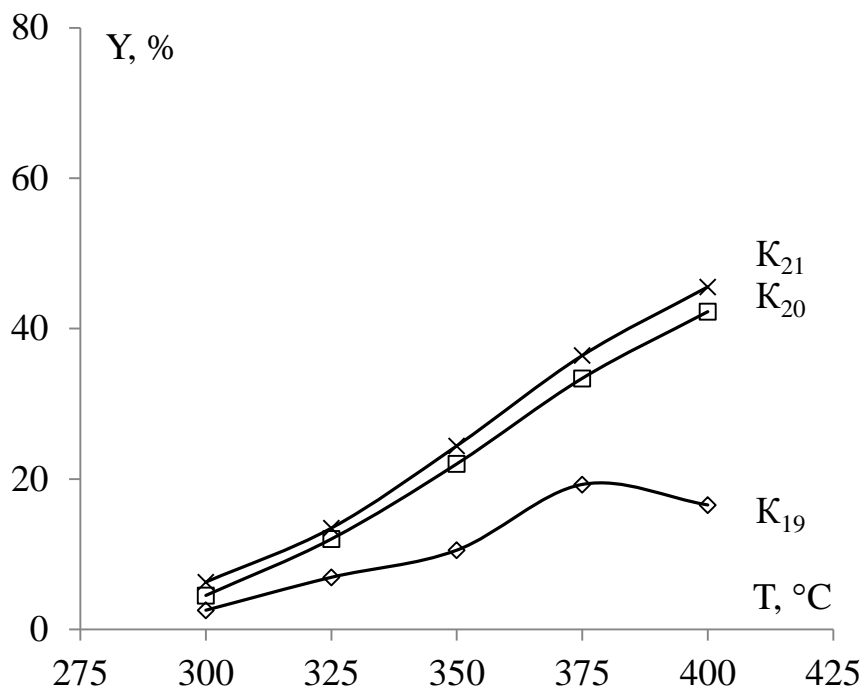


Рис. 3.25. Залежність виходу акрилової кислоти (X, %) від температури реакції в присутності каталізаторів K₁₉ – K₂₁; час контакту 8 с

Зважаючи на суттєво нижчі показники роботи B–P–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів, що приготовані шляхом введення компонентів активної фази у вологий гель SiO₂ на стадії приготування силікагелю, даний метод модифікації каталізаторів є невиправданим. Порівняно низька ефективність каталізаторів серії K₁₉₋₂₁ пов'язана з тим, що формування їх поверхні відбувається за рахунок пор малого розміру, об'єм пор таких каталізаторів також є невеликим. Таким чином, поверхня каталізатора може бути важкодоступною для реагентів, а конверсія реагентів – невисокою (рис. 3.23). Низькі об'єм та розмір пор сприяють коксоутворенню на поверхні каталізаторів та, як наслідок, зниженню селективності утворення акрилової кислоти.

3.2.3 Гідротермальна обробка

Одним з найбільш ефективних методів регулювання поруватої структури пористих речовин є гідротермальна обробка (ГТО). ГТО можна застосувати для регулювання параметрів поруватої структури адсорбентів, каталізаторів та їх носіїв [185]. Зокрема, підвищення температури ГТО зумовлює монотонне та

значне скорочення питомої поверхні кремнеземів та збільшення розміру пор при незмінному об'ємі пор [181, 185, 186]. Також зустрічаються відомості, що до температури ГТО 250 °С спостерігається підвищення механічної міцності їх гранул [181, 185, 187].

Встановлення впливу ГТО на фізико-хімічні властивості каталізаторів також виконано на каталізаторах складу $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ є, які як досліджено раніше є ефективними в процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту в газовій фазі [166, 167].

ГТО носія (силікагелю марки КСКГ) виконано в інтервалі температур 100 – 250 °С з метою встановлення впливу температури обробки носія на фізико-хімічні характеристики каталізаторів на його основі та встановлення взаємозв'язку: параметри синтезу каталізатора (температура ГТО носія) – фізико-хімічні властивості каталізатора – каталітичні властивості каталізатора. Попередні дослідження $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталітичних систем, модифікованих гідротермальною обробкою, показали найвищу ефективність серед всіх розроблених каталізаторів, тому їх фізико-хімічні властивості вирішено вивчити більш детально. Зокрема, досліджували порувану структуру каталізаторів, кристалічну структуру каталізаторів, кислотно-основні властивості поверхні каталізаторів, елементний склад (розподіл активної фази) на поверхні каталізаторів, процеси коксоутворення на поверхні.

В розділі 3.2.2 неодноразово відзначалася наявність кореляції параметрів поруваної структури каталізаторів (питомої поверхні, об'єму та розміру пор) та їх каталітичних властивостей. З метою легшого розуміння причин тих чи інших каталітичних властивостей $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізаторів, нанесених на носій марки КСКГ, що пройшов попередню гідротермальну обробку, перш за все розглянемо детально параметри поруваної структури оброблених носіїв та каталізаторів [188-191].

Параметри поруватої структури B–P–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів.

Перелік та основні характеристики гідротермальньооброблених носіїв наведено в табл. 3.9. Параметри поруватої структури каталізаторів визначали методами теплової десорбції азоту (розділ 2.6).

Таблиця 3.9

Параметри поруватої поверхні силікагелевих носіїв

№	Температура ГТО, °С	S, м ² /Г	V _Σ , см ³ /Г	V _{ме} , см ³ /Г	d, нм
K ₁₀	Необроблений силікагель	365	1,05	1,04	7,9
K ₂₂	100	350	1,05	1,07	7,9
K ₂₃	125	316	1,04	1,04	8,7
K ₂₄	150	275	1,04	1,02	9,7
K ₂₅	175	201	0,99	1,00	13,6
K ₂₆	200	141	0,92	0,91	17,9
K ₂₇	225	119	0,96	0,97	25,0
K ₂₈	250	102	0,98	0,96	31,5

Результати ГТО силікагелю узгоджуються з описаними в літературі результатами обробки поруватих матеріалів [192 – 195]. Криві розподілу пор за розміром (PSD) (рис. 3.26.) показують, що максимум на кривих PSD зміщується до вищих значень діаметру пор при збільшенні температури ГТО.

Отримані результати показують, що носії не містять мікро- та макропор. Тому всі зразки мезопористі, а значення V_Σ (загальний об'єм пор) та V_{ме} (об'єм мезопор) майже ідентичні (табл. 3.9). Таким чином, після ГТО носії є рівномірно мезопористими, і при підвищенні температури ГТО питома поверхня монотонно зменшується, розмір пор монотонно збільшується, а питомих об'єм пор майже не змінюється (табл. 3.9). Варто зазначити, що криві розподілу пор за розміром, отримані для силікагелю, що модифікований при температурі 200 – 250 °С, розширюються (рис. 3.26). Тобто ці носії мають менш однорідний розподіл пор за розміром, ніж ті, що модифіковані при 100 – 175 °С.

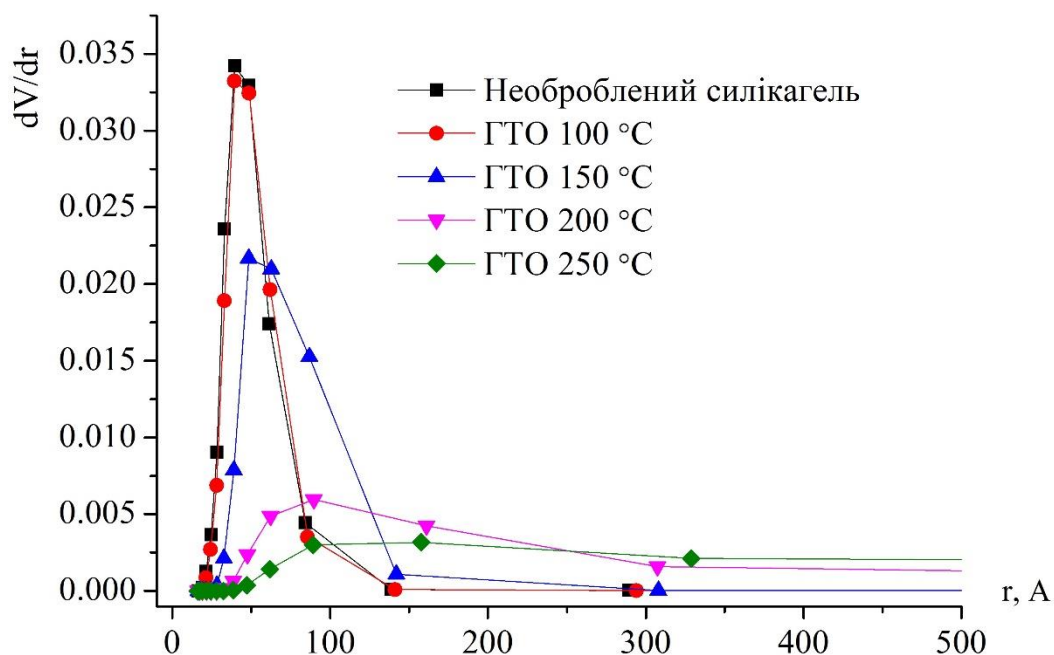


Рис. 3.26. Криві розподілу пор за розміром силікагелевого носія, модифікованого ГТО при різних температурах

Нанесення активної фази каталізатора на носії супроводжується зменшенням питомої поверхні та об'єму пор. При цьому загальний об'єм пор (V_{Σ}) є майже однаковим для всіх нанесених каталізаторів (рис. 3.27, табл. 3.10).

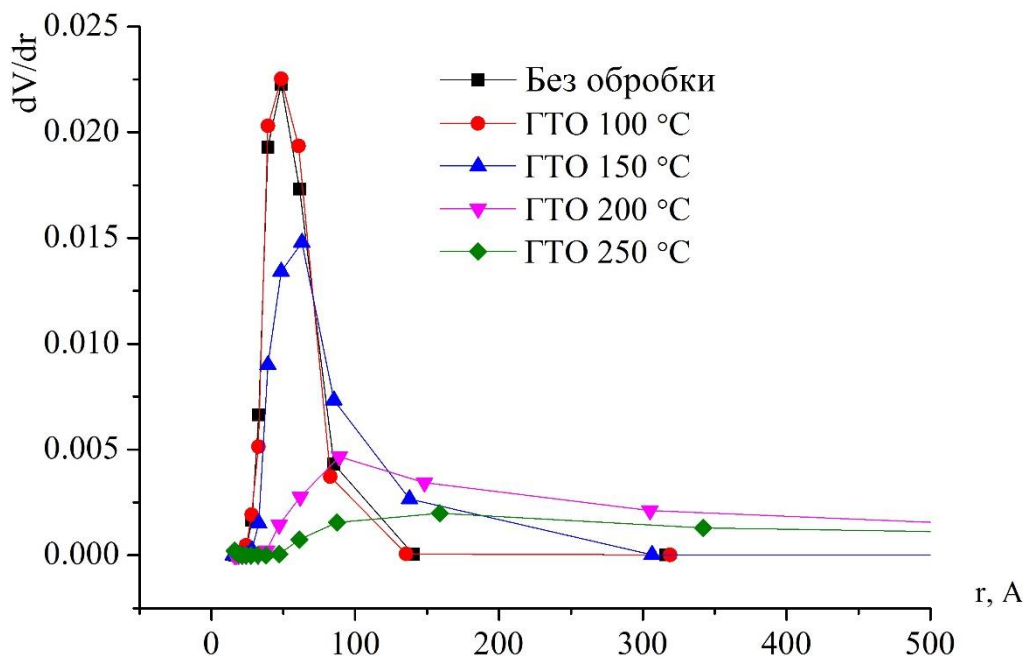


Рис. 3.27. Криві розподілу пор за розміром $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізаторів, нанесених на силікагель, модифікований ГТО при різних температурах

Очевидно це пов'язано з частковим заповненням пор каталізатора активною фазою.

Розмір пор, розрахований за кривими розподілу пор за розміром, збільшується порівняно з порами відповідних носіїв (рис. 3.26 та рис. 3.27). Це відбувається за рахунок блокування дрібних пор активною фазою (об'єм пор після нанесення активної фази зменшується орієнтовно на 30 % – табл. 3.9, 3.10). Помітно, що каталізатори на основі силікагелю після ГТО при 200 – 250 °С характеризуються менш рівномірним розподілом пор порівняно з відповідними носіями (рис. 3.26, 3.27).

Таблиця 3.10

**Параметри поруватої структури нанесених
В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів**

№	Температура ГТО, °С	Свіжий каталізатор				Відпрацьований каталізатор		
		S _{N2} , м ² /Г	S _{OK} (м ² /Г)	V _Σ , см ³ /Г	d, нм	S _{N2} , м ² /Г	V _Σ , см ³ /Г	d, нм
K ₁₀	Без ГТО	238	178	0,74	9,7	238	0,69	8,0
K ₂₂	100	245	180	0,75	9,7	251	0,72	8,7
K ₂₃	125	232	190	0,74	11,1	241	0,75	9,6
K ₂₄	150	193	197	0,72	12,6	199	0,74	12,3
K ₂₅	175	130	128	0,65	14,8	138	0,64	14,8
K ₂₆	200	107	110	0,73	17,8	110	0,74	17,8
K ₂₇	225	84	–	0,70	24,4	79	0,69	23,4
K ₂₈	250	62	–	0,72	31,8	55	0,72	32,0

Тепер перейдемо до аналізу каталітичних властивостей В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів K₂₂ – K₂₈. Як видно з рис. 3.28, у всьому досліджуваному діапазоні температури реакції підвищення температури ГТО носіїв від 100 до 150 °С дозволяє збільшити конверсію ОК, а подальше підвищення температури ГТО призводить до значного зменшення конверсії. Зростання температури реакції зумовлює збільшення конверсії ОК. Найвище досягнуте значення

конверсії ОК становить 81,2 %. Така залежність, очевидно, пов'язана з поруватою структурою як носія, так і готового каталізатора. Хоча питома поверхня каталізаторів на основі носіїв, які оброблені при 100 – 150 °С, дещо зменшується, її доступність для молекул реагентів може збільшуватися.

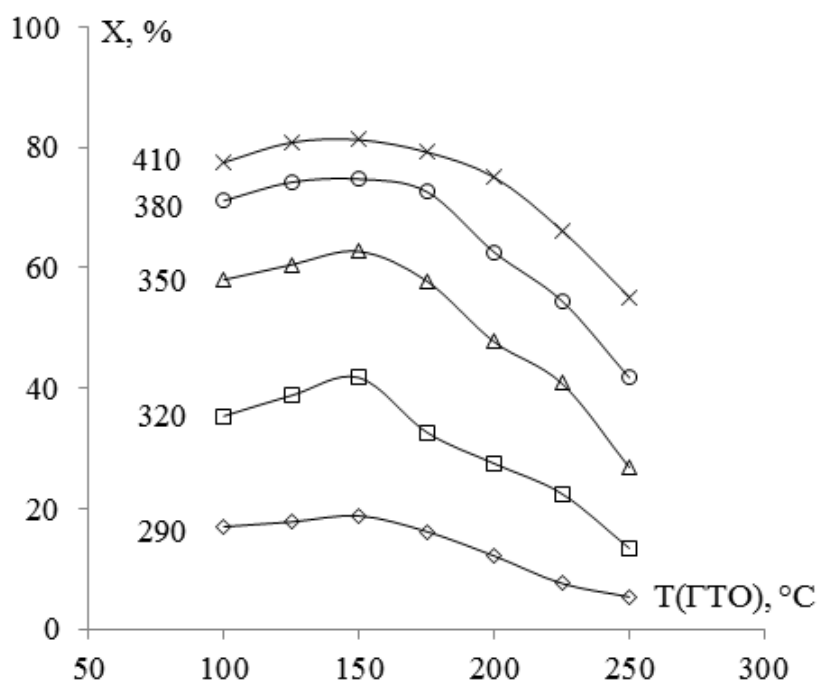


Рис. 3.28. Залежність конверсії оцтової кислоти (X, %) від температури ГТО носія (T(ГТО), °C) та температури реакції (290 – 410 °C)

Підтвердженням даного припущення є те, що величина питомої поверхні, розрахована за ізотермами адсорбції оцтової кислоти (рис. 3.29), має максимум при температурі ГТО 150 °C (S_{OK} , табл. 3.10). Варто зазначити, що початкові частини ізотерм, які відповідають за утворення моношару ОК на поверхні і підпорядковуються рівнянню ВЕТ (p/p^0 значення до 0,25 – 0,28), є інформативними для характеристики поверхні. Добре відомо, що оцтова кислота, як і інші карбонові кислоти, адсорбується сильно, але фізично на Si-OH-групах [196-197]. Отже, порівняння значень питомої поверхні каталізаторів, що розраховані за сорбцією азоту (S_{N_2}) та за сорбцією оцтової кислоти (S_{OK}) (стовпці 3 і 4 в табл. 3.10) вказує на те, що $S_{N_2} > S_{OK}$ для каталізаторів на основі вихідного і обробленого при 100 °C і 125 °C силікагелю. Це свідчить про те, що частина поверхні недоступна для більших молекул оцтової кислоти: кінетичний діаметр

0,44 нм проти 0,36 нм для N_2 . При цьому обидва значення питомої поверхні практично збігаються для каталізаторів, отриманих з використанням носія, обробленого при температурі 150 °C і вище.

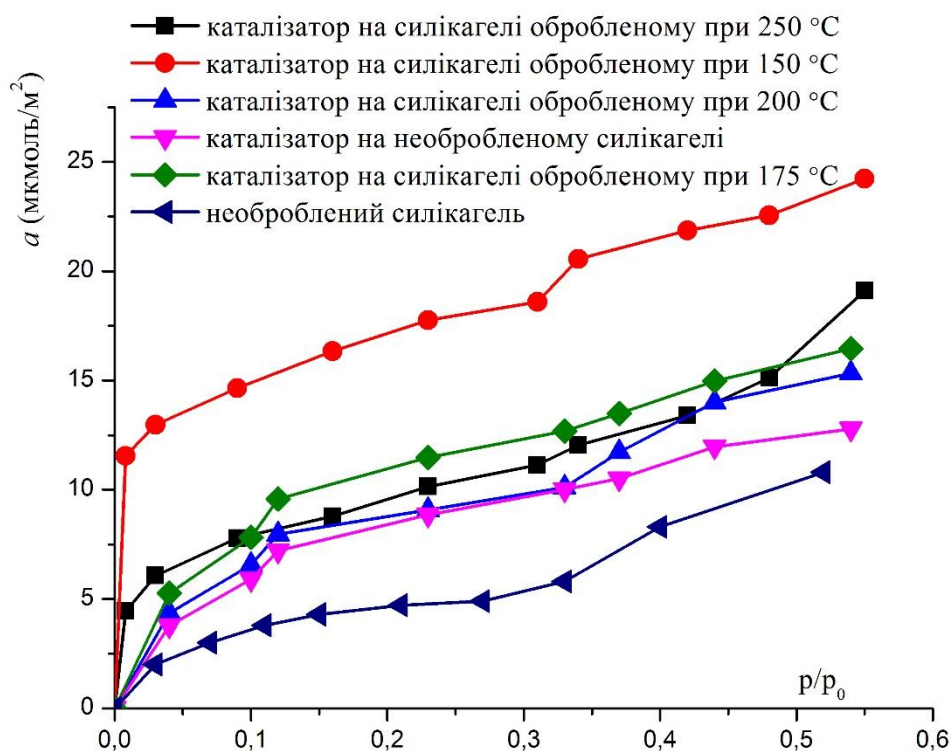


Рис. 3.29. Сорбція оцтової кислоти на $V-P-V-W-O_x$ каталізаторах на основі силікагелів, оброблених ГТО при 100 – 250 °C і на основі вихідного силікагелю

Таким чином, можна припустити, що при низькій температурі ГТО (100 – 150 °C) ефективна питома поверхня (доступна для оцтової кислоти) вища за рахунок незначного збільшення розміру пор. Подібна ситуація зокрема спостерігається у випадках, якщо вихідний оксидний або фосфатний носій містить пори у формі “пляшки” (так званий “ефект чорнильної пляшки”), іншими словами, вхід у пори є вузьким [198, 199]. Цей ефект можна усунути в результаті гідротермальної або механохімічної обробки шляхом збільшення розміру входів у пори, як це спостерігалось для силікагелю і фосфату цирконію [200, 201]. Тому доступність пор для реагентів в каталітичних процесах зростає [199-201]. Очевидно, що схожа ситуація відбувається і у випадку розроблених каталізаторів K_{22} – K_{28} .

Для каталізаторів на основі носіїв, які оброблені при температурі вище 150 °С, питома поверхня має вирішальне значення: її зменшення супроводжується зменшенням конверсії. Як видно з табл. 3.10, значення S_{N_2} і S_{OK} є однаковими в даному випадку. Таким чином, розмір пор силікагелевого носія близько 10 – 15 нм є оптимальним для приготування активного нанесеного каталізатора складу В–Р–V–W–O_x/SiO₂.

Крім того, збільшення конверсії реагентів на каталізаторі, нанесеному на силікагель, оброблений методом ГТО при 150 °С, може бути пов'язане зі збільшенням його основності (рис. 3.29), що узгоджується з публікацією [200].

Селективність утворення акрилової кислоти також сягає максимальних значень при температурі ГТО носія 150 °С (рис. 3.30). Залежність селективності утворення АК від температури реакції має максимум при 350 °С.

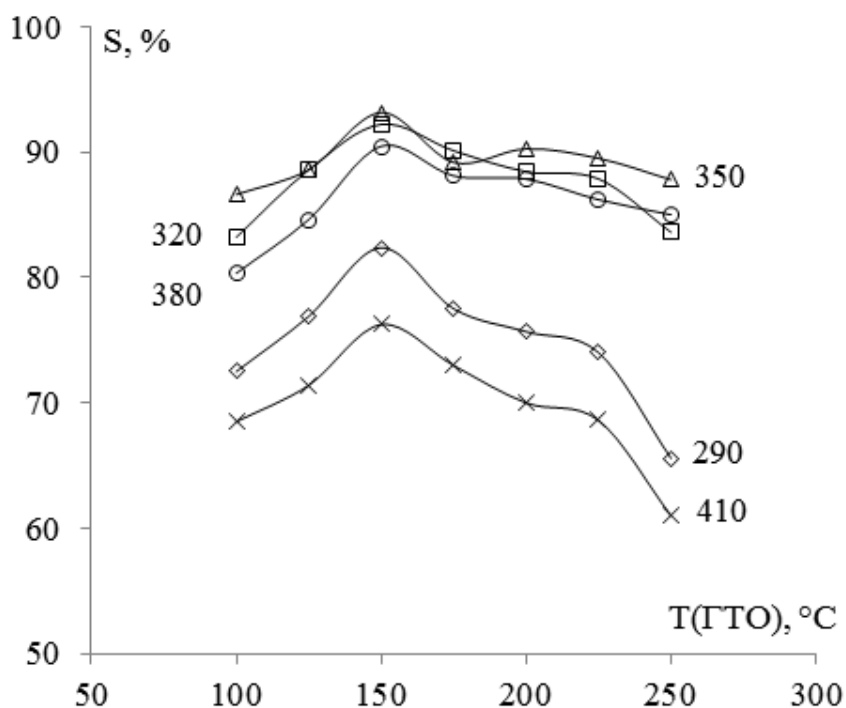


Рис. 3.30. Залежність селективності утворення акрилової кислоти (S, %) від температури ГТО носія (T(ГТО), °С) та температури реакції (290 – 410 °С)

Таким чином, найвище значення селективності утворення АК (93,1 %) досягається при температурі 350 °С на каталізаторі K₂₄ (ГТО при 150 °С). Тим не

менше, деякі катализатори (після ГТО носія при 125, 150 і 175 °С) дозволяють досягти майже такого ж результату при 320 °С (рис. 3.30).

Як результат, залежність виходу АК від температури ГТО носія також має максимум при 150 °С (рис. 3.31). Максимальний вихід (67,6 %) забезпечується на цьому ж катализаторі (K₂₄) при температурі реакції 380 °С.

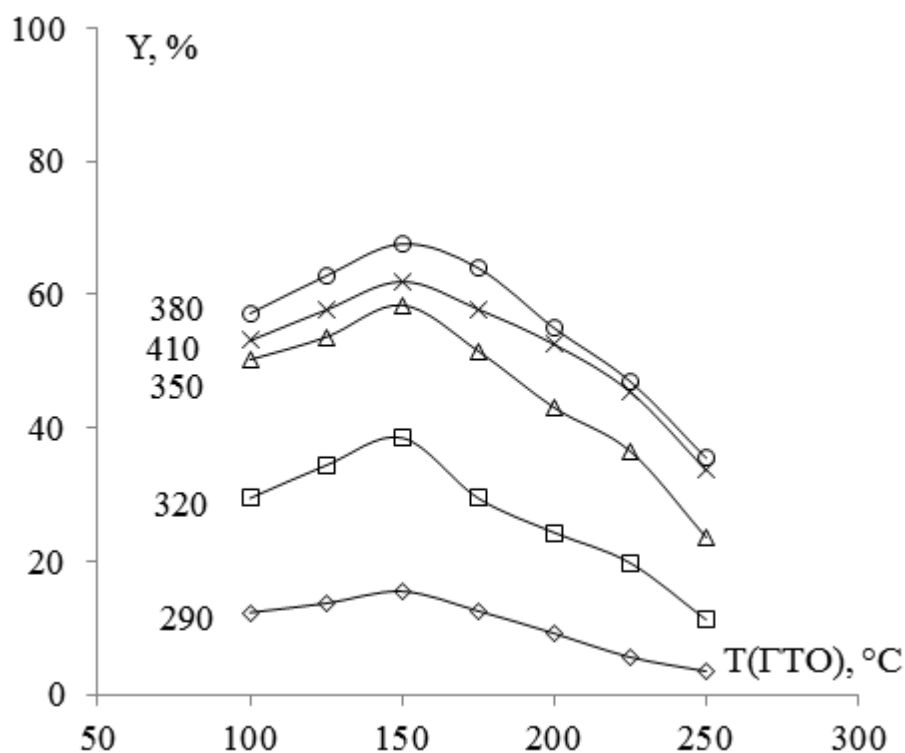


Рис. 3.31. Залежність виходу акрилової кислоти (Y, %) від температури ГТО носія (T(ГТО), °С) та температури реакції (290 – 410 °С)

Важливим є той факт, що всі розроблені катализатори мають термостабільну структуру в умовах здійснення реакції: її параметри не змінюються в діапазоні температур, в якому проводилися каталітичні випробування (час роботи катализаторів 8 годин) – табл. 3.10. Лише пропрацьовані катализатори на основі вихідного силікагелю, а також ті катализатори, що модифіковані ГТО при низьких температурах (100 і 125 °С), мають менші значення об'єму пор і розміру мезопор, порівняно із свіжими катализаторами. Це можна пов'язати з процесами відкладення коксу у вузьких порах (до 11 нм), які є менш імовірними в ширших порах. На практиці катализатор, що приготований з необробленого силікагелю, стає чорним після

каталітичних випробувань протягом 8 годин. Загалом, чим вища температура попередньої гідротермальної обробки силікагелю (або чим ширші пори як носія, так і готового каталізатора), тим світлішими є гранули пропрацьованого каталізатора (рис. 3.32).

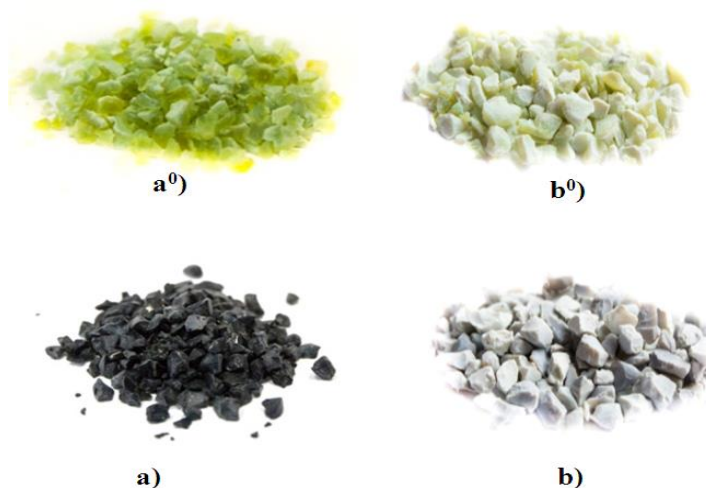


Рис. 3.32. Гранули $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізаторів: a^0 – нанесені на вихідний силікагель (свіжий каталізатор), a – нанесені на вихідний силікагель (відпрацьований каталізатор), b^0 – нанесені на ГТО силікагель (150 °С) (свіжий каталізатор) і b – нанесені на ГТО силікагель (відпрацьований каталізатор).

Результати ТГ–ДТА аналізу вихідного каталізатора після використання в процесі підтверджують факт відкладення коксу на поверхні каталізатора (додаток А, Рис. А.1). Свідченням цього є втрата маси (5 мас.%) в діапазоні температур 300 – 500 °С та відповідний екзоефект в діапазоні температур 400 – 450 °С (каталізатор K_{10} на немодифікованому силікагелі). Ступінь закоксування каталізатора зменшується при збільшенні температури ГТО носія каталізатора, що очевидно пов'язано зі збільшенням розміру пор каталізатора. Ступінь закоксування каталізатора K_{28} (на силікагелі з попередньою ГТО при 250 °С) не перевищує 0,7 % при 8 год випробуванні. Зменшення ступеня закоксованості мезопористих каталізаторів при збільшенні діаметру пор каталізатора узгоджується з літературними даними [91].

Узагальнюючи, можна зробити висновок, що найкращим серед досліджених є каталізатор, нанесений на силікагель, що модифікований ГТО при 150 °С. Оптимальна температура здійснення процесу альдольної конденсації ОК з ФА при використанні цього каталізатора становить 380 °С. Вихід АК, отриманий за цих умов, становить 67,6 %. Проте, для глибшого розуміння впливу гідротермальної обробки носія на каталітичні властивості каталізаторів, перш за все, на селективність, необхідно дослідити їх кислотні властивості.

Кислотно-основні властивості поверхні каталізаторів. Відомо, що значний вплив на каталітичні властивості оксидних каталізаторів мають їх кислотно-основні властивості. Зокрема селективність реакцій при кислотному каталізі часто корелює з кількістю і силою поверхневих кислотних центрів [55 – 56, 202– 204]. Саме тому, виявлення впливу ГТО носія на кислотно-основні властивості В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів є важливим етапом встановлення впливу ГТО носіїв та каталізаторів на їх каталітичні властивості в реакції конденсації ОК з ФА та розроблення ефективних каталізаторів реакцій конденсації загалом.

Кислотні властивості модифікованих В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів досліджували методом термопрограмованої десорбції (TPD) аміаку з їх поверхні.

Криві TPD аміаку, що зображені на рис. 3.33 – 3.35, мають один широкий пік десорбції аміаку з максимумом в межах інтервалу температур 207 – 233 °С (температура максимуму піку десорбції аміаку є характеристикою сили кислотних центрів каталізатора). Винятком є крива TPD для каталізатора з необробленого силікагелю, максимум цього піка є при нижчій температурі, ніж для каталізаторів на основі модифікованих силікагелів. Це вказує на наявність на поверхні переважно слабких кислотних центрів та кислотних центрів середньої сили. Дещо подібна форма піку в області температур 100 – 200 °С описана в роботах, що присвячені дослідженню кислотності оксиду бору, наприклад [56]. Проте асиметрія піків при вищих температурах свідчить про наявність сильніших кислотних центрів на поверхні. Так, на кривій TPD каталізатора, нанесеного на силікагель, оброблений при 250 °С, спостерігається другий пік

орієнтовно при 544 °С (рис. 3.35). Ці центри можуть бути віднесені до фосфатних груп BPO_4 , кислотні властивості якого також досліджено з використанням ТРД аміаку [55, 202]. Отже, можна припустити, що поверхневі групи В-ОН та Р-ОН є слабкими та сильними кислотними центрами відповідно.

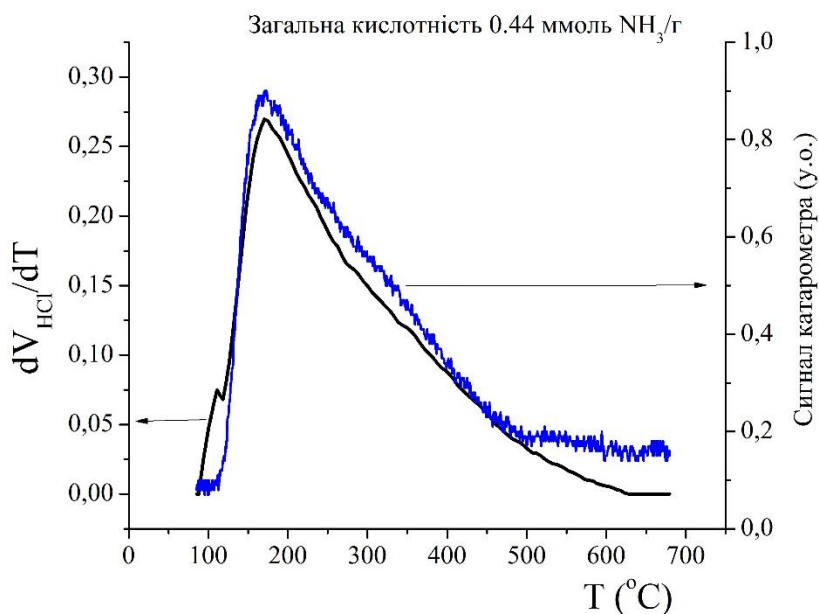


Рис. 3.33. Крива NH_3 -ТРД В-Р-В-В- O_x/SiO_2 каталізатора на основі вихідного силікагелю

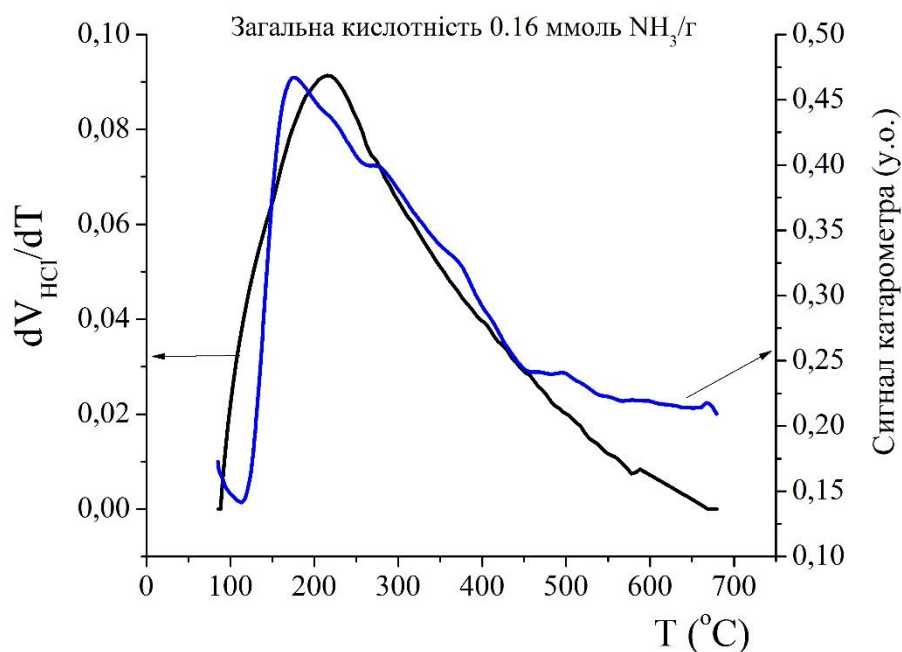


Рис. 3.34. Крива NH_3 -ТРД В-Р-В-В- O_x/SiO_2 каталізатора на основі силікагелю, що модифікований ГТО при 150 °С

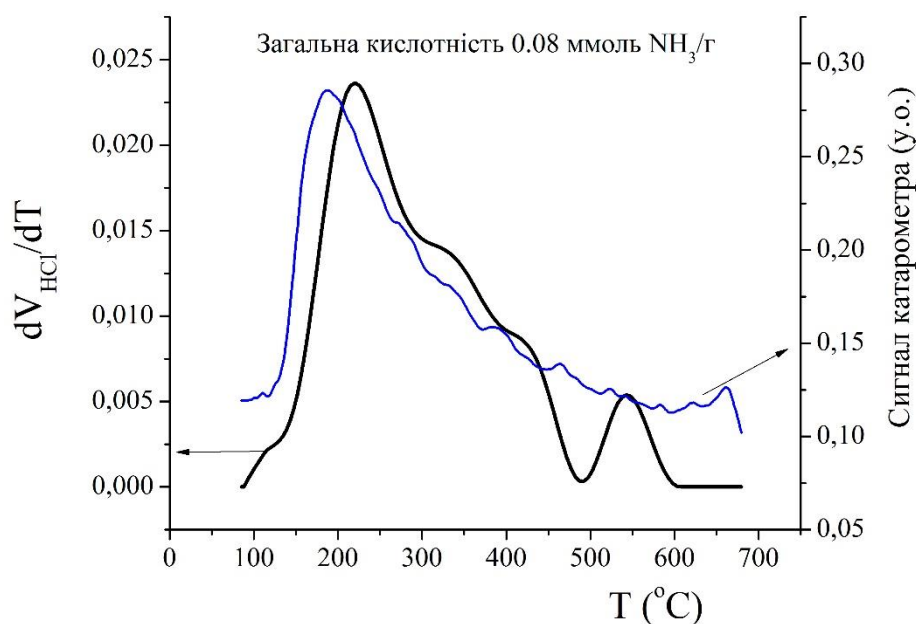


Рис. 3.35. Крива NH_3 -TPD $\text{B-P-V-W-O}_x/\text{SiO}_2$ каталізатора на основі силікагелю, що модифікований ГТО при $250\text{ }^\circ\text{C}$

Результати, отримані з кривих TPD для всіх каталізаторів K_{22-28} , згруповано в табл. 3.11. Як згадувалося раніше, максимум піку десорбції аміаку для модифікованих каталізаторів знаходиться в межах $207 - 233\text{ }^\circ\text{C}$. Проте, каталізатор на основі необробленого силікагелю є винятком, оскільки максимум на кривій TPD аміаку для цього каталізатора (K_{10}) спостерігається при $172\text{ }^\circ\text{C}$. Це можна пов'язати з внеском силанольних груп (спостерігаються на FTIR спектрах – рис. 3.40), які є слабо кислотними [57, 200, 171]. Силанольні групи можуть бути доступними для молекул аміаку, оскільки покриття носія активною фазою буває не суцільним. Ступінь поверхневого покриття активною фазою для інших каталізаторів вищий (у зв'язку зі зменшенням питомої поверхні каталізатора при постійній кількості активної фази), і тому пік, що відповідає Si-OH групі, зменшується.

Загальна кислотність (виражена в ммоль/г) поступово зменшується при підвищенні температури ГТО носія (табл. 3.11). Очевидно, це пов'язано із зменшенням питомої поверхні (табл. 3.8). Показово, що інтенсивність смуг

поглинання, що відповідають поверхневим гідроксильним групам на FTIR-спектрах нанесених каталізаторів, зменшується таким же чином (рис. 3.40).

Таблиця 3.11

**Кислотні властивості В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів,
розраховані за кривими TPD аміаку**

№	Температура ГТО, °С	Температура максимуму піків, °С	Загальна концентрація кислотних центрів	
			ммоль/г	мкмоль/м ²
K ₁₀	Без ГТО	172	0,44	1,85
K ₂₂	100	207	0,42	1,72
K ₂₃	125	215	0,24	1,05
K ₂₄	150	216	0,16	0,82
K ₂₅	175	233	0,12	0,92
K ₂₆	200	230	0,13	1,21
K ₂₇	225	217	0,10	1,24
K ₂₈	250	220	0,08	1,29

На противагу залежності концентрації кислотних активних центрів (каталізатори K₂₂₋₂₈), що виражена на одиницю маси (ммоль/г), залежність концентрації кислотних центрів, що виражена на одиницю поверхні (мкмоль/м²), від температури модифікації носіїв, має мінімум при 150 °С (табл. 3.11). Імовірно, це пов'язано з різними товщиною і структурою шару нанесеної активної фази каталізатора в порах різного розміру, різним розподілом активної фази на поверхні носія і, як наслідок, різними кислотно-основними властивостями (співвідношення кислотних і основних центрів) каталізаторів, нанесених на силікагель, гідротермально оброблений при 100 – 250 °С.

Дане трактування підтверджується результатами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) та елементного аналізу поверхні каталізаторів (табл. 3.12). Так, менший атомний вміст Si на поверхні каталізатора

K_{24} (16,7 %) порівняно з K_{10} (21,5 %) підтверджує вищий ступінь покриття ГТО носіїв активною фазою (внаслідок зниження питомої поверхні при постійній кількості активної фази – 20 % мас.). Зміна співвідношення компонентів активної фази каталізаторів (В, Р, W) підтверджує високу імовірність зміни балансу кислотно-основних властивостей каталізатора, перш за все, балансу В-ОН та Р-ОН груп, які, як зазначалося вище, є слабкими та сильними кислотними центрами відповідно. Так, вміст Р в поверхневому шарі каталізатора з попередньою ГТО носія при 150 °С зменшується, а вміст В, навпаки, зростає – табл. 3.12. Цікавим є те, що ванадію у поверхневому шарі каталізатора, що доступний для аналізу (2 – 3 нм), зареєструвати не вдалося. Це свідчить про різний розподіл компонентів за товщиною активної фази.

Таблиця 3.12

Елементний склад (ат. %) поверхневого шару каталізаторів

Каталізатор	O	Si	P	B	W	C
K_{10} (без ГТО)	58,0	21,5	1,3	15,6	0,4	3,4
K_{24} (ГТО 150 °С)	58,7	16,7	1,1	21,3	0,2	2,0

Варто також відмітити, що селективність утворення акрилової кислоти на каталізаторах з попередньою ГТО носія корелює із адсорбцією оцтової кислоти на поверхні каталізаторів (рис. 3.29). Як видно з даного рисунка, ізотерма адсорбції, отримана для носія (силікагелю), розташована нижче інших. Чотири ізотерми, отримані для каталізаторів, що нанесені на вихідний і оброблений при різних температурах силікагель, розташовані близько одна до одної і частково накладаються. Нарешті, ізотерма для каталізатора на основі силікагелю, гідротермально обробленого при 150 °С, значно вища, ніж всі інші. Перевищення адсорбційного значення ОК для нанесених каталізаторів відносно значення для вихідного силікагелю може розглядатися як міра основності каталізатора. Тому, спостерігається цікавий експериментальний факт: максимальну здатність до сорбції оцтової кислоти має каталізатор, оброблений гідротермально при 150 °С. З іншого боку, цей каталізатор також характеризується мінімальною

концентрацією кислотних активних центрів, вираженою в мкмоль/м² (табл. 3.11). Це може свідчити про біфункціональний характер досліджуваних катализаторів на ГТО носіях. У цьому контексті важливим є той факт, що максимум на кривих залежності селективності від температури ГТО носія (рис. 3.30) відповідає мінімуму тієї ж залежності загальної кислотності, що виражена в мкмоль/м² (табл. 3.11). Таким чином, ГТО носія може розглядатися як спосіб регулювання співвідношення кислотно-основних властивостей катализаторів, а як наслідок і їх селективності.

Зменшення селективності утворення АК на катализаторах на основі силікагелю після ГТО при більш високих температурах (> 150 °C) в першу чергу пов'язане з наявністю сильних кислотних центрів на поверхні катализаторів. Останнє підтверджується незначним зміщенням кривих ТПД-NH₃ у бік більш високих температур з підвищенням температури ГТО (табл. 3.11) і появою другого піку на кривих ТПД-NH₃ при високій температурі – близько 544 °C (рис. 3.35).

Кристалічна структура. Для отримання додаткової інформації про вплив ГТО носія катализатора та його каталітичні властивості в реакції одержання акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом досліджено кристалічну структуру нанесених катализаторів за допомогою методів рентгенофазового аналізу (XRD) та інфрачервоної спектроскопії (FTIR, ІЧ).

Як видно з рис. 3.36, тільки відбиття, що відносяться до оксиду бору В₂О₃, присутні на всіх дифрактограмах: як для масивного (ненанесеного В–Р–V–W–O_x), так і нанесеного катализаторів, синтезованих за однакових умов. На дифрактограмах присутні піки при 2Θ = 14,64; 24,60; 28,06 та декілька піків з низькою інтенсивністю біля 2Θ = 39-41°. Положення та інтенсивність основних відбиттів дещо відрізняються після нанесення активної фази на катализатор. Так, відбиття при 2Θ = 24,60° накладаються на гало, яке характерне для аморфного силікагелю. Важливим є те, що дифракційна картина не змінюється після каталізу (порівняння кривих (b) і (c) або (d) і (e) на рис. 3.36). Дані результати

свідчать про стійкість кристалічної структури розроблених каталізаторів в умовах реакції.

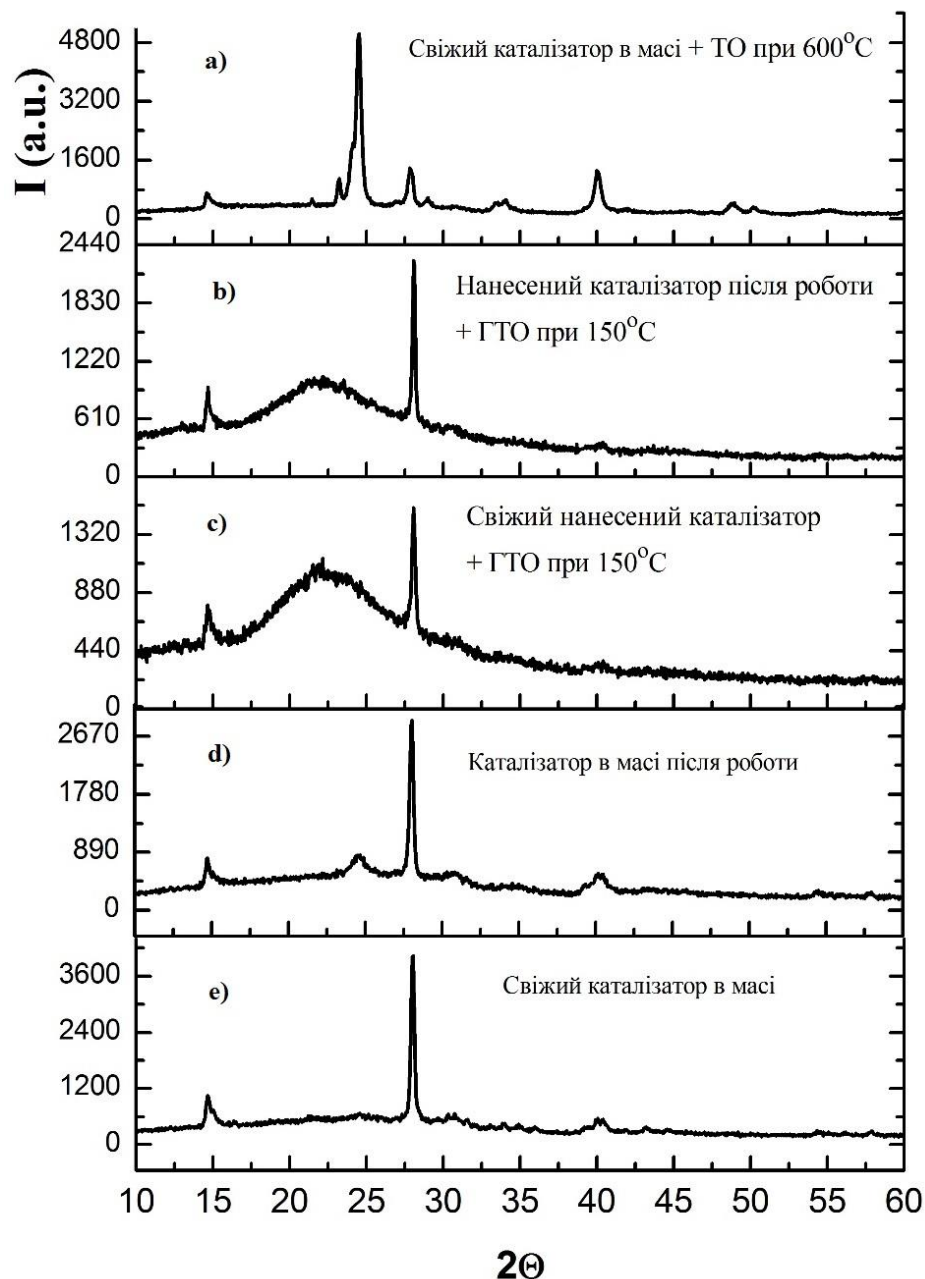


Рис. 3.36. Дифрактограми масивного каталізатора $V-P-V-W-O_x$ до (e) і після каталітичних випробувань (d); після прожарювання (a); каталізатор, нанесений на силікагель та оброблений ГТО при 150 °С, до (c) та після каталітичних випробувань (b)

Розмір кристалітів V_2O_5 (D_{hkl}), розрахований за рівнянням Шеррера дозволяє оцінити ступінь дисперсії нанесеної фази на поверхні каталізатора.

Порівняння значень D_{hkl} для масивних та нанесених каталізаторів показує, що кристаліти V_2O_3 є меншими для нанесених каталізаторів. Так, для масивного каталізатора значення D_{hkl} , становить 37,2 нм, для каталізатора, нанесеного на необроблений силікагель – 29,6 нм і для каталізаторів нанесених на силікагель після ГТО при 150 – 250 °С 23 – 25 нм. Це показує дисперсію активної фази на поверхні носія.

Мікрофотографії TEM (рис. 3.37) демонструють досить рівномірний розподіл активної фази в структурі носія.

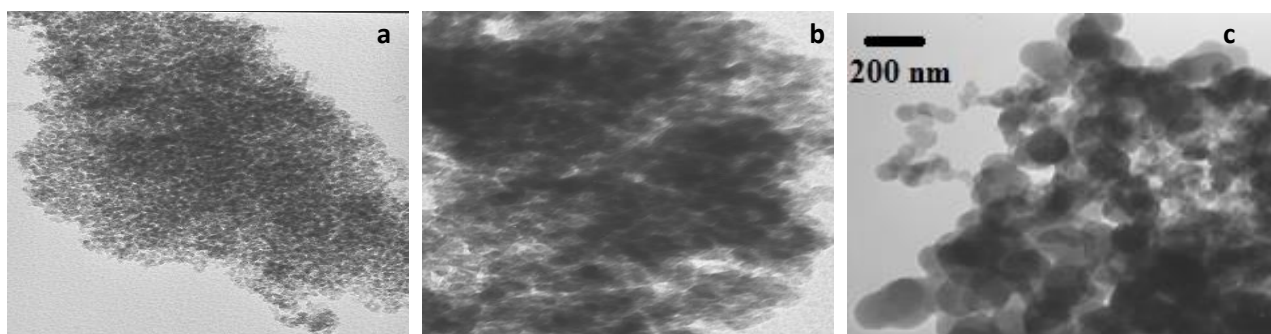


Рис. 3.37. Мікрофотографії TEM нанесених каталізаторів. Збільшення 56000 (a), 72000 (b), 100000 (c)

Оксид фосфору, очевидно, є частиною рентгеноаморфної фази. Наприклад, він може утворювати аморфний борофосфат VPO_4 з частиною оксиду бору. Так, каталізатори в масі після прожарювання при 600 °С містять суміш кристалічного V_2O_3 і VPO_4 , що формуються кристалізуванням аморфного компоненту (рис. 3.36 (a)). Так, піки при $2\Theta = 24,52$ і $40,02^\circ$ відносяться до VPO_4 (JCPDS N 00-034-0132) [187, 204]. Дослідження масивного B–P–V–W–O_x каталізатора виконано зважаючи на низьку кількість активної фази у нанесеному каталізаторі, тому зміни відбиттів масивного каталізатора легше чітко ідентифікувати.

Аналіз спектрів FTIR (незважаючи на істотне накладання смуг поглинання, що відповідають носію та активній фазі) дозволяє додатково визначити структуру каталізаторів. Загалом, спектри FTIR підтверджують дані XRD. Найбільш інтенсивні смуги поглинання у спектрах FTIR (рис. 3.38) відносять до V_2O_3 : 3208, 1459, 1379, 1195, 885, 800, 651, 549 cm^{-1} [181, 205].

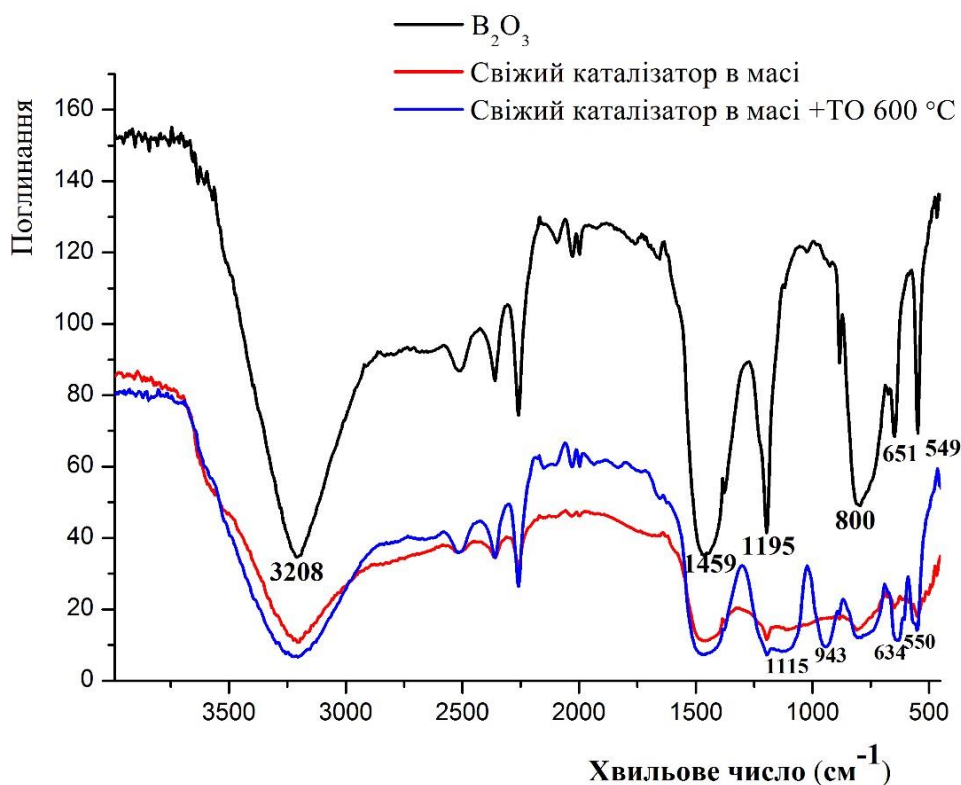


Рис. 3.38. FTIR-спектри каталізатора в масі, того ж каталізатора після прожарювання при 600 °С і чистого В₂О₃

Додатково смуги поглинання, зосереджені в діапазонах 1090-1100, 930-940, 610-630 та 550-560 см⁻¹, виявлено в спектрах каталізаторів у масі. Вони відносяться до ВРО₄ [206, 207]. Дані смуги поглинання краще видно в спектрах, представлених у координатах рівняння Кубелки-Мунка. FTIR-спектри нанесених каталізаторів у такому вигляді наведено на рис. 3.39. Проте ці смуги не можуть бути чітко виявлені для нанесених каталізаторів через сильне перекриття зі смугами, що відносяться до силікагелевого носія (рис. 3.39).

Варто зазначити, що інтенсивна смуга поглинання навколо 3208 см⁻¹ є у спектрах масивних і нанесених каталізаторів (рис. 3.38, 3.40). Ця смуга відповідає коливанням поверхневих ОН-груп як оксиду бору, так і фосфатів [181, 207]. Як видно з рис. 3.39 та 3.40, зменшення інтенсивності смуги поглинання при 3208 см⁻¹ спостерігається внаслідок підвищення температури ГТО. Це може бути викликано зниженням питомої поверхні (табл. 3.10).

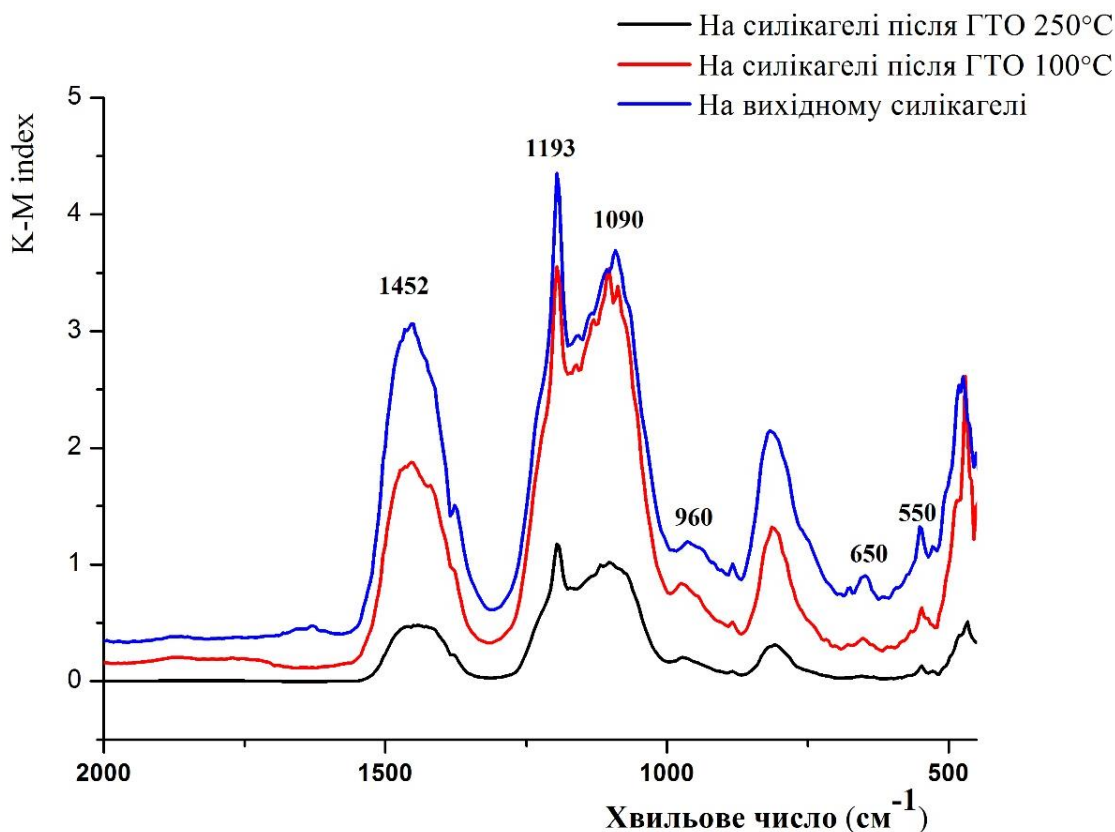


Рис. 3.39. FTIR-спектри В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора, нанесеного на вихідний силікагель та силікагелі, піддані ГТО при 100 °С та 250 °С

Також, смуга поглинання у вигляді плеча при 3650-3700 cm^{-1} присутня у всіх спектрах (рис. 3.40). Дане плече відповідає валентним коливанням поверхневих SiOH-груп силікагелевого носія [200, 187, 208]. Очевидно, що інтенсивність цієї смуги для чистого діоксиду кремнію є вищою, порівняно зі смугами поглинання нанесених каталізаторів (рис. 3.40). Для розроблених каталізаторів інтенсивність смуги при 3650-3700 cm^{-1} зменшується з підвищенням температури ГТО носія. Останнє пояснюється зменшенням питомої поверхні (табл. 3.10), а також більш щільним покриттям поверхні носія нанесеною фазою (постійний вміст нанесеної фази (20 % мас.) розподіляється на меншу поверхню і покриває її більш щільно).

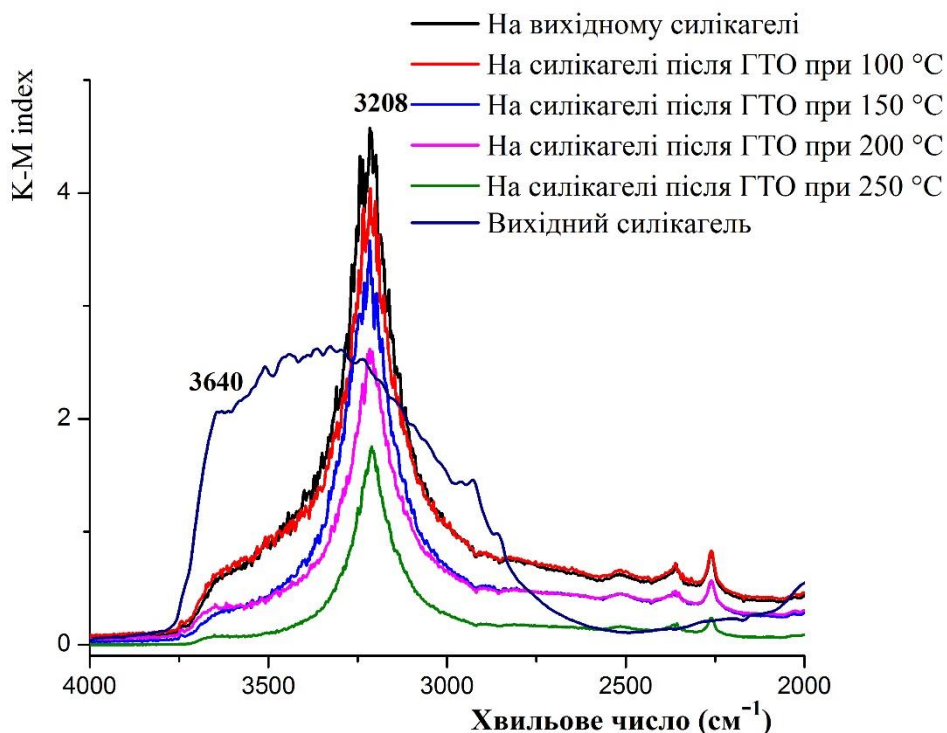


Рис. 3.40. Смуги коливань поверхневих ОН-груп в FTIR-спектрах для чистого силікагелю та В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора, нанесеного на вихідний силікагель та на силікагель, модифікований ГТО при різних температурах

Отже, виходячи з результатів XRD та FTIR, можна підсумувати, що нанесений шар активної фази каталізатора складається з фаз оксиду бору та фосфату в аморфному та кристалічному станах. Стан ванадію та вольфраму в структурі каталізатора не може бути визначений за допомогою методів XRD та FTIR через їхню низьку концентрацію (близько 1,5 % у нанесених каталізаторах). Імовірно вони відіграють роль допантів, як і інші метали для V-P-O каталізаторів, нанесених на носіях, які використовувались у процесах альдольної конденсації АК з ФА та які регулюють їх кислотно-основні властивості [209].

Вплив технологічних параметрів здійснення процесу. Необхідним етапом досліджень було встановлення кращих технологічних параметрів здійснення процесу (часу контакту та температури) на кращому модифікованому

каталізаторі. З цією метою досліджено процес конденсації ОК з ФА в АК в інтервалі часу контакту 2 – 12 с в інтервалі температур 290 – 410 °С.

Як слід було очікувати, при збільшенні часу контакту та температури здійснення процесу конверсія ОК помітно зростає (рис. 3.41). В той же час значне збільшення конверсії спостерігається до досягнення часу контакту 8 с та температури 380 °С. Подальше підвищення даних параметрів мало впливає на приріст конверсії ОК. Найвищої конверсії ОК досягнуто при температурі 410 °С і часі контакту 12 с – 86 %.

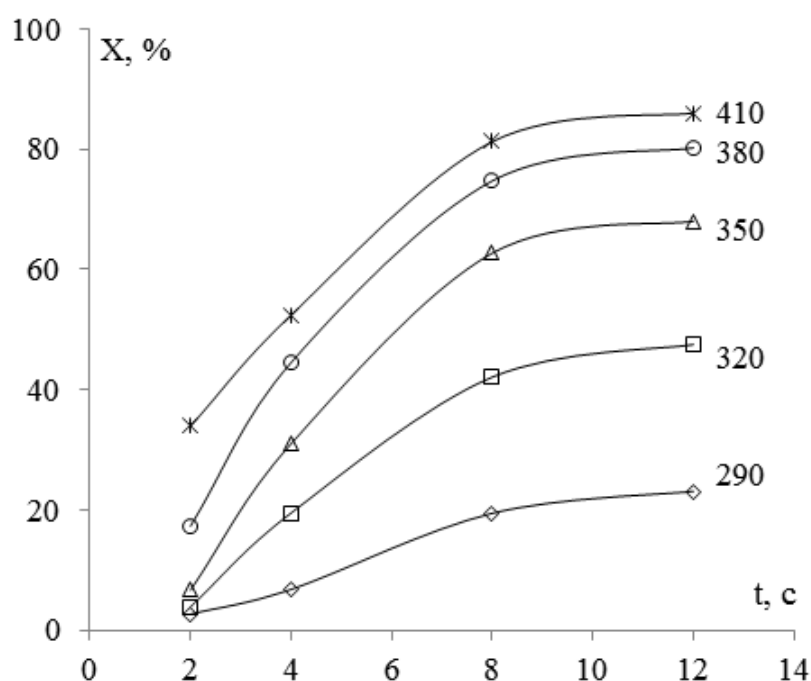


Рис. 3.41. Залежність конверсії оцтової кислоти (X, %) від часу контакту (t, с) та температури

При збільшенні часу контакту від 2 до 8 с селективність утворення акрилової кислоти збільшується. Краще значення селективності одержано за температури 350 °С та часу контакту 8 с, а саме 93,1 %. При здійсненні процесу конденсації за часу контакту 8 – 12 с селективність утворення акрилової кислоти практично не змінюється.

Як видно з рис. 3.43, вихід АК при збільшенні часу контакту і температури суттєво зростає до досягнення часу контакту 8 с та температури 380 °С. Подальше зростання виходу АК при збільшенні часу контакту є вельми

незначним, а тому здійснення процесу при часі контакту понад 8 с недоцільним. Максимальний вихід АК отримано за температури 380 °С.

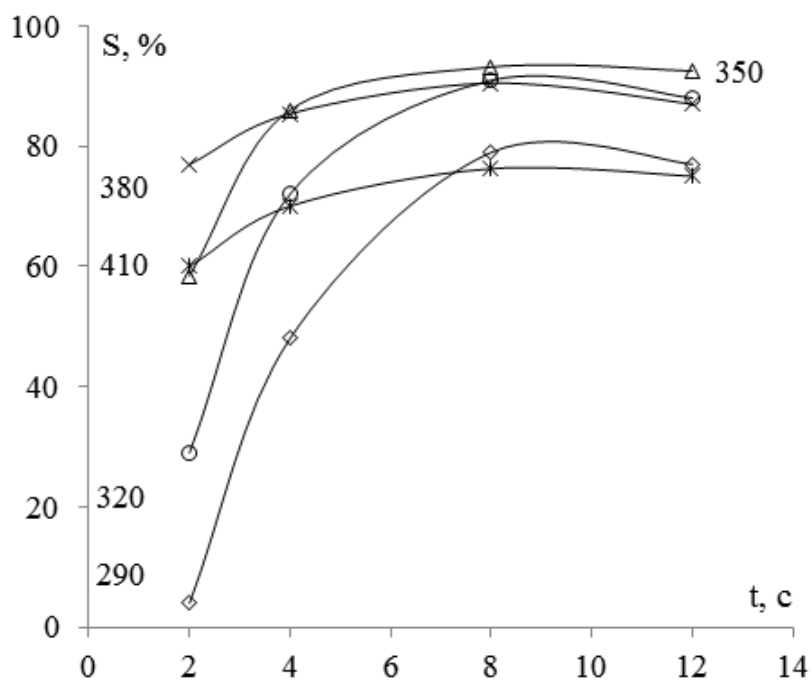


Рис. 3.42. Залежність селективності утворення акрилової кислоти (S, %) від часу контакту (t, с) та температури

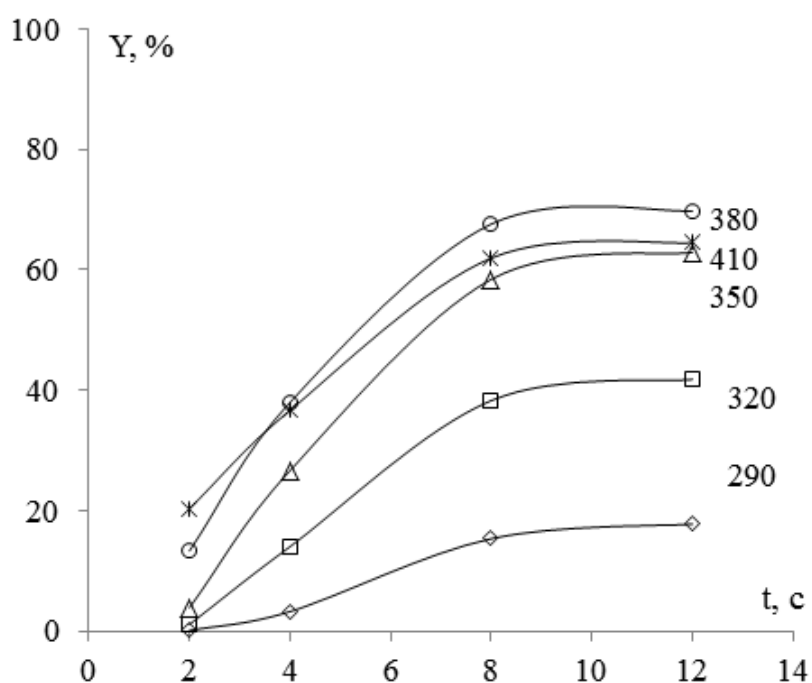


Рис. 3.43. Залежність виходу акрилової кислоти (Y, %) від часу контакту (t, с) та температури

Підсумовуючи вплив технологічних параметрів здійснення процесу конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту, оптимальними параметрами синтезу слід вважати такі: температура 380 °С, час контакту 8 с. На каталізаторі K_{24} з температурою гідротермальної обробки носія 150 °С в зазначених умовах вихід акрилової кислоти є найвищий і становить 67,6 % при селективності утворення акрилової кислоти 90,5 % та конверсії ОК 74,7 %.

Порівняння ефективності вихідного і модифікованого $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора. Щоб чітко оцінити ефект від ГТО носія каталізатора конденсації ОК з ФА, порівняно ефективність каталізатора, який нанесено на силікагель, що оброблений при оптимальній температурі ГТО (150 °С) K_{24} , і каталізатор, який нанесено на необроблений силікагель K_{10} .

Каталізатор, нанесений на силікагель, який модифікований ГТО, дозволяє досягти суттєво вищої конверсії ОК, порівняно з каталізатором, який нанесено на необроблений силікагель, при температурах реакції вище 300 °С (рис. 3.44).

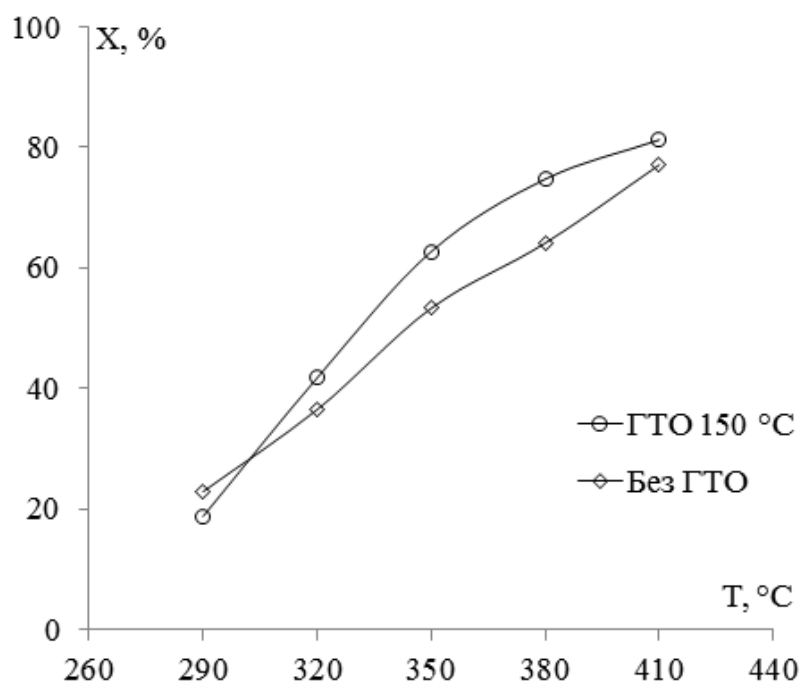


Рис. 3.44. Порівняння каталізатора, який нанесений на необроблений силікагель, і який нанесений на силікагель після ГТО при 150 °С, в перерахунку на конверсію ОК при різних температурах реакції

ГТО каталізатора не має однозначного впливу на селективність утворення АК. Збільшення селективності відбувається при температурах реакції вище 350 °С, тоді як при низьких температурах селективність утворення АК на немодифікованому каталізаторі є дещо вищою (рис. 3.45). Беручи до уваги той факт, що високий (практично доцільний) вихід акрилової кислоти досягається в температурному діапазоні 350 – 410 °С, то модифікований ГТО каталізатор є більш ефективний з точки зору селективності утворення цільового продукту.

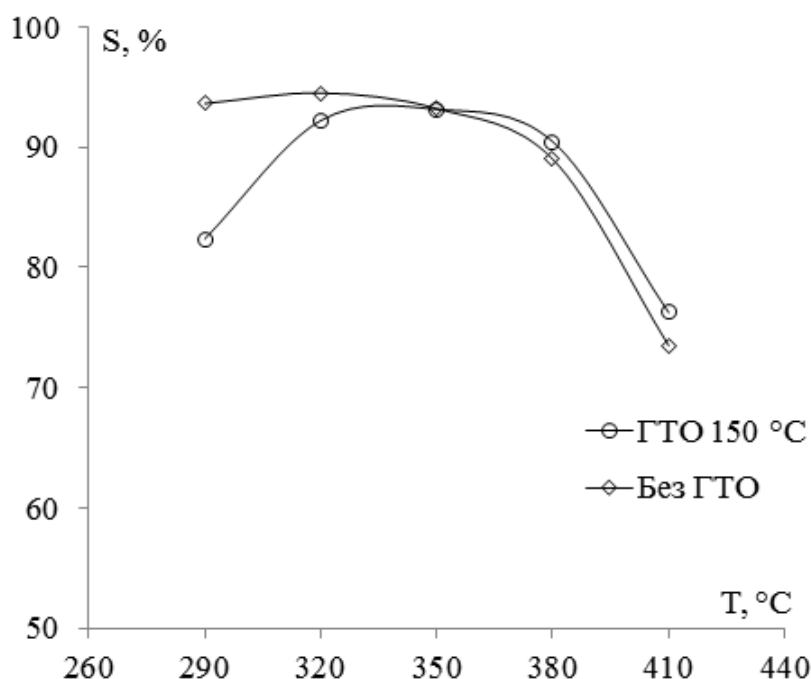


Рис. 3.45. Порівняння каталізатора, який нанесений на необроблений силікагель, і який нанесений на силікагель після ГТО при температурі 150 °С, залежно від селективності утворення АК при різних температурах реакції

Вихід АК зростає при збільшенні температури реакції і досягає максимуму при 380 °С, після чого починає зменшуватися (рис. 3.46). Максимальне значення виходу АК на немодифікованому каталізаторі (K_{10}) становить 57,0 %. З іншого боку, вихід АК, що одержано за тих самих умов, використовуюючи В–Р–V–W–O_x каталізатор, нанесений на силікагель після ГТО при 150 °С, становить 67,6 %. Отже, збільшення виходу АК за рахунок ГТО носія каталізатора перед нанесенням активної фази становить 10,6 %, і це досягається в основному за

рахунок збільшення конверсії ОК та незначного росту селективності за оптимальної температури здійснення процесу (380 °С).

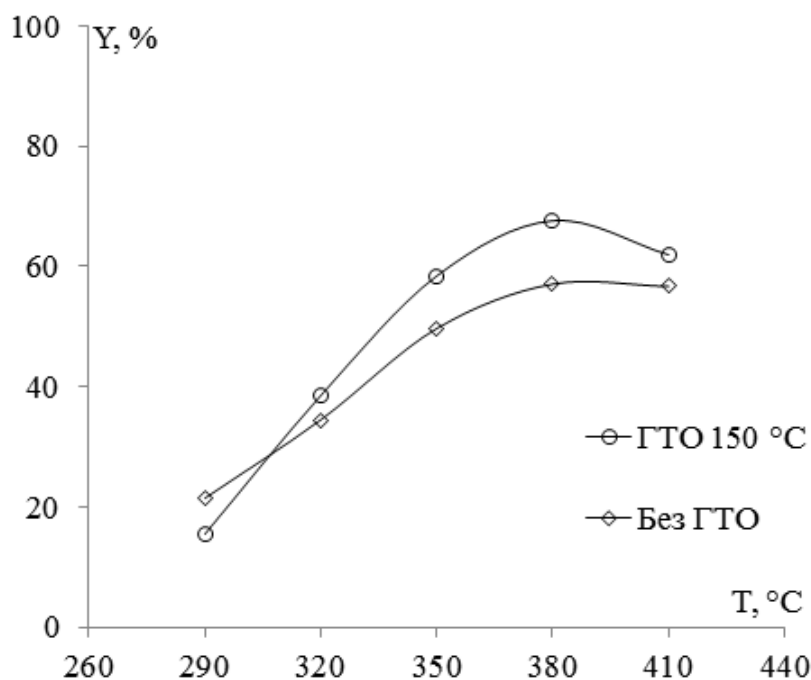


Рис. 3.46. Порівняння каталізатора, який нанесений на необроблений силікагель, і який нанесений на силікагель після ГТО при температурі 150 °С, залежно від виходу АК при різних температурах реакції

Підсумовуючи серію досліджень щодо впливу гідротермальної обробки каталізатора (носія) на його каталітичні властивості в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, слід виділити наступне. Каталізатор В-Р-В-В-О_x, нанесений на мезопористий силікагель, є ефективним в газофазній конденсації оцтової кислоти з формальдегідом до акрилової кислоти. Гідротермальна обробка силікагелевого носія перед нанесенням активної фази навіть при постійному якісному та кількісному складі каталізатора дозволяє змінювати фізико-хімічні властивості поверхні каталізатора в широкому діапазоні, що призводить до покращення його каталітичних властивостей. Гідротермальна обробка збільшує діаметр пор і збільшує доступну для реагентів поверхню каталізатора, зменшує кількість кислотних центрів на одиницю маси каталізатора, змінює співвідношення сильних і слабких центрів, а також здатність до сорбції оцтової кислоти і основні властивості каталізаторів.

Оптимальна температура гідротермальної обробки носія при її тривалості 3 год становить 150 °С. Оптимальними умовами здійснення реакції конденсації є час контакту 8 с та температура 380 °С. Вихід акрилової кислоти, що досягається при цих умовах, становить 67,6 % при селективності її утворення 90,5 %. Каталізатор, нанесений на силікагель, оброблений при оптимальній температурі (150 °С), дозволяє досягти виходу акрилової кислоти на 10,6 % вище порівняно з тим, який отримано на каталізаторі, що нанесений на необроблений силікагель (рис. 3.47).

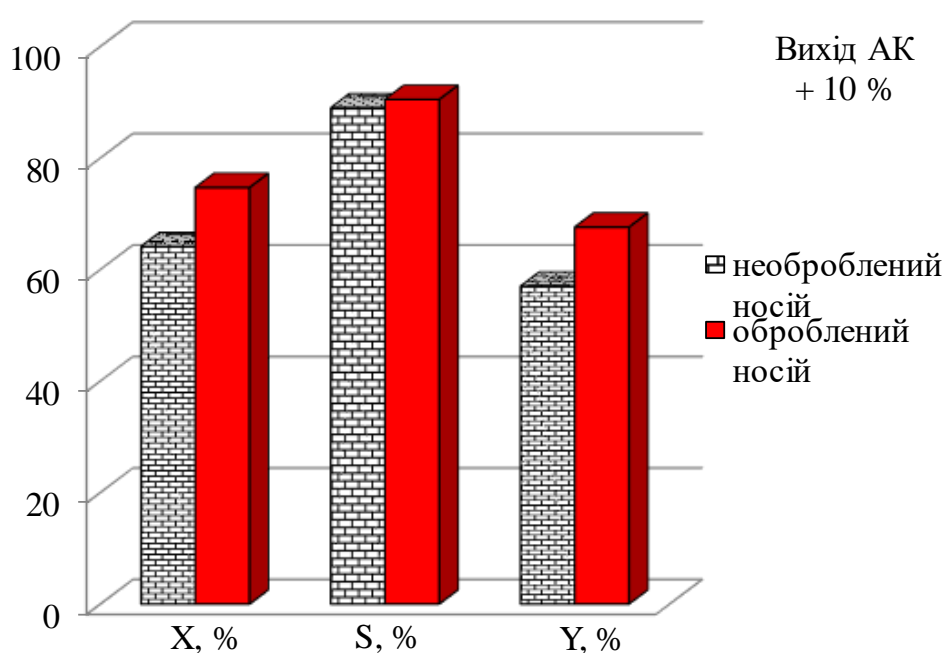


Рис. 3.47. Порівняння ефективності В-Р-В-В-О_x/SiO₂ каталізаторів на основі обробленого та необробленого носіїв. Температура 380 °С, час контакту 8 с

Гідротермальна обробка носія каталізатора позитивно впливає на продуктивність каталізатора і дозволяє збільшити як конверсію оцтової кислоти, так і селективність утворення акрилової кислоти. Модифіковані ГТО каталізатори є термостабільними в діапазоні роботи каталізаторів до 410 °С. Крім того, гідротермальна обробка носія значно сповільнює процеси коксоутворення на поверхні каталізатора, що є перспективним з точки зору терміну служби каталізатора. Гідротермальну обробку носія можна розглядати як дешевий і

ефективний спосіб модифікації фізико-хімічних властивостей каталізаторів для підвищення їх ефективності [210].

3.3. Вплив природи носія В–Р–V–W–O_x каталізатора на параметри синтезу акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом

В попередньому розділі встановлено, що покриття поверхні каталізатора активною фазою є неповним, тому можна припустити, що природа носія впливає на перебіг каталітичної реакції.

Для дослідження впливу природи носія на ефективність В–Р–W–V–O_x каталізатора активну фазу нанесено на різної природи носії із схожими параметрами поруватої структури (діаметром пор близько 10 нм та питомою поверхнею 100 – 250 м²/г) (табл. 3.13).

Досліджено вплив різних мезопористих носіїв для В–Р–W–V–O_x каталізаторів, які потенційно можуть бути використані для приготування каталізатора, а саме: Sn(OH)₄ – TiO₂ (K₂₉), Al₂O₃ (K₃₀) та TiO₂ анатаз (K₃₁) на їх ефективність у процесі конденсації ОК з ФА в АК [211, 212]. Для порівняння використовували каталізатори, що нанесені на модифікований (K₂₉) і немодифікований силікагель (K₁₀).

Таблиця 3.13

Характеристика В–Р–W–V–O_x каталізаторів на носіях різної природи

№	Носій	Умови обробки носія для досягнення потрібних параметрів поруватої структури	S, м ² /г	V _Σ , см ³ /г	V _{ме} , см ³ /г	V _{ма} , см ³ /г	d, нм
K ₁₀	SiO ₂ (КСКГ)	–	238	0,74	0,74	–	9,7
K ₂₄	SiO ₂ (КСКГ)	ГТО 150 °С 3 год	193	0,72	0,72	–	12,6
K ₂₉	Sn(OH) ₄ – TiO ₂	МХО 600 при об/хв	15	0,41	0,19	0,28	16,7
K ₃₀	Al ₂ O ₃	МХО у воді при 300 об/хв	49	0,50	0,16	0,34	56,0
K ₃₁	TiO ₂ анатаз	МХО у воді при 300 об/хв	28	0,32	0,10	0,22	42,8

Каталізатори K_{29-31} були приготовані згідно з методикою, яка описана в розділі 2. Дослідження каталітичних властивостей розроблених каталізаторів проводили в діапазоні температур 300 – 400 °С та часі контакту 8 с.

В процесі виконання експериментів встановлено, що при підвищенні температури конверсія ОК на всіх розроблених каталізаторах зростає (рис. 3.48). За максимальними значеннями конверсії ОК розроблені каталізатори можна розмістити в ряд:

$$K_{24} (81,2 \%) > K_{10} (77,1 \%) > K_{31} (65,6 \%) > K_{30} (58,4 \%) > K_{29} (13,7 \%).$$

Таким чином, всі В–Р–W–V–O_x каталізатори, нанесені на альтернативні носії, демонструють нижчу активність в процесі конденсації ОК з ФА. Очевидно, це пов'язано із значно нижчою питомою поверхнею та об'ємом пор (табл. 3.13). Тим не менше, конверсія ОК для такої малої питомої поверхні є доволі значною. Сумарний об'єм пор каталізаторів K_{29-31} знаходиться в межах 0,32 – 0,50 см³/г, при цьому більшу частку складають макропори. Слід зазначити, що каталізатори K_{29-31} використовували у формі порошків (каталізатори подрібнилися в процесі приготування).

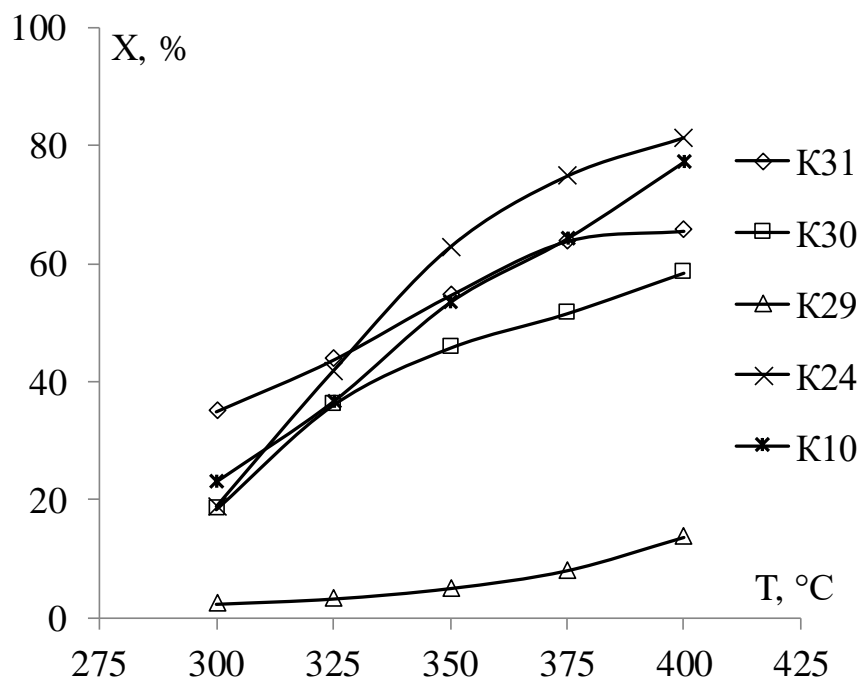


Рис. 3.48. Залежність конверсії оцтової кислоти (X, %) від температури реакції (T, °C) у присутності каталізаторів на основі носіїв різної природи

Селективність утворення АК на каталізаторах K_{30-31} є високою і досягає максимального значення 87,4 % при температурі 350 °С на каталізаторі K_{30} і 92,5 % на каталізаторі K_{31} при цій же температурі (рис. 3.49). Максимальна селективність утворення АК на каталізаторі K_{29} становить 79 % при температурі 400 °С. Доволі високу селективність утворення акрилової кислоти в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом можна пов'язати з великим розміром пор каталізатора (в тому числі з наявністю макропор), що узгоджується з результатами, наведеними у розділах 3.3.1, 3.3.2.

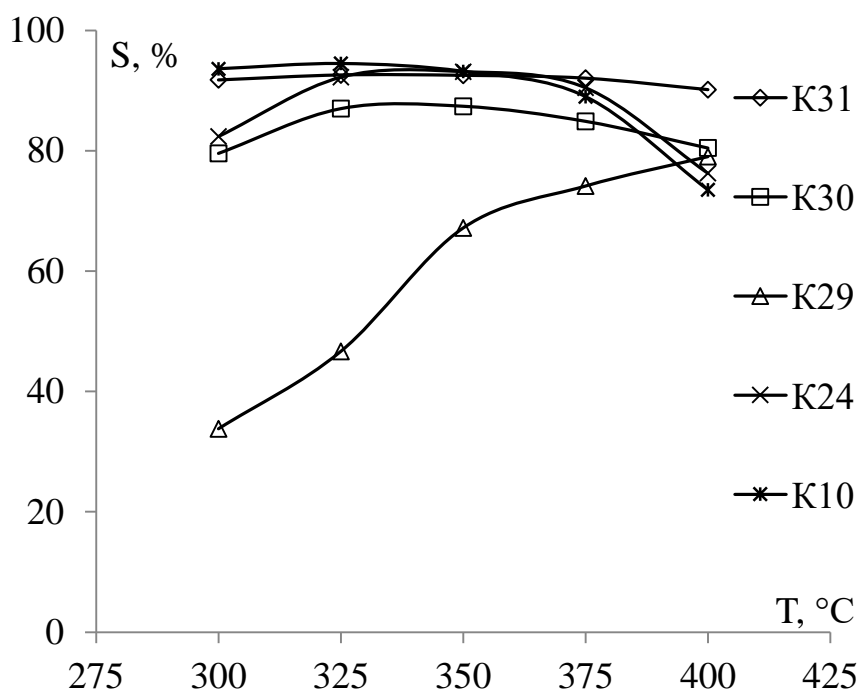


Рис. 3.49. Залежність селективності утворення акрилової кислоти (S, %) від температури реакції (T, °C) у присутності каталізаторів на основі носіїв різної природи

Вихід АК для каталізаторів K_{29-31} зростає у всьому діапазоні температур (рис. 3.50). За значенням максимального виходу АК каталізатори можна розмістити в ряд:

$$K_{24} (67,6 \%) > K_{31} (59,1 \%) > K_{10} (57,0 \%) > K_{30} (47,0 \%) > K_{29} (10,8 \%).$$

Високий вихід АК на $V-P-W-V-O_x/TiO_2$ каталізаторі (K_{31}) є вельми несподіваним, зважаючи на питому поверхню даного каталізатора (всього 28 м²/г). Недоліком використання даного каталізатора є його форма у вигляді

порошку. Після таблетування каталізатор помітно втрачає активність внаслідок зменшення питомої поверхні. Тим не менше, TiO_2 -анатаз є добрим носієм для нанесення активної фази B-P-W-V-O_x . Використання каталізатора K_{31} в досліджуваному процесі при оптимальній температурі ($375\text{ }^\circ\text{C}$) дозволяє досягти конверсії ОК 63,8 %, селективності утворення АК 92,1 % та виходу АК 58,8 %.

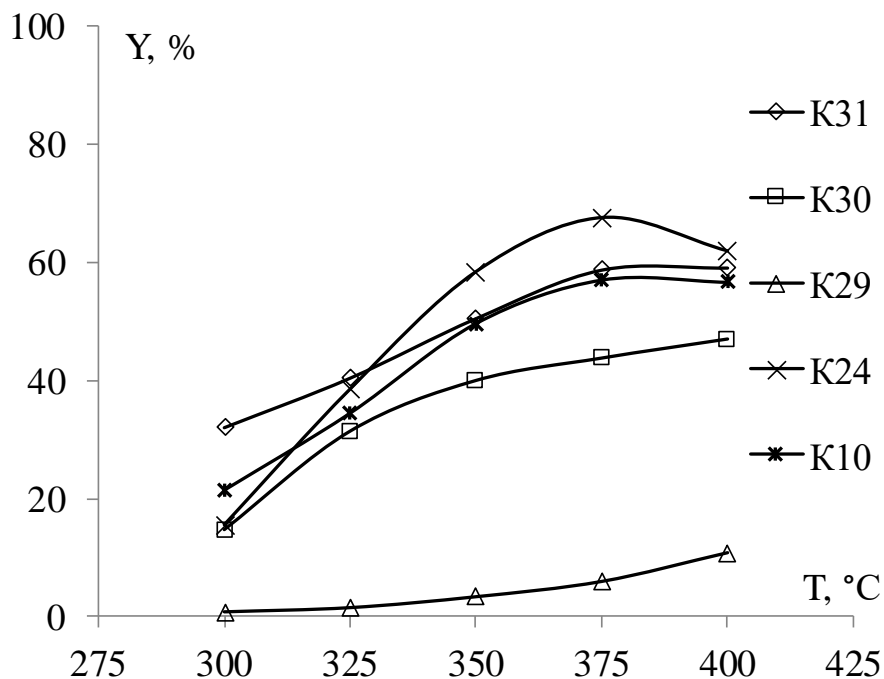


Рис. 3.50. Залежність виходу акрилової кислоти (Y, %) від температури реакції (T, °C) у присутності каталізаторів на основі носіїв різної природи

Зважаючи на те, що порувата структура каталізаторів K_{29-31} зазнала суттєвих змін після нанесення активної фази (на відміну від силікагелевих носіїв), то однозначно судити про вплив природи носія в даному випадку важко. Крім різного хімічного складу носія, суттєві відмінності в поруватій структурі каталізаторів K_{29-31} та K_{24} , K_{10} не дозволяють виокремити котрийсь з цих факторів. Тим не менше, виконані дослідження дозволяють стверджувати, що розроблена каталітична система складу B-P-W-V-O_x є ефективною на носіях різної природи.

3.4. Модифікація масивних каталізаторів синтезу акрилової кислоти гідротермальними методами

Порувату структуру каталізаторів можна змінювати як методами обробки готового каталізатора чи носія, так і на стадії синтезу каталізатора. Використання масивних каталізаторів дозволяє легко модифікувати каталізатор на будь-якому етапі його приготування. Саме тому доцільним є дослідження каталізаторів без носія в процесах альдольної конденсації карбонільних сполук; застосування гідротермальних методів модифікації каталізаторів для підвищення їх ефективності.

Першочергово було важливо встановити ефективність масивного каталізатора складу $B-P-V-W-O_x$ з атомним співвідношенням компонентів $B : P : V : W = 3 : 1 : 0,18 : 0,12$ (такий склад каталізатора, як встановлено в розділі 3.1, є найбільш ефективним з розроблених). Крім того, вплив поруватої структури на каталітичні властивості в процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом досліджено на фосфатах ванадію, фосфатах титану, а також на змішаних фосфатах ванадію-титану – каталітичних системах, що добре відомі в літературі (особливо VPO каталізатори [81]), проте раніше не використовувались в модифікованому вигляді для синтезу акрилової кислоти за реакцією конденсації.

3.4.1 Модифікація масивного $B-P-V-W-O_x$ каталізатора

Перш за все було синтезовано каталізатор складу $B-P-V-W-O_x$, який є найбільш ефективним з розроблених на попередніх етапах досліджень (розділ 3.1). Проте, як видно з таблиці 3.14, масивний $B-P-V-W-O_x$ каталізатор (K_{32}) характеризується значно нижчими активністю та селективністю утворення цільового продукту. Так, конверсія ОК становить всього 10,8 % при селективності утворення та виході АК 31,6 % і 3,4 % відповідно.

Таблиця 3.14

Порівняння ефективності нанесеного каталізатора і каталізатора в масі

Каталітична система	Час контакту, с	Темп., °С	Конверсія ОК, %	Селективність утворення АК, %	Вихід АК, %	Питома поверхня, м ² /г
В–Р–V–W–O _x (K ₃₂)	8	410	10,8	31,6	3,4	7
В–Р–V–W–O _x /SiO ₂ (K ₂₄)		380	74,7	90,5	67,6	193

Очевидно, що різке зниження активності каталізатора без носія пов'язане з його дуже низькою питомою поверхнею (7 м²/г на каталізаторі K₃₂ порівняно з 238 м²/г на каталізаторі K₂₄).

З метою підвищення ефективності масивного В–Р–V–W–O_x каталізатора (K₃₂) його модифіковано мікрохвильовою та механохімічною обробкою. Модифікація поверхні даного каталізатора методами як мікрохвильової (K₃₃), так і механохімічної (K₃₄) обробки (умови модифікації наведено в табл. 3.15) дозволяє суттєво підвищити селективність утворення акрилової кислоти – до 69,3 % та 80,0 % відповідно (рис. 3.51).

Таблиця 3.15

Характеристика каталізаторів

№	Метод обробки	S, м ² /г	V, см ³ /г	d, нм
K ₃₃	Мікрохвильова обробка при 250 °С	3,78	0,01	1,7
K ₃₄	Механохімічна обробка в воді при 500 об/хв	5,98	0,02	1,9

В усьому дослідженому інтервалі температур при збільшенні температури до 400 °С селективність утворення акрилової кислоти суттєво збільшується для

всіх масивних каталізаторів складу $B-P-V-W-O_x$ (рис. 3.51). Дана залежність є дещо нетиповою, адже, як правило, селективність утворення АК в реакціях конденсації спадає при рості температури реакції, або характеризується максимумом. Імовірно, це пов'язано з низькою конверсією реагентів, за якої максимуму селективності утворення АК ще не досягнуто. Подальше ж підвищення температури здійснення хімічної реакції є неможливим з огляду на обмежену термічну стабільність роботи каталізатора. При використанні каталізатора K_{34} максимальне значення селективності утворення акрилової кислоти становить 80,0 % при температурі процесу 400 °С.

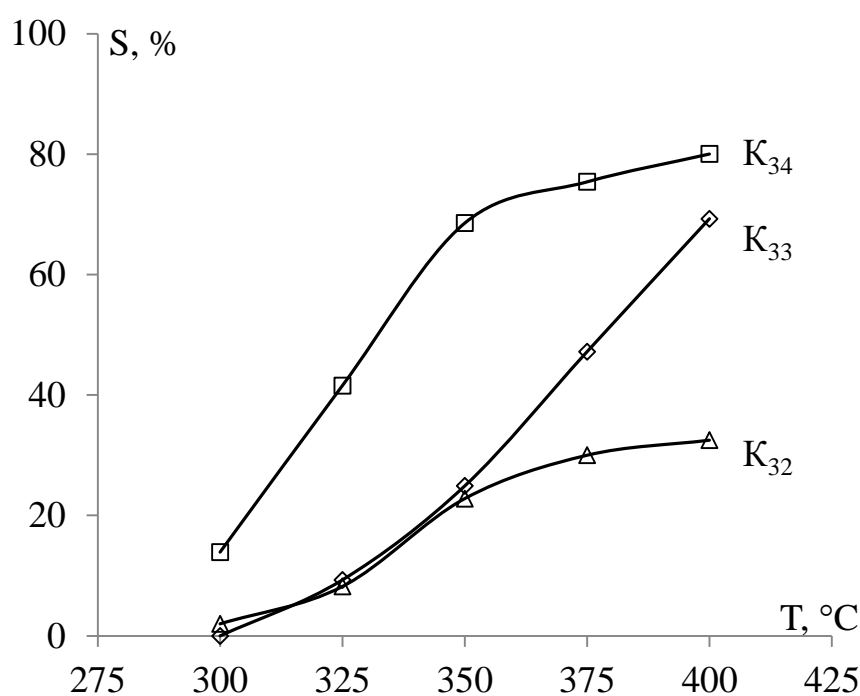


Рис. 3.51. Вплив температури реакції на селективність утворення АК у присутності каталізаторів K_{32-34} ; час контакту 8 с

При цьому при мікрохвильовій обробці каталізатора (K_{33}) конверсія ОК є співмірно низькою з необробленим каталізатором (K_{32}), а при механохімічній обробці (K_{34}) активність каталізатора помітно зростає (рис. 3.52). Типовим є те, що при збільшенні температури конверсія ОК на каталізаторах $K_{33, 34}$ помітно підвищується (рис. 3.52). Максимальне значення конверсії ОК спостерігається при температурі 400 °С і в присутності каталізатора K_{34} становить 43,9 %. Необроблений каталізатор, а також каталізатор, модифікований мікрохвильовою

обробкою (K_{33}), показують низьку активність в усьому інтервалі температур (3 – 10 %).

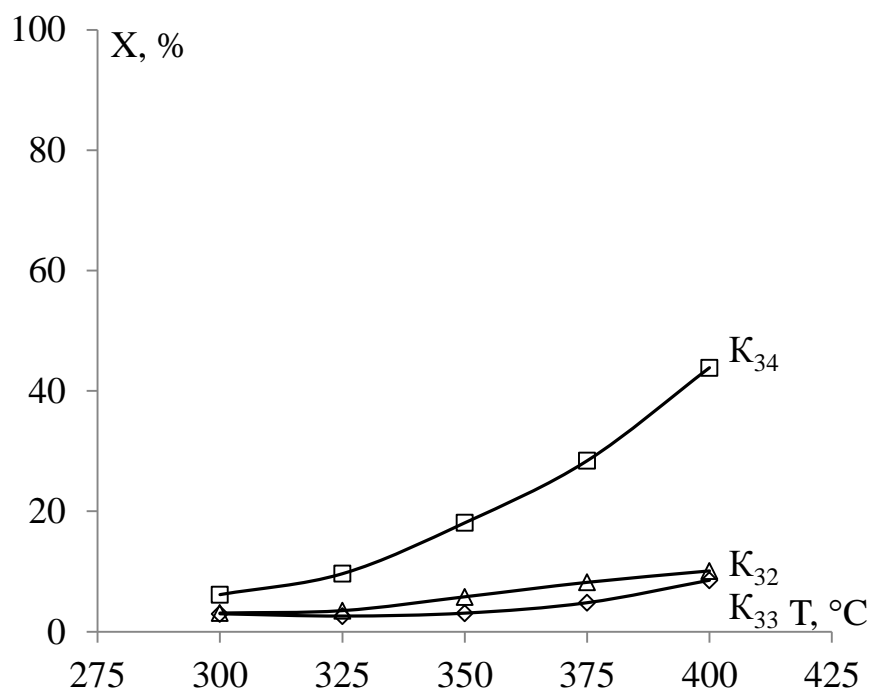


Рис. 3.52. Вплив температури реакції на конверсію ОК у присутності каталізаторів K_{32-34} ; час контакту 8 с

Суттєве зростання виходу акрилової кислоти при збільшенні температури спостерігається тільки для каталізатора K_{34} (від 1,5 % при 300 °C до 35,1 % при 400 °C). Вихід АК на каталізаторах $K_{32, 33}$ є низьким у всьому діапазоні температур і не перевищує 10 % (рис. 3.53).

Вільний об'єм пор каталізаторів $K_{33, 34}$ становить 0,01 та 0,02 см³/г відповідно, що свідчить про те, що реакція відбувається на зовнішній поверхні каталізатора.

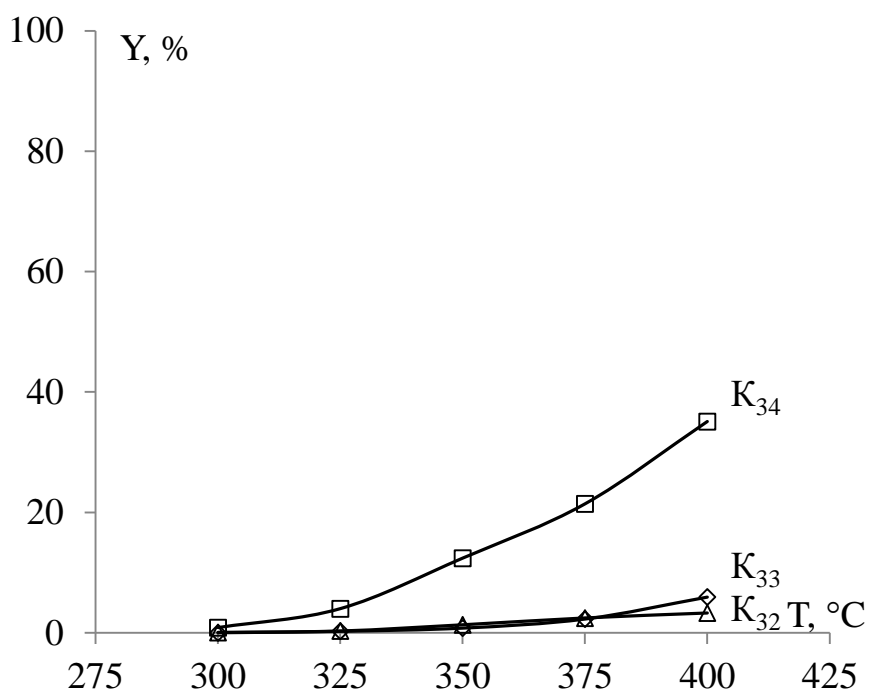


Рис. 3.53. Вплив температури реакції на вихід АК у присутності K_{32-34} ; час контакту 8 с

Оптимальними умовами конденсації ОК з ФА в АК є температура 400 °С в присутності каталізатора K_{34} (механохімічна обробка в воді при 500 об/хв). В таких умовах досягається вихід АК 35,1 % при селективності її утворення 80,0 % та конверсії ОК 43,9 %, що є кращими результатами порівняно з одержаними на необробленому масивному каталізаторі K_{32} (табл. 3.15). В той же час, зважаючи на вельми низькі показники роботи всіх масивних В-Р-В-В-О_x каталізаторів (K_{32-34}), їх використання для подальших досліджень було недоцільним.

3.4.2 Модифікація масивних фосфатних каталізаторів

Фосфати полівалентних металів являють собою клас матеріалів, які є одними з найбільш добре вивчених і охарактеризованих кислотних гетерогенних каталізаторів. Серед добре вивчених каталізаторів, що належать до цієї групи, є гідрофосфат титану (TiP) [213, 214]. TiP та MoP також є компонентом або активною фазою каталізаторів альдольної конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою [77, 193, 215-217]. Добре відомо, що ефективність використання TiP як каталізатора залежить від багатьох фізико-хімічних характеристик, а саме

питомої поверхні, пористої і кристалічної структури, кислотності поверхні. Останні можуть варіюватися в широкому діапазоні залежно від виду обробки: гідротермальна, мікрохвильова та механохімічна (ГТО, МХВО і МХО, відповідно), як зокрема було продемонстровано для кремнезему та фосфату цирконію [199, 200]. Тому важливим є дослідження каталітичних властивостей гідрофосфату титану, що володіє різною структурою та фізико-хімічними властивостями в газофазній конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою. Поряд з фосфатами титану, досліджено також фосфати ванадію та змішані фосфати ванадію та титану.

Одержання акрилової кислоти на масивних модифікованих фосфатах титану

Дослідження фосфатів ванадію, титану та змішаних фосфатів ванадію-титану показує, що дані каталізатори в немодифікованому вигляді проявляють помірну каталітичну активність в процесі одержання АК конденсацією ОК з ФА [219-228, 218]. Ефективність змішаних фосфатів ванадію-титану в досліджуваній реакції перевищує ефективність індивідуальних фосфатів ванадію або титану: вихід акрилової кислоти збільшується до 31 % порівняно з 26 % на індивідуальному ванадій-фосфаті [219-228]. Індивідуальний фосфат титану є неефективним для синтезу АК в запропонованих умовах реакції [219-223, 221]. Проте, дослідження показують, що при застосуванні гідротермальних методів обробки саме фосфат титану показує найвищу ефективність [219-220, 229]. Кращі результати модифікації TiPO_4 та V-Ti-PO_4 (за оптимальних значеннях температури ГТО) показано в табл. 3.16.

Оскільки фосфат титану є каталітичною системою, яка найбільш суттєво піддається впливу гідротермальних методів модифікації, то саме її доцільно дослідити більш детально та встановити зв'язок параметрів модифікації каталізатора, його фізико-хімічних властивостей та властивостей в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту.

Таблиця 3.16

Властивості фосфатних каталізаторів

Каталізатор	TiPO ₄	TiPO ₄ ГТО 300 °С	V-Ti-PO ₄	V-Ti-PO ₄ ГТО 200°С
Параметри				
Конверсія ОК, %	26	76,4	49,9	50,8
Селективність АК, %	4	80,4	61,6	56,9
Вихід АК, %	1	61,5	30,8	28,9
Оптимальні умови реакції	T = 350 °С, τ = 12 с	T = 350 °С, τ = 12 с	T = 350 °С, τ = 8 с	T = 350 °С, τ = 8 с

Перелік синтезованих Ti-PO₄ каталізаторів, умови їх модифікації і параметри поруватої структури наведено в табл. 3.17. Для модифікації Ti-PO₄ каталізаторів використано механохімічну обробку, мікрохвильову обробку та гідротермальну обробку.

Вихідний Ti-PO₄ каталізатор містить титан та фосфор у атомному співвідношенні 1:1,92. Це співвідношення практично не змінювалось під час усіх типів обробки, що є цілком зрозумілим, оскільки обробка здійснювалася в газовій фазі. Також важливим є те, що водні дисперсії, утворені під час приготування каталізаторів K₄₆, K₄₇ та K₅₁, висушувалися методом випарювання води при 100 °С. Таким чином, видалення фосфору є неможливим в обох випадках. Крім того, протестовані каталізатори містять 1,5 % мас. Fe.

Порувата структура та каталітичні властивості. Порувата структура каталізаторів конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, як неодноразово показано раніше, має значний вплив на особливості перебігу досліджуваного процесу. Саме тому детальне дослідження поруватої структури розроблених Ti-PO₄ каталізаторів (K₃₅₋₄₃) є необхідним для інтерпретації їх каталітичних властивостей (табл. 3.17).

Таблиця 3.17

**Умови обробки та параметри поруватої структури розроблених
Ti-PO₄ каталізаторів**

№	Умови обробки	S _{пит.} , м ² /г	V _Σ , см ³ /г	V _s , см ³ /г	V _{ме.} , см ³ /г	V _{ма.} , см ³ /г	d _{ме.} , нм
K ₃₅	Необроблений (вихідний)	109	1,60	1,34	1,35	0,25	32; 52
K ₃₆	МХО ксерогель повітря 300 об/хв	86	1,23	0,39	0,39	0,84	9,0
K ₃₇	МХО ксерогель повітря 600 об/хв	22	0,43	0,11	0,10	0,32	19
K ₃₈	МХО ксерогель вода 300 об/хв	124	1,18	0,55	0,55	0,63	9,5; 32
K ₃₉	МХО гель 600 об/хв	140	1,01	0,54	0,54	0,57	9,4; 32-50
K ₄₀	МХВО ксерогель 190 °С	47	1,90	0,13	0,13	1,77	3,7; 52
K ₄₁	ГТО ксерогель 200 °С	163	1,90	1,01	1,03	0,87	32
K ₄₂	ГТО ксерогель 300 °С	107	1,72	0,20	0,19	1,53	3,7; 49
K ₄₃	ГТО гель 200 °С	33	0,66	0,24	0,25	0,41	12

Реакцію конденсації ОК з ФА здійснювали при часі контакту 12 с та при співвідношенні реагентів (ОК:ФА = 1:1) в інтервалі температур 290 – 410 °С. Дані умови проведення досліджень були вибрані на основі попередніх точкових тестувань Ti-PO₄ каталізаторів. Результати досліджень, а саме значення конверсії оцтової кислоти, селективності утворення та виходу акрилової кислоти в оптимальних за виходом умовах наведено в табл. 3.18.

Таблиця 3.18

Каталітичні властивості модифікованих $Ti-PO_4$ каталізаторів у процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту

Каталізатор	Температура, °C	X, %	S, %	Y, %
K ₃₅	350	26	4	1
K ₃₆	380	62	23	14
K ₃₇	380	51	70	36
K ₃₈	350	42	36	15
K ₃₉	350	32	36	11,5
K ₄₀	380	56	80	45
K ₄₁	420	56	68	38,5
K ₄₂	350	76	80	61
K ₄₃	380	36	57	20

Як видно з табл. 3.17 та 3.18, обробка вихідного $Ti-PO_4$ каталізатора (K₃₅) кардинально змінює його фізико-хімічні та каталітичні властивості. Значення питомої поверхні, загальний об'єм пор і розмір мезо- та макропор також дуже різні (коливаються в широкому діапазоні): в 5-8 разів. Взагалі, всі каталізатори мають мезо-макропористу структуру без мікропористого компоненту (не містять мікропор).

Значне зниження питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$) та загального об'єму пор (V_{Σ}) після МХО ксерогелю в повітрі (K₃₆ і особливо K₃₇) свідчать про руйнування поруватої структури каталізатора, і цей ефект посилюється при збільшенні швидкості обертання при МХО. Тому навряд чи можна говорити лише про внутрішню поверхню каталізатора K₃₇; імовірно, в каталізі бере участь як внутрішня, так і зовнішня поверхня.

МХО ксерогелю у воді має відносно слабкий вплив на порувату структуру каталізатора, і цей ефект дуже схожий з МХО гелю (каталізатор K₃₉): частка макропор збільшується.

МХВО призводить до значного збільшення частки макропор: 93 % загального об'єму пор відносяться до макропор. Імовірно, саме це є причиною істотного зниження питомої поверхні для каталізатора K_{40} порівняно з K_{35} .

ГТО ксерогелю зумовлює значне збільшення частки макропор, як і при МХВО, але без зниження питомої поверхні. Цей ефект посилюється при підвищенні температури обробки: 89 % загального об'єму пор є макропорами (каталізатор K_{42}). Таким чином, всі види обробки зумовлюють збільшення вмісту макропор при значній питомій поверхні та об'ємі пор, що, як видно з попередніх досліджень (розділ 3.2), дозволяє очікувати високої ефективності даних каталізаторів у реакції конденсації ОК з ФА.

Цікаво, що кожен з методів модифікації вихідного $Ti-PO_4$ каталізатора дозволяє суттєво підвищити показники його роботи в реакції конденсації. За впливом на ефективність каталізаторів (вихід АК) методи модифікації поверхні можна розмістити в ряд:

ГТО K_{42} (61 %) > МХВО K_{40} (45 %) > МХО K_{37} (36 %) > вихідний K_{35} (1 %).

Отже, як і при модифікації $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора (розділ 3.2), гідротермальна обробка виявилась найбільш ефективним методом.

Розглянемо детальніше каталітичні властивості кращих $Ti-PO_4$ каталізаторів (K_{37} , K_{40} , K_{42}).

Як видно з рис. 3.54, температура має суттєвий вплив на конверсію ОК, а також на селективність утворення АК на каталізаторі K_{37} , що модифікований механохімічною обробкою на повітрі при 600 об/хв. Підвищення температури реакції призводить до швидкого збільшення конверсії ОК. Селективність утворення АК і, як наслідок, її вихід також збільшуються з підвищенням температури, але починають зменшуватися після досягнення максимуму при певній температурі.

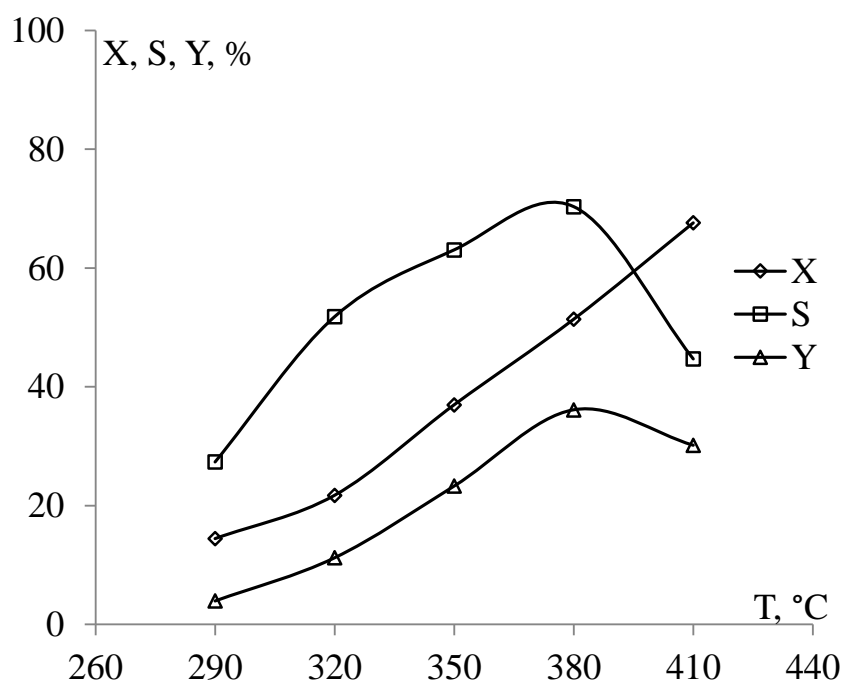


Рис. 3.54. Залежність конверсії ОК (X, %), селективності утворення АК (S, %) та виходу АК (Y, %) від температури реакції; каталізатор K_{37}

Для каталізатора K_{37} конверсія ОК майже лінійно зростає при підвищенні температури реакції. Селективність утворення АК досягає максимуму (70 %) при 380 °C, тому дана температура здійснення процесу є оптимальною для каталізатора K_{37} , при якій вихід цільового продукту складає 36 %.

Каталізатор K_{40} (оброблений $MxVO$) також демонструє хорошу ефективність у синтезі АК (рис. 3.55).

Конверсія ОК на каталізаторі K_{40} збільшується аналогічно, як це відбувається на K_{37} , і її значення при аналогічних температурах дуже близькі для обох каталізаторів. Селективність утворення цільового продукту дещо вища для каталізатора K_{40} у досліджуваному діапазоні температур і досягає максимуму (80 %) при 380 °C. Вихід АК при цій температурі становить 46 %.

$Ti-PO_4$ каталізатор, модифікований шляхом ГТО при 300 °C у вигляді ксерогелю (K_{42}), має найкращі каталітичні властивості серед усіх протестованих каталізаторів серії K_{35-43} (рис. 3.56).

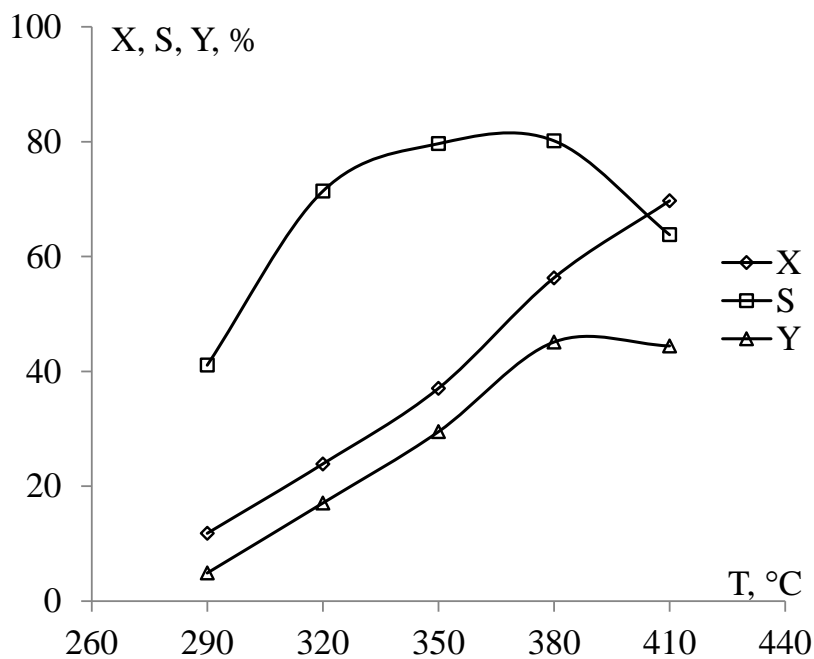


Рис. 3.55. Залежність конверсії ОК (X, %), селективності утворення АК (S, %) та виходу АК (Y, %) від температури реакції; каталізатор K₄₀

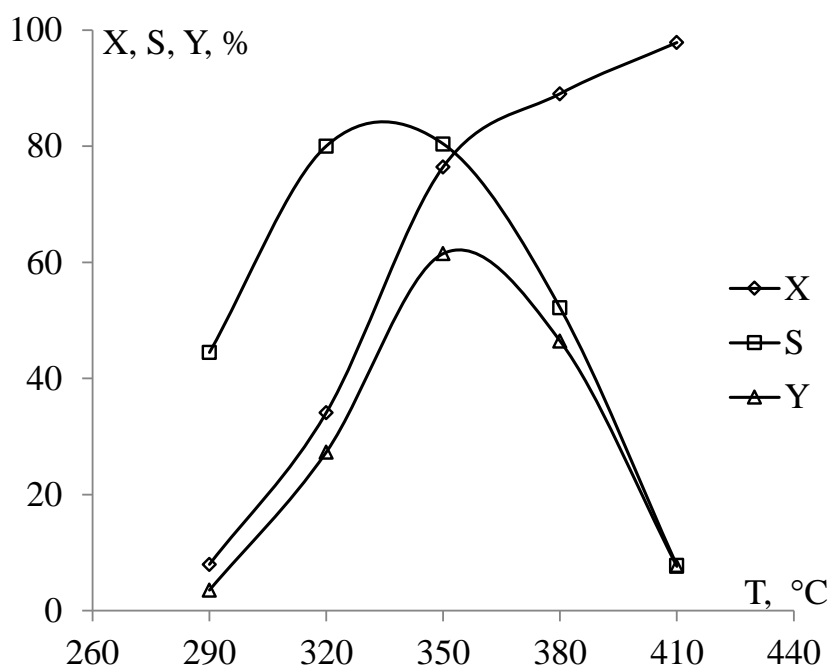


Рис. 3.56. Залежність конверсії ОК (X), селективності утворення АК (S) та виходу АК (Y) від температури реакції; K₄₂ каталізатор

Вихід та селективність АК на каталізаторі K₄₂ становлять 61 % і 80 % відповідно при температурі реакції 350 °C (рис. 3.56).

Збільшення конверсії на каталізаторі K_{42} є більш різким, ніж на інших каталізаторах. Сповільнення зростання конверсії після досягнення температури $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ зумовлене незначною кількістю ще не прореагованої ОК. Селективність утворення АК також дуже швидко зростає і досягає максимуму в межах від $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, однак подальше підвищення температури реакції викликає різке падіння селективності і, отже, виходу АК.

Кислотні властивості поверхні каталізаторів. Важливим для пояснення каталітичних властивостей Ti-PO_4 каталізаторів є дослідження кислотних властивостей їх поверхні.

Криві програмованої термодесорбції аміаку (TPD), отримані для Ti-PO_4 каталізаторів, містять 2 або 3 піки в широкому діапазоні температур, які частково перекриваються (рис. 3.57, 3.58). Схожі результати були описані для фосфату титану в інших дослідженнях [213-214].

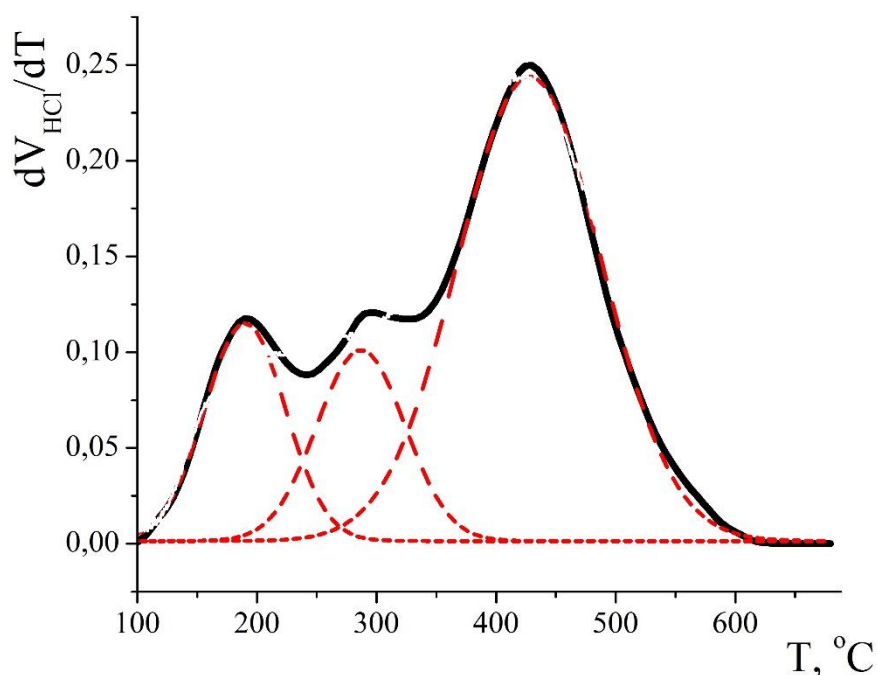


Рис. 3.57. Криві програмованої термодесорбції аміаку з поверхні вихідного Ti-PO_4 каталізатора (K_{35})

Наявність кількох піків в широкому температурному діапазоні для вихідного каталізатора (рис. 3.57) свідчить про наявність кислотних центрів

різної сили (слабких, середніх і сильних). Для вихідного каталізатора (K_{35}) переважаючими є сильні кислотні центри.

ГТО вихідного фосфатного каталізатора дещо змінює баланс між кислотними центрами різної сили (рис. 3.58). Так, на поверхні каталізатора K_{42} слабкі центри майже відсутні, сильних кислотних центрів теж стає менше, а кількість кислотних центрів середньої сили дещо зростає. Детальніші характеристики кислотності каталізаторів серії K_{35-42} наведено в табл. 3.19.

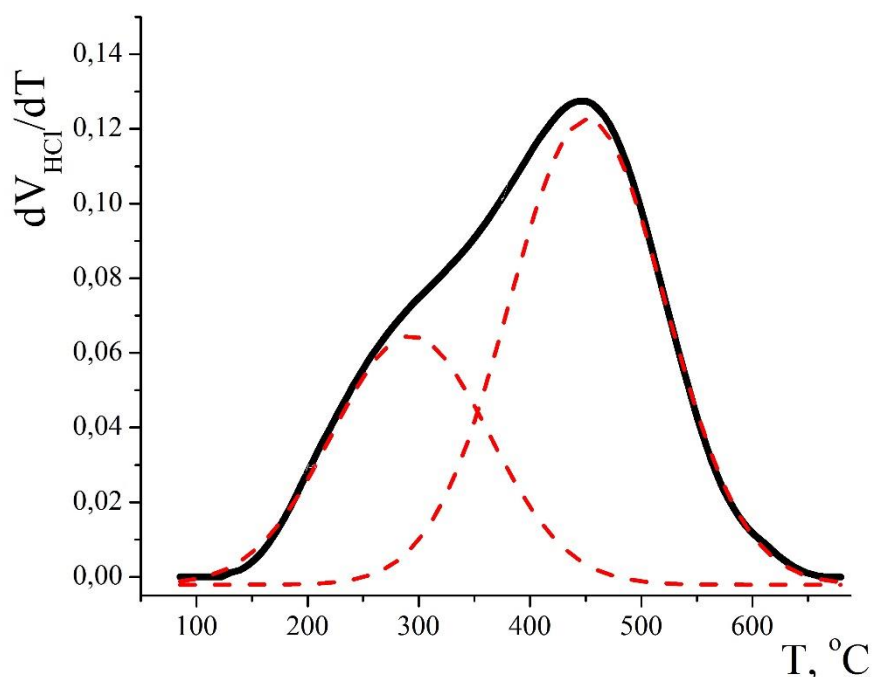


Рис. 3.58. Криві програмованої термодесорбції аміаку з поверхні $Ti-PO_4$ каталізатора, модифікованого ГТО при $300\text{ }^\circ\text{C}$ (K_{42})

Силу кислотних центрів оцінювали за температурою максимуму піків десорбції аміаку. Таким чином, як зазначалося раніше, піки, які спостерігаються, можна віднести до слабких, середніх та сильних кислотних центрів [193,215]. Проте чітка закономірність, яка б характеризувала вплив різних способів обробки на загальну кислотність та на розподіл сили кислотних центрів, відсутня.

Таблиця 3.19

Кислотність каталізаторів, визначених за допомогою TPD аміаку

Каталізатор	Загальна		Слабкі		Середні		Сильні	
	ммоль/г	ммоль/м ²	ммоль/г	t, °C	ммоль/г	t, °C	ммоль/г	t, °C
K ₃₅	0,434	3,982	0,076	190	0,072	290	0,286	430
K ₃₆	0,080	0,930	0,027	220	-	-	0,053	400
K ₃₇	0,085	3,864	0,014	205	0,034	320	0,037	480
K ₃₈	0,100	0,806	0,030	230	0,070	340	-	-
K ₃₉	0,372	2,657	0,118	210	-	-	0,254	400
K ₄₀	0,265	5,638	0,045	205	0,108	320	0,112	480
K ₄₁	0,334	2,049	0,138	205	-	-	0,196	425
K ₄₂	0,510	4,766	-	-	0,180	290	0,330	450
K ₄₃	0,096	2,909	-	215	0,040	300	0,056	435

Як видно з табл. 3.19, МХО ксерогелю руйнує кислотні центри (для каталізаторів K₃₅, K₃₇ та K₃₈), проте концентрація кислотних центрів на одиницю поверхні каталізатора K₃₇ залишається високою, оскільки питома поверхня цього каталізатора є малою.

МХВО призводить до зменшення кислотності поверхні та, зокрема, до концентрування сильних центрів. Проте концентрація кислотних центрів на одиницю поверхні каталізатора K₄₀ вища, порівняно з K₃₅.

ГТО гелю руйнує кислотні центри (для каталізатора K₅₁), тоді як ГТО ксерогелю не має такого ефекту (каталізатори K₄₁, K₄₂). Кислотність каталізатора, що піддається ГТО у вигляді ксерогелю при 300 °C (K₄₂), навіть вища, ніж вихідного каталізатора K₃₅.

Вихідний аморфний Ti-PO₄ каталізатор (K₃₅), характеризується високою кислотністю, є активним, але неселективним у досліджуваному процесі, хоча і каталізує утворення ацетону. Проте ГТО, МХО та МХВО покращують його каталітичні властивості (табл. 3.17, 3.18).

Загалом найвища ефективність каталізаторів K_{40} та K_{42} пов'язана з наявністю достатньо великої поверхні, низькою часткою дрібних пор, високою часткою макропор, високим загальним об'ємом пор та високою кислотністю поверхні (табл. 3.17, 3.19).

Кристалічна структура. Для додаткового розуміння впливу гідротермальних методів модифікації фосфату титану на його каталітичні властивості в реакції конденсації додатково досліджено кристалічну структуру серії каталізаторів K_{35-43} . Перш за все варто зазначити, що необроблений $Ti-PO_4$ каталізатор (K_{35}) є рентгено-аморфним, хоча сильний фон та гало в області $2\theta = 20-40^\circ$ з дифузним максимумом близько 30° присутні на дифрактограмі (рис. 3.59, крива а). Схожі властивості немодифікованих фосфатних каталізаторів описано в [230]. Зразки каталізаторів $K_{36} - K_{39}$ є аморфними (після МХО при 600 об/хв), або малокристалічними та містять невелику кількість $Ti(HPO_4)_2$ фази (після МХВО при 300 об/хв).

Каталізатори, що одержані ГТО вихідного фосфату титану ($K_{41} - K_{43}$), є кристалічними (рис. 3.59). Вони складаються з титаногідрофосфатних та пірофосфатних фаз, які характеризуються наявністю трьох найбільш інтенсивних спектрів в області $2\theta = 25-30^\circ$. Крім того, є менш інтенсивні спектри, що відносяться до ортофосфату титану, близько $2\theta = 17-18^\circ$ (для каталізаторів K_{41} та K_{43}). Каталізатор K_{42} , який приготований шляхом ГТО при $300^\circ C$ у вигляді ксерогелю, має найбільш чітку кристалічну структуру і найвищий вміст пірофосфатної фази. Лінії спектру поглинання, що характерні для пірофосфату, спостерігаються для каталізаторів в спектрі: $906, 730, 584\text{ см}^{-1}$ [59], що вказує на збільшення вмісту груп P-O-P (рис. 3.60). Ці дані добре узгоджуються із результатами, одержаними для фосфатів титану, приготованих із титанілсульфату [231].

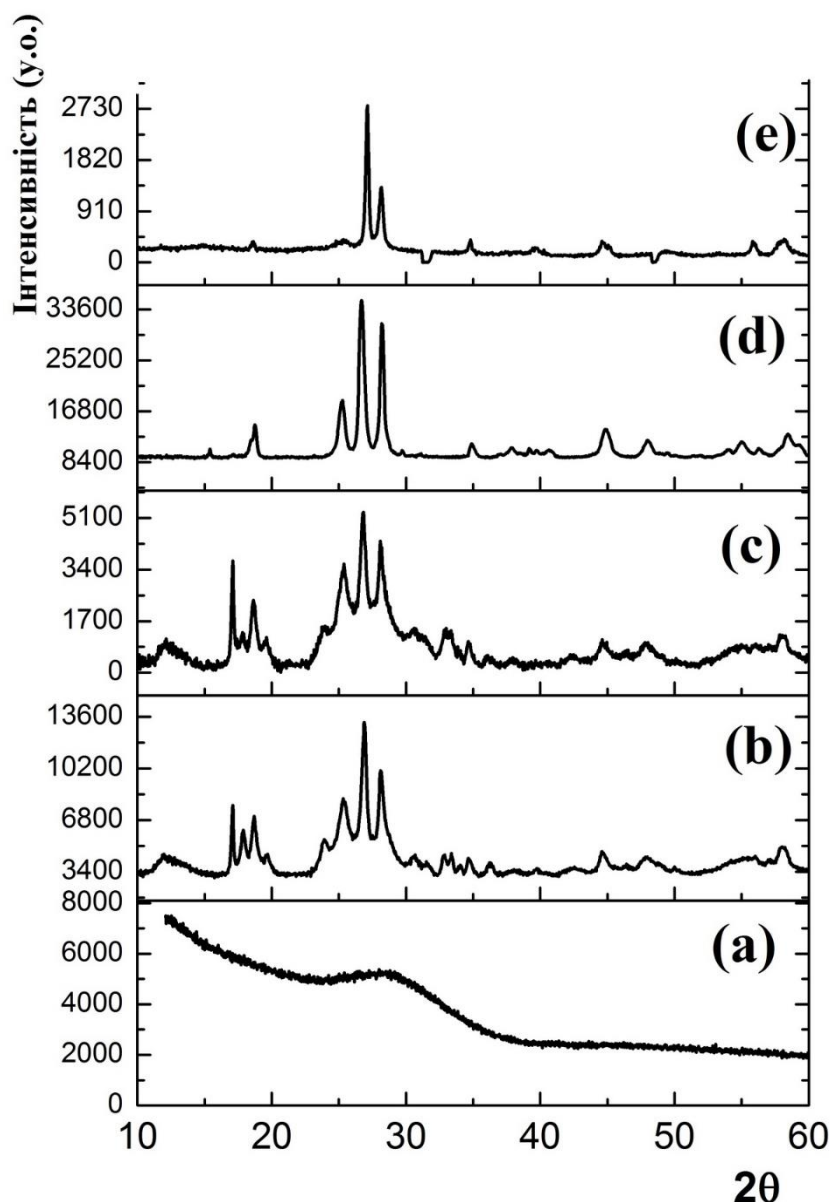


Рис. 3.59. Дифрактограми Ti-PO_4 каталізаторів: вихідний K_{35} (a), модифікований ГТО ксерогелю при $200\text{ }^\circ\text{C}$ K_{41} (b), модифікований ГТО гелю при $200\text{ }^\circ\text{C}$ K_{43} (c), модифікований ГТО ксерогелю при $300\text{ }^\circ\text{C}$ K_{42} (d), модифікований ГТО ксерогелю при $300\text{ }^\circ\text{C}$ K_{42} після каталізу (e)

Приклади FTIR-спектрів для гідротермальнооброблених фосфатів титану наведено на рис. 3.60. Набір смуг поглинання, характерних для пірофосфату, спостерігали для каталізатора K_{42} . Так, смуги поглинання при 906 , 730 , 584 cm^{-1} (крива c), що вказують на збільшення вмісту P-O-P груп [232-233], підтверджують дані рентгенофазового аналізу. Також видно, що спектр, отриманий для цього каталізатора, істотно відрізняється від спектру для інших

каталізаторів, а саме для початкового (K_{35}) і каталізатора, отриманого за допомогою ГТО гелю при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (K_{43}) (криві а і b).

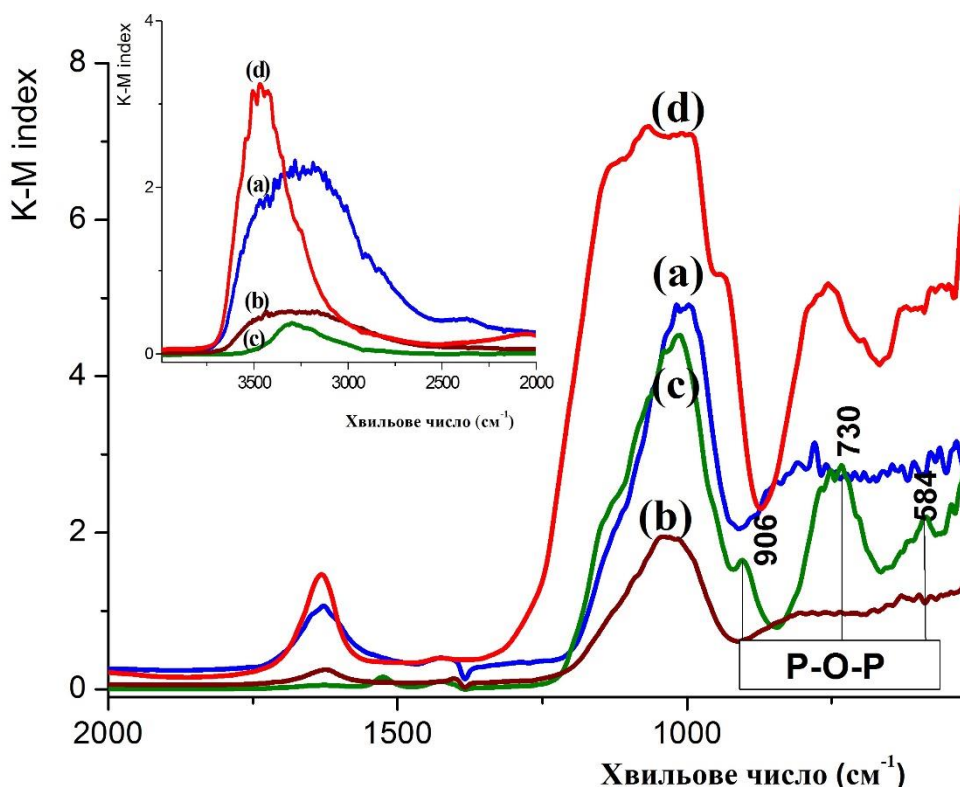


Рис. 3.60. ІЧ спектри для Ti-PO_4 каталізаторів: вихідний K_{35} (а), модифікований ГТО гелю при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ K_{43} (b), модифікований ГТО ксерогелю при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ K_{42} (c), модифікований ГТО ксерогелю при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ K_{42} після каталізу (d)

Слід зазначити, що каталізатор K_{42} має найбільш чітко виражену кристалічну структуру і в цей же час характеризується високою кислотністю, на відміну від вихідного Ti-PO_4 каталізатора має розвинену поверхню та значний об'єм макропор.

Важливим етапом характеризування розроблених каталізаторів є дослідження фізико-хімічних властивостей зразків каталізаторів після роботи в каталітичних процесах. Будова каталізаторів після каталізу була досліджена за допомогою рентгенофазового аналізу, адсорбції-десорбції азоту, ТГ-ДТА. Згідно з результатами рентгенофазового аналізу, фазовий склад і кристалічна структура використовуваних каталізаторів не змінюються порівняно зі свіжими каталізаторами. Наприклад, каталізатор K_{40} (приготований МХО ксерогелю при

200 °C), показує непогані каталітичні властивості, і його кристалічна структура не змінилася. У той же час дещо змінюється фазовий склад та кристалічна структура кращого каталізатора K_{42} (приготованого ГТО ксерогелю при 300 °C): під час каталізу гіпофосфат титану перетворюється на пірофосфат титану. Як результат, використований каталізатор K_{42} є майже чистим пірофосфатом титану.

Параметри поруватої структури також змінюються під час каталізу. Про це свідчить порівняння даних, наведених у табл. 3.18 та 3.20. Як видно з табличних даних, питома поверхня та розмір пор помітно зменшуються у каталізаторів K_{35} – K_{39} , які є рентгеноаморфними або малокристалічними. Схожі результати отримані в [199, 200]. Це є зрозумілим, оскільки добре відомо, що аморфні фосфати менш стабільні при підвищеній температурі, при якій фактично відбувається процес (290 – 410 °C) [192]. З іншого боку, параметри поруватої структури (питома поверхня, об'єм пор) кристалічних каталізаторів, модифікованих ГТО (K_{40-43}), зменшуються у меншій мірі, що узгоджується з дослідженими модельними оксидами та фосфатами, що модифікували ГТО [231]. Можна виокремити дві основні причини, які можуть впливати на зниження значень питомої поверхні та загального об'єму пор: процеси спікання та процеси коксоутворення [231, 234 – 235]. Обидва ці процеси є можливими в умовах каталітичної реакції (290 – 410 °C). Перший фактор (спікання) відіграє меншу роль, оскільки каталізатори мають великі пори (мезомакропористу структуру, як зазначено вище), а температура реакції не перевищує 410 °C. В таких умовах процеси спікання для мезо- і макропористих каталізаторів є нетиповими і можуть відбуватися тільки в порах малого розміру. Як видно, процеси спікання мають максимальний вплив на порувату структуру вихідного $Ti-PO_4$ каталізатора (K_{35}).

Вплив коксування на зниження питомої поверхні та об'єму пор підтверджується термогравіметричним аналізом. Криві ДТА та ТГ, отримані для свіжого і відпрацьованого каталізатора K_{39} , зображені на рис. 3.61.

Таблиця 3.20.

**Параметри поруватої структури використовуваних каталізаторів
(8 год роботи)**

№	Δm , % мас.	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	V_s , см ³ /г	$V_{\text{ме}}$, см ³ /г	$V_{\text{ма}}$, см ³ /г
K ₃₅	10,5	80	0,72	0,47	0,46	0,25
K ₃₆	3,1	72	1,10	0,29	0,30	0,81
K ₃₇	1,6	13	0,39	0,07	0,07	0,32
K ₃₈	3,4	97	0,98	0,47	0,46	0,51
K ₃₉	3,2	78	0,90	0,46	0,45	0,44
K ₄₀	0,5	45	1,88	0,14	0,13	1,74
K ₄₁	0,6	160	1,88	1,00	1,02	0,86
K ₄₂	0,3	104	1,73	0,20	0,20	1,53
K ₄₃	2,5	35	0,67	0,25	0,24	0,43

Для свіжого каталізатора значна втрата маси пов'язана з десорбцією води та вилученням ОН-груп і спостерігається лише до 300 °С. Для пропрацьованого каталізатора, який був в роботі 8 годин, спостерігається й друга стадія втрати маси приблизно 3 % мас./мас. у межах 300 – 500 °С, а також спостерігається відповідний екзоефект при 420 °С (як і в інших дослідженнях фосфатних каталізаторів [200, 236]). Втрата маси та екзоефект пояснюється згоранням вуглецю (коксу) у порах каталізатора. Для вихідного каталізатора K₃₅ втрата маса в діапазоні температур 300 – 500 °С становить 10,5 %. Зменшення питомої поверхні, загального об'єму пор та частки макропор найбільш характерним є також для немодифікованого каталізатора. В той же час, у каталізатора з кращими каталітичними властивостями спостерігається мінімальне коксоутворення (K₄₂). Зниження питомої поверхні та об'єму пор цього каталізатора також є мінімальним (табл. 3.20). Очевидно, що ГТО Ti-PO₄ каталізатор (K₄₂) має значно більший потенціал для тривалого використання.

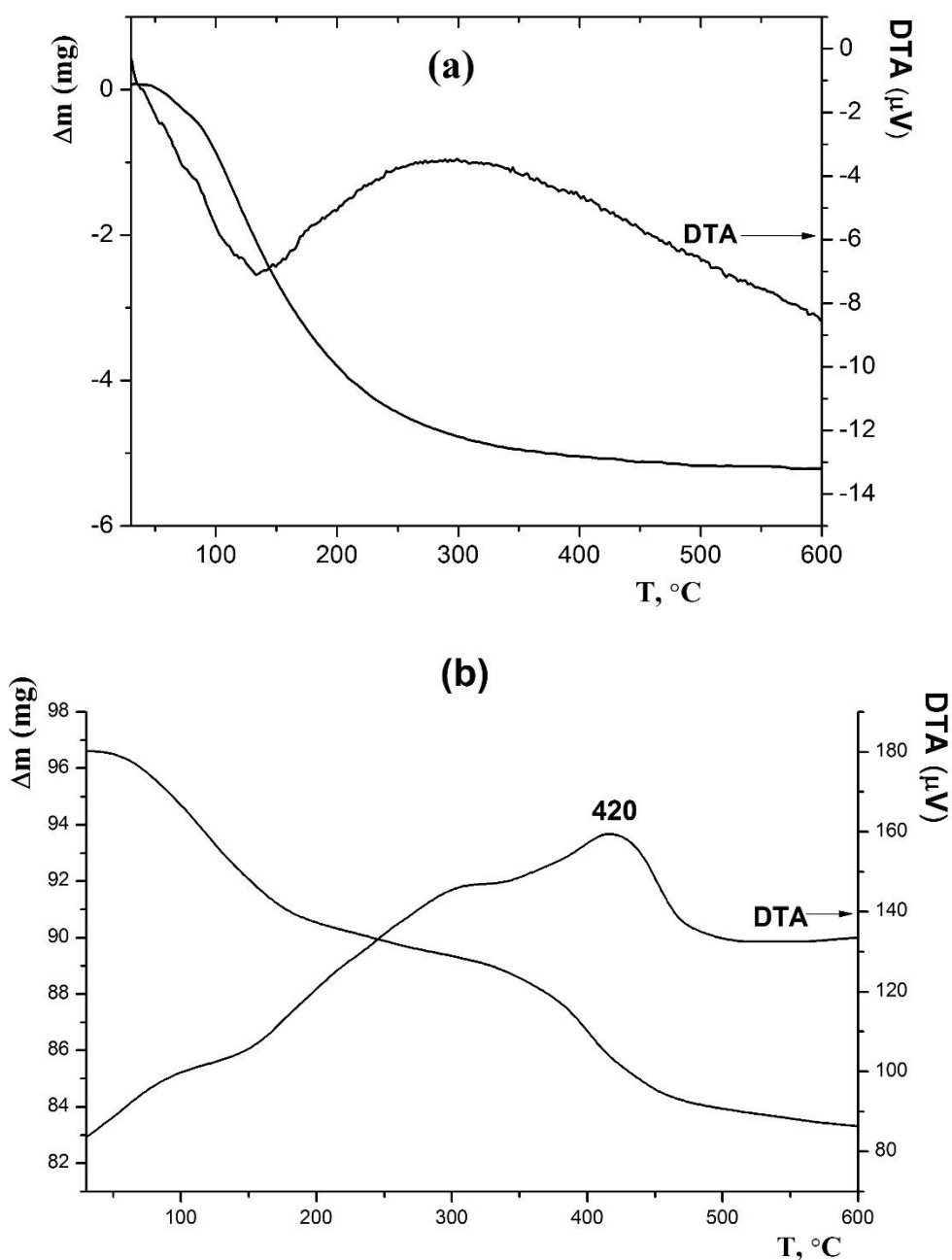


Рис. 3.61. ТГ-ДТА криві Ti-PO_4 каталізатора, модифікованого МХО гелю при 600 об/хв K_{39} (а), цей же каталізатор після роботи (б)

Підсумовуючи вплив різних методів модифікації Ti-PO_4 каталізатора, можна стверджувати, що всі три методи модифікації каталізатора (МХО, МХВО та ГТО) за певних умов мають значний позитивний вплив на ефективність каталізатора в процесі конденсації ОК з ФА. З точки зору виходу АК, МХО дає кращий результат, ніж МХВО, а ГТО – ще кращий, ніж МХО. Таким чином, ГТО є найефективнішим способом підвищення ефективності Ti-PO_4 каталізатора.

В процесах конденсації карбонільних сполук з використанням кислотних катализаторів часто спостерігається лінійна (або просто пропорційна) залежність між значеннями конверсії, як показника каталітичної активності, та питомої поверхні досліджуваних катализаторів [237 – 238]. В той же час селективність пов'язують з кислотними властивостями катализаторів, включаючи фосфати [59, 238]. У нашому випадку взаємозв'язок між конверсією оцтової кислоти та значенням питомої поверхні катализаторів не спостерігається. Подібний результат також був описаний у літературі [238]. Це може бути пов'язане з тим фактом, що для модифікації вихідного фосфату титану було застосовано різні методи обробки, які, змінюючи значення питомої поверхні катализатора, по-різному змінюють його інші фізико-хімічні властивості. Таким чином, вплив цих змін є більш комплексним. Зокрема, очікуваним є те, що кристалічна фаза модифікованих катализаторів забезпечуватиме вищу його активність, ніж рентгеноаморфна фаза вихідного катализатора (K₃₅). Як результат, катализатор K₄₂, який фактично є сумішшю гідро- та пірофосфату титану, демонструє максимальну конверсію реагентів. Такий же підхід до пояснення каталітичних властивостей можна застосувати і для катализаторів K_{40, 41}, які також приготовані в гідротермальних умовах (МХВО та ГТО відповідно).

Відомо, що селективність утворення цільових продуктів конденсації залежить від кислотних властивостей катализаторів, в тому числі і фосфатних катализаторів [213, 233, 239]. У той же час, кислотність значною мірою визначається фазовим складом фосфатів [213, 214]. Очевидно, що аморфні, гідрофосфатні і пірофосфатні кристалічні фази Ti-PO₄ відрізняються концентрацією, силою і природою кислотних центрів, а тому конверсія реагентів та селективність утворення продуктів в присутності катализаторів серії K₃₅₋₄₃ також відрізняється. Тим не менше, у нашому випадку спостерігається певна залежність селективності утворення акрилової кислоти при 350 °С від загальної кислотності, вираженої в мкмоль/м² (рис. 3.62).

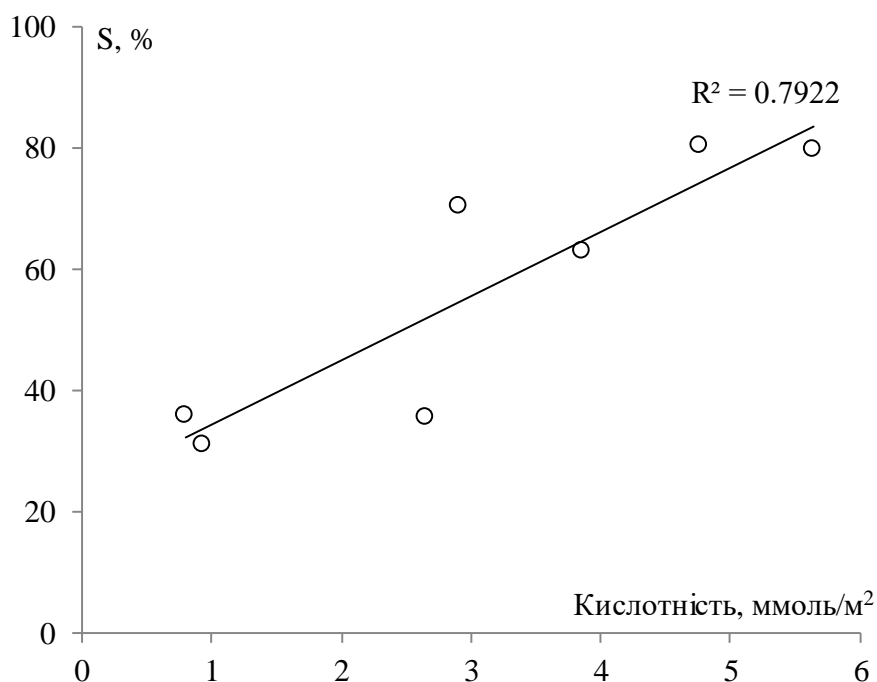


Рис. 3.62. Залежність селективності утворення АК (S, %) при 350 °С від загальної кислотності поверхні каталізаторів

Як можна бачити з рисунка, це співвідношення задовільно описано прямою лінією ($R^2 \sim 0,8$). Найбільш ефективні каталізатори (K_{37} , K_{40} та K_{42}) мають найвищу концентрацію активних центрів на одиницю поверхні (табл. 3.19). Навіть якщо питома поверхня є досить малою, як для K_{37} , каталізатор може бути ефективним завдяки повній доступності всієї поверхні для реагентів.

Селективність реакції конденсації ОК з ФА на розроблених каталізаторах K_{35-43} також може залежати від поруватої структури, а саме від розміру пор і розподілу пор за розміром. Хоча цей зв'язок не безпосередній, але порувата структура впливає на розподіл реагентів і продуктів реакції в порах різних розмірів і, як наслідок, на можливість утворення коксу в менших порах. Таким чином відбувається відкладення коксу на поверхню, активні центри блокуються і знижується селективність. Так, при порівнянні даних, що наведені в табл. 3.18 та 3.20, прослідковується залежність між селективністю утворення АК та коксоутворенням на поверхні каталізаторів. Наприклад, ступінь закоксовування вихідного каталізатора K_{35} становить 10,5 % і на цьому каталізаторі селективність утворення АК є найнижчою (4 %). В той же час, ступінь

закоксовування каталізаторів K_{35-42} становить лише 0,3 – 1,6 % і селективність утворення АК є значно вищою, а саме 68 – 80 %.

Щодо впливу поруватої структури, то можна зробити висновок, що найвища ефективність каталізаторів K_{40} і K_{42} пов'язана з їх розвиненою мезо-макропористою структурою і найбільшою серед інших каталізаторів часткою макропор (табл. 3.17). Розвинена порувата структура та великий розмір пор забезпечують добру доступність активних центрів каталізатора для реагентів, що сприяє підвищенню активності. З іншого боку, цільові продукти реакції можуть легко покинути реакційну зону, не зазнаючи подальших глибинних перетворень, і це сприяє підвищенню селективності проходження процесу. Мінімальне коксоутворення на поверхні кращих каталізаторів також підтверджує це припущення.

Використання кращого каталізатора серії K_{35-43} – каталізатора K_{42} дозволяє одержувати акрилову кислоту з виходом 61 % при селективності її утворення 80 %. Цей результат заслуговує на увагу, особливо в контексті приросту ефективності порівняно з немодифікованим $Ti-PO_4$ каталізатором [240]. Тим не менше, застосування нанесеного каталізатора $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ (K_{24}) забезпечує ще вищий вихід акрилової кислоти – 67,6 %, і, що важливіше, значно вищу селективність утворення акрилової кислоти – 90,5 %. Таким чином, каталізатор K_{24} є найбільш ефективним серед розроблених каталізаторів конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту.

3.5 Дослідження ефективності $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізаторів в процесі синтезу метакрилової кислоти за реакцією конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом

Каталітична система $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ (K_{10}) крім реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом є ефективною і у реакції конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом в метакрилову кислоту (рис. 3.63). Проте, висока селективність утворення цільового продукту (метакрилової кислоти) спостерігається лише при температурах 290 – 350 °C (77,6 – 93,4 % відповідно).

При температурі 380 °С селективність утворення метакрилової кислоти знижується до 54,4 %, в той час як при цій же температурі в реакції конденсації ОК з ФА становить 85,2 % (рис. 3.11).

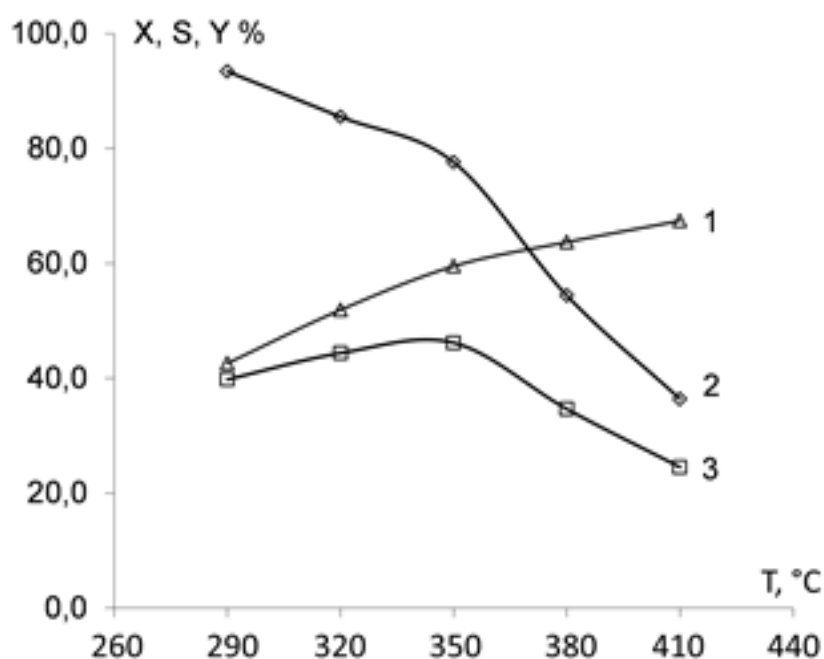


Рис. 3.63 Залежність конверсії пропіонової кислоти (1), селективності утворення метакрилової кислоти (2) та вихід метакрилової кислоти (3) від температури реакції в присутності каталізатора K_{10} .

Залежність виходу метакрилової кислоти від температури має максимум при 350 °С. Таким чином, дану температуру здійснення процесу конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом можна вважати оптимальною за виходом цільового продукту. В оптимальних умовах вихід метакрилової кислоти становить 46,2 % при селективності її утворення 77,6 % та конверсії пропіонової кислоти 59,5 %.

Гідротермальна обробка носія $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора при 150 °С протягом 3 годин дозволяє підвищити його ефективність в досліджуваному процесі. Експериментально встановлено, що оптимальними умовами за виходом метакрилової кислоти є температура 350 °С та час контакту 12 с. В зазначених умовах одержано вихід метакрилової кислоти 53,4 % при селективності її утворення 85,5 % та конверсії пропіонової кислоти 62,5 % (рис. 3.64).

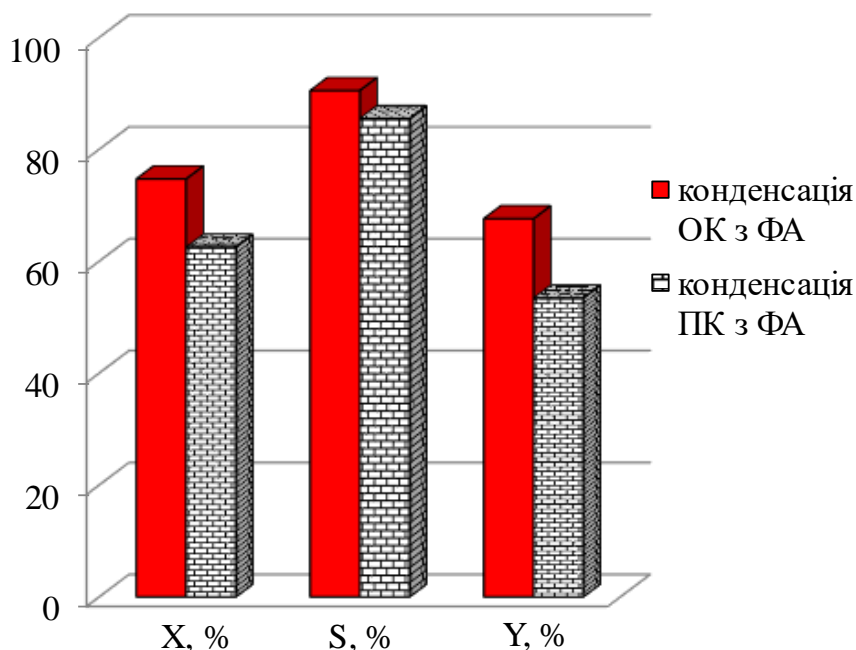


Рис. 3.64. Порівняння ефективності В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора (K₂₄) у процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту та у процесі конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом в метакрилову кислоту в оптимальних для кожного з процесів умовах

Розроблена каталітична система складу В–Р–V–W–O_x/SiO₂ (K₂₄) дозволяє підвищити вихід ненасиченої кислоти на 9,3 % порівняно з В–Р–W–O_x/SiO₂ каталізатором на необробленому носії чи на 13,2 % порівняно з В–Р–Mo–O_x/SiO₂ каталізатором на необробленому носії [241]. Проте, сумарний позитивний ефект від введення йонів ванадію та попередньої гідротермальної обробки носія є меншим ніж у процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту, де приріст виходу ненасиченої кислоти становить 17,5 % порівняно з В–Р–W–O_x/SiO₂ каталізатором на необробленому носії.

Порівнюючи ефективність каталізатора K₂₄ в процесах одержання акрилової кислоти та метакрилової кислоти видно, що розроблений каталізатор є більш ефективним саме в процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом [242-243]. Так, вихід акрилової кислоти є на 14,2 % вищим, порівняно з виходом метакрилової кислоти. Тим не менше, збільшення виходу метакрилової кислоти порівняно з каталізаторами, що містять оксиди тільки

одного з перехідних металів (Mo чи W) дозволяє стверджувати про дієвість запропонованого підходу до розроблення каталізаторів процесів конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом (введення оксидів одночасно двох перехідних металів V та W до B–P–O_x/SiO₂ композиції та попередня гідротермальна обробка носія каталізатора).

3.6 Узагальнення впливу гідротермальних методів модифікації каталізаторів

Підсумовуючи результати досліджень модифікації каталізаторів конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, можна констатувати факт, що всі розглянуті гідротермальні методи обробки носіїв та каталізаторів (мікрохвильова обробка, механохімічна обробка, гідротермальна обробка) є простим та ефективним інструментом впливу на фізико-хімічні і каталітичні властивості каталізаторів. Навіть незначні зміни фізико-хімічних властивостей каталізаторів внаслідок обробки гідротермальними методами мають значний вплив на перебіг процесу конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту.

До основних характеристик поверхні розроблених каталізаторів, які, як встановлено експериментальним шляхом, мають найбільший вплив на їх каталітичні властивості в реакціях конденсації, слід віднести:

- Розмір пор каталізаторів
- Об'єм пор каталізаторів
- Частка макропор у випадку широкого розподілу пор за розміром
- Наявність/відсутність мікропор або мезопор розміром до 8 нм
- Кислотність поверхні (ммоль/г, мкмоль/м²)
- Кислотно-основні властивості, баланс кислотних та основних властивостей
- Наявність кристалічної структури

В роботі розглянуто такі дві основні групи каталізаторів: нанесені B–P–V–W–O_x/SiO₂ каталізатори та масивні Ti-PO₄ каталізатори. Зважаючи на

принципові відмінності в будові цих груп каталізаторів, а саме наявність чи відсутність носія, інший хімічний склад, вплив гідротермальних методів обробки на ці каталізатори суттєво відрізняється і потребує окремих підходів для його оцінки.

Що стосується $Ti-PO_4$ каталізаторів, то чітким є вплив гідротермальних методів обробки на фазовий склад каталізаторів. В той час як вихідний $Ti-PO_4$ каталізатор є аморфний, то каталізатор, модифікований модифіковані гідротермальними методами мають кристалічну структуру. За впливом на формування кристалічної структури методи обробки $Ti-PO_4$ каталізаторів можна розмістити в ряд: ГТО > $MxVO$ > MxO . $Ti-PO_4$ каталізатор після ГТО у вигляді ксерогелю має чітко виражену кристалічну структуру. Формування кристалічної структури сприяє утворенню на поверхні каталізатора кислотних активних центрів. Загальна кислотність такого каталізатора є високою, концентрація активних центрів, виражена в $mkmol/m^2$ також є високою і, як наслідок, даний каталізатор показав найвищі конверсію реагентів та селективність утворення продуктів в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом. Щодо впливу поруватої структури, то можна зробити висновок, що найвища ефективність каталізаторів K_{40} і K_{42} пов'язана з їх розвиненою мезо-макропористою структурою і найбільшою серед інших каталізаторів часткою макропор (табл. 3.17).

Щодо нанесених $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізаторів, то вивчення їх фазового складу є ускладненим внаслідок низької концентрації ряду компонентів активної фази та високого вмісту аморфної фази (носія – силікагелю). Очевидно, що гідротермальна обробка носія каталізатора не має безпосереднього впливу на фазовий склад каталізаторів. Краще прослідковується вплив параметрів поруватої структури каталізаторів на його каталітичні властивості. При цьому, порувата структура впливає як безпосередньо (змінюється питома поверхня, що доступна для реагентів), так і опосередковано – розмір пор і питомої поверхні носія впливають на ступінь покриття поверхні активною фазою, на розподіл компонентів активної фази на поверхні каталізатора (створюючи певний баланс

слабких і помірної сили активних центрів), впливає на здатність каталізатора сорбувати оцтову кислоту (створюючи певний баланс кислотно-основних властивостей каталізатора) і, таким чином, впливає на активність та селективність каталізатора.

На основі експериментальних даних встановлено, що механохімічна обробка у воді дозволяє суттєво підвищити питому поверхню каталізатора та об'єм пор, розмір пор дещо зменшується (табл. 3.21). Гідротермальна обробка дозволяє досить чітко контролювати збільшення розміру пор, збільшувати доступну для реагентів поверхню за низьких температур обробки і зменшувати при високих (табл. 3.21, 3.10).

Таблиця 3.21

Параметри поруватої структури кращих каталізаторів конденсації

№	Умови обробки	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$d_{\text{пор}}$, нм	X, %	S, %	Y, %	Умови реакції, T, °C / τ , с
K ₁₀	Без обробки	238,0	0,74	9,7	64,1	89,0	57,0	380 / 8
K ₁₄	МХВО, 195 °C	242,1	0,71	9,6	71,4	83,5	59,6	380 / 8
K ₁₇	МХО, 300 об/хв	383,3	0,98	7,8	72,1	91,3	65,8	380 / 8
K ₂₄	ГТО, 150 °C	193,0	0,72	12,6	74,7	90,5	67,6	380 / 8

Щодо здійснення реакцій конденсації, то найбільш ефективним методом модифікації як масивних, так і нанесених каталізаторів є гідротермальна обробка. Закономірності залежностей параметрів перебігу процесу конденсації (конверсія, селективність) від поруватої структури каталізатора чи його кислотно-основних властивостей слід розглядати в межах однотипних серій каталізаторів. При переході до каталізаторів іншого хімічного складу зазначені вище закономірності слід досліджувати додатково.

В той же час, можна виділити основні фактори, які зберігають актуальність (застосовність) для широкого спектру каталітичних систем.

Збільшенню конверсії сприяє:

Збільшення доступної поверхні каталізаторів. Загалом це виражається наявністю пор розміром 10 нм і більше. Тим не менше, при розробленні каталізатора слід зважати на те, що надмірне збільшення розміру пор неминуче призведе до зниження питомої поверхні каталізатора, що доступна для реагентів (3.65).

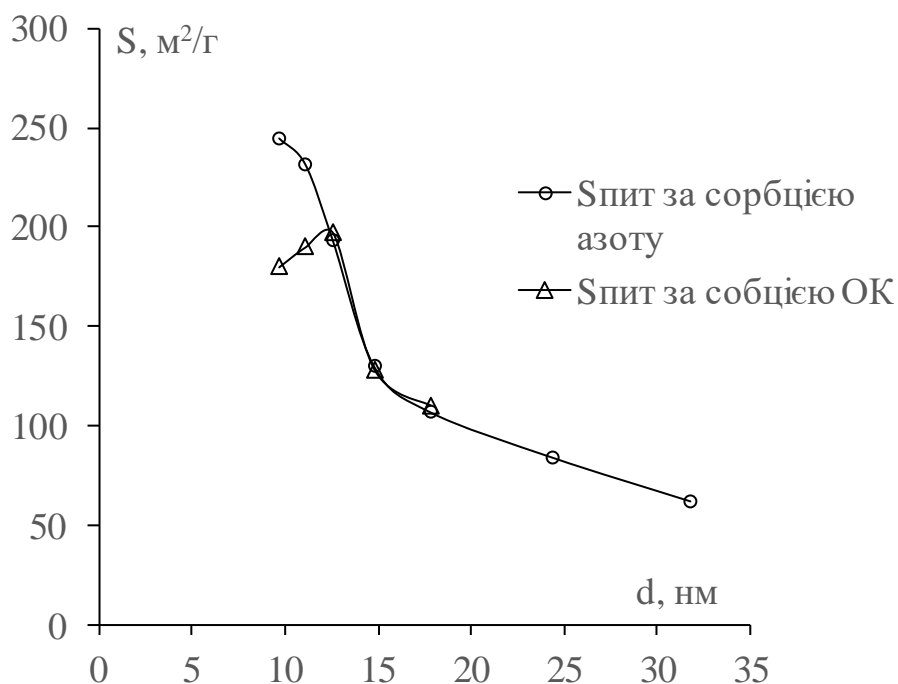


Рис. 3.65. Залежність питомої поверхні (S , $\text{м}^2/\text{г}$) В-Р-В-В- O_x/SiO_2 каталізатора, що розрахована методами термодесорбції азоту та сорбції оцтової кислоти від розміру пор (d , нм)

Збільшенню селективності сприяє:

Збільшення об'єму пор, розміру пор та частки макропор у випадку широкого розподілу пор за розміром. Наявність дрібних пор (8 нм і менше), як правило, не дозволяє одержати високоселективний каталізатор синтезу АК за реакціями конденсації. До зниження селективності також призводить збільшення частки мікропор у випадку нерівномірного розподілу пор за розміром.

Типовим для поруватих матеріалів, на зразок силікагелів, алюмосилікатів, оксиду алюмінію та інших є доволі широкий розподіл пор за розміром, а головне

– присутність певної частки дрібних пор (8 нм і менше). Застосування гідротермальної обробки носія чи готового каталізатора якраз дозволяє змістити розподіл пор в сторону пор вищого розміру і зменшити частку дрібних пор, в яких активно відбуваються процеси коксоутворення, а селективність утворення цільового продукту реакцій конденсації є меншою.

Підсумовуючи, можна сказати, що найбільш перспективними каталізаторами реакцій конденсації є каталізатори кислотного типу, що володіють питомою поверхнею в межах 100 – 200 м²/г, мають розмір пор 10 – 20 нм, об'єм пор 0,5 – 1,0 см³/г та не містять мікропор чи мезопор розміром менше 8 нм. Гідротермальна обробка носія чи готового каталізатора є простим та дієвим інструментом для досягнення зазначених характеристик каталізаторів на основі силікагелю. Додаткові дослідження В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів на основі аеросилів (SiO₂) різних марок підтверджують, що каталізатори, які мають параметри поруватої структури в зазначених межах є ефективними в реакціях конденсації [239].

3.7 Висновки

1. На основі систематичних досліджень показано, що підвищення ефективності складних оксидних каталітичних систем процесів конденсації, що забезпечують вихід цільового продукту вище 50 % можливо досягти лише в комплексі оптимізації як складу так і поруватої структури каталізаторів; в результаті дослідження методів модифікації поверхні носіїв та каталізаторів на їх основі показано, що найвищу ефективність для зазначеної групи каталізаторів у процесах конденсації має гідротермальна обробка носія каталізатора перед нанесенням активної фази.
2. Встановлено, що часткова заміна вольфраму на ванадій (від 20 до 80 %) у В–Р–W–O_x/SiO₂ каталізаторі дозволяє суттєво підвищити його ефективність у процесі одержання акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом. Оптимальним за складом є В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатор з атомним співвідношенням компонентів В:Р:V:W=3:1:0,18:0,12.

- Використання даного каталізатора дозволяє одержувати АК з виходом 57,0 % при селективності її утворення 89,0 % та конверсії оцтової кислоти 64,1 %.
3. Показано, що мікрохвильова, механохімічна та гідротермальна обробка носія чи $B-P-W-O_x/SiO_2$ каталізатора на його основі є простим та дієвим інструментом впливу на каталітичні властивості розроблених каталізаторів, який дозволяє підвищити вихід акрилової кислоти в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом.
 4. Встановлено, що гідротермальна обробка носія $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора (при температурі 150 °С протягом 3 годин) перед нанесенням активної фази дозволяє підвищити вихід акрилової кислоти до 67,6 % при селективності її утворення 90,5 % та конверсії оцтової кислоти 74,7 %.
 5. Визначено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу конденсації ОК з ФА: температура процесу 380 °С, час контакту 8 с.
 6. Встановлено, що гідротермальна обробка носія $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора має суттєвий вплив на його порувату структуру. Підвищення температури гідротермальної обробки носія (від 100 до 250 °С) супроводжується збільшенням розміру пор носія, а також $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора на його основі. При цьому розмір пор монотонно зростає, а питома поверхня (визначена за термодесорбцією азоту) зменшується.
 7. Встановлено, що в процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом максимальні значення селективності утворення АК спостерігаються за середнього розміру пор $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора 12,6 нм.
 8. Порувата структура $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора впливає на його каталітичні властивості як безпосередньо (змінюється питома поверхня, що доступна для реагентів), так і опосередковано – розмір пор і питома поверхня впливає на ступінь покриття поверхні активною фазою, на розподіл компонентів активної фази на поверхні каталізатора (створюючи певний баланс слабких і помірної сили активних центрів), впливає на здатність каталізатора сорбувати оцтову кислоту (створюючи певний баланс кислотно-

основних властивостей каталізатора) і, таким чином, впливає на активність та селективність каталізатора.

9. Встановлено, що природа носія впливає на ефективність В–Р–V–W–O_x каталізаторів, при цьому найвищі селективність та вихід акрилової кислоти в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом одержано при використанні носіїв SiO₂ та TiO₂ (анатаз). Вихід акрилової кислоти при цьому становить 67,6 та 58,8 % при селективності 90,5 та 92,1 % відповідно.
10. Встановлено, що гідротермальна обробка є ефективною і для модифікації масивних каталізаторів складу Ti-PO₄. Застосування гідротермальної обробки Ti-PO₄ (при 300 °С протягом 3 годин) дозволяє одержувати АК на даному каталізаторі з виходом за один прохід 61,0 % при селективності утворення акрилової кислоти 80 %. При цьому немодифікований Ti-PO₄ каталізатор є майже неактивним в досліджуваному процесі.
11. Показано, що високою активністю та селективністю в реакції конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту характеризуються каталізатори з питомою поверхнею в межах 90 – 200 м²/г, розміром пор 10 – 20 нм, об'ємом пор 0,5 – 1,0 см³/г та не містять мікропор чи мезопор розміром менше 8 нм.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Небесний Р.В. Дослідження процесу одержання акрилової кислоти за допомогою 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.
2. Nebesnyi R. Methacrylic acid gas-phase obtaining over B₂O₃–P₂O₅–MoO₃/SiO₂ catalysts / R. Nebesnyi // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – 2013. - № 70 (1043). – Р. 200-2004.

3. Дмитрук Ю.В. Одержання акрилової кислоти на аеросильних каталізаторах / Ю.В. Дмитрук, Н.І. Лапичак, Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда, О.О. Мацьків, В.О. Зажигалов // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С. 136–139.
4. Небесний Р.В. Одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації на $V_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$ 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. – 2015. – № 812. – С. 147–151.
5. Nebesnyi R. Complex oxide catalysts of acrylic acid obtaining by aldol condensation method / R. Nebesnyi // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – V. 1, N 6(73). – P. 13-16.
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. – 2016. – № 841. – С. 113–118.
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.– 2016.- № 25. - С.41-44.
8. Небесний Р. В. Модифікація поруватої структури V-Ti-PO₄ 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. – 2016. – №5 (229). – С. 38-41.

9. Шпирка І.І. Синтез VPO каталізаторів та їх використання для одержання акрилової кислоти з оцтової кислоти та формальдегіду / І.І. Шпирка, Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда // Вісник східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля. – 2017. – №5 (235). – С. 106-110.
10. Шпирка І.І. Одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на V-TiPO₄ каталізаторах / І. І. Шпирка, Р. В. Небесний, З. Г. Піх, В. В. Сидорчук, В. В. Івасів, С. В. Халамейда, К. В. Завалій // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2017. – № 32 (1254). – С. 117-122.
11. 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. Sydoruchuk, Yu. Nebesna, I. Shpyrka, B. Charnas, K. Kucio // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2018 – P. 807- 825.
12. Шпирка І.І. Одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом в присутності В–Р–W–V–O_x каталізаторів на мезопористих носіях / І.І. Шпирка, Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда, О.В. Цимбаліста, Х.Р. Хома // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2018. – №28(6). – С. 89–92.
13. Кубіцька І.І. Одержання акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на В–Р–W–V–O_x каталізаторах на основі аеросилів різних марок / І.І. Кубіцька, А.А. Комарецька, Р.В. Небесний // Вісник східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля. – 2018. – №7(248). – С. 38-42.
14. Небесний Р. В. Синтез акрилової кислоти на В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторах, модифікованих механохімічною обробкою / Р. В. Небесний, І. І. Кубіцька, Т. В. Харандюк // Науковий вісник НЛТУ України. – 2019. – т. 29, № 2. – С. 131–134.

РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА МЕТИЛАКРИЛАТУ ОКИСНЮВАЛЬНОЮ КОНДЕНСАЦІЄЮ МЕТАНОЛУ З ОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ

Синтез ненасичених карбонових кислот, зокрема, АК та МАкр, незважаючи на тип використовуваної сировини, є багатостадійним процесом. Значна кількість стадій зумовлює суттєві капітальні та експлуатаційні витрати таких виробництв. Розділення продуктів між різними стадіями синтезу додатково збільшує енергетичні затрати. Саме тому вельми перспективним є пошук можливостей суміщення окремих стадій хімічного синтезу, що допомогло б значно знизити собівартість виробництва.

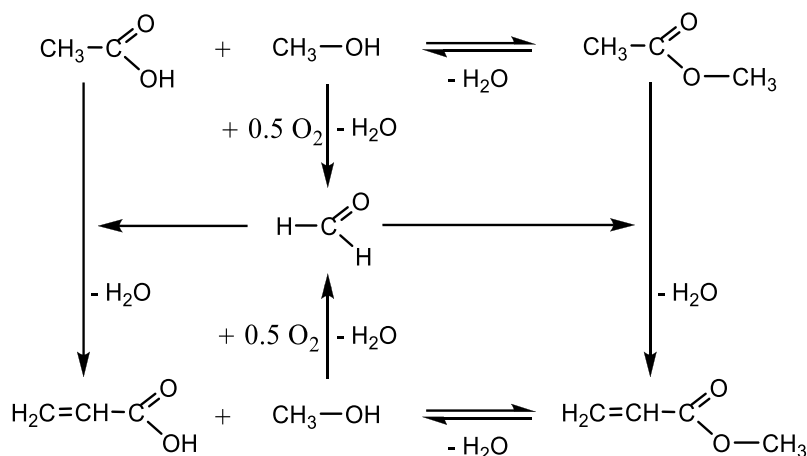
Синтез акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом належить до найбільш перспективних методів її одержання. Впровадження даного методу дозволить одержувати акрилатні мономери з доступної сировини за схемою: біомаса/вугілля/метан – синтез-газ – метанол – формальдегід та оцтова кислота – акрилова кислота – метилакрилат. Проте, ще більш перспективним методом одержання акрилатних мономерів, може стати окиснювальна конденсація метанолу з оцтовою кислотою [244-248]. Так, утворення в процесі, крім акрилової кислоти, метилакрилату дозволяє позиціонувати даний метод як метод сумісного одержання одразу двох цінних мономерів – акрилової кислоти та метилакрилату. Впровадження даного методу виробництва акрилової кислоти та метилакрилату дозволяє виключити дві стадії: окиснення метанолу у формальдегід та естерифікацію акрилової кислоти до метилакрилату. Кожна з цих стадій у промисловості відбувається в окремих реакторах. Таке спрощення технологічного процесу дозволить знизити капітальні та експлуатаційні витрати та, як наслідок, підвищити техніко-економічні показники роботи виробництва.

Аналіз останніх тенденцій вдосконалення каталізаторів окиснення метанолу до формальдегіду свідчить про все частіше використання оксидних кислотних каталізаторів для здійснення даного процесу (оксидів заліза,

молібдену та ванадію) [249]. В попередніх дослідженнях розроблено ряд каталітичних систем процесу конденсації оцтової кислоти з формальдегідом на основі оксидів бору, фосфору, ванадію та вольфраму, які також є кислотними каталізаторами [250]. З цих міркувань доцільним є сумістити процес окиснення метанолу до ФА та процес конденсації ФА з ОК на одному каталізаторі, де утворений при окисненні метанолу ФА вступатиме в реакцію конденсації з ОК з утворенням АК. Такий підхід до синтезу акрилової кислоти створює перспективи зменшення кількості стадій її виробництва.

В попередньому розділі розроблено ефективні каталітичні системи складу $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ і саме її вирішено використати для здійснення процесу окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою. Крім того, в попередньому розділі встановлено, що попередня ГТО каталізатора має суттєвий вплив на його каталітичні властивості у реакції альдольної конденсації. Таким чином, доцільним є дослідження впливу ГТО кращого каталізатора на його ефективність у процесі синтезу акрилової кислоти окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою.

При здійсненні реакції окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою у реакційному середовищі водночас присутні кислота (ОК) та спирт (метанол), а також каталізатор кислотного типу. Це створює можливість проходження, окрім реакцій окиснення та альдольної конденсації, також реакції естерифікації оцтової кислоти з метанолом в метилацетат. Крім того, утворена в реакції конденсації акрилова кислота в свою чергу також може вступати в реакцію естерифікації з утворенням метилакрилату. Загалом, реакції, які можуть відбуватися в процесі окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом, можна зобразити наступним чином:



Отже, важливим є дослідження можливості протікання даних реакцій на розроблених В-Р-В-В-О_x/SiO₂ катализаторах.

4.1 Дослідження ефективності В-Р-В-В-О_x/SiO₂ катализатора в реакціях окиснення метанолу, естерифікації оцтової та акрилової кислот з метанолом

Окиснення метанолу

Принциповою умовою утворення акрилової кислоти окиснювальною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом є можливість розроблених В-Р-В-В-О_x/SiO₂ катализаторів окиснювати метанол до формальдегіду. З метою встановлення такої можливості виконано ряд експериментів, що підтверджують перетворення метанолу у формальдегід в тих же умовах, що і конденсація формальдегіду з оцтовою кислотою: температура 300 – 400 °С, час контакту 8 с (рис. 4.1).

Як видно з рис. 4.1, розроблені В-Р-В-В-О_x/SiO₂ каталітичні системи є вельми ефективними для синтезу формальдегіду окисненням метанолу. Так, вихід ФА за температури 400 °С становить понад 90 % і понад 80 % для катализаторів на основі необробленого і обробленого ГТО носіїв відповідно. Значного виходу ФА вдається досягти за температур проведення процесу 350 °С і вище; таким чином, можна розраховувати на те, що саме в температурному

інтервалі 350 – 400 °С слід очікувати хороших виходів акрилової кислоти в реакції окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою.

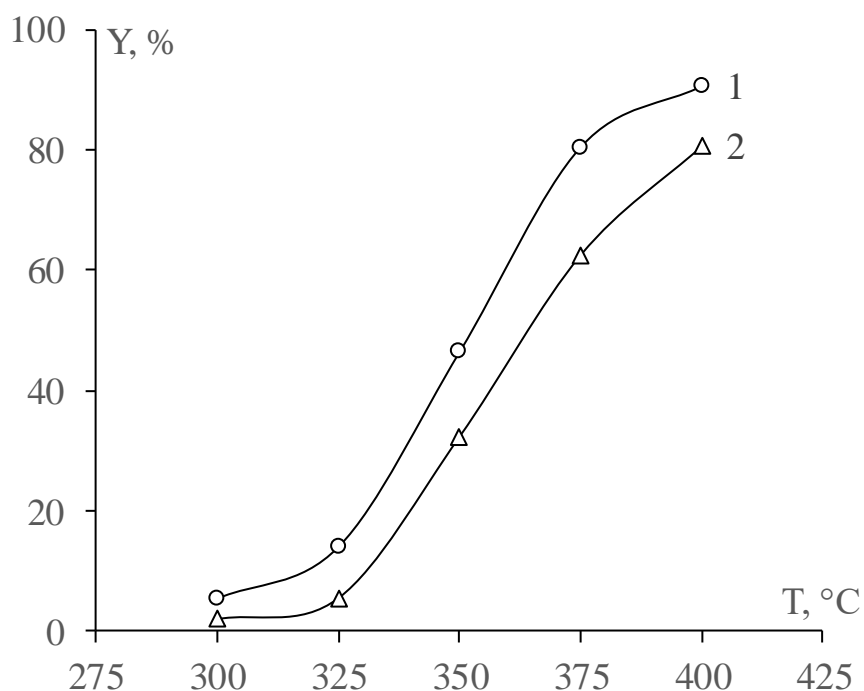


Рис. 4.1. Вплив температури на вихід ФА в процесі окиснення метанолу в присутності В–Р–V–W–O_x каталізаторів на необробленому (1) і на обробленому ГТО при 150 °С (2) носіях. Час контакту 8 с, мольне співвідношення [метанол : кисень] = [1 : 1].

Помітним є те, що вихід ФА на каталізаторі, носій якого пройшов ГТО, є нижчим порівняно з необробленим каталізатором, і за температур процесу 300 – 325 °С не перевищує 5,5 %. Тим не менше, на даному каталізаторі нижчою є і кількість продуктів деструктивного окиснення (оксидів вуглецю). Так, вихід оксидів вуглецю за температури 400 °С становить 7,8 % та 3,8 % для необробленого і обробленого каталізаторів, і 3,7 та 1,5 % для необробленого і обробленого каталізаторів за температури 375 °С відповідно (при використанні як окисника кисню; при використанні повітря утворення оксидів вуглецю на немодифікованому каталізаторі не спостерігалось до 350 °С включно, а на модифікованому каталізаторі до температури 400 °С включно). Цікаво, що при орієнтовно однакових виходах оксидів вуглецю – 3,7 – 3,8 %, вихід ФА для каталізатора, носій якого пройшов попередню ГТО, є вищим порівняно з

необробленим каталізатором, і становить відповідно 62,6 % та 46,5 % (рис. 4.1). За температур здійснення процесу окиснення до 350 °С включно на обох каталізаторах утворення продуктів деструктивного окиснення не спостерігалось.

Естерифікація оцтової та акрилової кислот з метанолом

Виконання тестових реакцій естерифікації оцтової та акрилової кислот з метанолом в умовах реакції (температура 300 – 400 °С, час контакту 8 с) підтверджує протікання реакцій естерифікації (рис. 4.2 – 4.4).

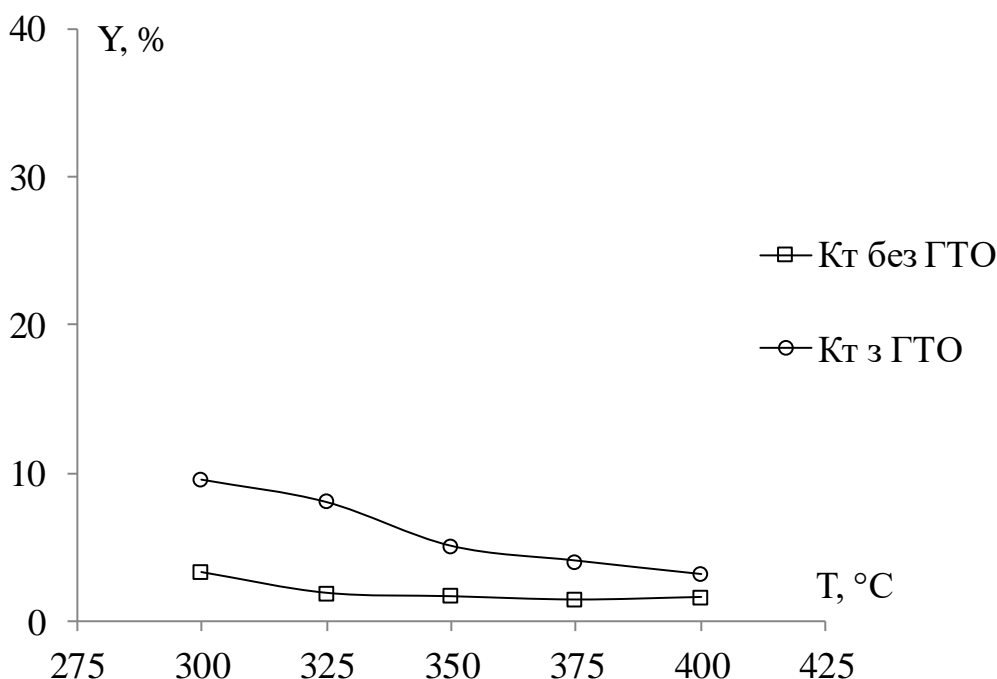


Рис. 4.2. Залежність виходу метилакрилату (Y, %) від температури реакції (T, °C) в процесі естерифікації акрилової кислоти з метанолом в присутності В–Р–V–W–O_x каталізаторів (з необробленим і обробленим ГТО при 150 °С носіями). Час контакту 8 с, мольне співвідношення [АК : метанол] = [1 : 1]

Реакція естерифікації акрилової кислоти з метанолом відбувається з дуже високою селективністю (утворення інших продуктів, крім метилакрилату, не спостерігається). Вихід метилакрилату на В–Р–V–W–O_x каталізаторі з попередньо обробленим ГТО носієм (К₂₄) зменшується від 9,6 % до 3,1 % в інтервалі температур 300 – 400 °С відповідно. На необробленому каталізаторі

(K_{10}) вихід метилакрилату є нижчим і зменшується від 3,2 до 1,6 % в інтервалі температур 300 – 400 °С. Загалом, вихід естерів в умовах реакції є невисоким.

Зниження виходу МА при збільшенні температури (рис. 4.2) очевидно пов'язано з тим, що реакції естерифікації за помірних температур відбуваються доволі легко, а ось при підвищенні температури рівноважна реакція естерифікації зміщується вліво, в сторону гідролізу естеру до кислоти і спирту.

Реакція естерифікації оцтової кислоти з метанолом відбувається із значно нижчою селективністю внаслідок утворення ацетону. Ацетон, утворення якого спостерігається в умовах реакції, очевидно, є продуктом кетонізації оцтової кислоти (конденсації двох молекул оцтової кислоти).

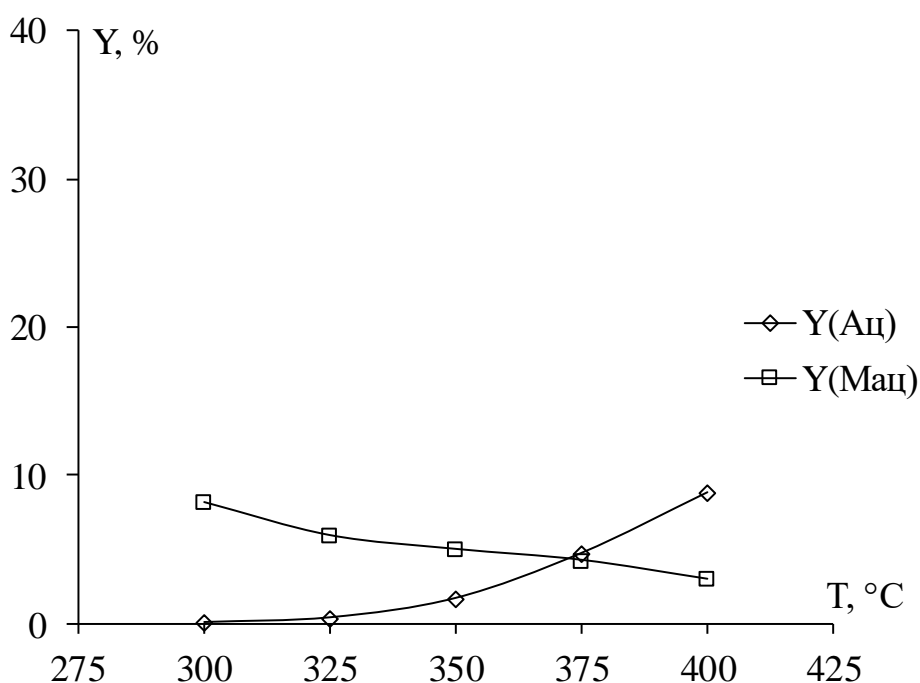


Рис. 4.3. Залежність виходу метилацетату та ацетону (Y, %) від температури реакції (T, °C) в процесі естерифікації оцтової кислоти з метанолом в присутності В-Р-В-В-О_x каталізатора з необробленим носієм (K_{10}). Час контакту 8 с, мольне співвідношення [ОК : метанол] = [1 : 1]

Як і у випадку естерифікації АК з метанолом, у реакції естерифікації ОК з метанолом вихід естеру є вищим на каталізаторі з модифікованим носієм (рис. 4.2 – 4.4). Максимальний вихід метилацетату становить 8,3 % та 10,8 % на каталізаторах K_{10} та K_{24} відповідно при температурі 300 °С. З підвищенням

температури вихід МАц поступово спадає, починаючи від температури 350 °С накопичується ацетон. Важливо, що на каталізаторі K_{24} максимальний вихід ацетону є вдвічі нижчим, ніж на каталізаторі K_{10} – 4,4 % та 8,9 % відповідно.

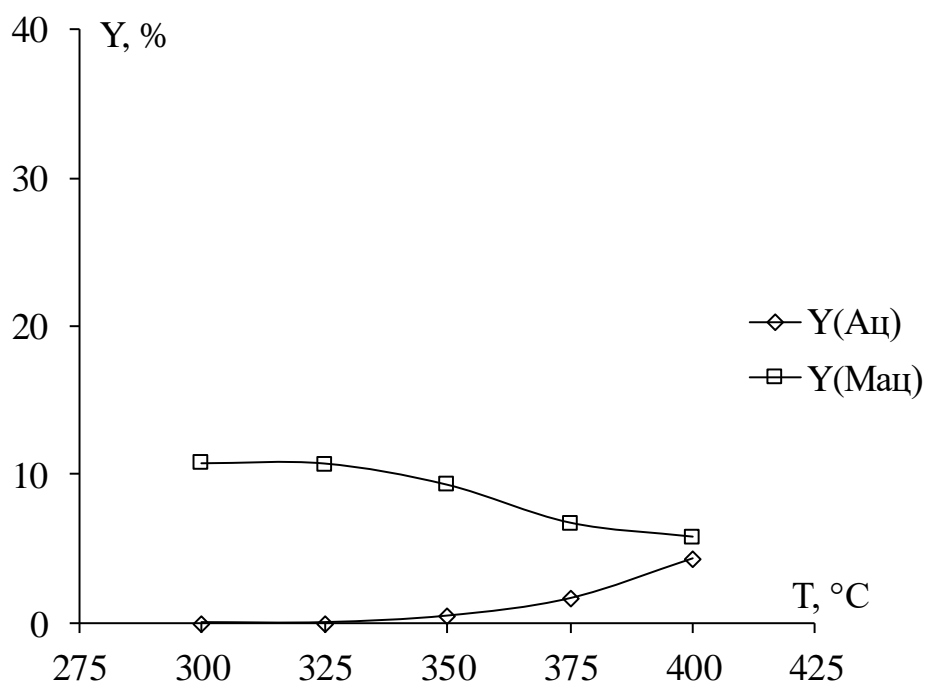


Рис. 4.4. Залежність виходу метилацетату та ацетону (Y, %) від температури реакції (T, °C) в процесі естерифікації оцтової кислоти з метанолом в присутності В-Р-В-В-О_x каталізатора з обробленим носієм (K_{24}). Час контакту 8 с, мольне співвідношення [ОК : метанол] = [1 : 1]

Підсумовуючи результати тестових реакцій естерифікації оцтової та акрилової кислот з метанолом, слід зауважити наступне:

- І оцтова кислота, і акрилова кислота в умовах реакції вступають в реакцію естерифікації з метанолом, утворюючи відповідні естери;
- При естерифікації акрилової кислоти з метанолом єдиним продуктом є метилакрилат, і це вказує на те, що акрилова кислота не вступає в реакції з іншими молекулами акрилової кислоти, є стійкою в умовах реакції;
- Попередня ГТО носія В-Р-В-В-О_x каталізатора підвищує його ефективність не тільки в реакції альдольної конденсації ОК з ФА (розділ 3), а і в реакціях естерифікації;

- Попередня ГТО носія В-Р-В-В-О_x каталізатора дозволяє знизити селективність утворення побічного продукту – ацетону та загалом позитивно впливає на каталітичні властивості.

Гідроліз метилацетату та метилакрилату

Як відомо, реакції естерифікації кислот з метанолом є зворотними хімічними реакціями. У випадку присутності у реакційній системі води на каталізаторах кислотного типу рівновага може бути легко зміщена в сторону утворення кислоти та відповідного спирту. Продуктом конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, як і окиснення метанолу, є вода, а отже, в реакції окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою вода завжди присутня і при цьому накопичується з часом. Саме тому важливим є встановлення закономірностей гідролізу метилацетату та метилакрилату на В-Р-В-В-О_x каталізаторах в умовах реакції.

Тестові реакції гідролізу метилацетату та метилакрилату за мольного співвідношення [естер : вода] = [1 : 1] підтверджують швидке протікання гідролізу естерів на В-Р-В-В-О_x каталізаторах в умовах реакції (рис. 4.5 – 4.7).

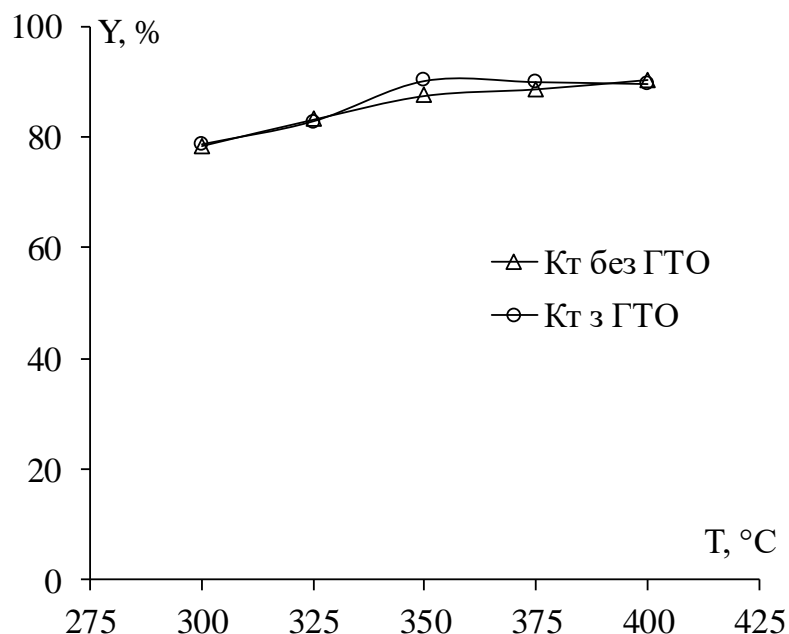


Рис. 4.5. Залежність виходу акрилової кислоти (Y, %) від температури реакції (T, °C) в процесі гідролізу метилакрилату в присутності В-Р-В-В-О_x каталізаторів (з необробленим і обробленим ГТО при 150 °C носіями). Час контакту 8 с, мольне співвідношення [МА : вода] = [1 : 1]

У випадку гідролізу метилакрилату як на вихідному, так і на модифікованому В–Р–V–W–O_x каталізаторах (рис. 4.5) єдиним продуктом є акрилова кислота (та спирт в еквімолярній кількості). Конверсія метилакрилату та, відповідно, вихід акрилової кислоти становлять 78 – 90 % за температури 300 – 400 °С відповідно.

Вихід оцтової кислоти при гідролізі метилацетату зі зростанням температури до 350 °С збільшується, а далі поступово зменшується. Це пов'язано з тим, що при гідролізі метилацетату як на вихідному каталізаторі (K₁₀), так і на каталізаторі з ГТО носієм (K₂₄) при температурах понад 350 °С, крім оцтової кислоти, утворюється ацетон – продукт подальшої взаємодії оцтової кислоти (рис. 4.6, 4.7).

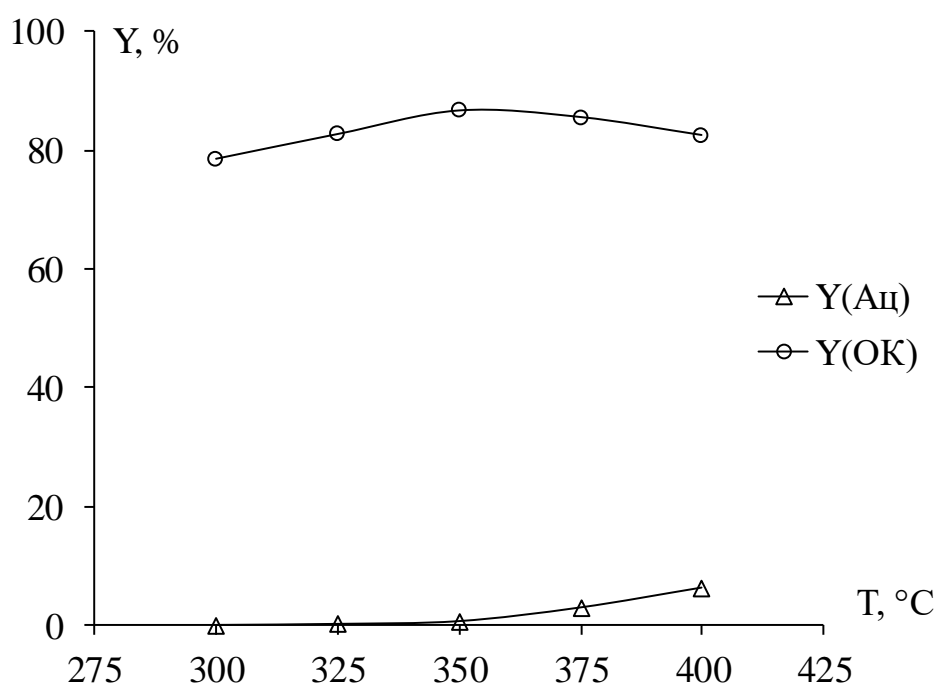


Рис. 4.6. Залежність виходу оцтової кислоти та ацетону (Y, %) від температури реакції (T, °С) в процесі гідролізу метилацетату в присутності В–Р–V–W–O_x каталізатора з необробленим носієм (K₁₀). Час контакту 8 с, мольне співвідношення [МАц : вода] = [1 : 1]

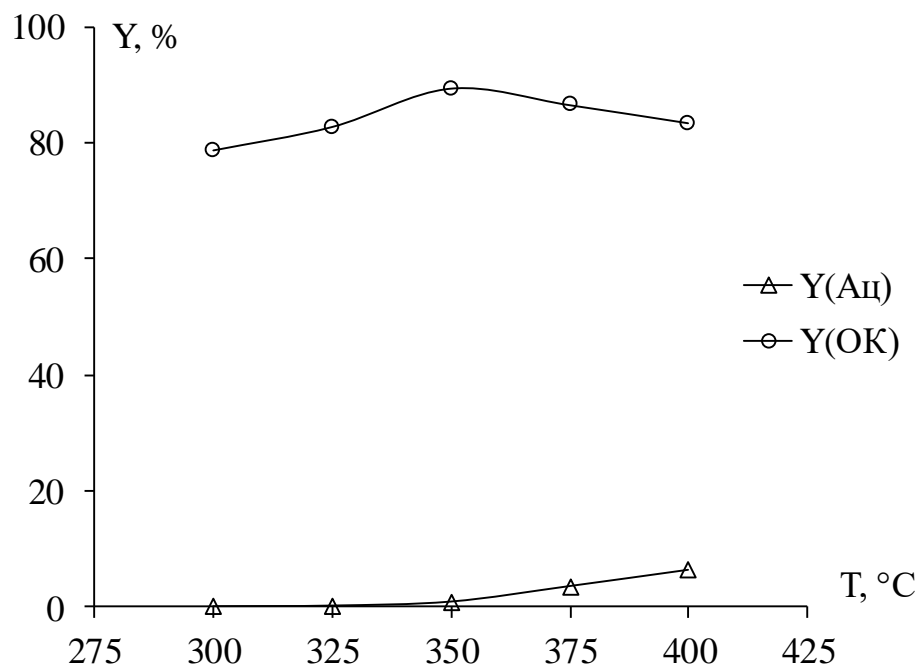


Рис. 4.7. Залежність виходу оцтової кислоти та ацетону (Y, %) від температури реакції (T, °C) в процесі гідролізу метилацетату в присутності В–Р–V–W–O_x каталізатора з обробленим носієм (K₂₄). Час контакту 8 с, мольне співвідношення [МАц : вода] = [1 : 1]

Підсумовуючи результати тестових реакцій гідролізу метилацетату та метилакрилату, слід зауважити наступне:

- Метилацетат та метилакрилат в умовах реакції вступають в реакцію з водою (гідролізують), утворюючи відповідні кислоти та метанол;
- При гідролізі метилакрилату продуктами є акрилова кислота і метанол; подальших перетворень зазначених продуктів в умовах реакції не спостерігається;
- Гідроліз метилацетату та метилакрилату в умовах реакції відбувається дуже легко, і попередня гідротермальна обробка носія каталізатора не несе суттєвого впливу на перебіг даного процесу.

4.2. Окиснювальна конденсація оцтової кислоти з метанолом в акрилову кислоту та метилакрилат на В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторах, модифікованих гідротермальною обробкою носія

Комплексні дослідження процесу окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою виконано на кращому В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторі (K₂₄) – каталізаторі на основі силікагелю, обробленого гідротермальним методом при 150 °С [251-254]. Досліджено вплив технологічних параметрів здійснення процесу, а саме температури, часу контакту та співвідношення вихідних реагентів на конверсію реагентів, селективність утворення та вихід АК і МА [255].

Оскільки в реакційній зоні присутній кисень (повітря), а температура процесу є доволі високою (300 – 400 °С), можливим є протікання процесів повного окиснення вихідних реагентів (оцтової кислоти та метанолу). Перебіг процесів деструктивного окиснення контролювали за кількістю утвореного діоксиду вуглецю (монооксид вуглецю утворювався в кількості, що значно менша кількості діоксиду вуглецю, і тому в разі його утворення розрахунок проводили на сумарну кількість оксидів вуглецю). Необхідно взяти до уваги, що СО₂ також утворюється за реакцією конденсації (кетонізації) оцтової кислоти з утворенням ацетону. Тому, ознакою протікання деструктивного окиснення є перевищення кількості утвореного в процесі СО₂ над розрахунковою кількістю СО₂, що утворюється в реакції кетонізації (є еквівалентною кількості утвореного ацетону – розділ 1). Експериментально встановлено, що на каталізаторі K₂₄ в досліджуваному діапазоні температур (300 – 400 °С) при відношенні ОК/кисень до 0,5 кількість діоксиду вуглецю, що утворюється в процесі окиснювальної конденсації, добре співпадає з розрахунковою кількістю діоксиду вуглецю, що утворюється при протіканні реакції кетонізації оцтової кислоти. Отже, за даних умов продукти деструктивного окиснення не утворюються. Саме тому, подальші дослідження проводили при співвідношенні [ОК : метанол : кисень] = [1 : 1 : 0,5].

Вплив часу контакту на процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою

Дослідження здійснювали при використанні каталізатора K_{24} в інтервалі часу контакту 4 с – 16 с при температурі 350 °С, окисник – кисень (об'ємне співвідношення [ОК : кисень] = [1 : 0,5]).

При часі контакту 4 с основним продуктом реакції є метилацетат (селективність утворення 69,7 %). При зростанні часу контакту до 8 с селективність утворення МАц плавно зменшується, а при подальшому збільшенні часу контакту до 16 с – виходить на плато. Зменшення селективності за метилацетатом пов'язане з його гідролізом. На початковому етапі реакції метилацетат утворюється легко, а далі гідролізує у зв'язку із збільшенням концентрації води в реакційній системі внаслідок проходження реакцій конденсації. Дані результати узгоджуються з даними досліджень окремо реакцій естерифікації оцтової та акрилової кислот та гідролізу їх естерів (розділ 4.1).

При зростанні часу контакту селективність утворення акрилатів, навпаки, плавно зростає (рис. 4.8). Селективність утворення АК зростає при збільшенні часу контакту від 4 с до 8 с і становить 21 %. Подальше збільшення часу контакту від 8 с до 16 с не впливає на селективність утворення АК. Селективність утворення АЦ при зростанні часу контакту рівномірно зменшується в усьому досліджуваному інтервалі часу контакту.

Вихід МАц, АК, АЦ, МА плавно збільшується зі зростанням часу контакту (рис. 4.9). Максимальне значення виходу АК одержано за часу контакту 16 с і становить 6,9 %.

При збільшенні часу контакту від 4 до 16 с ефективна сумарна селективність (розрахована за формулою 2.4) утворення акрилатів дещо зростає. Сумарний вихід акрилатів при збільшенні часу контакту до 8 с зростає, а далі плавно виходить на плато (рис. 4.10). Аналіз даних, що наведені на рис. 4.9 та 4.10, дозволяє вважати оптимальним часом контакту 8 с при 350 °С. За даних умов вихід акрилової кислоти становить 6,3 %. Підвищення часу контакту до 16 с

майже не супроводжується збільшенням виходу акрилової кислоти. Сумарний вихід акрилатів становить 9,1 %.

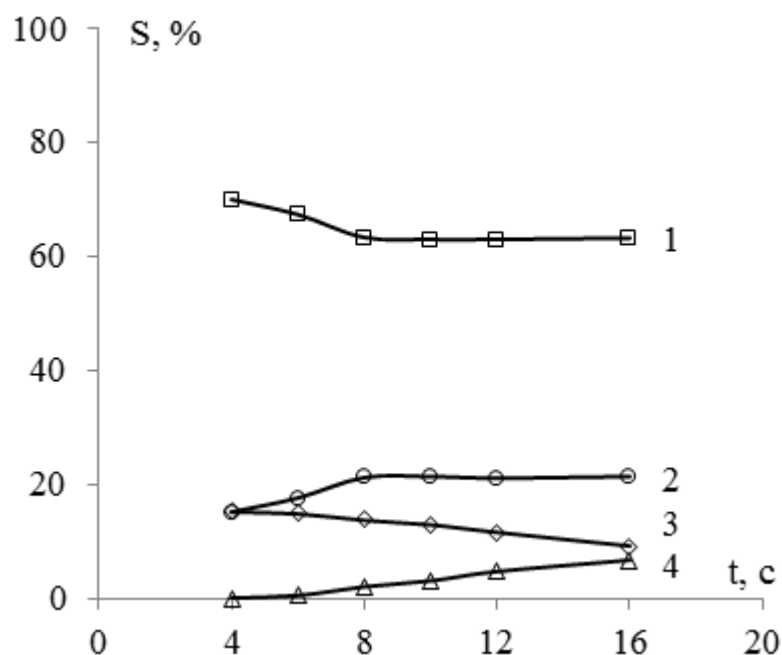


Рис. 4.8. Залежність селективності утворення МАц (1), АК (2), АЦ(3) та МА (4) від часу контакту у присутності каталізатора К₂₄. Температура реакції 350 °С, мольне співвідношення [ОК : М] = [1 : 1]

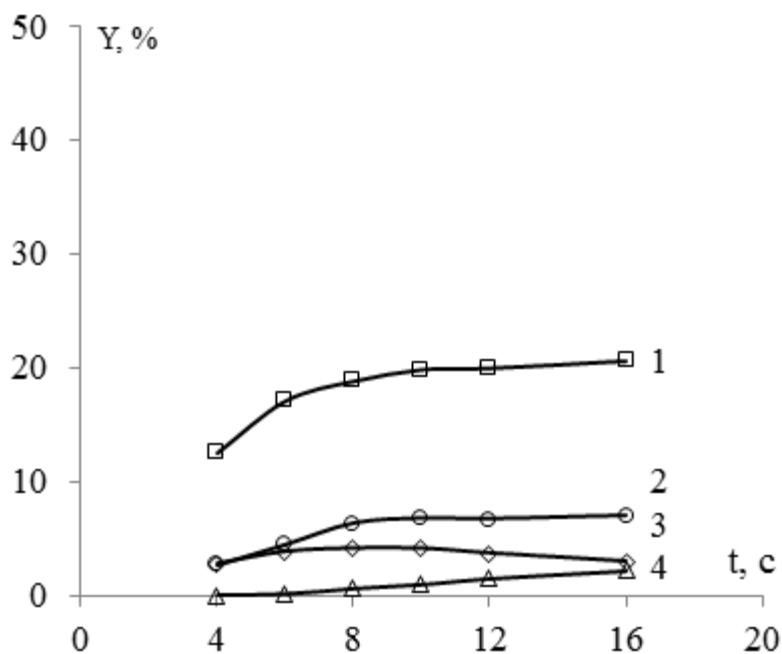


Рис. 4.9. Залежність виходу МАц (1), АК (2), АЦ(3) та МА (4) від часу контакту у присутності каталізатора К₂₄. Температуру реакції 350 °С, мольне співвідношення [ОК : М] = [1 : 1]

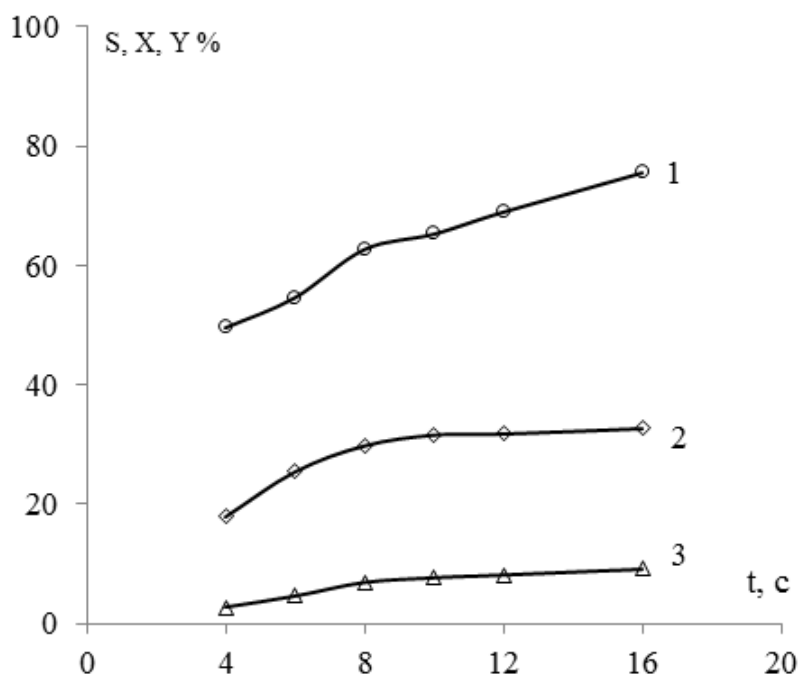


Рис. 4.10. Залежність ефективної сумарної селективності утворення АК та МА (1) (розрахована за формулою 2.4), конверсії ОК (2) та сумарного виходу АК і МА (3) від часу контакту у присутності катализатора K_{24} . Температура реакції $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, мольне співвідношення $[\text{ОК} : \text{М}] = [1 : 1]$

Таким чином, оптимальним часом контакту здійснення процесу окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою на катализаторі K_{24} при температурі $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ є 8 с. За таких умов сумарний вихід АК і МА становить 6,9 %, а ефективна сумарна селективність утворення акрилатів 62,7 %; конверсія ОК становить 29,8 %.

Вплив температури на процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою

Вплив температури на процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою здійснювали на оптимальному катализаторі K_{24} ; температуру процесу змінювали в межах $300 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, а час контакту становив 8 с, окисник – кисень (мольне співвідношення ОК : кисень = 1:0,5).

Як видно з рис. 4.11, при збільшенні температури реакції селективності утворення АК, АЦ та МА збільшуються. Селективність утворення метилацетату,

навпаки, різко зменшується внаслідок його гідролізу (від 95,5 % при 300 °С до 9,4 % при 400 °С). Дані результати корелюють з результатами дослідження реакції гідролізу метилацетату на цьому ж катализаторі (K₂₄) в аналогічних умовах реакції (розділ. 4.1, рис. 4.7). При температурі процесу 400 °С селективність утворення АК, АЦ та МА становлять 56,8 %, 27,6 % та 6,1% відповідно.

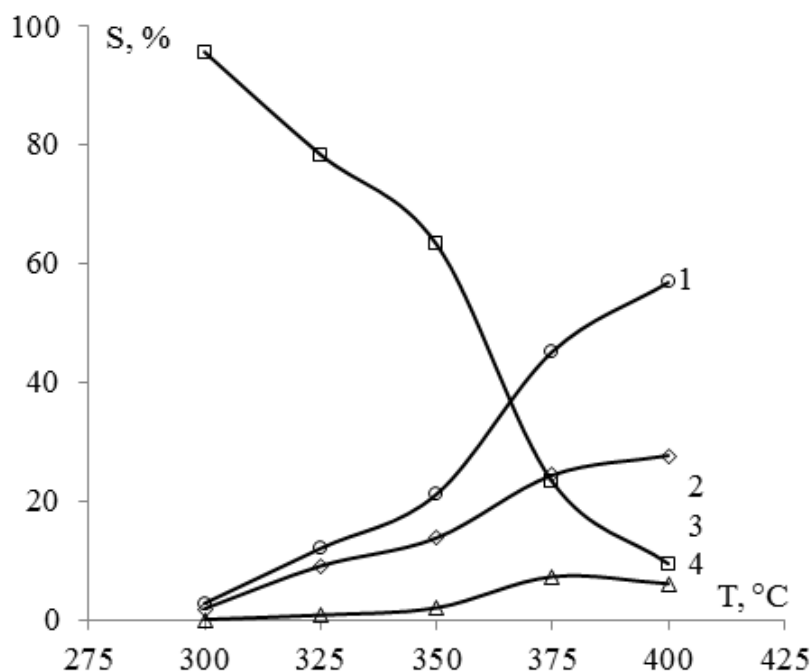


Рис. 4.11. Залежність селективності утворення АК (1), АЦ (2), МАц (3) та МА (4) від температури реакції у присутності катализатора K₂₄. Час контакту 8 с, мольне співвідношення [ОК : М] = [1 : 1]

За низьких температур (300 – 325 °С) окиснення метанолу до формальдегіду відбувається повільно (рис. 4.1), тому акрилова кислота та метилакрилат в даних умовах утворюються у незначних кількостях – рис. 4.11, 4.12 (в реакційній системі утворюється мало формальдегіду для його конденсації з оцтовою кислотою чи метилацетатом в акрилову кислоту та метилакрилат відповідно).

Склад продуктів та їх співвідношення свідчить про те, що реакція естерифікації відбувається легко і за температури 300 °С естер є основним продуктом реакції (рис. 4.11, 4.12). При збільшенні температури вихід АК, АЦ

та МА зростає (рис. 4.12). Максимальне значення виходу АК, АЦ та МА спостерігається при температурі 400 °С і становить 28,6 %, 13,9 % та 4,8 % відповідно. Вихід МАц зростає до температури 350 °С, проте при подальшому підвищенні температури до 400 °С різко зменшується внаслідок зміщення рівноваги реакції естерифікації в сторону реагентів. Максимальне значення виходу МАц становить 18,8 % при температурі процесу 350 °С.

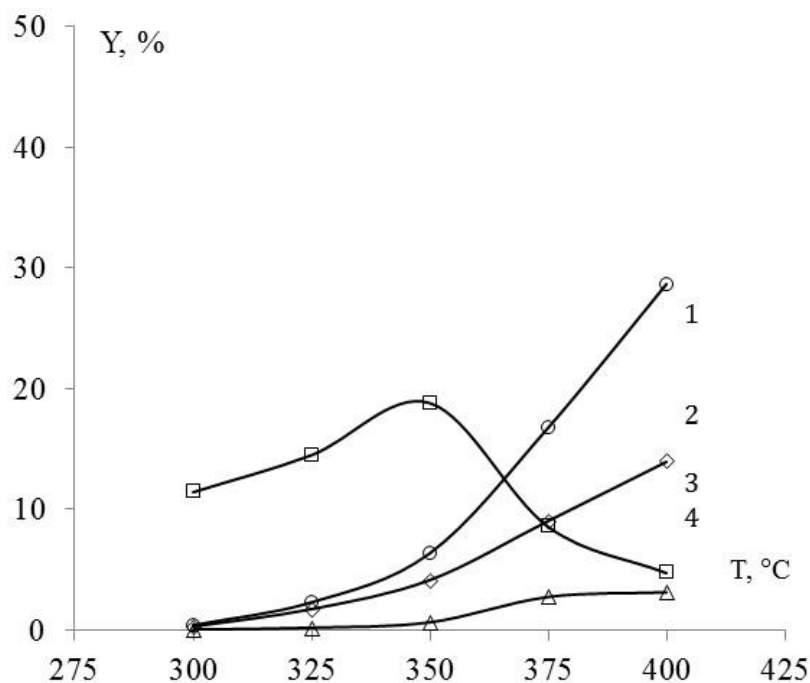


Рис. 4.12. Залежність виходу АК (1), АЦ (2), МАц (3), МА (4) від температури реакції у присутності каталізатора K_{24} . Час контакту 8 с, мольне співвідношення $[OK : M] = [1 : 1]$

Встановлено, що при зростанні температури від 300 до 400 °С ефективна сумарна селективність утворення акрилової кислоти та метилакрилату, а також сумарний вихід акрилової кислоти та метилакрилату зростають (рис. 4.13). При температурі процесу 400 °С спостерігається найвище значення ефективної сумарної селективності утворення акрилової кислоти і метилакрилату (69,5 %). Сумарний вихід акрилатів становить 31,7 % при цій же температурі.

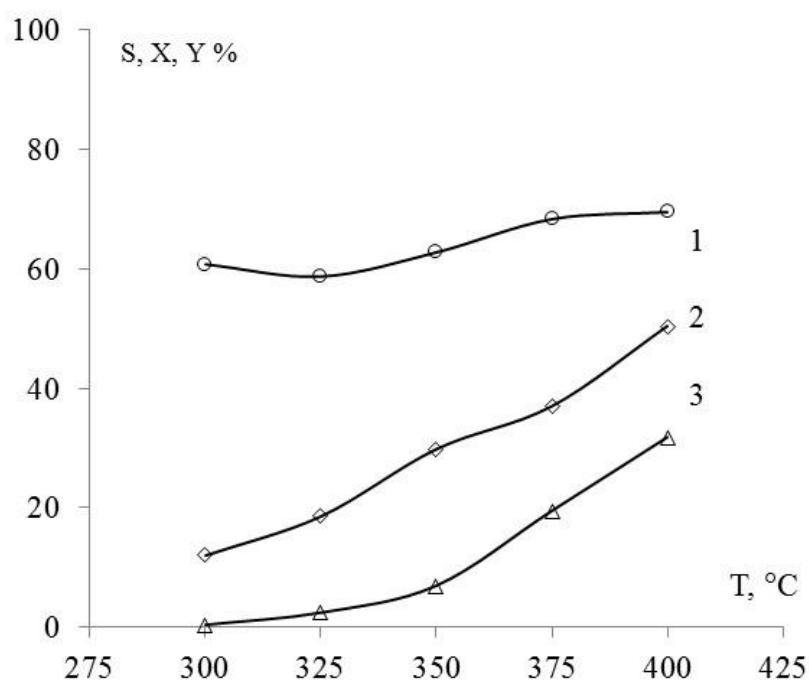


Рис. 4.13. Залежність ефективної сумарної селективності утворення АК і МА (1) (розрахована за формулою 2.4), конверсії ОК (2) та сумарного виходу АК і МА (3) від температури у присутності каталізатора K_{24} . Час контакту 8 с, мольне співвідношення $[ОК : М] = [1 : 1]$

Таким чином, оптимальною за виходом акрилатів є температура здійснення процесу окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою 400 °C. При цьому сумарний вихід акрилової кислоти і метилакрилату становить 31,7 % (час контакту 8 с, мольне співвідношення $[ОК : метанол] = [1:1]$).

Вплив співвідношення вихідних реагентів [метанол : оцтова кислота] на процес їх окиснювальної конденсації

Вплив співвідношення реагентів [метанол : ОК] на процес одержання АК шляхом окиснювальної конденсації ОК з метанолом досліджували на оптимальному каталізаторі K_{24} (температура ГТО носія становить 150 °C); при температурі 350 °C, часі контакту – 8 с, окисник – кисень (мольне співвідношення $[ОК : кисень] = [1 : 0,5]$). Дослідження здійснювали при надлишку метанолу відносно оцтової кислоти від 1,1 до 5,0.

При збільшенні мольного співвідношення [метанол : ОК] до [1,2 : 1] селективність утворення АК і МА зростає, проте подальше збільшення надлишку метанолу від [1,5 : 1] до [5 : 1] майже не впливає на селективність утворення акрилатів (рис. 4.14). Селективність утворення АЦ та МАц плавно зменшується до співвідношення реагентів [метанол : ОК] = [1 : 1,2] і з подальшим зростанням вмісту метанолу в реакційній суміші залишається практично незмінною.

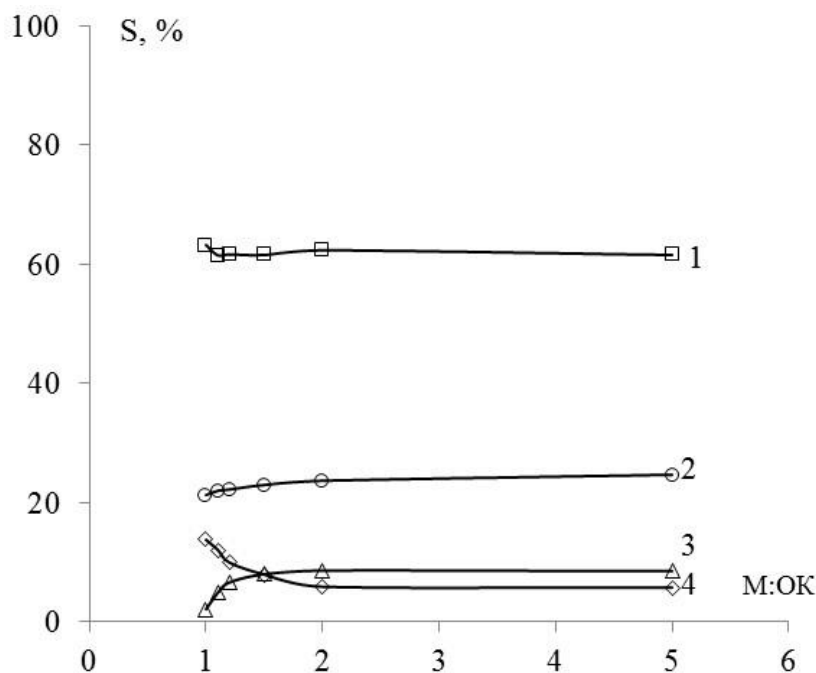


Рис. 4.14. Залежність селективності утворення МАц (1), АК (2), МА (3) та АЦ (4) від співвідношення реагентів [метанол : ОК] у присутності каталізатора K_{24} . Час контакту 8с, температура реакції 350 °С

Щодо селективності утворення АК, то вона практично не залежить від співвідношення вихідних реагентів [метанол : ОК]. Водночас селективність утворення метилакрилату при збільшенні надлишку метанолу від 1 до 1,2 зростає від 2 % до 6,5 % відповідно. Максимальне значення селективності утворення АК становить 24,5 % при співвідношенні реагентів [метанол : ОК] = [5 : 1].

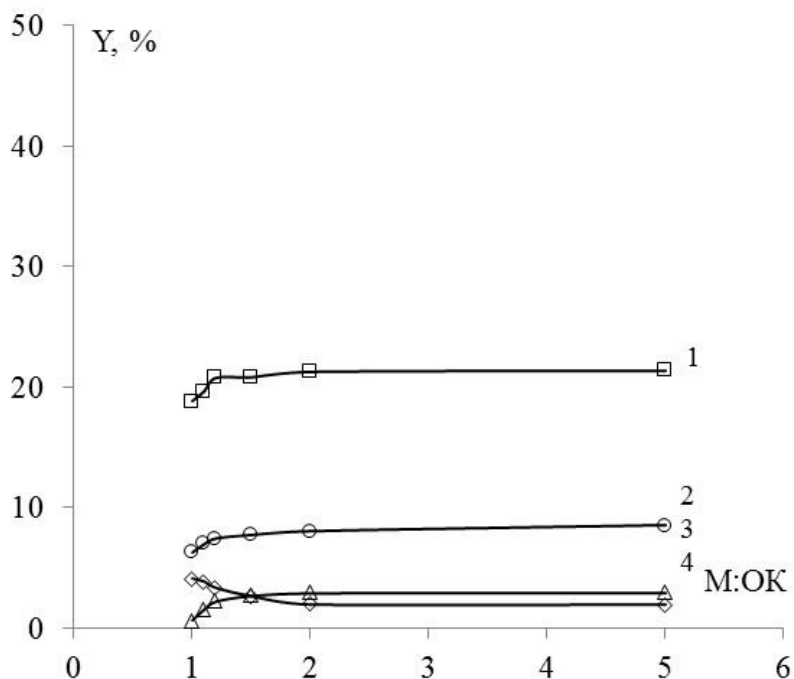


Рис. 4.15. Залежність виходу МАц (1), АК (2), МА (3) та АЦ (4) від співвідношення реагентів [метанол : ОК] у присутності каталізатора K_{24} . Час контакту 8 с, температура реакції 350 °С

При незначному надлишку метанолу [метанол : ОК] = [1,2 : 1], спостерігається збільшення виходу МАц, АК та МА, вихід складає відповідно 21,3 %, 8 % та 2,9 % (рис. 4.15). Подальше зростання надлишку метанолу в реакційній суміші не впливає на виходи МА і АК. Вихід АЦ при зростанні співвідношення реагентів зменшується, максимальне значення становить 4,1 % при співвідношенні [метанол : ОК] = [1 : 1], а найменше – 1,9 % при співвідношенні [метанол : ОК] = [5 : 1].

У всьому дослідженому діапазоні співвідношення реагентів ефективна сумарна селективність та вихід АК і МА зі зростанням співвідношення реагентів зростають (рис. 4.16). Максимальні значення ефективної сумарної селективності утворення акрилатів складають 84,9 % та 85,5 % при співвідношенні вихідних реагентів [метанол : ОК] відповідно [2 : 1] та [5 : 1]. При цих же співвідношеннях реагентів сумарний вихід акрилатів складає 10,9 та 11,5 %. Сумарний вихід акрилової кислоти і метилакрилату зростає лише при зростанні співвідношення [метанол : ОК] від [1 : 1] до [1,2 : 1], а при подальшому зростанні надлишку

метанолу не спостерігається значного збільшення сумарного виходу АК і МА. Сумарний вихід акрилатів при співвідношенні [метанол : ОК] = [1,2 : 1] становить 9,6 % при ефективній сумарній селективності їх утворення 74,4 %.

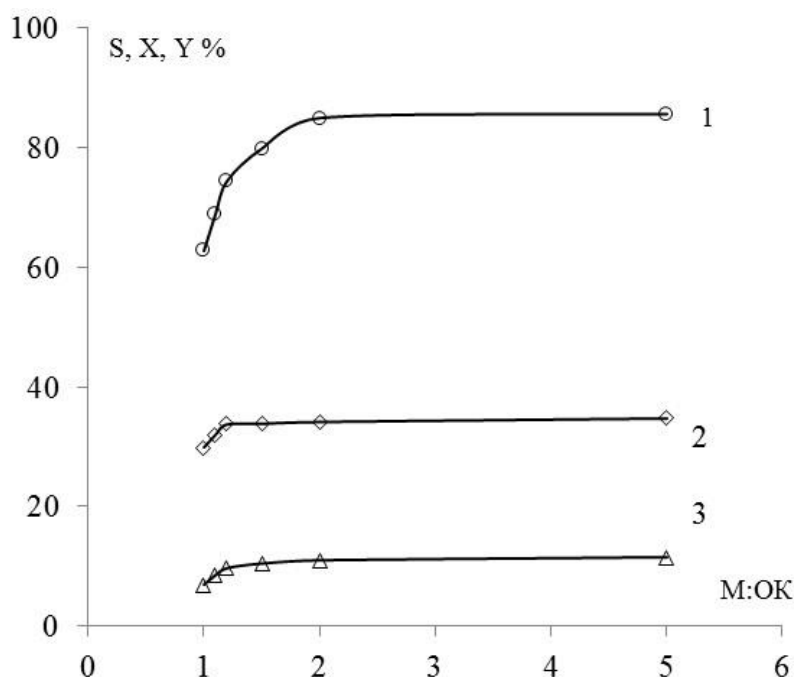


Рис. 4.16. Залежність ефективної сумарної селективності утворення АК і МА (1) (розрахована за формулою 2.4), конверсії ОК (2) та сумарного виходу АК і МА (3) від співвідношення реагентів [метанол : ОК] у присутності каталізатора K_{24} . Час контакту 8 с, температура реакції 350 °С

Таким чином, оптимальним за виходом акрилової кислоти є співвідношення реагентів [метанол : ОК] = [1,2 : 1]. За такого співвідношення реагентів при часі контакту 8 с та температурі 350 °С вдалося досягти ефективної сумарної селективності утворення АК і МА 74,4 % та сумарного виходу АК і МА 9,6 %.

Вплив співвідношення вихідних реагентів [кисень : оцтова кислота] на процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою

Вплив співвідношення реагентів [кисень : ОК] на процес одержання АК окиснювальною конденсацією ОК з метанолом (мольне співвідношення [1 : 1]) здійснювали на каталізаторі K_{24} ; температура 350 °С, час контакту 8 с. Процес

проводили при співвідношеннях [кисень : ОК] = [1 : 5] (0,2); [1 : 2] (0,5); [1 : 1] (1,0); [1,5 : 1] (1,5); [2,0 : 1] (2,0).

Селективності утворення АК і МА при зростанні вмісту кисню в реакційному середовищі збільшуються, і становлять відповідно 42,6 і 4 % при співвідношенні [кисень : ОК] = [2,0 : 1] (рис. 4.17). Це пов'язано з тим, що при збільшенні концентрації кисню зростає вихід формальдегіду з метанолу, а отже, збільшується швидкість реакції конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою в акрилову кислоту та реакції конденсації формальдегіду з метилацетатом в метилакрилат. При збільшенні співвідношення [кисень : ОК] селективності утворення АЦ та МАц, навпаки, зменшуються. Мінімальне значення селективності їх утворення спостерігається при співвідношенні [кисень : ОК] = [1 : 5] – 6,3 і 47,1 % відповідно.

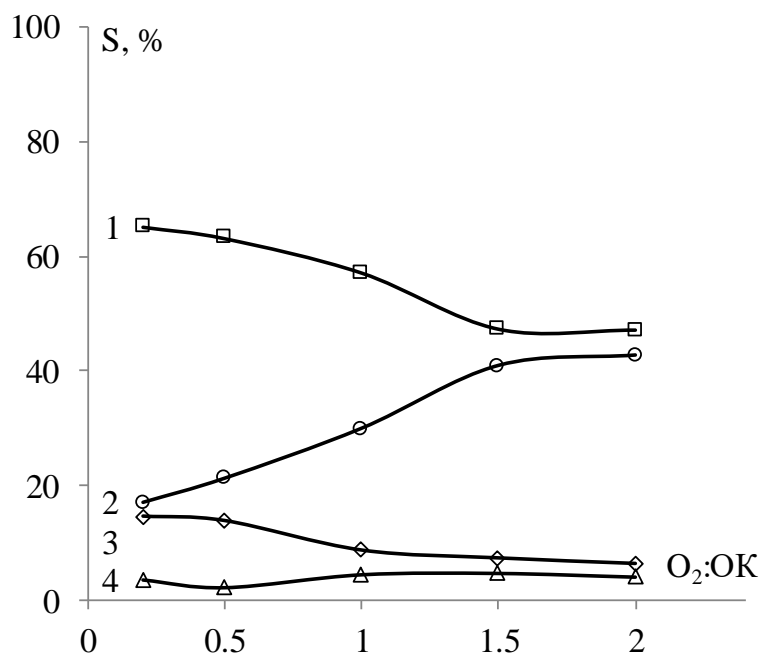


Рис. 4.17. Залежність селективності утворення МАц (1), АК (2), АЦ (3) та МА (4) від співвідношення [кисень : ОК] у присутності каталізатора K_{24} . Час контакту 8 с, температура реакції 350 °С

Зі зростанням співвідношення [кисень : ОК] вихід АК зростає (рис. 4.18), максимальне значення виходу АК становить 11,4 % при співвідношенні [кисень : ОК] = [2,0 : 1]. При цьому ж співвідношенні спостерігається найнижчий вихід

МАц і АЦ, а саме 12,6 і 1,7 %. Максимальне значення виходу МАц і АЦ становить 21,5 і 4,8 % при [кисень : ОК] = [1 : 5]. Вихід МА незначно змінюється при зростанні співвідношення [кисень : ОК]. В той же час, при співвідношенні [кисень : ОК] = [1,5 : 1] вихід продуктів практично аналогічний, як і при співвідношенні [кисень : ОК] = [2 : 1]. Вихід АК при [кисень : ОК] = [1,5 : 1] становить 11,3 %, а для МА – близько 1,3 %. З точки зору максимального виходу цільових продуктів доцільним є проведення процесу саме при співвідношенні [кисень : ОК] = [1,5 : 1].

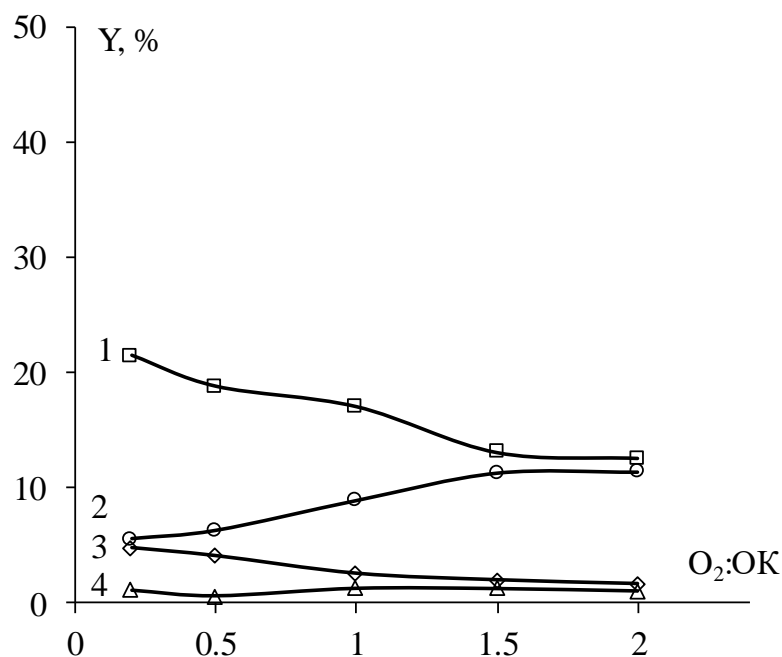


Рис. 4.18. Залежність виходу МАц (1), АК (2), АЦ (3) та МА (4) від співвідношення [кисень : ОК] у присутності каталізатора K₂₄. Час контакту 8 с, температура реакції 350 °С

Остаточну оцінку кращого співвідношення реагентів [кисень : ОК] для здійснення процесу окиснювальної конденсації проводили за його впливом на ефективну сумарну селективність утворення АК і МА та сумарний вихід АК і МА (рис. 4.19). Як видно з рис. 4.19, при зростанні співвідношення [кисень : ОК] ефективна сумарна селективність та сумарний вихід АК і МА збільшуються до досягнення надлишку кисню відносно ОК 1,5, а далі практично не змінюється. Тому, подальше збільшення концентрації кисню є недоцільним, а оптимальним співвідношенням [кисень : ОК] є слід вважати [1,5 : 1]. За таких умов сумарна

ефективна селективність утворення акрилатів становить 88 %, а сумарний їх вихід – 12,5 %.

Цікаво, що конверсія оцтової кислоти мало залежить від концентрації кисню в реакційній системі. Це пов'язано з тим, що за невеликої концентрації кисню оцтова кислота в умовах реакції (температура 350 °С, час контакту 8 с) конвертує переважно в метилацетат, а при збільшенні концентрації кисню як оцтова кислота, так і метилацетат конвертують у відповідні акрилатні мономери (внаслідок збільшення виходу формальдегіду при вищій концентрації кисню).

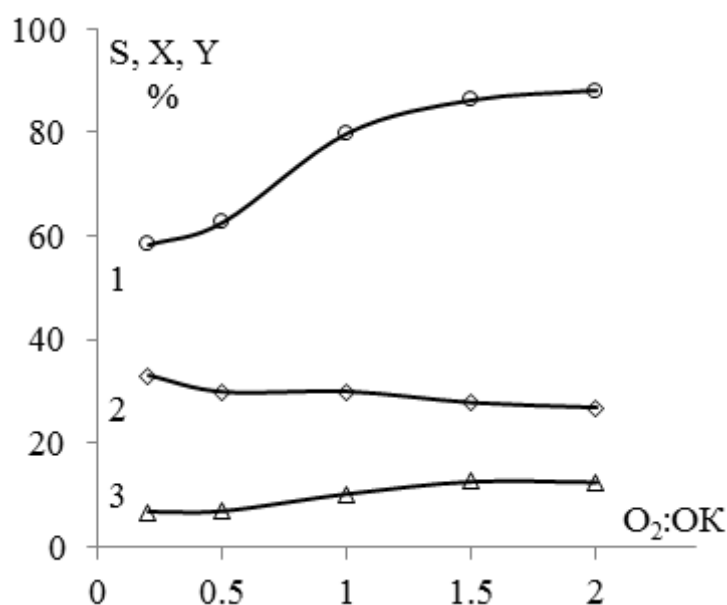


Рис. 4.19. Залежність ефективної сумарної селективності утворення АК і МА (1) (розрахована за формулою 2.4), конверсії ОК (2) та сумарного виходу АК і МА (3) від співвідношення [кисень : ОК] у присутності каталізатора K₂₄. Час контакту 8 с, температура реакції 350 °С

На основі результатів експериментальних досліджень впливу технологічних параметрів здійснення процесу окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в акрилову кислоту вибираємо оптимальні значення технологічних параметрів для досягнення максимального виходу акрилатів:

1. Температура процесу 400 °С (зростання температури процесу супроводжується зростанням селективності утворення та виходу акрилової кислоти);

2. Час контакту 8 с (збільшення часу контакту сприяє збільшенню виходу акрилової кислоти, але при часі контакту вище 8 с значно зменшується питома продуктивність каталізатора);
3. Співвідношення реагентів [метанол : ОК] = [1,2 : 1] (при невеликому надлишку метанолу спостерігається значний ріст селективності утворення МА, незначний ріст селективності утворення АК, та значне зменшення селективності утворення побічного продукту – АЦ. Суттєве збільшення надлишку метанолу [5 : 1] не впливає на покращення зазначених показників). Також, співвідношення цільових продуктів [АК : МА] змінюється від [10,6 : 1] при співвідношенні [метанол : ОК] = [1 : 1] до [3,4 при співвідношенні [метанол : ОК] = [1,2 : 1]; отже, несуттєвою зміною співвідношення вихідних реагентів можна регулювати співвідношення АК та МА залежно від потреб ринку);
4. Співвідношення [кисень : ОК] = [1,5 : 1] (зростання співвідношення кисень : ОК] сприяє зменшенню селективності утворення АЦ та МАц, не змінює селективність утворення МА і значно збільшує селективність та вихід АК).

4.3 Обґрунтування вибору умов модифікації В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора та вибору технологічних параметрів синтезу акрилової кислоти окиснювальною конденсацією

Вплив температури ГТО носія на одержання АК та МА шляхом окиснювальної конденсації ОК з метанолом досліджували в оптимальних умовах, а саме температурі процесу 400 °С, часі контакту 8 с, мольному співвідношенні [метанол : ОК] = [1,2:1], співвідношення [кисень : ОК] = [1,5:1].

При зростанні температури ГТО від 100 до 150 °С вихід АК значно зростає (рис. 4.20). Максимальне значення виходу АК спостерігається при температурі ГТО носія 150 °С і становить відповідно 52,9 %. Вихід МАц зростає з підвищенням температури ГТО від 100 до 250 °С і становить відповідно 0,36 % –

26,6 %. Тим не менше, вихід МА та АЦ змінюється не суттєво і знаходиться в межах 0,8 – 12,9 % для АЦ та 2 – 5,8 % для МА.

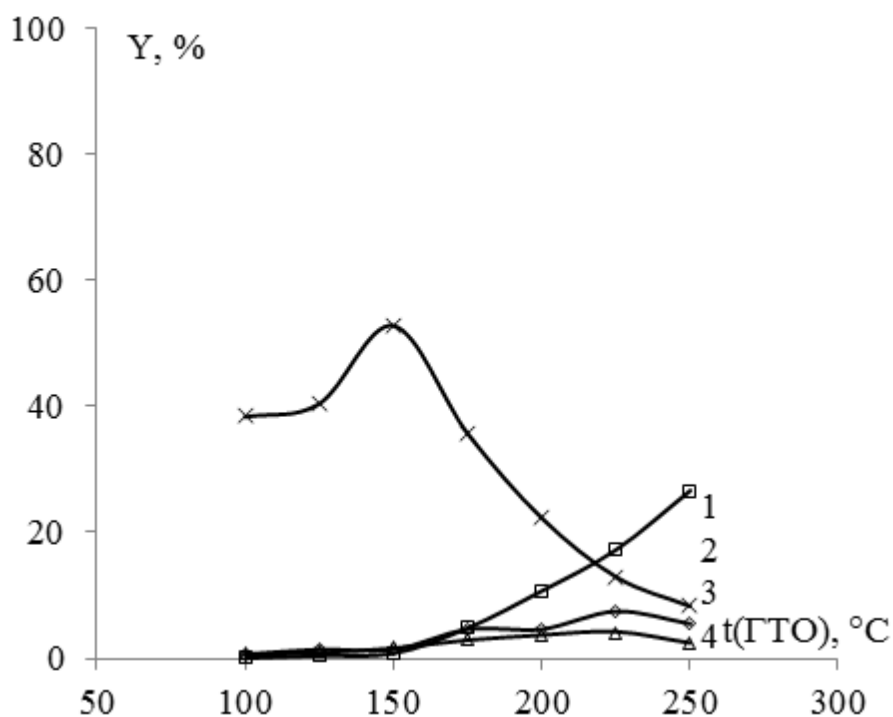


Рис. 4.20. Залежність виходу МАц (1), АК (2), АЦ (3) та МА (4) від температури ГТО носія. Час контакту 8 с; температура реакції 400 °C

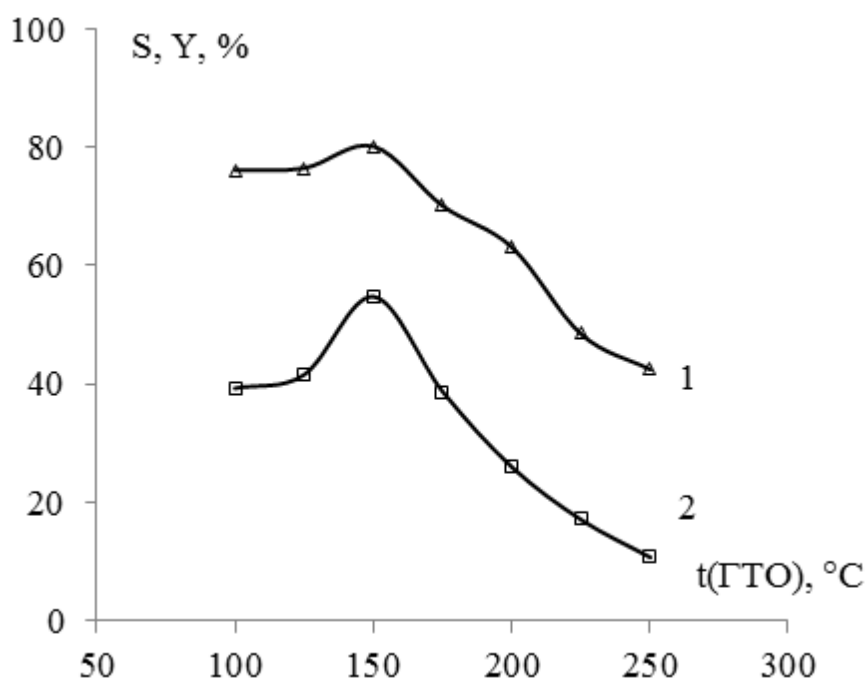


Рис. 4.21. Залежність ефективної сумарної селективності утворення АК і МА (1) та сумарного виходу АК і МА (2) від температури ГТО носія. Час контакту 8 с; температура реакції 400 °C

Ефективна сумарна селективність АК і МА майже не змінюється в інтервалі температур ГТО носія 100 – 150 °С, а при температурі ГТО 175 °С і вище знижується і становить 42,6 % при температурі ГТО носія 250 °С. При підвищенні температури ГТО носія до 150 °С сумарний вихід акрилатів зростає і становить 54,7 %. Подальше підвищення температури ГТО носія призводить до зниження сумарного виходу АК та МА. Ефективна сумарна селективність АК і МА становить 80,1 % при температурі ГТО носія 150 °С, а сумарний вихід АК і МА становить 54,7 % при тій же температурі ГТО носія В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора.

Отже, оптимальним каталізатором для синтезу АК та МА є каталізатор на основі носія, що пройшов ГТО при температурі 150 °С. За оптимальних технологічних параметрів здійснення процесу окиснювальної конденсації температура 400 °С, час контакту 8 с) вдалося одержати акрилати з сумарним виходом 54,7 % при ефективній сумарній селективності утворення АК і МА 80,1 % та конверсії ОК 68,2 %.

Вплив поруватої структури каталізаторів на їх каталітичні властивості в реакції окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою

В розділі 3.2.3 встановлено, що порувата структура каталізатора опосередковано має значний вплив на активність та селективність В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів в процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту. Порувата структура, перш за все розмір пор В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів, впливає на його питому поверхню, доступну для реагентів, і таким чином визначає активність каталізатора. Розмір пор і питома поверхня впливають на ступінь покриття поверхні активною фазою, на розподіл компонентів активної фази на поверхні каталізатора (створюючи певний баланс слабких і помірної сили активних центрів), впливає на здатність каталізатора сорбувати оцтову кислоту (створюючи певний баланс кислотно-основних

властивостей каталізатора) і, таким чином, впливає й на селективність каталізатора. З цієї точки зору цікавим є розглянути наявність кореляції розміру пор каталізатора (параметр, який легко контролювати, змінюючи температуру ГТО носія каталізатора) і його каталітичних властивостей в процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в акрилову кислоту та метилакрилат.

З рис. 4.22 видно, що конверсія ОК є найвищою на каталізаторі з середнім діаметром пор 12,6 нм. Цей розмір пор відповідає каталізатору K_{24} – каталізатору з ГТО носієм при 150 °С. Вплив розміру пор на конверсію ОК в процесі синтезу АК та МА окиснювальною конденсацією метанолу з ОК є більш вираженим, ніж у процесі альдольної конденсації ФА з ОК в АК (рис. 3.21, 4.22).

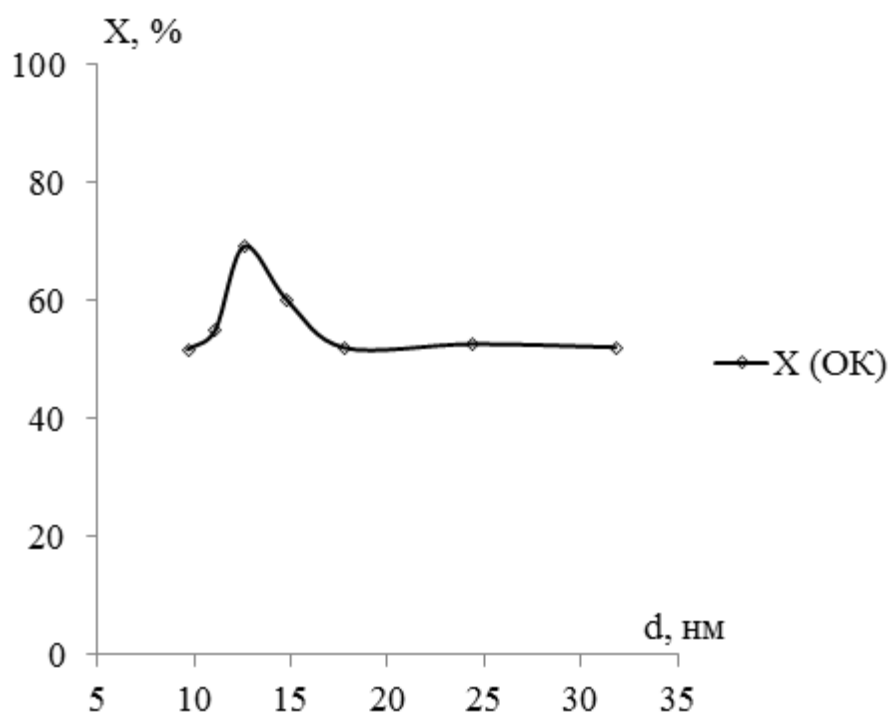


Рис. 4.22. Залежність конверсії оцтової кислоти (X, %) від середнього діаметру пор каталізатора (d, нм); температура реакції окиснювальної конденсації 400 °С, час контакту 8 с

Щодо впливу середнього діаметру пор каталізатора на селективність утворення АК, то, на відміну від процесу конденсації ФА з ОК, в процесі окиснювальної конденсації метанолу з ОК чіткого максимуму селективності при

діаметрі пор певного значення (чи температурі ГТО носія) не спостерігається (рис. 4.23). Максимальна селективність утворення акрилової кислоти (76,6 – 73,8 %) спостерігається при середньому діаметрі пор каталізатора 9,7 – 12,6 нм. Подальше ж збільшення середнього діаметру пор супроводжується суттєвим зниженням селективності утворення акрилової кислоти (до 16,0 % при середньому діаметрі пор каталізатора 31,8 нм – каталізатор на основі носія, що пройшов ГТО при температурі 250 °С). Протилежною є залежність селективності утворення метилацетату від розміру пор: при середньому діаметрі пор каталізатора до 12,6 нм метилацетат практично не утворюється, а при подальшому збільшенні середнього розміру пор селективність утворення метилацетату зростає і становить 51,1 % при середньому діаметрі пор 31,8 нм. Що ж до селективностей утворення АЦ і МА, то при середньому діаметрі пор каталізатора до 12,6 нм вказані продукти утворюються в незначних кількостях, а при збільшенні розміру пор селективності їх утворення зростають і досягають максимуму при середньому діаметрі пор каталізатора 24,4 нм (каталізатор на основі носія, що пройшов ГТО при температурі 225 °С).

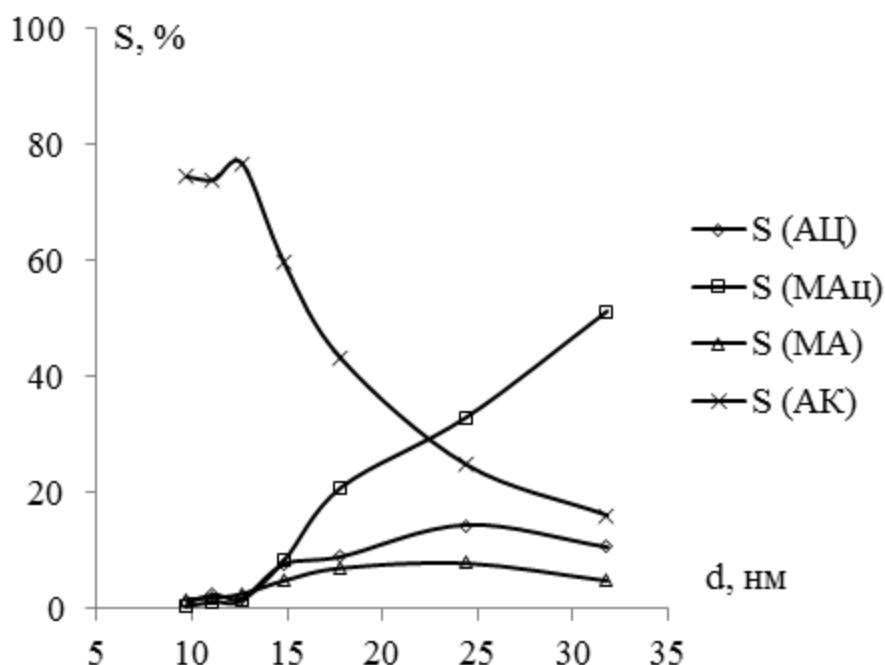


Рис. 4.23. Залежність селективності утворення продуктів реакції окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою (S, %) від середнього діаметру пор каталізатора (d, нм); температура реакції 400 °С, час контакту 8 с

Аналізуючи залежність селективності утворення цільових продуктів процесу окиснювальної конденсації ОК з метанолом та розміру пор від температури ГТО носія, виявлено кореляцію між розміром пор В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора і селективностями утворення акрилової кислоти (коефіцієнт парної кореляції -0,96, рис. 4.23), метилацетату (0,99, рис. 4.24) та метилакрилату (0,64), що дозволяє змінюючи розмір пор каталізатора (визначається температурою гідротермальної обробки носія) впливати на напрям перебігу реакції та регулювати співвідношення цільових продуктів. В межах температури ГТО носія В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора 100 – 250 °С (та відповідному розмірі пор каталізатора 9,7 – 31,8 нм) співвідношення продуктів АК:МА:Мац за температури процесу 400 °С змінюється від 1:0,02:0,01 до 1:0,3:3,2 відповідно.

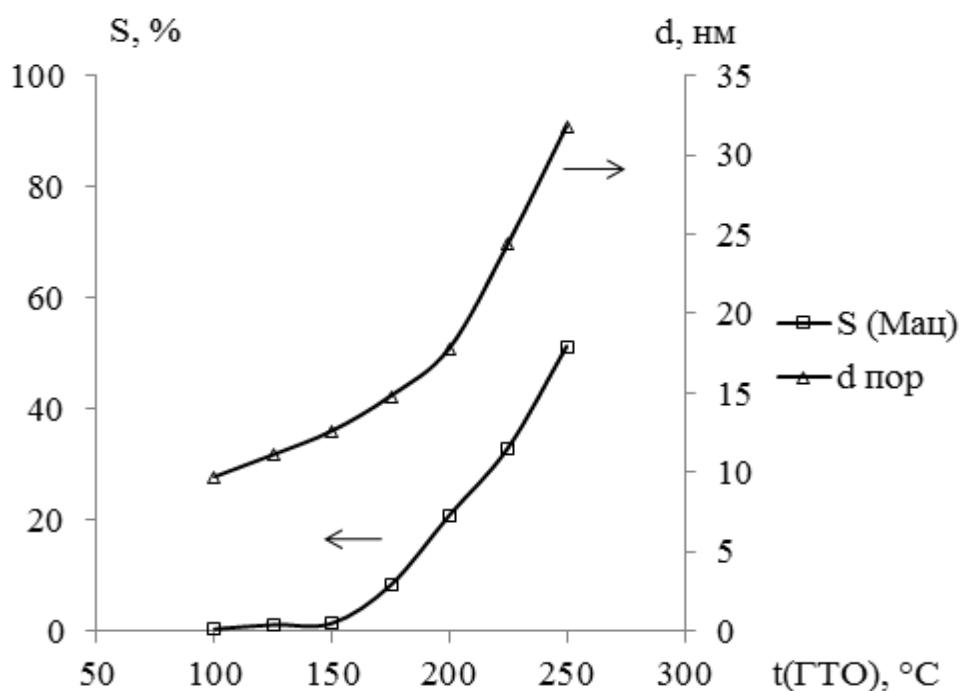


Рис. 4.24. Залежність селективності утворення метилацетату (S, %) та розміру пор (d, нм) від температури ГТО носія

Порівнюючи ефективність модифікованого (K₂₄) і немодифікованого (K₁₀) В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів (рис. 4.25), видно, що в процесі окиснювальної конденсації, на відміну від процесу альдольної конденсації, ГТО має складніше виражений вплив. Це пов'язано з більшою кількістю конкуруючих хімічних реакцій – крім альдольної конденсації ОК з ФА та кетонізації ОК, відбувається

окиснення метанолу у ФА, і вже тільки після утворення ФА є можливим протікання реакції альдольної конденсації з утворенням акрилатів (акрилової кислоти та метилакрилату). Значні обмеження накладає і можливість повного окиснення реагентів, якого слід уникати.

Беручи до уваги такий контекст, варто зазначити, що оптимальною температурою за виходом акрилової кислоти в процесі альдольної конденсації ОК з ФА є 380 – 400 °С (вихід 57 – 56,7 % на каталізаторі без ГТО (К₁₀, Рис. 3.9) і 67,6 – 62 % на каталізаторі з ГТО (К₁₆, Рис. 3.43)). Проте, на необробленому каталізаторі такий температурний режим здійснення процесу окиснювальної конденсації є небажаним внаслідок високого виходу діоксиду вуглецю з ОК (\approx 20 % при 400 °С, співвідношення [ОК : кисень] = [1 : 1,5]). В той же час, на каталізаторі з ГТО діоксид вуглецю при температурі до 400 °С майже не утворювався. При цьому, зменшення “окиснювальної здатності” обробленого ГТО каталізатора знаходить відображення не тільки в зниженні виходу CO₂, а й у зниженні виходу формальдегіду з метанолу (Рис. 4.1). Таким чином, важливим висновком щодо впливу ГТО на В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатор є зменшення його активності в процесі окиснення і, як наслідок, зсув оптимальної температури окиснення в область вищих температур, де краще відбувається власне альдольна конденсація. Завдяки цьому створюється можливість «синхронізувати» оптимальні температури процесів окиснення і альдольної конденсації та збільшити вихід акрилатів з 34,9 % до 54,7 % (Рис. 4.25).

Порівняння результатів, одержаних на модифікованому і не модифікованому каталізаторах, дозволяє стверджувати, що попередня ГТО носія В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора дозволяє покращити його каталітичні властивості в процесі синтезу АК та МА окиснювальною конденсацією ОК з метанолом (рис. 4.25). На каталізаторі з немодифікованим носієм сумарний вихід акрилатів (АК та МА) становить 34,9 %, ефективна сумарна селективність їх утворення 76,1 %, конверсія ОК 47,9 %. А на каталізаторі з модифікованим носієм (ГТО при 150 °С протягом 3 годин) сумарний вихід акрилатів (АК та МА)

становить 54,7 %, ефективна сумарна селективність їх утворення 80,1 %, конверсія ОК 68,2 %.

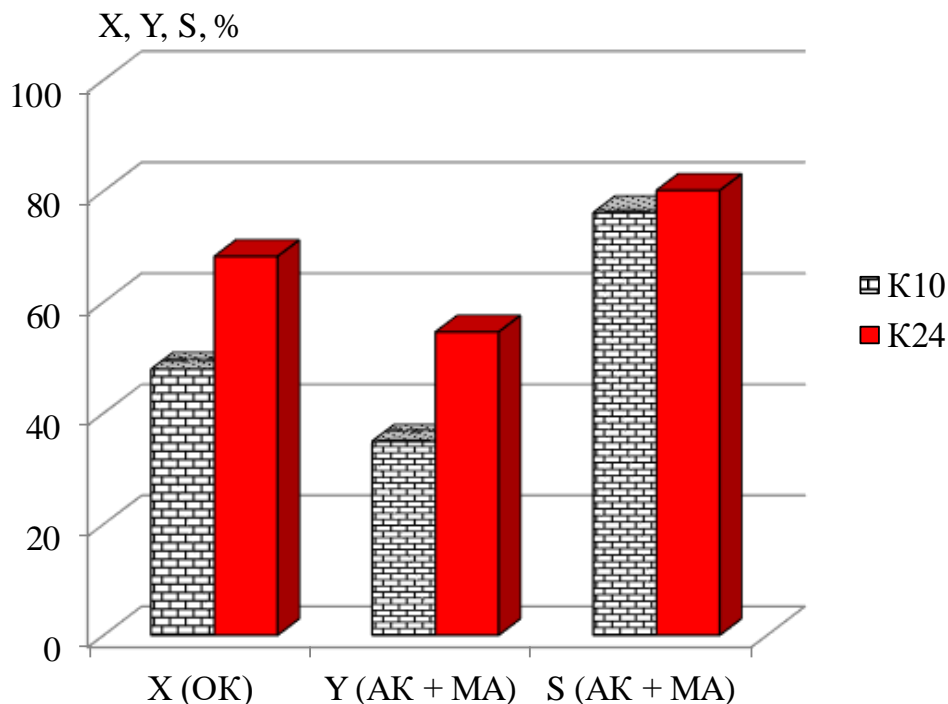


Рис. 4.25. Порівняння ефективності каталізаторів K_{10} (вихідний) та K_{24} (модифікований) в реакції окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в оптимальних умовах

Варто зазначити, що утворення метилакрилату у процесі одностадійного одержання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти є позитивним явищем. В промисловості значну частину акрилової кислоти використовують саме для синтезу метилакрилату. Таким чином, реалізація запропонованого методу виробництва акрилової кислоти дозволить не тільки виключити стадію окиснення метанолу до ФА в окремому реакторі, а й виключити стадію естерифікації акрилової кислоти з метанолом до метилакрилату.

Додатковою перевагою одержання акрилової кислоти сумісним окисненням та конденсацією порівняно з двома незалежними процесами також є краща енергоефективність. Так, типовим джерелом ФА на стадії конденсації ОК є формалін, який є 37 % розчином ФА у воді. Тобто, використання формаліну

вимагає постійної циркуляції в реакційній системі підвищеної кількості води, яка до того ж негативно впливає на рівноважний процес конденсації.

Підсумовуючи результати даного розділу, варто зазначити, що вперше досліджено закономірності реакції окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в акрилову кислоту та метилакрилат на розроблених ефективних каталітичних системах складу $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ на основі носія (силікагелю марки КСКГ), попередньо підданого гідротермальній обробці з метою оптимізації його поруватої структури. Встановлено, що гідротермальна обробка носія каталізатора дозволяє підвищити ефективність одержання акрилатів методом окиснювальної конденсації метанолу з ОК. Змінюючи температуру ГТО носія $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора, можна значною мірою впливати на селективність утворення продуктів реакції окиснювальної конденсації метанолу з ОК. Також, ГТО носія впливає на конверсію реагентів – максимальна конверсія ОК спостерігається при температурі ГТО $150\text{ }^\circ\text{C}$ – $68,2\%$. На кращому каталізаторі (К24, температура ГТО носія $150\text{ }^\circ\text{C}$) в оптимальних умовах реакції (температура $400\text{ }^\circ\text{C}$, час контакту 8 с) сумарний вихід АК та МА становить $54,7\%$ при ефективній сумарній селективності утворення АК та МА $80,1\%$ та конверсії ОК $68,2\%$.

4.4 Дослідження ефективності $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізаторів в процесі синтезу метакрилової кислоти та метилметакрилату за реакцією окиснювальної конденсації пропіонової кислоти з метанолом

К₂₄ – кращу каталітичну систему складу $B-P-V-W-O_x/SiO_2$, носій якої модифіковано гідротермальною обробкою при $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 годин досліджено в процесі окиснювальної конденсації пропіонової кислоти з метанолом. Процес здійснювали в інтервалі температур $300 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ та часі контакту 12 с при співвідношенні реагентів $[ПК : \text{метанол} : O_2] = [1 : 1,2 : 1,5]$. Експериментально встановлено, що оптимальними за сумарним виходом метакрилової кислоти та метилметакрилату є температура $375\text{ }^\circ\text{C}$ та час контакту 12 с . В зазначених умовах одержано сумарний вихід метакрилової кислоти та

метилметакрилату 31,2 % при ефективній сумарній селективності їх утворення 65,9 % та конверсії пропіонової кислоти 47,4 % (рис. 4.26).

Низький вихід метакрилатів в процесі окиснювальної конденсації метанолу з пропіоновою кислотою пов'язаний з тим, що за температури 350 °С (оптимальна температура здійснення процесу конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом (рис. 3.63)) ступінь перетворення метанолу у формальдегід є невисокий (рис. 4.1). Як наслідок, низька концентрація формальдегіду в реакційній суміші не дозволяє досягти високого виходу метакрилової кислоти. Необхідне підвищення температури реакції окиснювальної конденсації для забезпечення достатнього виходу формальдегіду з метанолу є небажаним внаслідок різкого зниження селективності конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом (рис. 3.63, 4.26).

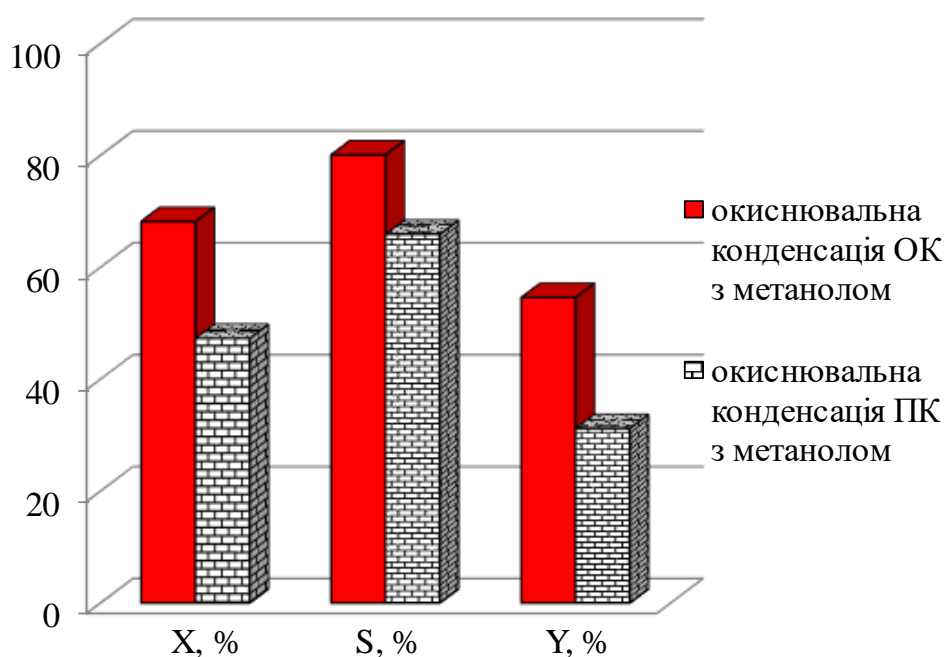


Рис. 4.26. Порівняння ефективності В-Р-В-В-О_x/SiO₂ каталізатора (K₂₄) у процесі окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом в акрилову кислоту та метилакрилат (час контакту 8 с, температура 375 °С) та у процесі окиснювальної конденсації пропіонової кислоти з метанолом в метакрилову кислоту та метилметакрилат (час контакту 12 с, температура 400 °С) в оптимальних для кожного з процесів умовах

Порівнюючи ефективність каталізатора K_{24} в процесах окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою та пропіоновою кислотами видно, що розроблений каталізатор є більш ефективним саме в процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою. Так, сумарний вихід акрилатів є на 23,4 % вищим, порівняно з сумарним виходом метакрилатів.

4.5 Висновки

1. Розроблений $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатор з оптимізованою поруватою структурою є активним в процесах окиснення метанолу до формальдегіду та конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою в акрилову кислоту, що дає змогу ефективно застосовувати його у процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в акрилову кислоту в одному реакторі.
2. В процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою також утворюється метилакрилат, який за потреби можна виділяти та використовувати як цінний товарний продукт.
3. Застосування $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора зі співвідношенням компонентів $B : P : V : W = 3 : 1 : 0,18 : 0,12$ на основі носія, що пройшов гідротермальну обробку при $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 годин, у процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою забезпечує ефективну сумарну селективність утворення акрилової кислоти і метилакрилату – 80,1 % та їх сумарний вихід – 54,7 %.
4. Визначено оптимальні за виходом акрилатів технологічні параметри здійснення процесу окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою: температура $400\text{ }^\circ\text{C}$, час контакту 8 с, мольне співвідношення реакційної суміші [оцтова кислота : метанол : кисень] = [1 : 1,2 : 1,5].
5. Попередня гідротермальна обробка носія $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора дозволяє покращити його каталітичні властивості в процесі одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою. Так, на каталізаторі з немодифікованим носієм сумарний вихід акрилатів (АК та МА) становить 34,9 %, ефективна сумарна

селективність їх утворення 76,1 %, конверсія ОК 47,9 %. А на каталізаторі з модифікованим носієм (ГТО при 150 °С протягом 3 годин) сумарний вихід акрилатів (АК та МА) становить 54,7 %, ефективна сумарна селективність їх утворення 80,1 %, конверсія ОК 68,2 %.

6. Показано, що порувата структура розроблених В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторів, поряд з їх хімічним складом, суттєво впливає на активність та селективність у реакціях конденсації. Найвищу активність в процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою мають каталізатори з середнім діаметром пор 11,1 – 14,8 нм. Найвищу селективність утворення акрилової кислоти мають каталізатори з середнім діаметром пор 9,7 – 12,6 нм. Встановлено, що в реакції окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом на В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторі селективність утворення метилацетату корелює з середнім діаметром пор каталізатора, а селективність утворення акрилової кислоти має зворотню кореляцію з середнім діаметром пор.
7. Застосування кращого В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора у процесі окиснювальної конденсації метанолу з пропіоновою кислотою дозволяє одержувати метакрилову кислоту та метилметакрилат при ефективній сумарній селективності їх утворення – 65,9 % та сумарному виході – 31,2 % (температура 375 °С, час контакту 12 с).

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. 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 «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.– 2015. – № 62 (1171). – С. 125 - 130.
2. 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 «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». - 2018. – № 16 (1292). – С. 191-197.
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. Оробчук, С.В. Халамейда // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2018. – № 26 (1302). – Т. 2. – С. 115-120.
 4. Пат. №117896 Україна МПК В01J 37/02 (2006.01), В01J 37/08 (2006.01), В01J 27/186 (2006.01), В01J 32/00, В01J 21/00. Спосіб одержання каталізатора сумісного синтезу акрилової кислоти та метилакрилату у газовій фазі / Небесний Р.В., Піх З.Г., Шпирка І.І., Івасів В.В., Сидорчук В.В., Халамейда С.В. (Україна)- а 2018 00045; Заявл. 02.01.2018. Опубл. 10.10.2018, Бюл. № 19.
 5. Небесний Р. В. Виробництво акрилової кислоти: порівняння промислового та нових перспективних методів її одержання / Р. В. Небесний // Науковий вісник НЛТУ України. – 2018. – №28(11). – С. 108 – 111.
 6. Nebesnyi R. Acrylic acid synthesis by oxidative condensation of methanol and acetic acid on B–P–V–W–O_x/SiO₂ catalyst / R. Nebesnyi, Z. Pikh, I. Kubitska, O. Orobchuk, A. Lukyanchuk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – № 1/6 (97). – P. 21 – 27.

РОЗДІЛ 5. СИНТЕЗ НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ЕСТЕРІВ ОКИСНЕННЯМ НЕНАСИЧЕНИХ АЛЬДЕГІДІВ

Як зазначалось в розділі 1, вивчення процесу окиснення акролеїну в акрилову кислоту є невід'ємною складовою вдосконалення існуючих та впровадження нових технологій виробництва акрилатних мономерів. Окиснення акролеїну є проміжною стадією одержання акрилової кислоти як у промисловому процесі двостадійного окиснення пропілену, так і в перспективному методі одержання акрилової кислоти окисненням гліцерину. Одним із ключових напрямків підвищення ефективності стадії окиснення акролеїну є розроблення нових каталітичних систем, які володітимуть високою ефективністю за низьких температур.

Щодо можливості окиснення ненасичених альдегідів до відповідних карбонівих кислот в рідкій фазі, окреслено такі основні напрямки досліджень, як окиснення ненасичених альдегідів перкислотами та окиснення ненасичених альдегідів пероксидом водню в присутності Se-вмісних каталізаторів (розділ 1).

Попередні дослідження вищенаведених реакційних систем (окиснення ненасичених альдегідів перкислотами та пероксидом водню) свідчать, що ефективність (селективність, вихід) при окисненні ненасичених альдегідів пероксидом водню в присутності Se-вмісних каталізаторів є вищою, порівняно з окисненням пероцтовою кислотою [132, 135, 256]. Також у попередніх дослідженнях встановлено, що взаємодія між ненасиченим альдегідом і пероксидом водню відбувається не безпосередньо, а через проміжну стадію утворення перкислоти (каталізатора). Підтвердженням цьому служить той факт, що при окисненні акролеїну пероксидом водню в середовищі діоксану (без застосування каталізатора) продуктів окиснення не виявлено, а при окисненні акролеїну пероксидом водню в середовищі оцтової кислоти спостерігається утворення акрилової кислоти. При цьому у випадку окиснення пероксидом водню в присутності оцтової кислоти утворюється пероцтова кислота, а у випадку окиснення пероксидом водню в присутності Se-вмісних каталізаторів

утворюється сполука, що містить перселенисту групу $-\text{Se}(\text{O})\text{OOH}$ [135].
Результати порівняння зазначених реакційних систем наведено на рис. 5.1.

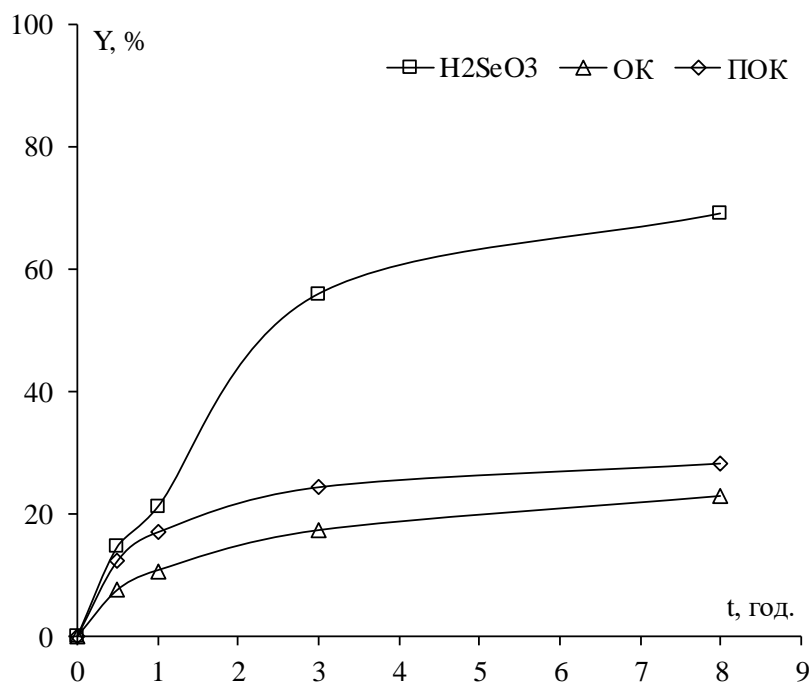
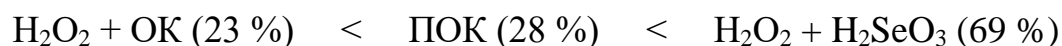


Рис. 5.1. Порівняння ефективності окиснення акролеїну 60 мас.% розчином пероксиду водню (Акр : H_2O_2 = 1 : 1,3) в присутності оцтової кислоти (ОК), пероцтової кислоти (ПОК) та H_2SeO_3 ; температура 50 °С, $C_{\text{H}_2\text{SeO}_3} = 0,0044$ моль/дм³.

Як видно з рис. 5.1, максимальна ефективність окиснення ненасиченого альдегіду та максимальна селективність утворення АК (рис. 5.2) досягається у випадку окиснення пероксидом водню в присутності Se-вмісного каталізатора. За виходом АК ефективність окиснювальних систем можна розмістити в ряд:



Очевидними перевагами окиснення альдегіду пероксидом водню в присутності Se-вмісного каталізатора є високий вихід ненасиченої кислоти, вища селективність окиснення акролеїну в присутності Se-вмісного каталізатора, ніж окиснення пероцтовою кислотою, що узгоджується з літературними даними для інших альдегідів [132], а також нижча вартість окисника. Саме тому

застосування Se-вмісних каталізаторів окиснення акролеїну до акрилової кислоти є більш перспективним.

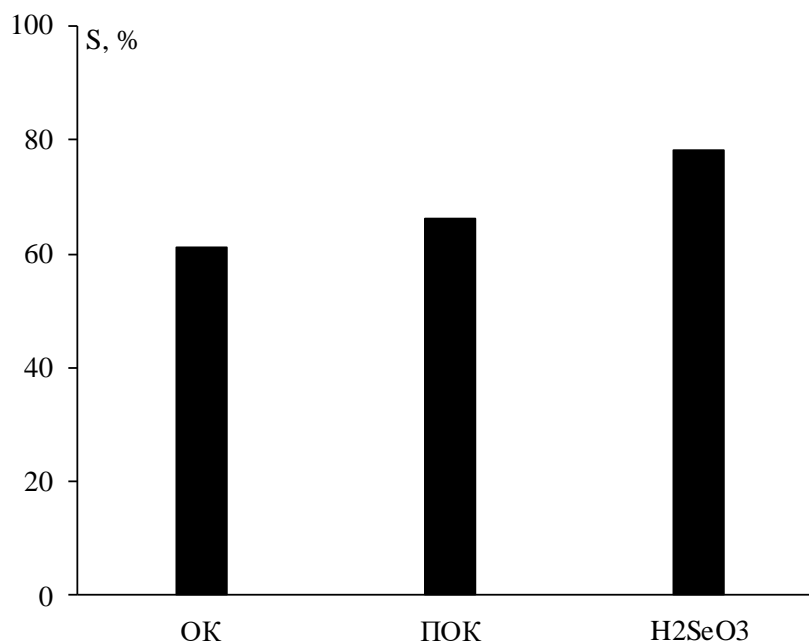


Рис. 5.2. Порівняння селективностей утворення акрилової кислоти в процесі окиснення акролеїну 60 мас.% розчином пероксиду водню (Акр/Н₂О₂ = 1:1,3) за участі оцтової кислоти (ОК), пероцтової кислоти (ПОК) та Н₂SeO₃; температура 50 °С, С_{кт} = 0,0044 моль/дм³.

5.1 Окиснення ненасичених альдегідів пероксидом водню в присутності Se-вмісних органічних сполук

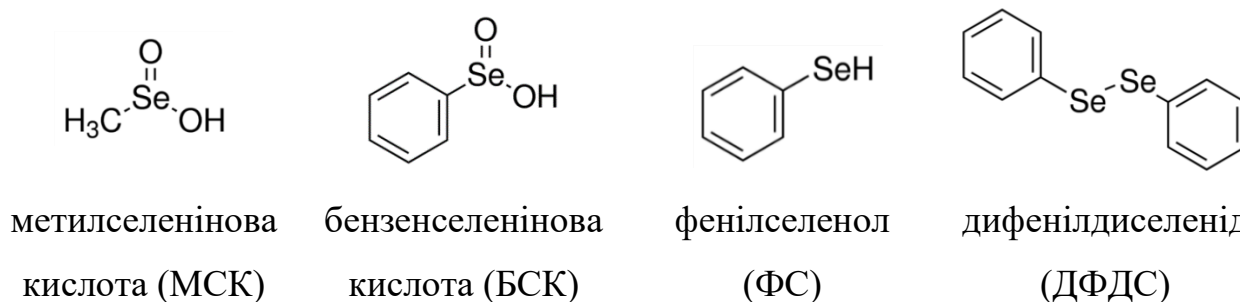
Основним недоліком використання неорганічних селенвмісних каталізаторів є складність, а часто і неможливість виділення каталізатора та повторного його використання. В гомогенному каталізі проблема виділення каталізатора має значний вплив на складність технологічного оформлення процесу, пов'язана з ризиками екологічного характеру (утворення стічних вод у великих кількостях), має значний вплив на собівартість кінцевої продукції. З цих міркувань доцільним є використання Se-вмісних сполук, нанесених на носій, що могло б забезпечити легкість відділення та повторного використання каталізатора. Потенційно прийнятним носієм для Se-вмісних сполук можуть бути полімерні матеріали, зокрема, мікрогелі. Мікрогелі є полімерними

матеріалами, що володіють розгалуженою 3D-структурою та можуть бути легко модифіковані для надання їм різноманітних властивостей (термочутливість, рН-чутливість тощо) [257 – 259]. Імовірним способом іммобілізації Se-вмісних сполук на поверхні мікрогелю є хімічна модифікація мікрогелю Se-вмісними сполуками на стадії його синтезу. Для такої модифікації доцільно використовувати Se-вмісні органічні сполуки, які можуть бути прищеплені чи включені в структуру мікрогелю. Для перевірки дієвості модифікації мікрогелів Se-вмісними органічними сполуками доцільно спершу вивчити ефективність Se-вмісних органічних сполук як каталізаторів окиснення ненасичених альдегідів, зокрема акролеїну.

Таким чином, з метою розширення знань про ефективність Se-вмісних сполук у процесах окиснення ненасичених альдегідів та розроблення ефективних каталітичних систем гомогенно-каталітичного синтезу акрилатних мономерів досліджено ряд Se-вмісних органічних сполук різної будови в процесі окиснення акролеїну в АК [260].

5.1.1 Вплив природи каталізатора на його ефективність в процесі окиснення акролеїну

Для дослідження окиснення акролеїну пероксидом водню як каталізатори використано ряд комерційно доступних Se-вмісних органічних сполук, а саме:



Відомим є використання дифенілдиселеніду (ДФДС) для окиснення 2-гідроксибензальдегіду пероксидом водню [133, 143].

Реакцію проводили в метанолі при 50 °С і концентрації каталізатора (Se) 0,07 моль/дм³. Молярне співвідношення акролеїн/пероксид водню становило 1:

1,3. Крім акрилової кислоти, у метанолі утворюється також інший цільовий продукт – метилакрилат (МА). В деяких синтезах серед продуктів реакції також виявлено слідові кількості мурашиної кислоти. Параметри процесу, такі як конверсія акролеїну – X (Акр), селективність утворення акрилової кислоти і метилакрилату – S (АК), S (МА) та вихід акрилової кислоти і метилакрилату – Y (АК), Y (МА), розраховували на основі результатів хроматографічного аналізу суміші продуктів реакції (розділ 2). Селективність та вихід продуктів реакції розраховували на витрачений акролеїн. Додатково контролювали процес, визначаючи витрату пероксиду (пероксидне число) та сумарну кількість утворених кислот (кислотне число). Оскільки нагромадження ненасиченої кислоти за хроматографічним визначенням та за кислотним числом добре співпадало, а також утворення кислоти добре узгоджувалося з витратою пероксиду, то результати експериментів наведено лише на основі даних хроматографічного аналізу. Результати, отримані для чотирьох перерахованих вище каталізаторів, наведено на рис. 5.3 – 5.7.

Важливим є той факт, що, як і при використанні неорганічних Se-вмісних каталізаторів, всі випробувані Se-вмісні органічні сполуки забезпечують високу конверсію акролеїну. Це дає підстави розглядати запропоновані речовини як потенційно ефективні каталізатори реакцій окиснення ненасичених альдегідів до відповідних ненасичених карбонових кислот. Найбільша конверсія акролеїну спостерігається при використанні як каталізаторів БСК і МСК (рис. 5.3). В присутності цих каталізаторів конверсія акролеїну сягає близько 90 % на першу – другу годину реакції, а далі зростає майже до 100 %. При використанні ФС і ДФДС максимальна конверсія акролеїну становить близько 83 % і 71 % відповідно. Як видно з рис. 5.3, з точки зору конверсії акролеїну немає підстав проводити реакцію довше 2 – 3 годин, оскільки далі ріст конверсії майже припиняється.

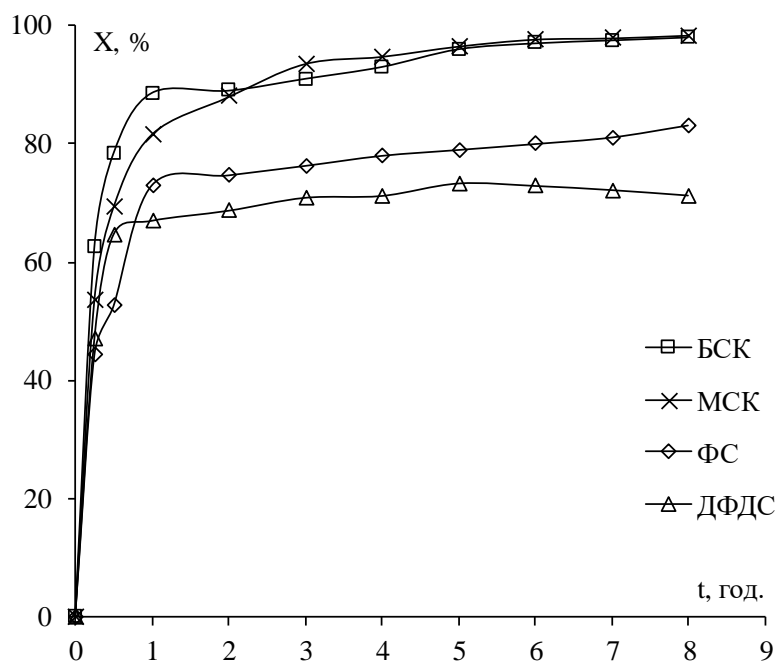


Рис. 5.3. Залежність конверсії акролеїну (X) від тривалості реакції в процесі окиснення акролеїну 35 мас.% розчином пероксиду водню ($\text{Акр}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1,3$) за температури $50\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{кт}} = 0,07$ моль/дм³.

Селективність утворення АК значною мірою залежить від природи (будови) використовуваного каталізатора (рис. 5.4).

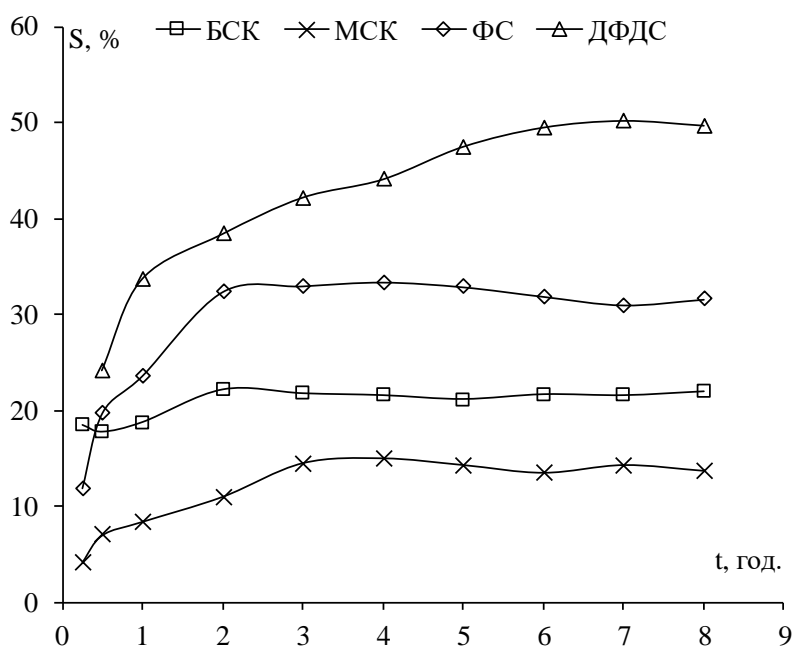


Рис. 5.4. Залежність селективності утворення акрилової кислоти (S) від тривалості процесу окиснення 35 мас.% розчином пероксиду водню ($\text{Акр}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1,3$) за температури $50\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{кт}} = 0,07$ моль/дм³.

Закономірність є протилежною отриманій для конверсії акролеїну: найвища селективність утворення АК отримана з ДФДС (~ 50 %), а найнижча – з МСК (~ 15 %). Слід також зазначити, що селективність утворення АК збільшується з часом на початковому етапі реакції (до 2 – 3 год), а далі практично не змінюється (при використанні ДФДС продовжує зростати). Це вказує на те, що домінуючою є реакція утворення метилакрилату (рис. 5.5), що на початковому етапі реакції протікає набагато швидше, ніж реакція утворення АК. Це стає особливо очевидним при порівнянні кривих X (Акр) і S (АК), S (МА) для МСК (рис. 5.3 – 5.5).

Оскільки конверсія акролеїну є високою для всіх досліджуваних каталізаторів, то залежність виходу АК від часу реакції є аналогічною, як для селективності утворення АК (рис. 5.6).

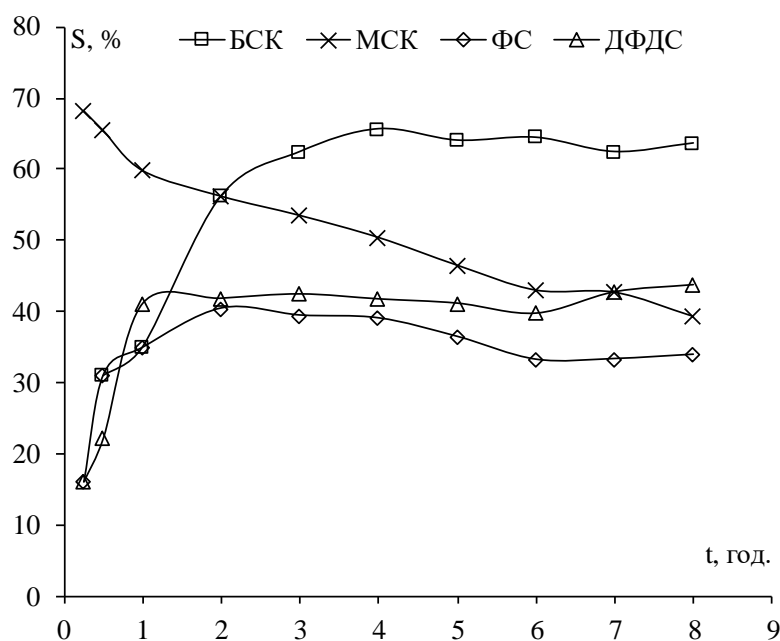
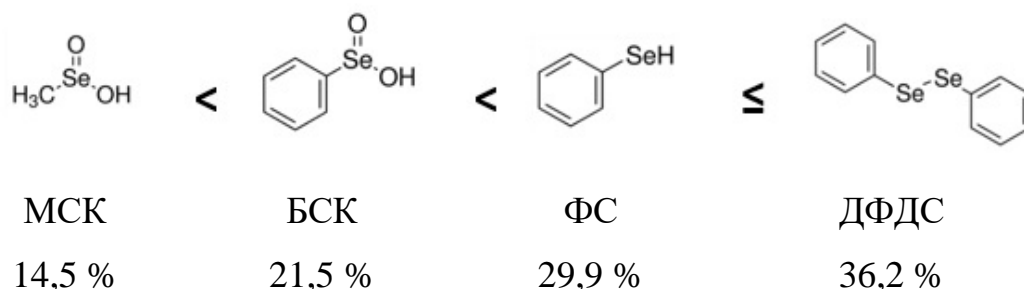


Рис. 5.5. Залежність селективності утворення метилакрилату (S) від тривалості процесу окиснення 35 мас.% розчином пероксиду водню (Акр/ $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1,3$) за температури $50\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{кт}} = 0,07\text{ моль/дм}^3$.

Максимальний вихід акрилової кислоти збільшується в діапазоні:



На відміну від селективності утворення АК, найбільше значення селективності утворення МА (рис. 5.5) отримано при використанні БСК (~ 65%) і найнижче для каталізатора ФС (~ 33%). Максимальний вихід метилакрилату (рис. 5.7) збільшується в діапазоні:

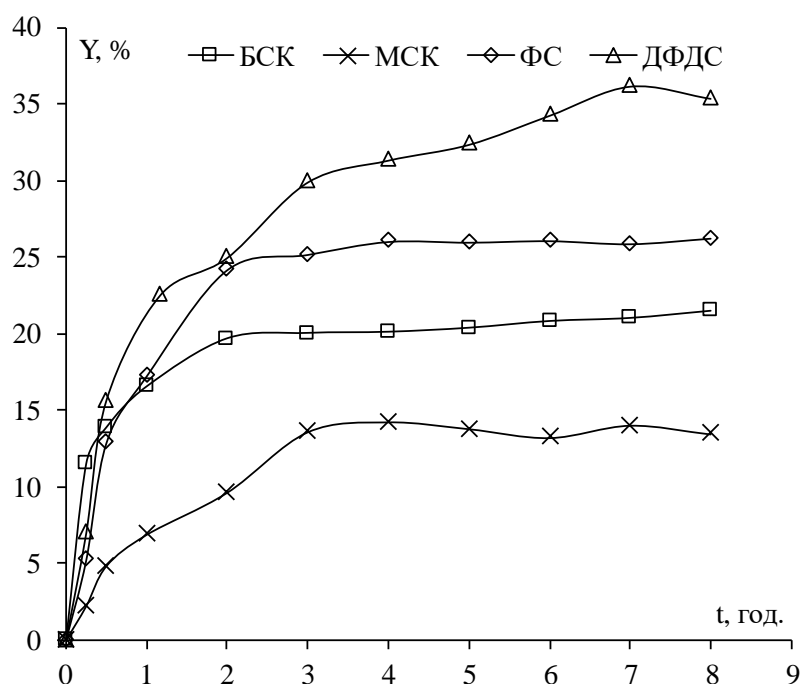
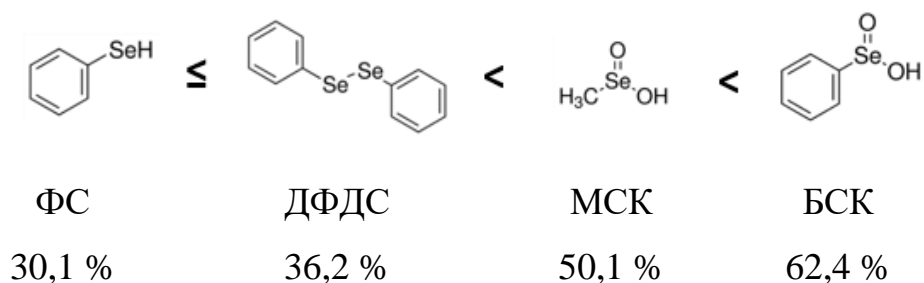


Рис. 5.6. Залежність виходу акрилової кислоти (Y) від тривалості процесу окиснення 35 мас.% розчином пероксиду водню (Акр/Н₂О₂ = 1:1,3) за температури 50 °С, С_{кт} = 0,07 моль/дм³.

Аналізуючи результати, БСК і МСК демонструють практично однакову конверсію акролеїну, але МСК має значно меншу селективність утворення АК, а також після другої години реакції меншу селективність МА. Несподівано, ДФДС і ФС, окиснюючись до тієї ж проміжної бензолперселенінової кислоти, як БСК (розділ 1.5, 5), демонструють нижчу конверсію акролеїну і вищу селективність утворення АК, причому ДФДС забезпечує найвищий вихід АК серед досліджуваних каталізаторів.

За сумарним виходом акрилатів (АК + МА) запропоновані Se-органічні каталізатори можна розмістити в ряд:

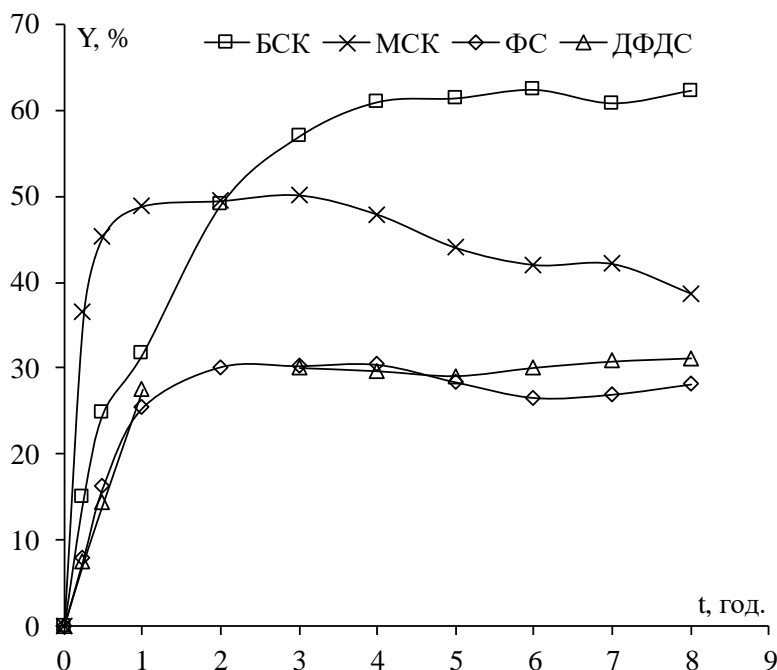
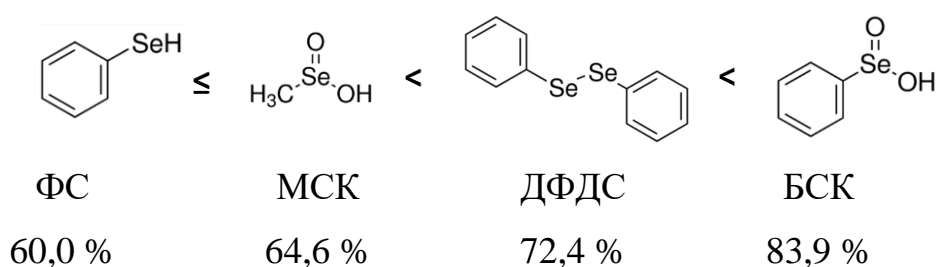


Рис. 5.7. Залежність виходу метилакрилату (Y) від тривалості процесу окиснення 35 мас.% розчином пероксиду водню (Акр/Н₂О₂ = 1:1,3) за температури 50 °С, С_{кт} = 0,07 моль/дм³.

Таким чином, всі досліджені каталізатори є високоефективними в процесі одержання акрилової кислоти та метилакрилату окисненням акролеїну. Проте,

ДФДС є найбільш ефективним каталізатором для виробництва акрилової кислоти, а БСК – для виробництва метилакрилату. За сумарним виходом акрилатів найбільш ефективним каталізатором є БСК. Оскільки найбільше значне збільшення сумарного виходу (МА+АК) та виходу МА (рис. 5.7) досягається протягом перших чотирьох годин, а виходу АК – протягом перших трьох годин (рис. 5.5), оптимальною тривалістю процесу можна вважати 4 год за виходом МА та 3 год за виходом АК.

5.1.2 Вибір технологічних параметрів синтезу акрилової кислоти окисненням акролеїну

Оскільки максимальний вихід АК одержано в присутності ДФДС як каталізатора окиснення акролеїну пероксидом водню, то вплив технологічних параметрів показано саме з використанням даного каталізатора. Серед досліджених умов здійснення процесу основний акцент зроблено на впливі температури, співвідношення реагентів, а також показано вплив природи розчинника.

Вплив температури реакції

Наведені в розділі 5.1.1 результати досліджень отримано при температурі реакції 50 °С. Дану температуру обрано на основі того, що температура кипіння акролеїну становить 53 °С, тобто дослідження виконано при майже максимально можливій температурі для здійснення процесу в рідкій фазі за атмосферного тиску. Тим не менше, важливим є встановлення можливості проведення процесу синтезу АК при більш низьких температурах. З цих міркувань досліджено ефективність ДФДС при окисненні акролеїну за температури 40 °С і 20 °С.

Важливим є той факт, що ДФДС є дієвим каталізатором навіть за кімнатної температури – 20 °С (рис. 5.8).

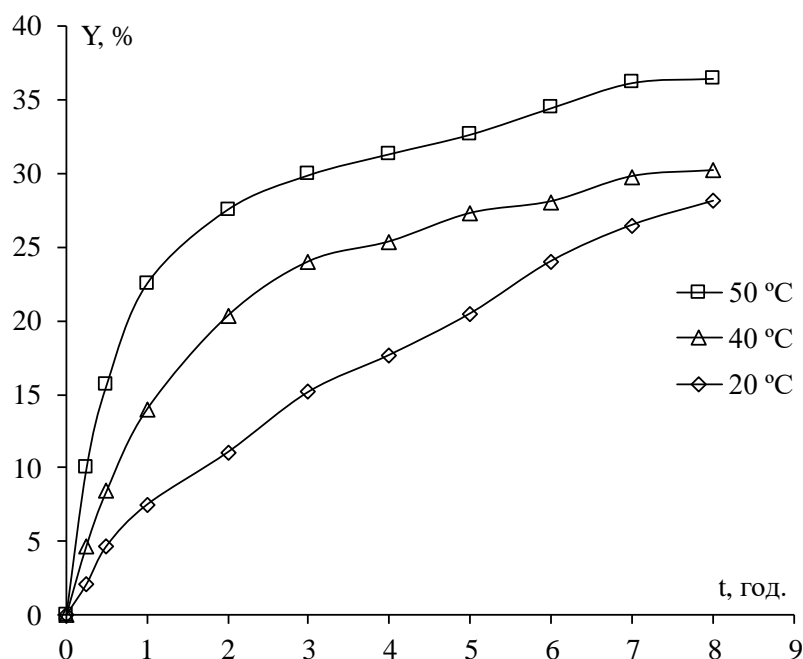


Рис. 5.8. Залежність виходу акрилової кислоти (Y) від тривалості і температури процесу окиснення акролеїну 35 мас. % розчином пероксиду водню ($\text{Акр}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1,3$) з використанням $0,035$ моль/дм³ДФДС як каталізатора, розчинник – метанол.

Так, після 8 годин реакції вихід АК становить 28,1 % (при температурі 50 °C – 35,4 %). Тим не менше, за тривалості процесу 3 години вихід АК при 50 °C становить 29,9 %, а при 20 °C всього 15,2 %. Таким чином, температура реакції 50 °C є оптимальною за виходом АК.

Вплив співвідношення [акролеїн]/[пероксид водню] і концентрації води в реакційній системі

Пероксид водню, який використовували як окисник у всіх описаних вище дослідженнях, використовували у вигляді 35 % водного розчину. Важливим є питання, як впливають ці 65 % мас. води на перебіг процесу в результаті участі води в певних реакціях як реагенту або в результаті зміщення рівноваги в рівноважних реакціях. Вода утворюється в процесі внаслідок взаємодії акролеїну з пероксидом водню. Вода може брати участь у гідролізі метилакрилату.

Щоб з'ясувати вплив води в реакційній суміші, проведено дослідження з концентрацією пероксиду водню 60 % мас. (пероксид водню концентрацією

35 % та 60 % є комерційно доступним). Іншим способом зменшення кількості води в реакційній суміші є збільшення співвідношення акролеїн/пероксид водню. З цих міркувань, крім співвідношення акролеїн / $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1,3$, проведено експерименти зі співвідношенням акролеїн / $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$.

Дослідження виконали за оптимальних умов, визначених раніше: каталізатор – ДФДС, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, тривалість процесу 3 години. Як показано в табл. 5.1, збільшення концентрації розчину пероксиду водню до 60 мас.% (тобто зменшення концентрації води, яка вноситься в реакційну систему разом з пероксидом водню) призводить до збільшення конверсії акролеїну на 8 – 15 %, а також спостерігається більш динамічний ріст конверсії під час реакції; максимальна конверсія акролеїну становить близько 79 %. Отже, зменшення концентрації води в реакційній суміші сприяє зростанню конверсії акролеїну і навпаки. З цього можна зробити висновок, що вода гальмує процес окиснення акролеїну, що узгоджується з попередніми дослідженнями та літературними даними щодо окиснення ненасичених альдегідів в рідкій фазі [132, 142, 230]. Збільшення молярного співвідношення акролеїн / H_2O_2 до 1:1 має негативний вплив на конверсію акролеїну, незважаючи на зменшення кількості води в реакційній суміші. Отже, надлишок окисника має визначальний вплив на конверсію ненасиченого альдегіду.

Важливим є той факт, що як і при використанні неорганічних Se-вмісних каталізаторів, всі випробувані Se-вмісні органічні сполуки забезпечують високу конверсію акролеїну. Це дає підстави розглядати запропоновані речовини як потенційно ефективні каталізатори реакцій окиснення ненасичених альдегідів до відповідних ненасичених карбонових кислот. Найбільша конверсія акролеїну спостерігається при використанні як каталізаторів БСК і МСК. В присутності цих каталізаторів конверсія акролеїну сягає близько 90 % на першу – другу годину реакції, а далі зростає майже до 100 %. При використанні ФС і ДФДС максимальна конверсія акролеїну становить близько 83 % і 71 % відповідно. Як видно з рис. 5.3, з точки зору конверсії акролеїну немає підстав проводити реакцію довше 3 годин, оскільки далі ріст конверсії майже припиняється.

Таблиця 5.1

Залежність конверсії акролеїну $X_{\text{Акр}}$, селективності утворення акрилової кислоти $S_{\text{АК}}$, селективності утворення метилакрилату $S_{\text{МА}}$ та сумарного виходу акрилової кислоти та метилакрилату $Y_{\text{АК+МА}}$ від тривалості реакції окиснення акролеїну

	20 хв			30 хв			1 год			3 год		
	Концентрація H_2O_2 , співвідношення Акр : H_2O_2			Концентрація H_2O_2 , співвідношення Акр : H_2O_2			Концентрація H_2O_2 , співвідношення Акр : H_2O_2			Концентрація H_2O_2 , співвідношення Акр : H_2O_2		
	60 % 1:1	60 % 1:1,3	35 % 1:1,3	60 % 1:1	60 % 1:1,3	35 % 1:1,3	60 % 1:1	60 % 1:1,3	35 % 1:1,3	60 % 1:1	60 % 1:1,3	35 % 1:1,3
$X_{\text{Акр}}$	58,0	68,3	38,0	59,5	73,7	65	61,9	76,8	67	70,0	78,5	71,0
$S_{\text{АК}}$	24,6	19,8	23,9	26,1	23,2	32,2	26,4	22,1	35,5	23,0	21,1	41,2
$S_{\text{МА}}$	31,8	50,0	22,3	35,8	57,1	30,6	43,8	58,6	44,0	43,4	61,0	45,7
$Y_{\text{АК}}$	14,3	13,5	13,1	15,6	14,9	17,5	16,3	17,0	23,2	16,1	15,8	32,0
$Y_{\text{МА}}$	18,4	34,2	12,3	21,3	38,7	16,6	27,1	45,0	28,8	30,4	48,7	35,5
$Y_{\text{АК+МА}}$	32,7	47,7	25,4	36,9	53,6	34,2	43,4	62,0	52,0	46,5	64,4	67,5

Примітка: температура процесу 50 °С, концентрація каталізатора ДФДС (в перерахунку на Se) 0,07 моль/ дм³; концентрація води становить 3,3 моль/ дм³ та 9 моль/ дм³ при використанні відповідно 60 % мас. і 35 % мас. пероксиду водню.

Аналізуючи значення селективностей утворення АК та МА (табл. 5.1), можна зробити простий висновок: чим вища концентрація води в реакційній суміші, тим вища селективність утворення акрилової кислоти. Оскільки процес проводять в метанолі, відбувається реакція окислювальної етерифікації акролеїну з метанолом до метилакрилату. У цьому випадку основним продуктом процесу є метилакрилат. Вода в реакційній суміші може брати участь в гідролізі метилакрилату до акрилової кислоти. Це імовірно, є причиною того, чому

селективність утворення акрилової кислоти зростає при збільшенні кількості води. Сумарна селективність утворення АК і МА залишається приблизно однаковою, змінюється лише співвідношення продуктів. Отже, використовуючи пероксид водню з концентрацією 60 % мас., можна досягти вищого сумарного виходу акрилатів. Крім того, при використанні пероксиду водню з концентрацією 60 % мас. сумарний вихід акрилатів за 1 годину реакції є співмірним (близько 62 %), порівняно з використанням пероксиду водню з концентрацією 35 % мас. за 3 години реакції (60,0 %).

Таким чином, можна зробити висновок, що використання більш концентрованого розчину пероксиду водню дозволяє скоротити тривалість реакції, але при використанні як розчинника метанолу співвідношення продуктів реакції змінюється на користь метилакрилату. Отже, змінюючи концентрацію пероксиду водню (концентрацію води), можна впливати на співвідношення цільових продуктів реакції (АК та МА) – табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Залежність виходу акрилової кислоти Y_{AK} , виходу метилакрилату Y_{MA} та співвідношення [естер] : [кислота] від концентрації води та тривалості реакції окиснення акролеїну

концентрація H_2O_2 , %	1 год			3 год		
	Y_{AK} , %	Y_{MA} , %	співвідношення естер : кислота	Y_{AK} , %	Y_{MA} , %	співвідношення естер : кислота
35	23,2	28,8	1,2	32,0	35,5	1,1
60	17,0	45,0	2,6	15,8	48,7	3,1

Примітка: температура процесу 50 °С, концентрація каталізатора ДФДС (в перерахунку на Se) 0,07 моль/дм³, H_2O_2 60 % мас., співвідношення акролеїн H_2O_2 = 1 : 1,3; концентрація води становить 3,3 моль/ дм³ та 9 моль/ дм³ при використанні відповідно 60 % мас. і 35 % мас. пероксиду водню.

Вплив природи розчинника

Як вже зазначено вище, при здійсненні процесу окиснення акролеїну пероксидом водню у середовищі метанолу, метанол бере участь в реакції з утворенням метилакрилату. У даному випадку одночасно утворюються ненасичена кислота та її естер. Для оцінки впливу розчинника на процес окиснення акролеїну пероксидом водню виконано дослідження з використанням трет-бутанолу та діоксану як розчинників замість метанолу. Трет-бутанол має дуже низьку реакційну здатність через свою структуру, що робить гідроксильну групу важкодоступною, тому, на відміну від метанолу, вона не утворює естер, і акрилова кислота є єдиним цільовим продуктом реакції. При проведенні окиснення акролеїну в тих же умовах, але в трет-бутанолі як розчиннику, конверсія акролеїну є вищою на 4 – 6 % (табл. 5.3). Після 3 годин реакції конверсія акролеїну становить 84 % в трет-бутанолі, 82 % в діоксані і 78 % у метанолі. Як видно з таблиці 5.3, селективність утворення акрилової кислоти в метанолі є практично постійною протягом всього періоду здійснення процесу, тоді як селективність утворення метилакрилату є низькою на початку процесу, потім зростає, і після 1 години залишається практично незмінною. Той факт, що селективність утворення метилакрилату приблизно в три рази вища, ніж селективність утворення акрилової кислоти, вказує на те, що більша частина кислоти перетворюється в естер.

При проведенні реакцій у діоксані та трет-бутанолі селективність утворення акрилової кислоти значно вища, ніж у метанолі (що є очікуваним, оскільки естер не утворюється), і є вищою, ніж сумарна селективність утворення акрилатів (АК та МА) в метанолі. Враховуючи вищу конверсію акролеїну в діоксані та трет-бутанолі, вихід акрилової кислоти в цих розчинниках також перевищує сумарний вихід акрилатів (АК та МА) в метанолі. Проте, при використанні трет-бутанолу спостерігали утворення невеликої кількості побічних продуктів (мурашина кислота та діоксид вуглецю). Таким чином, діоксан є більш сприятливим для утворення акрилатів, тому саме його можна рекомендувати використовувати як розчинник для окиснення акролеїну у

випадку, коли ненасичена кислота є більш бажаним продуктом (порівняно з естером ненасиченої кислоти).

Таблиця 5.3

Залежність конверсії акролеїну $X_{\text{Акр}}$, селективності утворення акрилової кислоти $S_{\text{АК}}$, селективності утворення метилакрилату $S_{\text{МА}}$ та сумарного виходу акрилової кислоти та метилакрилату $Y_{\text{АК+МА}}$ від природи розчинника і тривалості реакції окиснення акролеїну

	20 хв			30 хв			1 год			3 год		
	Мета-нол	Трет-бута-нол	Діоксан	Мета-нол	Трет-бута-нол	Діоксан	Мета-нол	Трет-бута-нол	Діоксан	Мета-нол	Трет-бута-нол	Діоксан
$X_{\text{Акр}}$	68,3	64,0	64,7	73,7	69,8	72,1	76,8	81,3	83,9	78,5	81,7	82,4
$S_{\text{АК}}$	19,8	85,5	86,9	20,2	85,5	84,9	22,1	86,6	85,5	21,1	85,6	86,1
$S_{\text{МА}}$	50,0	-	-	52,5	-	-	58,6	-	-	61,0	-	-
$Y_{\text{АК}}$	13,5	55,4	56,2	14,9	59,7	61,2	17,0	70,4	71,7	15,8	69,8	70,9
$Y_{\text{МА}}$	34,2	-	-	38,7	-	-	45,0	-	-	48,7	-	-
$Y_{\text{АК+МА}}$	47,7	55,4	56,2	53,6	59,7	61,2	62,0	70,4	71,7	64,4	69,8	70,9

Примітка: температура процесу 50 °С, концентрація каталізатора ДФДС (в перерахунку на Se) 0,07 моль/л, H_2O_2 60 % мас., співвідношення акролеїн : H_2O_2 = 1 : 1,3.

Підсумовуючи результати даного розділу, можна зазначити, що запропоновані Se-вмісні органічні сполуки (метилселенінова кислота, бензенселенінова кислота, фенілселенол та дифенілдиселенід) є ефективними каталізаторами синтезу акрилової кислоти та метилакрилату окисненням акролеїну пероксидом водню. Природа каталізатора впливає на вихід акрилатів та на селективність їх утворення. Присутність води в реакційному середовищі дещо гальмує процес, проте поряд з природою каталізатора є інструментом впливу на селективність перебігу реакції, а отже і на співвідношення цільових

продуктів реакції. Співвідношення метилакрилат / акрилова кислота можна змінювати від 1,2 : 1 (60 % мас. H_2O_2 , сумарний вихід акрилатів 52 %) до 2,6 : 1 (60 % мас. H_2O_2 , сумарний вихід акрилатів 62 %).

Важливим технологічним аспектом окиснення акролеїну є природа використовуваного розчинника – при використанні метанолу (первинного спирту) утворюється суміш продуктів: акрилова кислота та метилакрилат, а при використанні трет-бутанолу (третинного спирту) чи діоксану єдиним цільовим продуктом є акрилова кислота. Таким чином, залежно від бажаного продукту реакції (акрилова кислота чи метилакрилат), доцільно використовувати діоксан або метанол відповідно.

В оптимальних умовах реакції в присутності дифенілдиселеніду як каталізатора вихід акрилової кислоти становить 71 % (в діоксані), сумарний вихід акрилатів 62 % (в метанолі).

5.2 Одержання акрилової кислоти окисненням акролеїну пероксидом водню в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів

Запропоновані на попередньому етапі досліджень Se-вмісні органічні каталізатори дозволяють з високою ефективністю одержувати акрилову кислоту та метилакрилат в умовах низьких температур (20 – 50 °C). Можливість здійснення процесу за таких умов очевидно має позитивний вплив на скорочення енергетичних затрат при виробництві.

Висока ефективність Se-органічних сполук як каталізаторів реакцій окиснення ненасичених альдегідів дозволяє припустити, що нанесення Se-органічних сполук на поверхню мікрогелю (розділ 1.2.5) дозволить отримати ефективний гетерогенізований каталізатор одержання ненасичених карбонових кислот та естерів окисненням ненасичених альдегідів, який придатний для рециркуляції (рис. 5.9) [261-263].

Носієм для іммобілізації Se-вмісних каталітично-активних фрагментів обрано полівінілкапролактама (ПВКЛ) [257-259]. Для зшивання ланцюгів ПВКЛ використано N,N'-метилден-біс-акриламід (МБА). Se-вмісні групи вводили в

структуру мікрогелю у вигляді ще одного зшивача – біс(11-гідроксиундецил) диселеніду ($\text{HO}(\text{C}_{11}\text{SeSeC}_{11})\text{OH}$) (розділ 3.2.2) [262]. Такий підхід (використання інтерактивного мікрогелю як носія каталітично-активних SeOOH -груп) може об'єднати переваги гомогенного і гетерогенного каталізу.

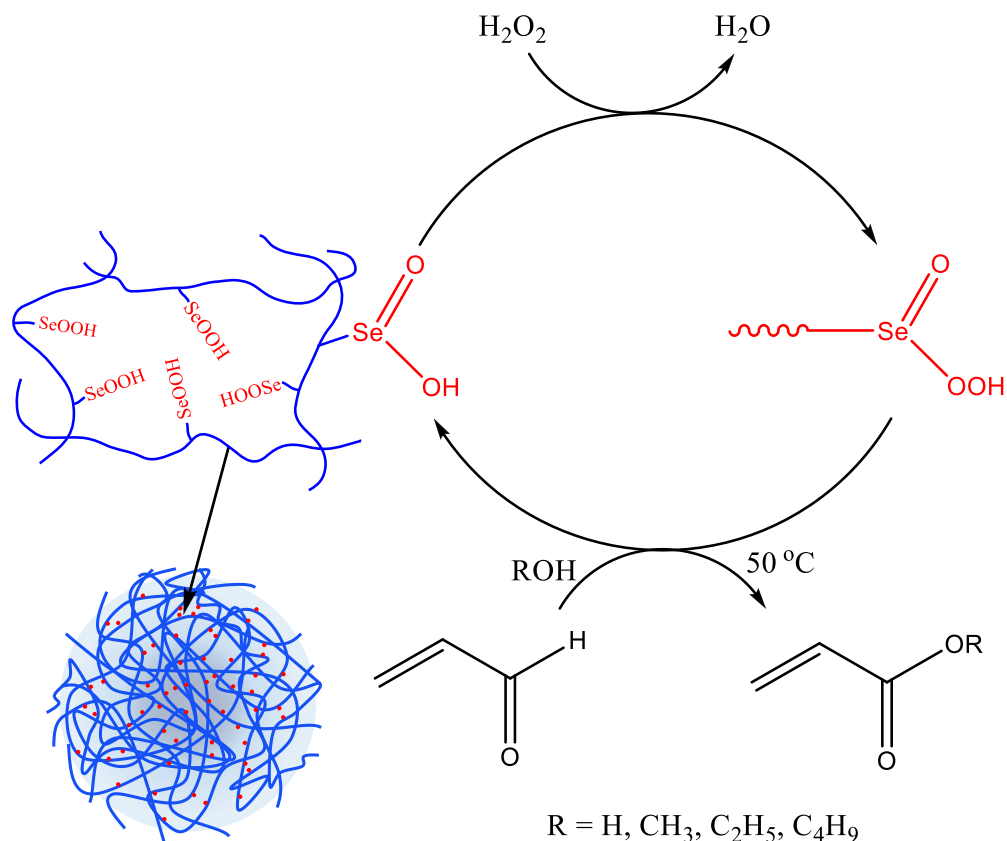


Рис. 5.9. Схема реакції окиснення ненасичених альдегідів за участю Se-вмісного мікрогелевого каталізатора

Як гомогенний каталізатор функціоналізований мікрогель в умовах реакції перебуватиме у вигляді колоїдного розчину, володітиме високою активністю та селективністю; така система забезпечуватиме простоту технологічного оформлення процесу, рівномірний розподіл температури в реакційному об'ємі, простоту контролю і регулювання температури. Як гетерогенний каталізатор функціоналізований мікрогель після завершення реакції зможе бути легко виділений з реакційної системи (фільтруванням, центрифугуванням, осадженням тощо) з метою повторного використання. Розгалужена пориста 3D-структура

мікрогелю дозволяє здійснювати реакцію не тільки на зовнішній поверхні мікрогелю, але і в його об'ємі.

5.2.1 Синтез та характеристика Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів

Для дослідження ефективності Se-вмісних мікрогелів в процесах окиснення ненасичених альдегідів синтезовано серію каталізаторів з різною концентрацією диселенідних фрагментів (табл. 5.4).

Таблиця 5.4

Склад Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів на основі ПВКЛ

№	Каталізатор	МБА, моль %	Se-крослінкер, моль %
1	B1,5 Se0,0	1,5	0,0
2	B1,5 Se1,0	1,5	1,0
3	B1,5 Se2,0	1,5	2,0
4	B1,5 Se3,0	1,5	3,0
5	B1,5 Se5,0	1,5	5,0
6	B0,0 Se2,0	0,0	2,0

ПВКЛ – полі-N-вінілкапролактан, МБА – N,N'-метилен-біс-акриламід.

Будову одержаних Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів підтверджено за допомогою ІЧ і Раман-спектроскопії, а також ^1H і ^{77}Se ЯМР-спектроскопії (додаток Б, рис. Б.1 – Б.8). Вимірювалися комбінаційні спектри серії селенвмісних ПВКЛ мікрогелів для характеристики включення диселенідного зшиваючого агенту в мікрогелі. Наявність Se-Se фрагментів підтверджено Раман-спектрами (рис. 5.10).

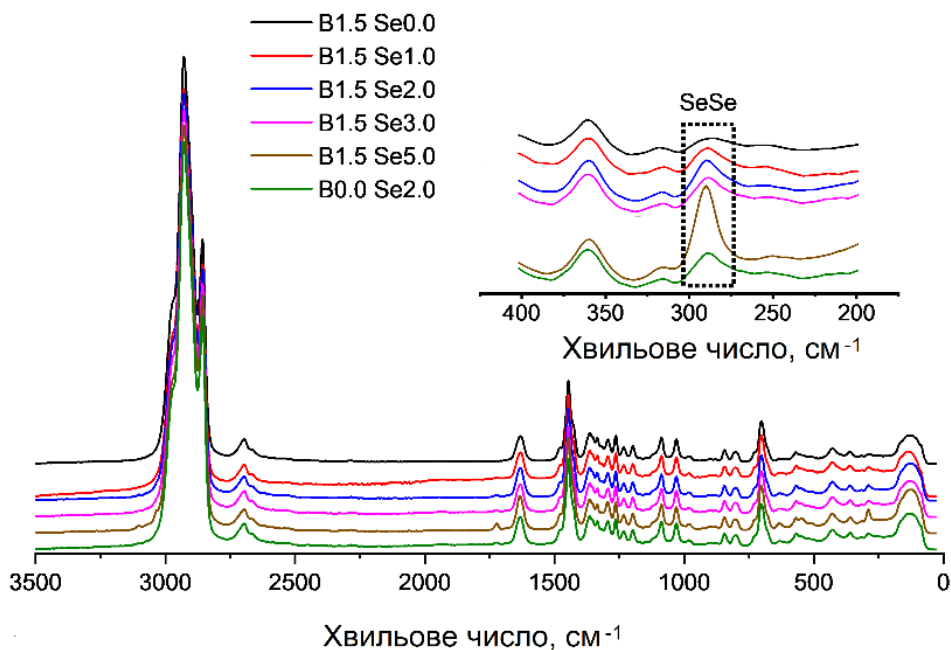


Рис. 5.10. Раман-спектри Se-модифікованих мікрогелів з постійною кількістю МБА зшивача і змінною кількістю диселенідного зшивача (від 0,0 до 5,0 % мол.). Синтезовані мікрогелі без МБА, але з 2,0 % мол. диселенідного зшиваючого агента використано як контрольний зразок. На спектрі видно сигнал, який відповідає диселенідному зв'язку (близько 290 cm^{-1}).

Схема активації розробленого Se-вмісного мікрогелевого каталізатора зображена на рис. 5.11.

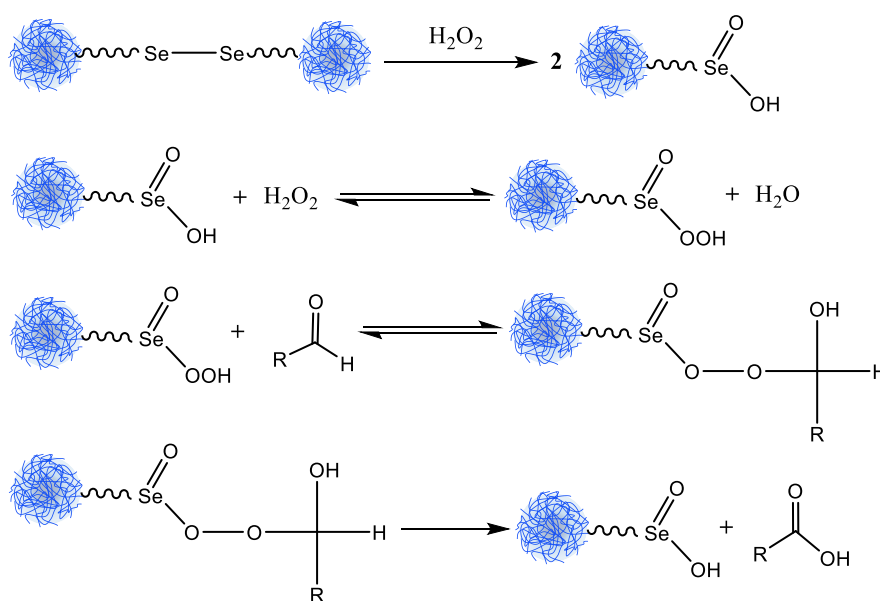


Рис. 5.11. Схема активації (взаємодії з пероксидом водню) Se-вмісного мікрогелевого каталізатора.

Для підтвердження запропонованої схеми активації каталізатора досліджували окиснення диселенідних зв'язків в мікрогелях, що є необхідним для утворення каталітично активної $\text{Se}(\text{O})\text{OH}$ і $\text{Se}(\text{O})\text{OOH}$ груп. Три відібрані мікрогелі (B1,5 Se0,0 , B1,5 Se2,0 і B0,0 Se2,0) обробляли 1,0 мас.% пероксиду водню протягом 12 годин. Деградовані мікрогелі (мікрогелі з розщепленими Se-Se зв'язками) характеризували динамічним світловим розсіюванням (ДСР), Раман-спектроскопією та електронною мікроскопією. Рис. 5.12 зображує криві розподілу розміру мікрогелів. Для мікрогелів, що містять тільки МБА як зшиваючий агент, змін в гідродинамічному радіусі після обробки H_2O_2 практично не спостерігалось (рис. 5.12а). Проте, для мікрогелевого зразка B0.0 Se2.0 , що містить тільки диселенідний зшивач (рис. 5.12в), спостерігається значне зменшення гідродинамічного радіуса. Це вказує на те, що при окисненні пероксидом водню диселенідні зв'язки розщеплюються. Крім того, реєстрували Раман-спектри для зразків каталізаторів (мікрогелів) після процесу окиснення і порівнювали з тими, які були отримані до окиснення (рис. 5.12). Спостерігається значне зниження зони поглинання диселеніду (рис. 5.12є, 5.12ж), що додатково підтверджує розрив диселенідних зв'язків в структурі мікрогелів та, відповідно, можливість утворення каталітично активних селенінових груп (підтверджено ^{77}Se ЯМР спектрами, додаток Б, рис. Б.8).

Розщеплення диселенідних груп призводить до зміни топології сітки мікрогелю та деградації мікрогелів до водорозчинних ланцюгів ПВКЛ, що відображається в сильному зменшенні гідродинамічного радіусу (рис. 5.12в).

Як і очікувалося, зразок каталізатора B1.5 Se2.0 , який містить два типи зшивачів: диселенідний (який розщеплюється під дією пероксиду водню) і МБА зшивач (стійкий під дією пероксиду водню), показав лише незначне зниження гідродинамічного радіусу після окиснення (Рис. 5.12б). Візуальні зображення (фотографії) мікрогелевих дисперсій фіксувалися до і після деградації мікрогелів (рис. 5.12а-в). Видно, що після окиснення мікрогелів, що містять МБА-зшивач, їх розчини залишаються мутними (рис. 5.12г-д), а у випадку окиснення зразка каталізатора B0.0 Se2.0 (не містить МБА-зшивача), його розчин перетворюється

з мутного до прозорого (рис. 5.12е). Це вказує на те, що дисперговані мікрогелі розпадаються на окремі ланцюги ПВКЛ (зразок В0.0 Se2.0).

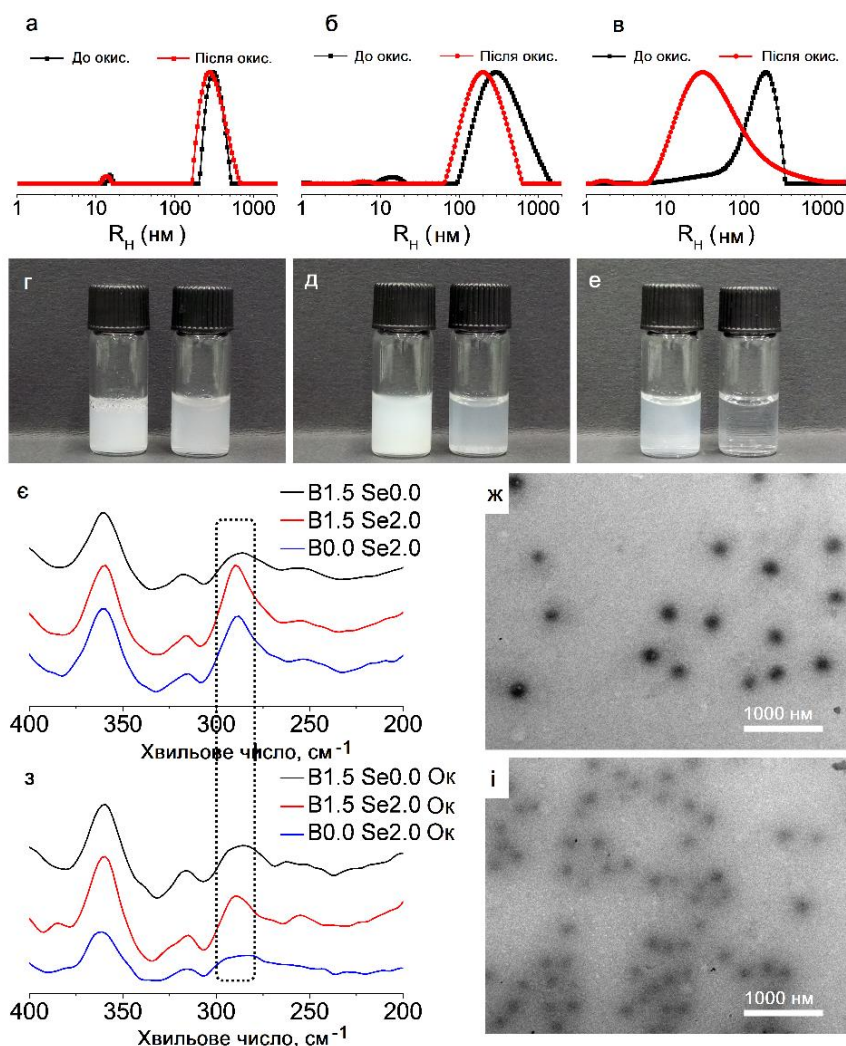


Рис. 5.12. Криві розподілу розміру частинок мікрогелів ПВКЛ, що містять селен, до і після окиснення H_2O_2 (а) МБА 1,5% Se 0,0%, (б) МБА 1,5% Se 2,0%, (в) МБА 0,0% Se 2,0%. Фотографії (ліворуч: до окиснення; праворуч: після окиснення) (г), (д) і (е) відповідають (а), (б) і (в) відповідно. Раман-спектри МБА 1,5% Se 2,0% (є) до і (з) після окиснення H_2O_2 . ТЕМ зображення МБА 1,5% Se 2,0% (ж) до і (і) після окиснення H_2O_2 (шкала масштабу 1000 нм).

Гідродинамічні радіуси зразків мікрогелю до і після окиснення H_2O_2 наведено в таблиці 5.5. Гідродинамічні радіуси мікрогелів, виміряні при 50 °С, менші внаслідок того, що у водному середовищі мікрогелі різко зменшують ступінь їх набухання внаслідок перевищення їх верхньої критичної температури

розчинення (ВКТР) [257-259]. Ці експериментальні результати показують, що включення Se в мікрогель не впливає на температурну чутливість мікрогелів у водних розчинах.

Таблиця 5.5

Гідродинамічний радіус (R_H) мікрогелів до і після окиснення пероксидом водню

Зразок	До окиснення/ R_H		Після окиснення/ R_H	
	20 °C (нм)	50 °C (нм)	20 °C (нм)	50 °C (нм)
B1.5 Se0.0	286	105	284	102
B1.5 Se2.0	192	87	179	91
B0.0 Se2.0	131	40	32	32

5.2.2 Закономірності синтезу акрилової кислоти окисненням акролеїну в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів

Ефективність запропонованого підходу (інтегрування Se-вмісних блоків у структуру мікрогелю) підтверджено в реакціях окиснення акролеїну в різних органічних розчинниках. Розчинники обирали виходячи з їх здатності розчинити мікрогелі та сприяння селективного проходження реакції окиснення (розділ 1.5, 5.1). Досліджували вплив вмісту Se-вмісних блоків у мікрогелі (табл. 5.4), концентрацію каталізатора (мікрогелю) в реакційному об'ємі, вплив тривалості процесу, температури та природи розчинника на параметри процесу синтезу акрилової кислоти та її естерів окисненням акролеїну.

Як згадувалося в літературному огляді (розділ 1, [158-159]), розчинник впливає на спектр утворених продуктів (ненасичена кислота чи суміш ненасиченої кислоти і естеру). При цьому авторами роботи [159] було висловлене припущення про те, що утворення проміжних продуктів (гідратів та геміацеталів у водному чи спиртовому розчині відповідно, розділ 1, схема 1)

можливе і без участі каталізатора. Для того, щоб перевірити це припущення, була проведена некаталітична реакція окиснення акролеїну H_2O_2 .

У випадку некаталітичної реакції в метанолі конверсія акролеїну становила 82 %, вихід метилакрилату становив 14 %, акрилова кислота не утворювалась взагалі (рис. 5.13).

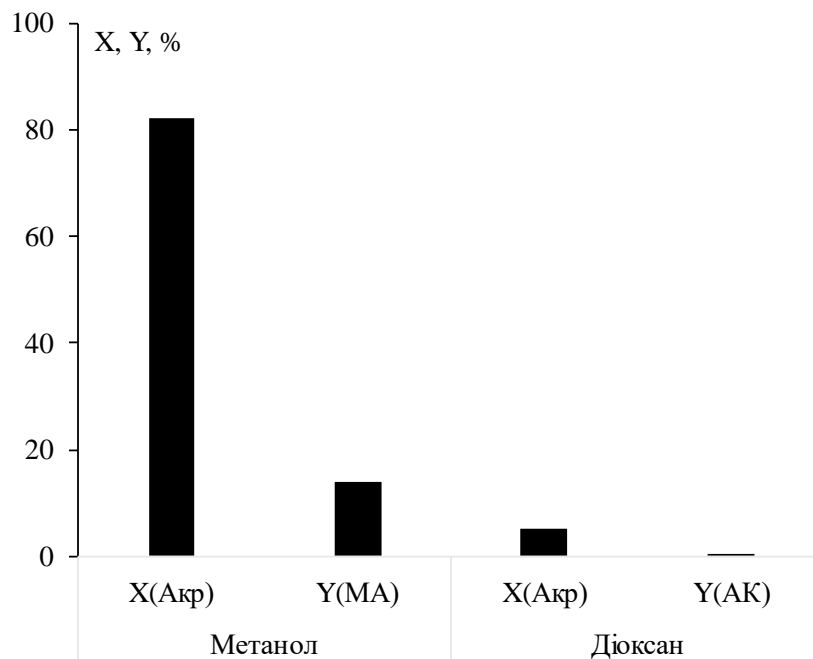


Рис. 5.13. Конверсія акролеїну $X(\text{Акр})$, вихід акрилової кислоти $Y(\text{АК})$, вихід метилакрилату $Y(\text{МА})$ при взаємодії акролеїну з перексидом водню (60 %) без каталізатора. Співвідношення $\text{Акр}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1,3$. Розчинники – метанол, діоксан.

Очевидно, що більшість акролеїну конвертує в проміжний продукт, який може перетворюватись на метилакрилат, проте цей процес потребує використання каталізатора. Важливим також є той факт, що основним продуктом окиснення акролеїну в середовищі метанолу є естер, незважаючи на наявність у реакційній суміші значної кількості води. Це можна пояснити більш високою швидкістю реакції утворення естеру [264]. У випадку використання діоксану як розчинника перетворення акролеїну майже не відбувалося (конверсія близько 5 %), а утворення акрилової кислоти взагалі не спостерігалось. Таким чином, як гідратація акролеїну до гідрату, так і окиснення гідрату до акрилової кислоти

потребують каталізатора. В той же час, утворення напівацеталу при взаємодії акролеїну з метанолом може відбуватися в некаталітичний спосіб, а вже перетворення напівацеталу до кінцевого продукту – ненасиченого естеру – потребує застосування каталізатора.

Вплив вмісту Se в мікрогелі на параметри синтезу акрилової кислоти окисненням акролеїну

Встановлено вплив концентрації Se-блоків (диселенідного зшивача) в мікрогелі на основний показник перебігу процесу окиснення акролеїну пероксидом водню в метанолі та діоксані – вихід акрилатів. Для мікрогелів та крослінкера (диселенідного зшивача) концентрація Se-блоків становила 0,0044 моль/дм³. Додатково досліджено процес окиснення акролеїну в присутності чистого ПВКЛ (без Se-вмісних фрагментів). Для здійснення порівняльної реакції масу ПВКЛ використовували таку ж, як і для мікрогелю Se 2.0.

ПВКЛ сам по собі не впливає на перебіг реакції – конверсія акролеїну (табл. 5.6), вихід метилакрилату і акрилової кислоти є близькими до некаталітичної реакції (рис. 5.13) незалежно від розчинника. Отже, ПВКЛ не має каталітичної активності.

При використанні диселенідного крослінкера як каталізатора реакції окиснення акролеїну в діоксані, конверсія акролеїну (таб. 5.6) та вихід акрилової кислоти (рисунок 5.14) є значно вищими, ніж у некаталітичній реакції. У випадку окиснення в метанолі конверсія акролеїну є близькою до значень в некаталітичній реакції, проте вихід метилакрилату (табл. 5.6) приблизно на 43 % вищий, ніж при використанні чистого ПВКЛ. Більше того, при здійсненні каталітичної реакції в метанолі, окрім метилакрилату, утворюється невелика кількість акрилової кислоти. Незважаючи на те, що в реакційній суміші наявна достатня кількість води (вводиться з розчином пероксиду водню), вихід акрилової кислоти становить лише 9,5 % при тому, що вихід метилакрилату сягає 57,8 %. Зміщення шляху проходження реакції в сторону утворення естеру можна

пояснити легшим утворенням проміжної сполуки акролеїну та метанолу, аніж акролеїну та води. Крім того, концентрація метанолу в реакційній суміші є вищою (метанол є розчинником). Характерно, що при окисненні акролеїну в діоксані конверсія акролеїну на 30 % нижча, ніж при окисненні в метанолі. Ці результати добре корелюють з некаталітичною реакцією в діоксані, в якій акролеїн практично не перетворюється (конверсія не перевищує 5 %) (рис. 5.13).

Окиснення акролеїну за участі Se-модифікованих мікрогелів потенційно є складним процесом, який може залежати від ряду факторів: швидкості розщеплення Se-Se зв'язків, швидкості утворення пероксиселенінової кислоти, дифузії субстратів всередину мікрогелю і дифузії продуктів назовні, яка може бути ускладнена, зокрема, більшою щільністю зшивання мікрогелів з високою концентрацією Se-блоків. Для того, щоб виключити можливість впливу даних факторів на проходження процесу, на прикладі каталізатора Se 2.0 виконано два паралельні тестування: в одному випадку реакцію окиснення проводили за попереднього витримування розчину каталізатора протягом 12 годин в пероксиді водню, а в іншому – без такого витримування. Факт дуже доброго співпадіння значень конверсії реагентів, селективності та виходу продуктів дозволяє стверджувати, що швидкість розриву Se-Se зв'язків та утворення пероксиселенінових груп не є лімітуючою стадією процесу.

Щодо тестування розроблених Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів, то всі вони виявилися ефективними в процесі окиснення акролеїну в середовищі метанолу (рис. 5.14). Найвищий сумарний вихід метилакрилату та акрилової кислоти одержано в присутності каталізатора Se 2.0 – 89,1 %. При цьому сумарна селективність утворення акрилатів на даному каталізаторі є дуже високою і становить 99,1 %.

Як і при використанні Se-вмісного крослінкера, вихід метилакрилату значно переважає вихід акрилової кислоти (82,6 % і 6,5 % відповідно). Інші мікрогелеві каталізатори показують меншу ефективність; за значенням сумарного виходу акрилатів їх можна розмістити в ряд:

Se 2,0 (89,1 %) > Se 5,0 (47,7 %) > Se 3,0 (39,4 %) > Se 1,0 (39,3 %).

Таблиця 5.6

Окиснення та окиснювальна естерифікація акролеїну за участі Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів ($C=0,0044$ моль/ дм³) на 8 годину синтезу

Каталізатор	Конверсія акролеїну, %	Селективність (МА+АК), %	Вихід метил акрилату, %	Вихід акрилової кислоти, %	Розчинник
-	82,2	18,3	15,0	-	метанол
-	8,8	33,3	-	2,0	діоксан
ПВКЛ	70,4	17,3	11,8	0,3	метанол
ПВКЛ	26,7	4,1	-	1,1	діоксан
Se-зшивач	90,1	74,7	57,8	9,5	метанол
Se-зшивач	59,7	97,3	-	58,4	діоксан
Se 1.0	62,9	62,4	37,3	2,0	метанол
Se 1.0	93,6	96,8	-	91,0	діоксан
Se 2.0	89,6	99,1	82,6	6,5	метанол
Se 2.0	80,3	99,0	-	79,1	діоксан
Se 3.0	72,1	54,7	41,4	4,0	метанол
Se 3.0	25,8	48,5	-	12,6	діоксан
Se 5.0	84,6	56,4	44,2	3,5	метанол
Se 5.0	39,7	15,5	-	6,2	діоксан

Незважаючи на постійну концентрацію Se-груп в реакційному об'ємі, вихід акрилатів значною мірою залежить від концентрації Se-груп у мікрогелі (рис. 5.14). Отже, структура мікрогелю суттєво впливає на перебіг досліджуваного процесу.

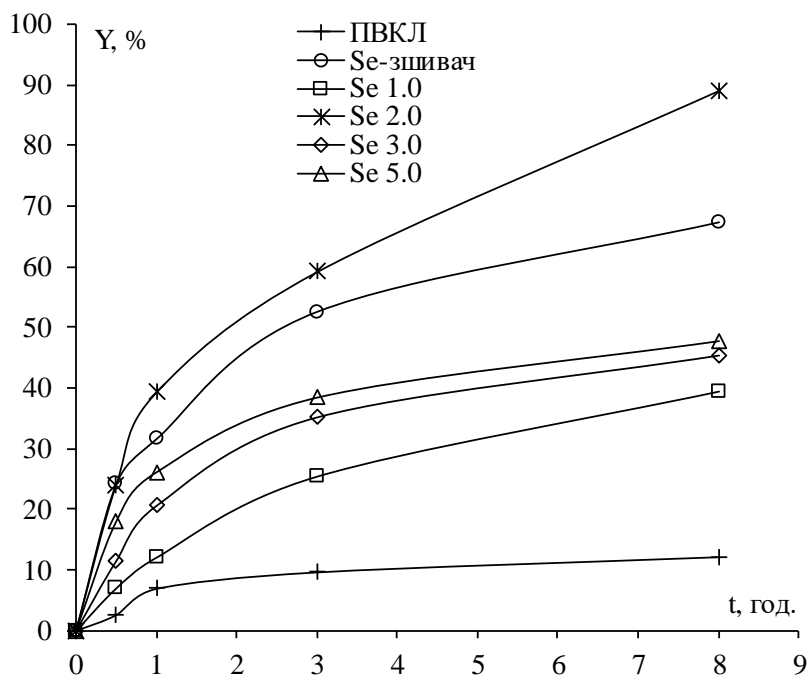


Рисунок 5.14. Залежність сумарного виходу метилакрилату та акрилової кислоти (Y) від тривалості реакції окиснення акролеїну 60 % пероксидом водню та вмісту Se в мікрогелі. Співвідношення Акр/ H_2O_2 = 1:1,3. Концентрація Se-вмісного мікрогелю (в перерахунку на Se) – 0,0044 моль/дм³. Розчинник – метанол.

Як було зазначено вище, для синтезу мікрогелевих каталізаторів використовували два типи зшиваючих агентів - МБА (постійний) та Se-вмісний зшиваючий агент. Морфологія мікрогелів формується під час їх синтезу і залежить від загального вмісту обох зшиваючих агентів. Морфологія мікрогелів після розщеплення Se-вмісного зшиваючого агента пероксидом водню суттєво не змінюється [265, 262]. Тому щільність зшивання мікрогелю збільшується при підвищенні вмісту Se-вмісних зшиваючих агентів, що імовірно може перешкоджати дифузії реагентів та продуктів всередині мікрогелю. Саме це може бути причиною того, що збільшення концентрації Se-зшиваючих агентів у мікрогелі супроводжується зменшенням виходу акрилатів (рис. 5.14), незважаючи на те, що загальна концентрація Se-груп в реакційному об'ємі залишається незмінною. Додаткові дослідження мікрогелевих каталізаторів з меншим вмістом постійного зшиваючого агента (МБА) підтверджують

обґрунтованість таких міркувань (рис. 5.15). Зниження концентрації постійного зшивача МБА з 1,5% до 0,5% у каталізаторі з вмістом Se-зшивача 5 % (B0,5Se5,0) зумовило значне збільшення виходу акрилової кислоти, що можна пояснити кращою доступністю каталітично активних Se-груп при меншій густині зшивання.

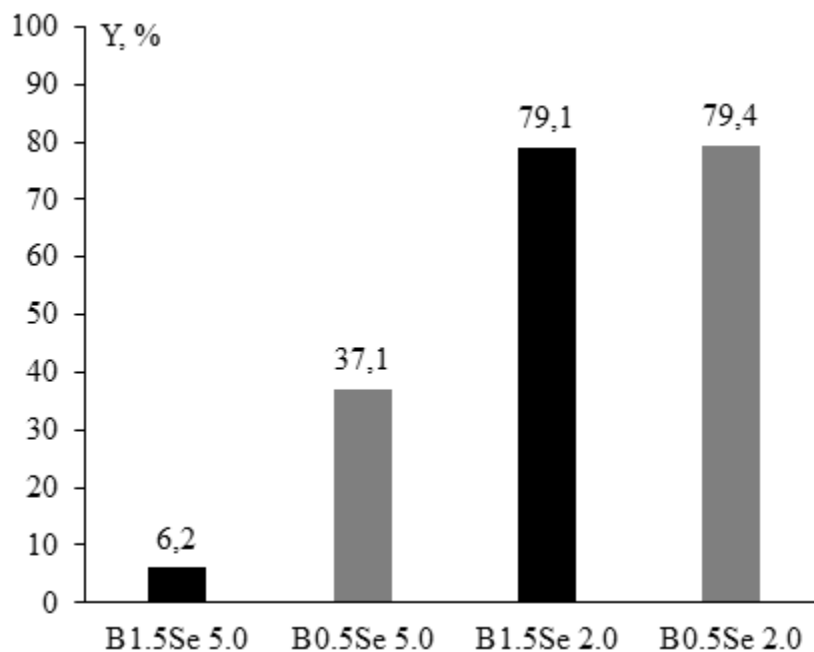


Рис. 5.15. Вплив концентрації МБА на вихід акрилової кислоти (Y). Розчинник - діоксан. Час реакції - 8 год. Співвідношення Акр/Н₂О₂ = 1:1,3. Концентрація Se-вмісного мікрогелю (в перерахунку на Se) – 0,0044 моль/дм³.

З іншого боку, низький вміст Se-зшиваючого агенту в каталізаторі при збереженні постійної концентрації Se-груп в реакційному об'ємі вимагає використання більшої кількості мікрогелю. Це призводить до збільшення в'язкості реакційної середовища, що, в свою чергу, могло б також впливати на вихід продуктів. Таким чином, спостерігаємо максимум виходу акрилатів при певній концентрації Se-вмісного зшиваючого агенту в каталізаторі як результат дії цих двох протилежних факторів.

Однакові значення виходу акрилової кислоти для B0.5Se2.0 та B1.5Se2.0 каталізаторів (рис. 5.15) свідчать про те, що при загальному вмісті зшиваючих агентів щонайменше до 3,5 % не виникає дифузійних затруднень. Для

підтвердження цього припущення проведено додаткове дослідження впливу розміру колоїдних частинок мікрогелевого каталізатора на вихід акрилової кислоти. Результати досліджень (79,1% вихід акрилової кислоти для каталізатора B1,5Se2,0 розміром 280 нм та 80,6 % виходу акрилової кислоти для каталізатора B1,5Se2,0 розміром 75 нм) досить добре співпадають, що свідчить про відсутність дифузійних ускладнень при використанні каталітичної системи B1.5 Se2.0 для окислення акролеїну.

Гідродинамічний радіус частинок мікрогелевих каталізаторів зображено на рисунку 5.16. У воді мікрогелі демонструють типову терморегульовану поведінку: при температурі нижче температури об'ємного фазового переходу (ТОФП) мікрогель набухає, при температурі вище ТОФП – згортається (рис. 5.16а). Метанол і діоксан є кращими розчинниками для ПВКЛ-мікрогелів, проте зумовлюють втрату терморегульованих властивостей мікрогелю. Використання води як розчинника для каталізатора є неефективним, оскільки вода сильно гальмує процес окиснення акролеїну.

На рис. 5.16б та 5.16в показано, що мікрогель має вищий гідродинамічний радіус в метанолі та діоксані порівняно з його гідродинамічним радіусом у воді. При нагріванні до 50 °С гідродинамічні радіуси частинок мікрогелевих каталізаторів збільшуються. Дещо меншим (близько 120 нм) є гідродинамічний радіус частинок каталізатора Se 5.0, що пов'язано з сильнішим його зшиванням диселенідним крослінкером.

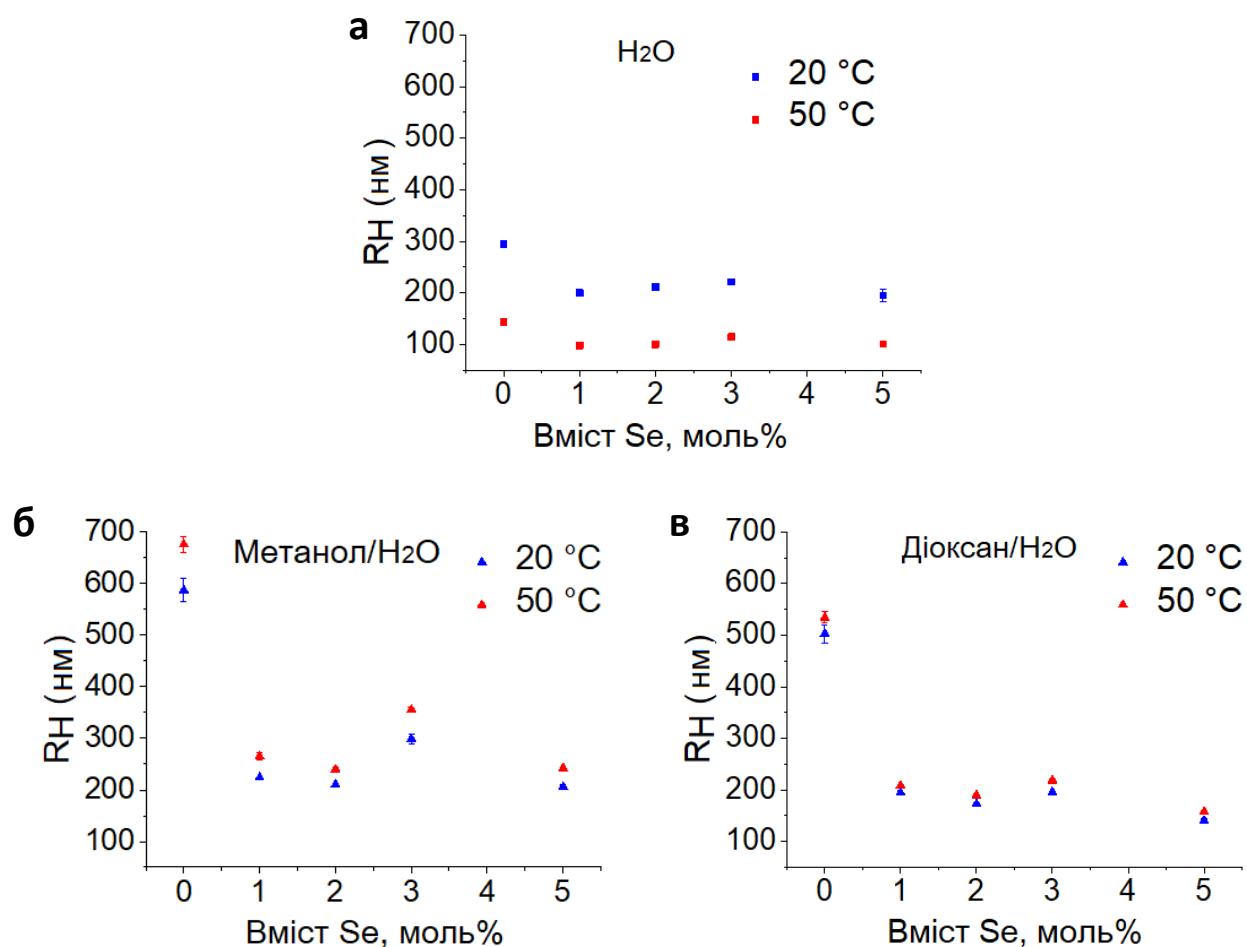


Рис. 5.16. Гідродинамічний радіус селенвмісних ПВКЛ мікрогелів у а) воді, б) суміші метанол-вода ($0.7 X_m$), і в) суміші діоксан-вода ($0.6 X_d$). X_m і X_d мольна частка метанолу та діоксану.

Дуже важливим є той факт, що мікрогелевий каталізатор Se 2.0 показав вищу ефективність в процесі окиснення акролеїну, ніж Se-вмісний крослінкер, інші органічні та неорганічні Se-вмісні каталізатори (рис. 5.17). Висока ефективність Se 2.0 каталізатора може свідчити про хороше співвідношення між вмістом диселеніду та структурних блоків ПВКЛ.

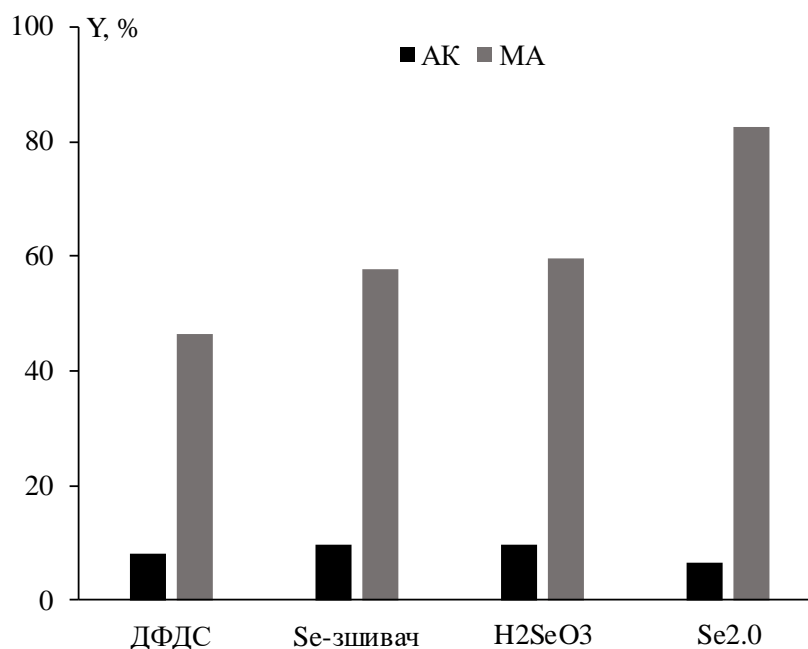


Рис. 5.17. Вплив природи Se-вмісного каталізатора на вихід акрилової кислоти (АК) та метилакрилату (МА) в процесі окиснення акролеїну 60% пероксидом водню. Співвідношення Акр/Н₂О₂ = 1:1,3. Концентрація Se-вмісного каталізатора – 0,0044 моль/дм³. Розчинник – метанол.

При окисненні акролеїну в середовищі діоксану розроблені Se-вмісні мікрогелеві каталізатори також показують високу ефективність (рис. 5.18). Важливо, що у випадку проведення реакції в діоксані з використанням ПВКЛ результати були подібні до некаталітичної реакції – акролеїн практично не вступає в реакцію.

Найкращих результатів в середовищі діоксану досягнуто при використанні мікрогелю Se 1.0: конверсія акролеїну 94 % (табл. 5.6), вихід акрилової кислоти – 91% при селективності її утворення 96,8 % (рис. 5.18). Подальше збільшення вмісту Se-блоків у структурі мікрогелю призвело до зниження виходу акрилової кислоти – при використанні мікрогелю Se 5.0 вихід акрилової кислоти знижувався до 6 %. Тому оптимальна кількість Se-блоків у мікрогелі не повинна перевищувати 1-2 % залежно від цільового продукту реакції (акрилова кислота чи метилакрилат відповідно).

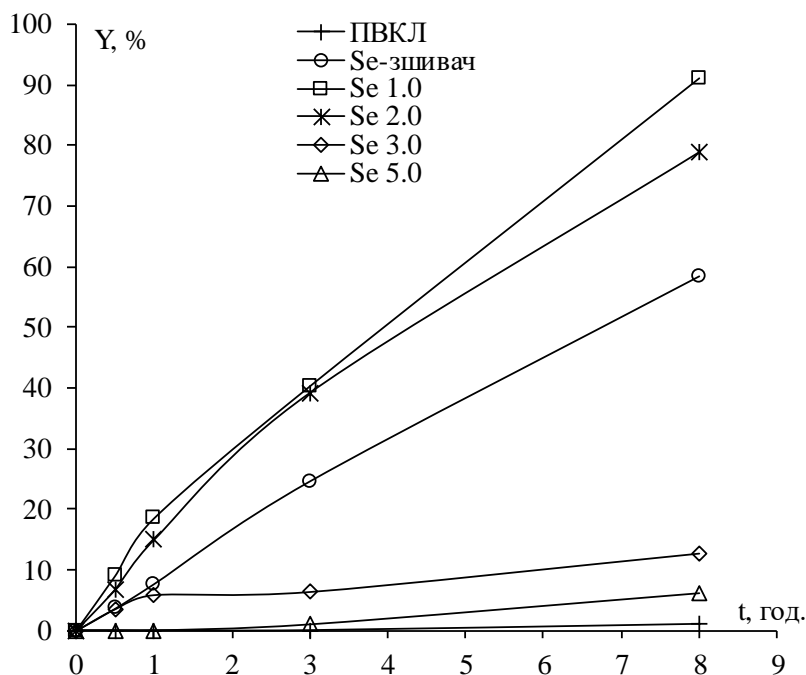


Рис. 5.18. Залежність виходу акрилової кислоти (Y) від тривалості реакції окиснення акролеїну 60 % пероксидом водню та вмісту Se в мікрогелі. Співвідношення Акр/ H_2O_2 = 1:1,3. Концентрація Se-вмісного мікрогелю (в перерахунку на Se) – 0,0044 моль/дм³. Розчинник – діоксан.

З метою визначення оптимального вмісту Se-блоків у каталізаторі для процесу окиснення акролеїну в середовищі діоксану додатково синтезували мікрогелі із вмістом Se-блоків 0,5 % та 1,5 %. Каталітичну активність отриманих мікрогелів оцінювали в реакції окиснення акролеїну пероксидом водню за аналогічних умов. Встановлено, що на 8 год реакції вихід акрилової кислоти складав 57,0 % для Se 0,5 та 78,9 % для Se 1,5, що відповідно на 37,0 % та 12,1 % менше, ніж при використанні мікрогелевого каталізатора Se 1,0. Враховуючи, що зниження вмісту Se-блоків у мікрогелі зумовило суттєве зменшення виходу акрилової кислоти, оптимальною концентрацією Se-блоків для синтезу акрилової кислоти в діоксані слід вважати 1 %.

При аналізі одержаних експериментальних даних (табл. 5.6, рис. 5.15, 5.18) видно, що на початковому етапі реакцій швидкість утворення акрилатів (оцінювали за виходом відповідних акрилатів) є помітно нижчою за швидкість витрати акролеїну (оцінювали за конверсією акролеїну). При цьому,

селективність утворення акрилатів з часом росте і на кінець реакції (8 год) для ряду каталізаторів сягає 96 – 99 %, тобто побічні продукти при використанні розроблених каталізаторів утворюються у слідових кількостях. Така поведінка вказує на те, що реакції окиснення акролеїну до акрилової кислоти в діоксані та до метилакрилату в метанолі відбуваються через утворення проміжного продукту, тобто є складними послідовними реакціями.

На першій стадії, імовірно, утворюються відповідні гідрати [158-159] чи ацеталі [158-159] (в т.ч. і в некаталітичний спосіб), а на другій стадії відбувається каталітичне перетворення проміжних продуктів у цільові продукти реакції (рис. 5.19). Утворення проміжних продуктів відбувається швидко, на що вказує висока швидкість витрати реагенту, а перетворення їх в кінцеві продукти – повільно. Тобто в обох випадках лімітуючою є друга стадія – утворення ненасиченої кислоти чи ненасиченого естеру.

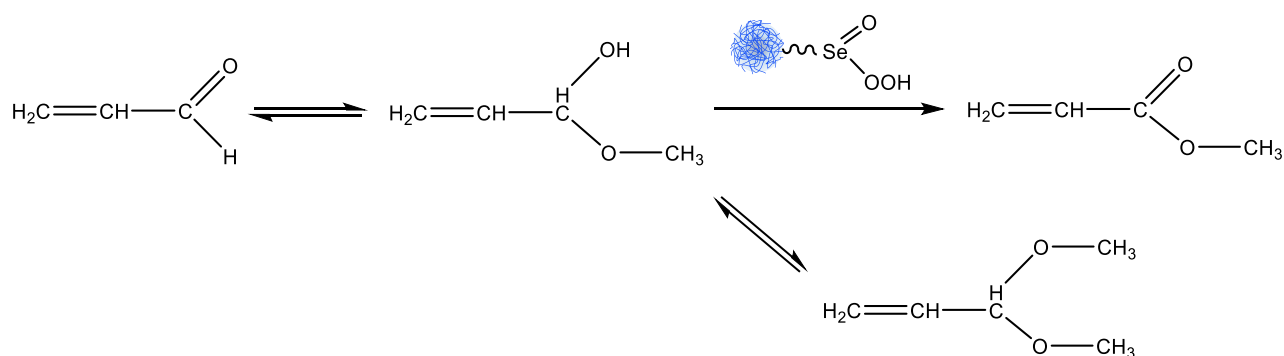


Рис. 5.19. Хімізм реакції окиснення акролеїну пероксидом водню в метанолі у присутності Se-вмісного мікрогелевого каталізатора.

Утворення диметилацеталю зафіксовано хроматографічно (на мас-спектроскопічному детекторі, додаток В, рис. В.1). Причому на початкових стадіях реакції кількість диметилацеталю була доволі значною, а на 8-му годину реакції диметилацеталю серед продуктів реакції не виявлено, що свідчить про його практично повне перетворення в метилакрілат (через рівноважну реакцію утворення напівацеталю).

Таким чином, основним параметром, за яким варто характеризувати ефективність розроблених мікрогелевих каталізаторів, є вихід цільових

продуктів на кінець реакції. Селективність процесу на початкових його етапах, що розрахована на основі кількості утвореного цільового продукту та кількості витраченого реагенту, не дає коректної картини щодо співвідношення між цільовими та побічними продуктами (проміжні продукти послідовних реакцій не варто вважати побічними продуктами). Утворення типових побічних продуктів окиснення ненасичених альдегідів, таких як мурашина кислота, оксиди вуглецю, насичені альдегіди чи карбонові кислоти [132] практично не спостерігалось. Сумарна кількість акролеїну, що перетворювався в такі продукти (мурашину кислоту та діоксид вуглецю), не перевищувала 2 % у випадку використання Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів і 5 % у випадку використання низькомолекулярних Se-вмісних органічних каталізаторів. На 8-му годину реакції при окисненні акролеїну в метанолі також зафіксовано утворення слідових кількостей (менше 1 %) 3-метоксипропанолу – продукту приєднання алкоксигрупи $-O-CH_3$ до подвійного $-C=C-$ зв'язку (зафіксовано на мас-спектроскопічному детекторі, додаток В, рис. В.2). Проте загалом перетворень за участі подвійного $-C=C-$ зв'язку не спостерігалось. Відсутність помітних виходів продуктів перетворень акролеїну за $-C=C-$ зв'язком в присутності інгібіторів полімеризації (гідрохінон) за температури до 50 °C узгоджується з літературними даними [266].

При здійсненні тестової реакції – окиснення акрилової кислоти пероксидом водню за аналогічних умов проведення реакції в присутності каталізатора Se 2.0 протягом 8 год перетворення акрилової кислоти не спостерігалось. Це підтверджує те, що утворена акрилова кислота в умовах реакції не бере участі в подальших перетвореннях.

Важливим також є те, що тестові реакції естерифікації акрилової кислоти з метанолом та гідролізу метилакрилату до акрилової кислоти та метанолу в умовах реакції не відбуваються. Так, вихід метилакрилату при естерифікації акрилової кислоти з метанолом становить лише 2,1 % за 8 годин, в той час як акрилова кислота при гідролізі метилакрилату не утворюється взагалі. Це свідчить про те, що утворення продуктів реакції – акрилової кислоти та

метилакрилату – в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів проходить за двома окремими реакціями, що узгоджується з літературними даними [132].

Різна форма залежності кривих виходу акрилової кислоти від тривалості реакції в метанолі (рис. 5.15) та в діоксані (рис. 5.18) може свідчити про відмінності в кінетиці їх проходження, а саме про різне співвідношення констант швидкостей утворення проміжного та кінцевого продуктів окиснення.

Вплив концентрації мікрогелевого каталізатора на параметри синтезу акрилової кислоти окисненням акролеїну

Серед важливих технологічних параметрів проходження процесу є вплив концентрації каталізатора. Для визначення оптимальної концентрації каталізатора проводили синтез акрилатів з концентрацією Se-блоків в мікрогелях в діапазоні 0,0022 – 0,0088 моль/дм³ (рис. 5.20).

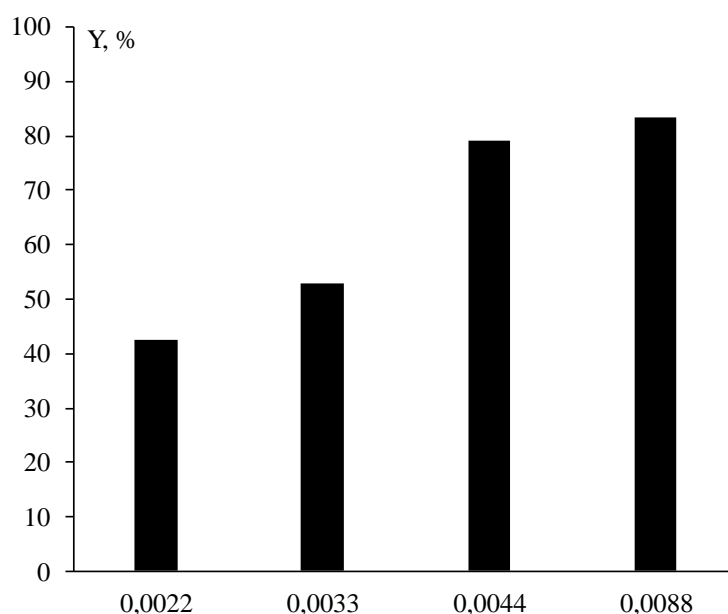


Рис. 5.20. Залежність виходу акрилової кислоти (Y) від концентрації каталізатора Se 2,0 (моль/дм³) в реакції окиснення акролеїну 60% перексидом водню. Співвідношення Акр/Н₂О₂ = 1:1,3. Розчинник – діоксан. Тривалість реакції – 8 год.

Загалом, підвищення концентрації каталізатора має позитивний вплив на швидкість реакції, і в діапазоні концентрації каталізатора 0,0022 моль/дм³ – 0,0044 моль/дм³ вихід акрилової кислоти лінійно зростає. При підвищенні концентрації каталізатора до 0,0088 моль/дм³ швидкість приросту виходу

акрилової кислоти знижується, що пов'язано з обмеженою розчинністю мікрогелевого каталізатора. З огляду на отримані результати, оптимальною концентрацією каталізатора є $0,0044$ моль/дм³.

Вплив температури реакції на параметри синтезу акрилової кислоти окисненням акролеїну

З метою визначення впливу температури реакції на активність Se-модифікованого мікрогелевого каталізатора проводили реакцію окиснення за температури 20-50 °С (рис. 5.21) з мікрогелевим каталізатором Se 2.0, який виявився найбільш ефективним серед досліджених Se-вмісних мікрогелів.

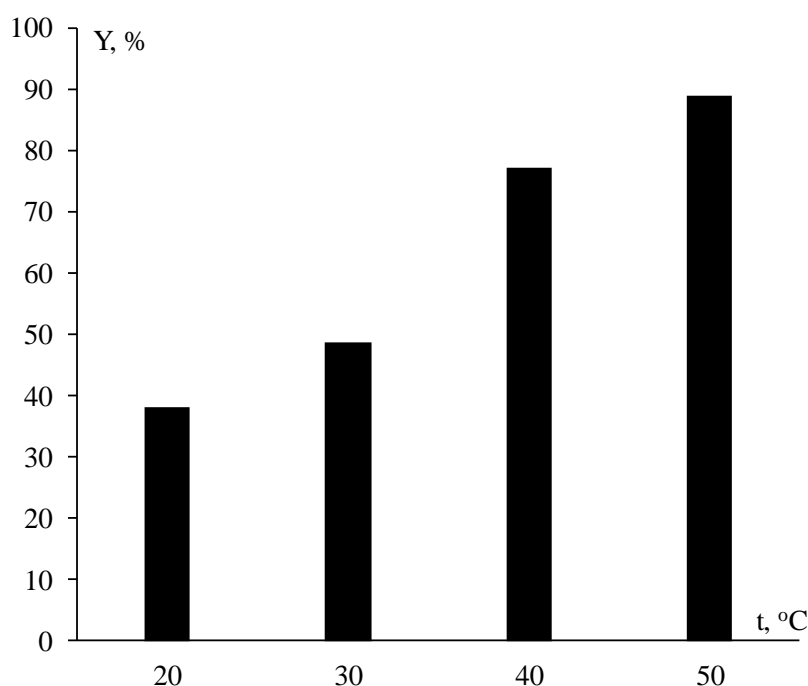


Рис. 5.21. Залежність сумарного виходу метилакрилату та акрилової кислоти (Y) від температури реакції (°С) в реакції окиснення акролеїну 60 % пероксидом водню. Співвідношення Акр/Н₂О₂ = 1:1,3. Розчинник – метанол. Каталізатор – Se 2.0 мікрогель (C = 0,0044 моль/дм³). Тривалість реакції – 8 год.

Максимальна температура 50 °С обрана з врахуванням температури кипіння акролеїну 53 °С. Як і слід було очікувати, при збільшенні температури вихід акрилової кислоти та метилакрилату зростає. Показово, що реакція відбувається навіть за кімнатної температури, вихід метилакрилату при цьому складає 38,3 %. Важливо також те, що в діапазоні температур 20 – 30 °С

продуктом реакції є тільки метилакрилат, а акрилова кислота утворюється за температури 40 °С і вище.

Таблиця 5.7

Окиснення та окиснювальна естерифікація за участі Se 2.0 мікрогелевого каталізатора ($C = 0,0044$ моль/ дм³) за різної температури реакції

Каталізатор	Температура, °С	Конверсія акролеїну, %	Вихід МА, %	Вихід АА, %
Se 2.0	20	76,5	38,3	-
Se 2.0	30	83,9	48,6	-
Se 2.0	40	90,6	69,7	7,6
Se 2.0	50	89,6	82,6	6,5

Враховуючи те, що вихід метилакрилату та акрилової кислоти суттєво зростає в усьому інтервалі температур, то доцільно здійснювати процес за температури 50 °С, що дозволяє досягти найвищого виходу цільових продуктів.

5.3 Сумісне одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів окисненням ненасичених альдегідів пероксидом водню в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів

Розроблені Se-вмісні мікрогелеві каталізатори є ефективними в процесах одержання акрилової кислоти та метилакрилату окисненням акролеїну. Проте, спектр можливих продуктів, які можна отримати окисненням відповідних ненасичених альдегідів, є значно ширшим. Так, кращий каталізатор (Se 2.0) дозволяє одержувати етилакрилат та бутилакрилат при здійсненні реакції окиснення акролеїну в середовищі етанолу чи бутанолу відповідно (рис. 5.22).

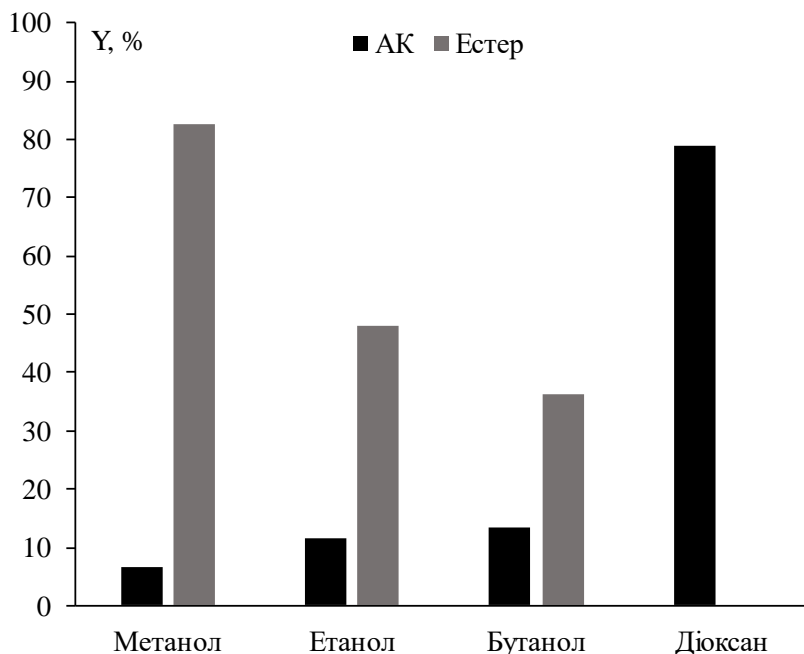


Рис. 5.22. Вплив природи розчинника на вихід акрилової кислоти (АК) та її естерів в процесі окиснення акролеїну 60 % пероксидом водню. Співвідношення $\text{Акр}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1,3$. Каталізатор – Se 2.0 мікрогель ($C = 0,0044$ моль/дм³). Тривалість реакції – 8 год.

За впливом на сумарний вихід акрилатів спирти можна розмістити в ряд:

Метанол (89,1 %) > Етанол (59,7 %) > Бутанол (50,0 %).

Таким чином, зі збільшенням карбонового ланцюга спирту знижується вихід естеру і збільшується вихід акрилової кислоти. Збільшення довжини карбонового ланцюга спирту не тільки впливає на співвідношення продуктів (естер/кислота), але й призводить до зниження сумарного виходу акрилатів та зниження конверсії акролеїну: для метанолу сумарний вихід становить 89,1 %, а конверсія акролеїну – 89,6 %, для етанолу сумарний вихід – 59,7 %, конверсія акролеїну – 87 %, для бутанолу сумарний вихід – 50 %, конверсія акролеїну 67 %. Така поведінка, імовірно, пов'язана зі зменшенням здатності відповідних спиртів до утворення проміжних продуктів – напівацеталів – при збільшенні довжини вуглецевого ланцюга [267]. Як результат, бачимо зниження виходу ненасичених естерів при збільшенні довжини ланцюга спирту і, навпаки, збільшення виходу акрилової кислоти (в усіх випадках концентрація води є постійною).

Як зазначалося раніше, при використанні як розчинника діоксану єдиним продуктом реакції є акрилова кислота (вихід 79,1 % на каталізаторі Se 2.0). Таким чином, змінюючи розчинник для реакції окиснення акролеїну, можна регулювати спектр отримуваних продуктів з різним співвідношенням кислота/естер.

Розроблені Se-вмісні мікрогелеві каталізатори також є ефективними в процесі окиснення метакролеїну, 2-етилакролеїну та кротонового альдегіду (рис. 5.23). В аналогічних умовах реакції вихід метакрилової кислоти становить 44,9 %, кротонової кислоти – 63,1 %, етакрилової кислоти – 29,0 %.

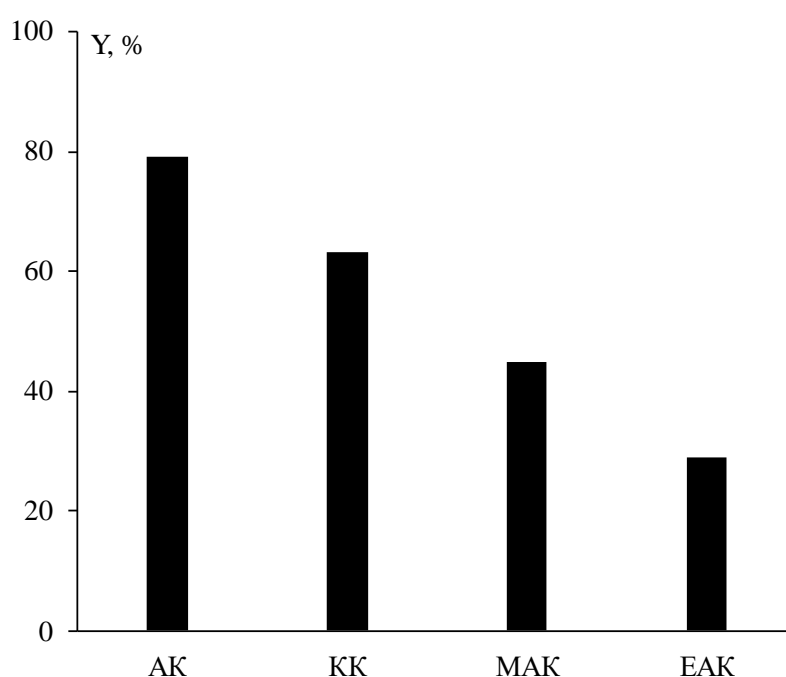


Рис. 5.23. Вплив природи ненасиченого альдегіду на вихід відповідної ненасиченої кислоти: АК – акрилова кислота, КК – кротонова кислота, МАК – метакрилова кислота, ЕАК – етакрилова кислота. Співвідношення Альдегід/ H_2O_2 = 1:1,3. Каталізатор – Se 2.0 мікрогель ($C_{кт} = 0,0044$ моль/дм³). Тривалість реакції – 8 год, температура здійснення процесу 50 °С

Таким чином, Se-вмісні мікрогелеві каталізатори дозволяють окиснювати широкий спектр альдегідів, отримуючи цінні продукти – ненасичені карбонові кислоти. Як видно з рис. 5.23, виходи кротонової, метакрилової та етакрилової кислоти є нижчими, ніж акрилової кислоти. Отримані дані добре корелюють з

результатами досліджень, описаних в працях [130], де зазначено, що за реакційною здатністю в процесах окиснення альдегіди можна розмістити в ряд: акролеїн > кротоновий альдегід > α -алкіл акролеїни.

5.4 Рециркуляція Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів

Ключовим аспектом застосування Se-вмісних каталізаторів є можливість їх відділення від продуктів реакції та повторне використання в багатьох каталітичних циклах. Повторне використання каталізатора перш за все дозволяє зменшити собівартість виробництва продукції. Можливість ефективно рециркулювати каталізатор показано на прикладі каталізатора Se 2.0 у середовищі діоксану, в якому повністю відсутнє некаталітичне перетворення акролеїну в акрилову кислоту. Після чергового каталітичного циклу каталізатор осаджували гексаном (мікрогелі на основі ПВКЛ маю низьку розчинність в гексані), відфільтровували і повторно використовували в реакції за аналогічних умов здійснення процесу та концентрацій реагентів. Для демонстрації стійкості роботи розроблених гетерогенізованих каталізаторів кожен з каталітичних циклів проводили 24 години.

Як видно з рис. 5.24, мікрогелевий каталізатор Se 2.0 зберігає високу ефективність навіть після 5-го використання в реакції окиснення акролеїну до акрилової кислоти (вихід 72,2%). Незначне зниження виходу акрилової кислоти пов'язано із частковими втратами мікрогелю в процесі його осадження та відділення з реакційної суміші. Для уникнення втрат каталізатора в промисловому виробництві доцільно відділяти каталізатор центрифугуванням.

ІЧ-спектри (рис. 5.25) каталізатора після 5-го каталітичного циклу підтверджують, що будова Se-вмісного мікрогелю не змінилася після багаторазового використання каталізатора і Se=O, Se–OH групи присутні в мікрогелі.

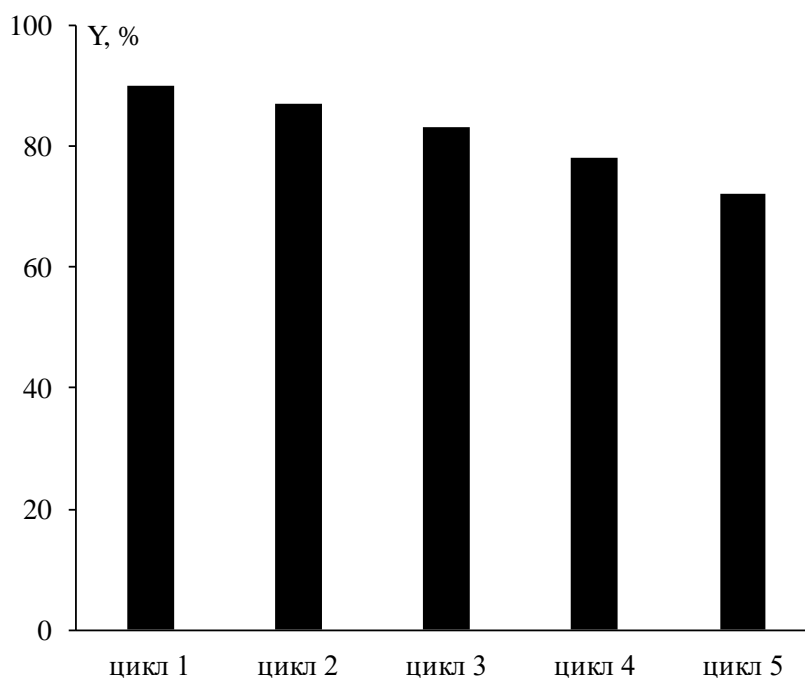


Рис. 5.24. Вихід акрилової кислоти (Y) при повторному використанні каталізатора в процесі окиснення акролеїну 60 % пероксидом водню. Співвідношення Акр/Н₂О₂ = 1:1,3. Розчинник – діоксан. Каталізатор – Se 2.0 мікрогель (C = 0,0044 моль/дм³). Тривалість одного циклу – 24 год.

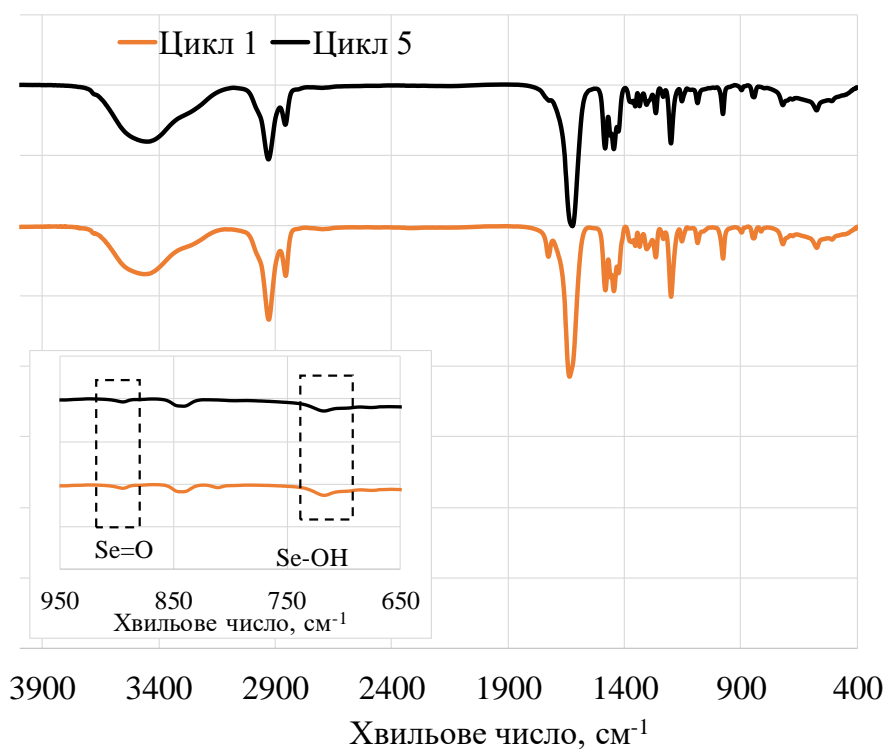


Рис. 5.25. FTIR-спектри мікрогелю Se 2.0 після першого та п'ятого циклу окиснення акролеїну 60 % пероксидом водню.

5.5 Висновки

1. Застосування мікрогелевого полімерного носія для введення Se-вмісних каталітично активних груп дозволяє вирішити ключову проблему використання гомогенних каталізаторів окиснення ненасичених карбонових кислот – дозволяє повторне використання каталізатора в багатьох каталітичних циклах. Se-вмісні мікрогелеві каталізатори можна легко відділити від продуктів реакції (осадженням, фільтруванням, центрифугуванням) та ефективно використовувати в наступних каталітичних циклах. Такі властивості розроблених каталізаторів дають суттєві переваги над відомими Se-вмісними неорганічними та низькомолекулярними органічними каталізаторами.

2. Розроблені гетерогенізовані каталізатори – Se-вмісні мікрогелі – є високоефективними в процесах одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів. Кращі з розроблених мікрогелевих каталізаторів Se 1.0 та Se 2.0 дозволяють отримувати акрилову кислоту з виходом 91,0 % (на Se 1.0) при селективності утворення 96,8 % та метилакрилат з акриловою кислотою сумарним виходом 89,1 % при сумарній селективності їх утворення 99,1 %. Дані результати отримано в м'яких умовах реакції 50 °C, що значно нижче, ніж у промисловому процесі окиснення акролеїну в газовій фазі (температура 300 °C).

3. Мікрогелевий каталізатор з вмістом Se-блоків 2,0 % (1 % при використанні в діоксані) є більш ефективним каталізатором в реакції окиснення акролеїну, ніж низькомолекулярні Se-вмісні органічні і неорганічні сполуки.

4. Se-вмісні мікрогелеві каталізатори також є ефективними в процесах одержання метакрилової кислоти, етилакрилової кислоти, кротонової кислоти, етилакрилату та бутилакрилату з відповідних ненасичених альдегідів. При окисненні ненасичених альдегідів пероксидом водню в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів, природа розчинника (спирту) впливає на співвідношення кислота : естер – при збільшенні довжини вуглецевого ланцюга спирту вихід ненасиченого естеру зменшується, а ненасиченої кислоти зростає.

5. Використання Se-мікрогелів дозволяє проводити реакцію окиснення акролеїну при помірних температурах – навіть при кімнатній температурі (20 °C)

одержано метилакрилат з виходом 38,3 %. Вищий вихід цільових продуктів отримано при температурі 50 °C при низькій концентрації мікрогелевого каталізатора (Se 2.0) 0,0044 моль/дм³, що можна вважати оптимальними умовами проведення реакції окиснення акролеїну.

6. Таким чином, використання Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів та водного розчину пероксиду водню як окисника дозволяє досягти винятково високих селективностей та високого виходу цільових продуктів за м'яких умов проведення реакції та може бути альтернативою промислового методу виробництва акрилової кислоти окисненням пропілену, особливо для невеликих виробництв. Здійснення процесу в середовищі спиртів забезпечує ефективне одностадійне одержання відповідних естерів ненасичених карбонових кислот.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Pikh Z. Oxidation of unsaturated aldehydes by peracetic acid / Z. Pikh, R. Nebesnyi, V. Ivasiv, A. Pich, S. Vynnytska // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – V. 10. – № 4. – P. 401-411.
2. Піх З. Г. Сумісне окиснення ненасиченого альдегіду та олефіну / Піх З. Г., Небесний Р. В., Винницька С. І. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Серія : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – № 868. – С. 122–127.
3. Tan K.H. Selenium-Modified Microgels as Bio-Inspired Oxidation Catalysts / K.H. Tan, W. Xu, S. Stefka, D. Demco, T. Kahrandiuk, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, V. Petrovskii, I. Potemkin, A. Pich // Angewant Chemie – International edition. – 2019. – V. 58. – № 29. – P. 9791–9796.
4. Nebesnyi R. Low Temperature Acrolein to Acrylic Acid Oxidation with Hydrogen Peroxide on Se-Organic Catalysts / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, T. Kharandiuk, I. Shpyrka, T. Voronchak, A.-B. Shatan. // Chemistry & Chemical Technology. – 2019. – V. 13. – № 1. – P. 38–45.

РОЗДІЛ 6. РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ ЕСТЕРІВ, УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Необхідним етапом створення технології одержання акрилової кислоти та її естерів є розроблення принципів технологічних схем процесів.

6.1 Принципові технологічні схеми процесів

6.1.1 Принципова технологічна схема процесу одержання акрилової кислоти за реакцією конденсації оцтової кислоти з формальдегідом

При розробленні принципової технологічної схеми процесу одержання акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом необхідно забезпечити виконання таких завдань:

1. Виділити цільовий продукт, а саме акрилову кислоту, як товарний продукт.
2. Забезпечити проведення реакції альдольної конденсації та розділення продуктів, уникнувши полімеризації цільового продукту.
3. Рециркулювати непрореаговані оцтову кислоту та формальдегід.
4. Виділити другий продукт реакції – ацетон (за потреби як товарний продукт).

Зважаючи на те, що акрилова кислота характеризується здатністю до полімеризації, то необхідним завданням при апаратурному оформленні процесу є уникнення полімеризації. Інгібіторами полімеризації акрилової кислоти є багатоатомні феноли: гідрохінон, н-трет-бутилпірокатехін, пірогалол в кількості 0,05 – 0,1% мас. [268].

Важливим моментом є те, що вихідні реагенти та продукти реакції (оцтова кислота, акрилова кислота, ацетон, формальдегід, вода) не утворюють азеотропних сумішей. Таким чином, розділення вищезазначених речовин доцільно виконувати шляхом звичайної ректифікації.

З урахуванням перелічених вимог розроблено принципову технологічну схему одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом на В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторі (рис. 6.1).

Свіжа та рециркульована оцтова кислота, а також формалін (37 %) попередньо підігріваються у рекупераційному теплообміннику поз. 1, нагріваються до температури реакції 375 °С в теплообміннику поз. 2 та подаються в реактор поз. 3 зі стаціонарним шаром каталізатора. Оскільки реакція альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом є дуже слабоекзотермічною, то доцільним є використання реактора адіабатичного типу з насипним шаром каталізатора. У незначних межах температуру реакції можна регулювати шляхом зміни температури вхідного потоку реагентів (у теплообміннику поз. 2).

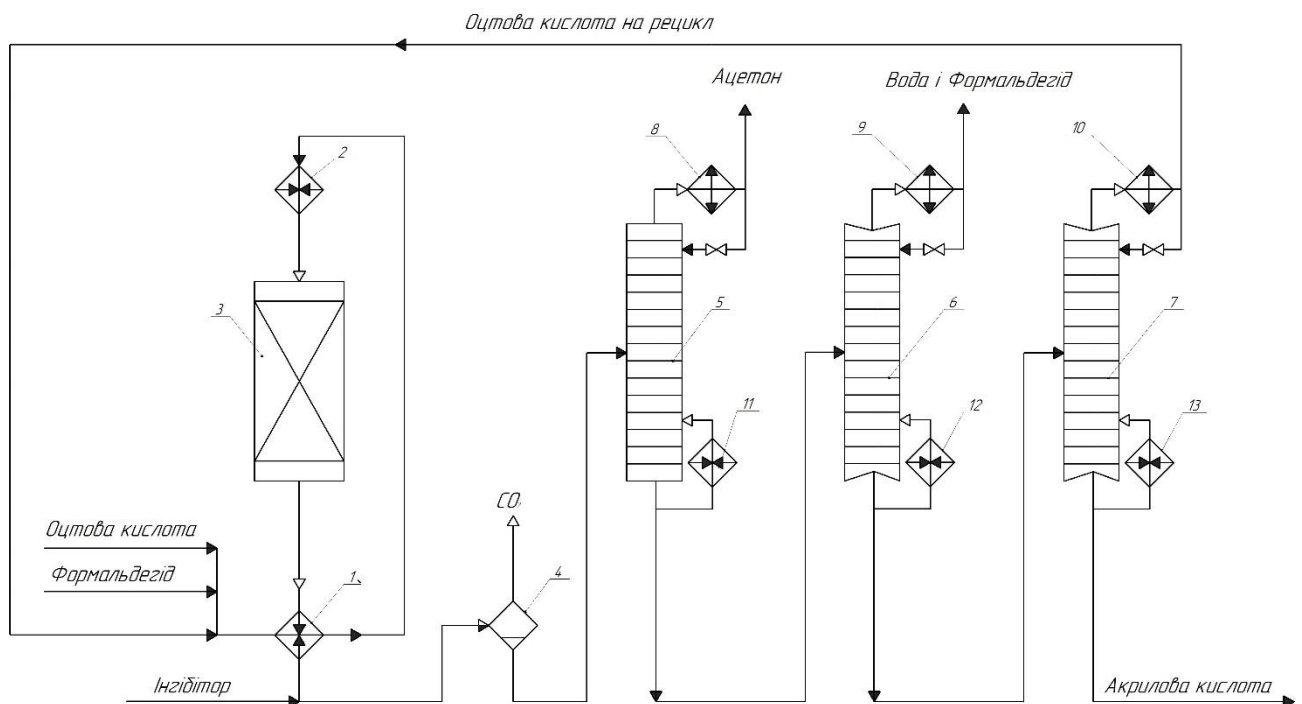


Рис. 6.1. Технологічна схема процесу одержання акрилової кислоти за реакцією конденсації оцтової кислоти з формальдегідом: 1 – рекупераційний теплообмінник; 2 – теплообмінник-підігрівач; 3 – реактор; 4 – сепаратор; 5, 6, 7 – ректифікаційні колони; 8, 9, 10 – дефлегматори; 11, 12, 13 – кип’ятильники.

Для запобігання полімеризації акрилової кислоти на виході з реактора поз. 3 потрібно вводити інгібітор – гідрохінон [268, 269].

З реактора поз. 3 газоподібні продукти реакції поступають у рекуперативний теплообмінник поз. 1 для охолодження. Для подальшого розділення рідини та газу суміш направляється у сепаратор поз. 4. На даній стадії відбувається відділення CO₂ від решти продуктів. Рідкі продукти реакції подаються на подальше розділення в ректифікаційну колону позиції 5. При температурі 57 °С з верхньої частини ректифікаційної колони виділяють ацетон. В кубі колони залишаються ОК, ФА, АК та вода, які подають на розділення в ректифікаційну колону позиції 6. Зверху колони при зниженому тиску виділяють воду та формальдегід. Знизу колони оцтову кислоту та формальдегід подають на розділення в ректифікаційну колону поз. 7. Оцтову кислоту відганяють зверху колони при пониженому тиску (для зниження температури ректифікації для запобігання полімеризації акрилової кислоти) та направляють на рецикл в реактор поз. 3. Знизу ректифікаційної колони поз. 7 виводять акрилову кислоту як товарний продукт.

6.1.2 Принципова технологічна схема процесу одержання акрилової кислоти за реакцією окиснювальної конденсації метанолу та оцтової кислоти

При розробленні принципової технологічної схеми одержання акрилової кислоти методом окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в газовій фазі потрібно вирішити такі основні завдання:

- 1) Забезпечити перебіг реакції окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою, уникнувши полімеризації продуктів, що утворюються в процесі.
- 2) Виділити цільовий продукт процесу – акрилову кислоту, а за потреби і метилакрилат у вигляді товарного продукту.
- 3) Виділити ацетон та формальдегід, що утворюються в процесі.
- 4) Рециркулювати непрореаговані метанол, оцтову кислоту та утворений в процесі метилацетат.

Зважаючи на те, що акрилова кислота та метилакрилат характеризуються високою здатністю до полімеризації, то необхідним завданням при апаратурному оформленні процесу є уникнення полімеризації. Інгібіторами полімеризації акрилової кислоти та метилакрилату є багатоатомні феноли: гідрохінон, н-трет-бутилпірокатехін, пірогалол в кількості 0,05 – 0,1% мас. [268].

Полімеризація акрилової кислоти та її естерів також може бути пригнічена застосуванням інгібіторів полімеризації в поєднанні з газами, що містять кисень [270]. Тому, наявність кисню в реакційній системі сприятиме інгібуванню небажаного процесу полімеризації акрилової кислоти та метилакрилату [270]. Для того, щоб уникнути полімеризації сконденсованих акрилатів, передбачається введення гідрохінону на виході з реактора поз. 1.

Врахувавши вищевказані особливості досліджуваної системи, розроблено принципову технологічну схему одержання акрилової кислоти за реакцією окиснювальної конденсації метанолу та оцтової кислоти (рис. 6.2).

Свіжі оцтову кислоту і метанол, а також рециркульовані оцтову кислоту, метанол, метилацетат та метилакрилат, які попередньо підігрілись у рекуперативному теплообміннику поз. 2, подаються в реактор поз. 1. Туди ж подається повітря. Оскільки реакція окиснювальної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом (окиснення метанолу) відбувається з виділенням тепла, то доцільним є використання трубного реактора ізотермічного типу з насипним шаром каталізатора.

Газоподібні продукти реакції з реактора поз. 1 надходять в рекуперативний теплообмінник поз. 2 для охолодження. В подальшому суміш продуктів направляється у сепаратор поз. 4 на розділення на рідини і газу. На даній стадії виділяється азот, кисень і CO_2 , а решта продуктів у рідкій фазі подаються на подальше розділення.

Склад рідких продуктів процесу окиснювальної конденсації метанолу та оцтової кислоти: акрилова кислота, оцтова кислота, метилакрилат, метилацетат, ацетон, метанол, формальдегід, вода.

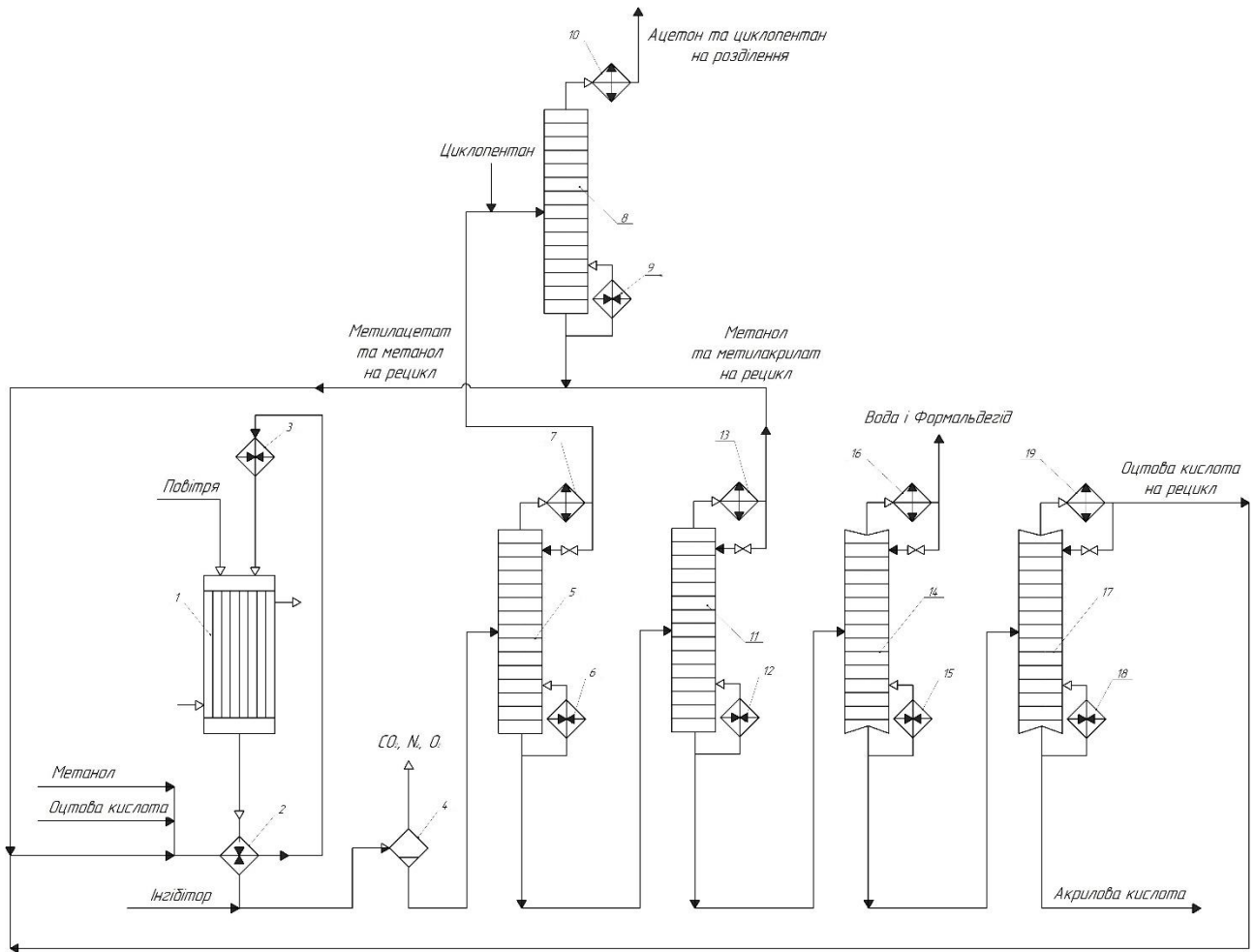


Рис. 6.2 – Принципова технологічна схема одержання акрилової кислоти за реакціями окиснювальної конденсації метанолу та оцтової кислоти: 1 – реактор; 2, 3 – теплообмінники; 4 – сепаратор; 5, 8, 11, 14, 17 – ректифікаційні колони; 6, 9, 12, 15, 18 – кип'ятильники; 7, 10, 13, 16, 19 – дефлегматори.

Продукти реакції (метилакрилат, метилацетат, ацетон, метанол, вода) утворюють азеотропні суміші [271]. Характеристики азеотропних сумішей наведено в табл. 6.1. Таким чином, розділення вищезазначених речовин доцільно виконувати шляхом екстрактивної ректифікації.

З верхньої частини ректифікаційної колони поз. 5 при температурі до 56 °С відганяють метанол, метилацетат та ацетон, які подають на розділення в ректифікаційну колону поз. 8. У ректифікаційну колону поз. 8 попередньо подають циклопентан [272], тому що циклопентан з ацетоном утворюють азеотропну суміш (температура кипіння азеотропу 41 °С). Зверху колони поз. 8 виходить азеотропна суміш ацетону та циклопентану, яку в подальшому розділяють. Суміш метилацетату та метанолу виходить знизу колони поз. 8, які рециркулюють в реактор поз. 1.

Таблиця 6.1

Властивості азеотропних сумішей продуктів процесу окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою

Азеотроп	$T_K^1, ^\circ\text{C}$	$T_K^2, ^\circ\text{C}$	$T_K^3, ^\circ\text{C}$	$T_K^{\text{сум}}, ^\circ\text{C}$	$K^1, \% \text{ мас.}$	$K^2, \% \text{ мас.}$
МАц – Вода	57	100	–	56	96,7	3,3
МАц – Метанол	57	64	–	54	81,0	19,0
МАц – Ацетон	57	56	–	56	45,0	55,0
МА – Вода	80	100	–	71	92,8	7,2
МА – Метанол	80	64	–	63	46,0	54,0
Ацетон – Циклопентан	56	49	–	41	36	64
Метанол – Ацетон – МАц	64	56	57	53,7	17,4	5,8

Позначення: T_K^1 – температура кипіння першого компонента; T_K^2 – температура кипіння другого компонента; T_K^3 – температура кипіння третього компонента; $T_K^{\text{сум}}$ – температура кипіння азеотропної суміші; K^1 – масова концентрація першого компонента в азеотропній суміші; K^2 – масова концентрація другого компонента в азеотропній суміші.

В кубі колони поз. 5 залишається оцтова кислота, акрилова кислота, метанол, метилакрилат, формальдегід та вода, які подають на розділення в

колону поз. 11. З верху колони поз. 11 при температурі 63 °С виводиться суміш метилакрилату та метанолу, які в подальшому подають на рецикл (або за потреби виділення товарного метилакрилату – розділяють). Метилакрилат, що утворюється в процесі, не накопичуватиметься в системі, оскільки в умовах реакції легко гідролізує до акрилової кислоти та метанолу (розділ 4.1). В кубі колони поз. 11 залишаються оцтова кислота, акрилова кислота, формальдегід та вода.

У ректифікаційній колоні поз. 14 відганяють воду і формальдегід. Уже виділену суміш води і формальдегіду можна використати для виробництва формаліну або доконцентрувати і рециркулювати в реактор поз. 1. Оцтова кислота та акрилова кислота, які залишаються в кубі колони поз. 14, в подальшому направляють на ректифікацію при зниженому тиску в ректифікаційну колону. При потребі пропонується вводити додаткові порції інгібітора полімеризації акрилової кислоти. Отже, з верху колони поз. 17 виділяється оцтова кислота, яку рециркулюють в реактор поз. 1, а з кубу колони виділяють товарний продукт – акрилову кислоту [273], [274].

6.1.3 Принципова технологічна схема процесу одержання акрилової кислоти за реакцією окиснення акролеїну пероксидом водню в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів у середовищі діоксану

При розробленні принципової технологічної схеми процесу одержання акрилової кислоти окисненням акролеїну пероксидом водню в присутності Se-вмісних органічних каталізаторів необхідно вирішити основні завдання:

- 1) Забезпечити проведення реакції окиснення акролеїну в АК, уникнувши полімеризації реагенту та продукту, що утворюються.
- 2) Виділити акрилову кислоту у вигляді товарного продукту.
- 3) Рециркулювати непрореагований акролеїн, пероксид водню та розчинник (діоксан).

Враховуючи вищевказані особливості досліджуваної системи, розроблено принципову технологічну схему одержання акрилової кислоти окисненням акролеїну пероксидом водню в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів та запропоновано спосіб розділення продуктів реакції (рис. 6.3).

Свіжий і рециркульований акролеїн, свіжий і рециркульований пероксид водню та розчин каталізатора в діоксані подаються в реактор з мішалкою поз. 1. Підігрів до температури реакції 50 °С та подальше регулювання температурного режиму роботи реактора відбувається шляхом подачі теплоносія (води) в кожух реактора поз. 1. Реактор працює при атмосферному тиску. Режим роботи реактора можна організувати як періодичним, так і безперервним способом.

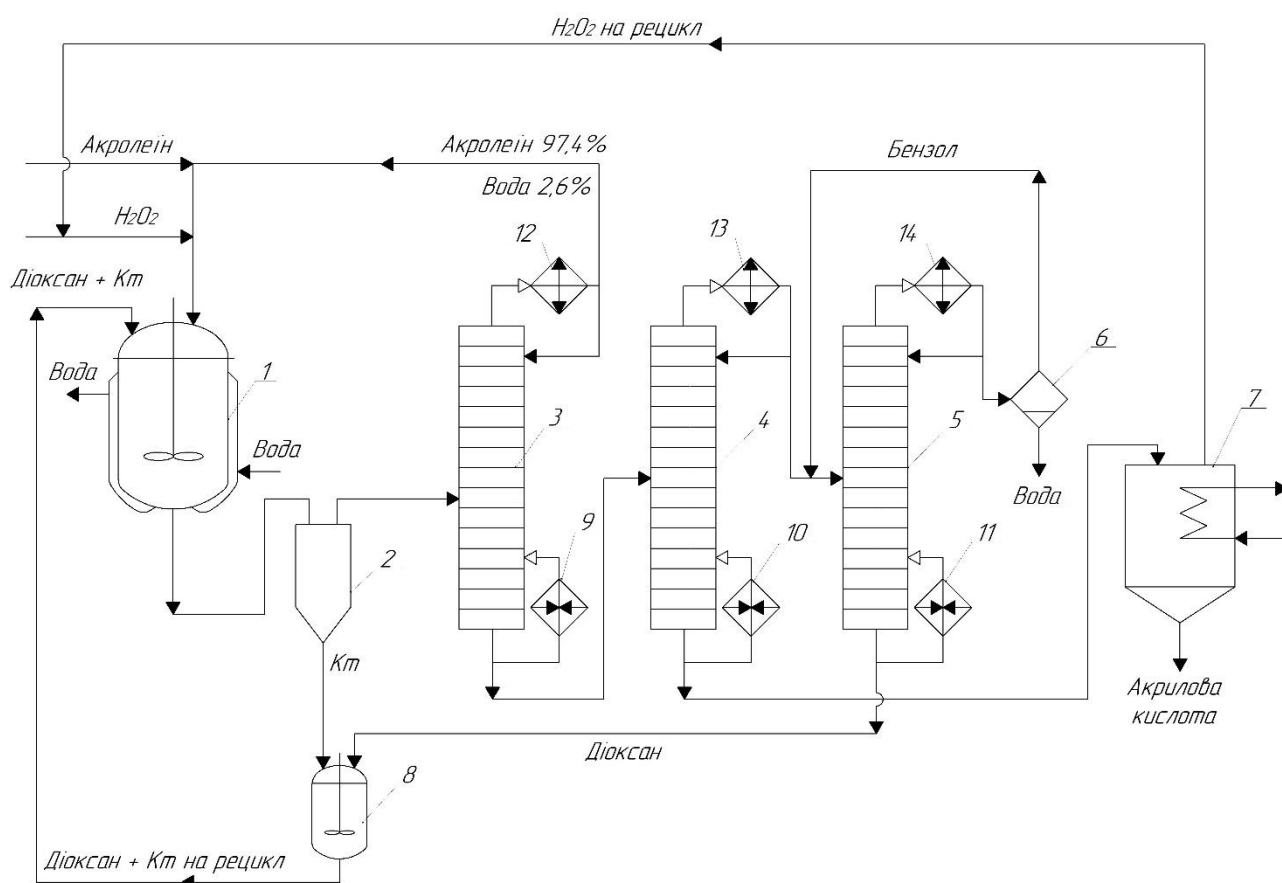


Рис. 6.3. Принципова технологічна схема одержання акрилової кислоти окисненням акролеїну пероксидом водню в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів: 1 – реактор; 2 – центрифуга; 3, 4, 5 – ректифікаційні колони; 6 – сепаратор; 7 – кристалізатор; 8 – змішувач; 9, 10, 11 – кип’ятильники; 12, 13, 14 – дефлегматори.

Для запобігання полімеризації акрилової кислоти в реактор поз. 1 потрібно вводити гідрохінон [268, 269].

З реактора поз. 1 продукти реакції направляють в центрифугу поз. 2 для відділення гетерогенізованого каталізатора (мікрогелю). Каталізатор розчиняють в діоксані і повертають на стадію синтезу акрилової кислоти в реактор поз. 1.

Компоненти реакційної суміші на виході з реактора (акрилова кислота, акролеїн, вода, діоксан) утворюють азеотропні суміші [271], з наступними характеристиками (табл. 6.2):

Таблиця 6.2

Властивості азеотропних сумішей продуктів процесу окиснення акролеїну пероксидом водню

Азеотроп	$T_K^1, ^\circ\text{C}$	$T_K^2, ^\circ\text{C}$	$T_K^{\text{сум}}, ^\circ\text{C}$	$K^1, \% \text{ мас.}$
Вода – Акролеїн	100	52,5	52,4	2,6
Вода – Діоксан	100	101	87,8	18,4
Вода – Бензол	100	80,1	69	9,0

Позначення: T_K^1 – температура кипіння першого компоненту; T_K^2 – температура кипіння другого компоненту; $T_K^{\text{сум}}$ – температура кипіння азеотропної суміші; K^1 – масова концентрація першого компоненту в азеотропній суміші.

Таким чином, після відділення каталізатора продукти направляють в ректифікаційну колону поз. 3, з верху якої відганяється азеотроп вода – акролеїн. Зважаючи на незначний вміст води в азеотропі (2,6 %), акролеїн можна без подальшого відділення води рециркулювати на стадію синтезу в реактор поз. 1. Куб колони поз. 3 направляється в ректифікаційну колону поз. 4, де відганяється азеотроп діоксан – вода. Для виділення чистого діоксану суміш направляють на азеотропну ректифікацію в колону поз. 5. Як азеотропоутворювач з нижчою температурою кипіння можна використати бензол. Азеотроп з верху колони поз.

5 розділяють в сепараторі поз. 6. З кубу колони поз. 5 виділяють діоксан, який направляють у змішувач поз. 8, де відбувається розчинення відділеного каталізатора.

З кубу колони поз. 4 виходить продукт реакції – акрилова кислота, непрореагований пероксид водню і вода. Акрилову кислоту виділяють у кристалізаторі поз. 7 (температури кристалізації речовин наведено в табл. 6.3). За потреби акрилову кислоту додатково очищують перекристалізацією.

Розчин пероксиду водню рециркулюють в реактор поз. 1. Концентрацію пероксиду водню на рівні 60 % можна контролювати шляхом додавання потрібної кількості води (більшість води виводиться із схеми розділення при відгонці азеотропної суміші діоксан – вода в ректифікаційній колоні поз. 4).

Таблиця 6.3

Температури кипіння та кристалізації речовин

Речовина	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кристал}}, ^\circ\text{C}$
Вода	100	0
Акрилова кислота	141	13
Пероксид водню	150	-0,5

6.1.4 Принципова технологічна схема процесу одержання метилакрилату за реакцією окиснення акролеїну пероксидом водню в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів у середовищі метанолу

При розробленні принципової технологічної схеми процесу одержання метилакрилату окиснювальною окисненням акролеїну пероксидом водню в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів в середовищі метанолу потрібно вирішити основні завдання:

- 1) Забезпечити проведення реакції, уникнувши полімеризації реагенту (акролеїну) та продуктів, що утворюються (МАкр).

- 2) Виділити МАкр та за потреби АК (утворюється як другий продукт у меншій кількості) у вигляді товарного продукту.
- 3) Рециркулювати непрореагований акролеїн, пероксид водню та розчинник (метанол).

На основі вищезазначених вимог запропоновано принципову технологічну схему сумісного виробництва акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною естерифікацією акролеїну з метанолом (рис. 6.4).

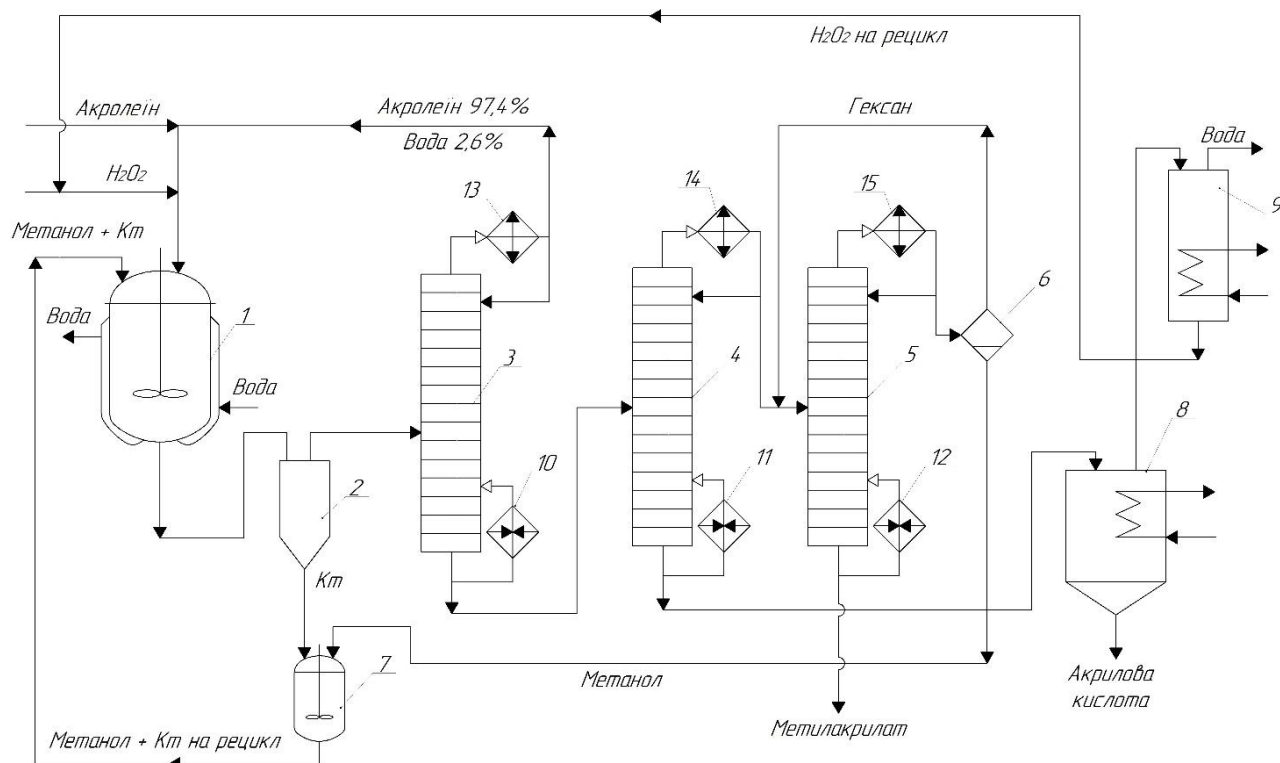


Рис. 6.4. Принципова технологічна схема сумісного одержання акрилової кислоти та метилакрилату окисненням акролеїну пероксидом водню в присутності Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів в середовищі метанолу: 1 – реактор; 2 – центрифуга; 3, 4, 5 – ректифікаційні колони; 6 – сепаратор; 7 – змішувач; 8 – кристалізатори; 9 – випарний апарат; 10, 11, 12 – кип’ятильники; 13, 14, 15 – дефлегматори

Свіжий і рециркульований акролеїн, свіжий і рециркульований пероксид водню та розчин каталізатора в метанолі подають в реактор з мішалкою поз. 1. Підігрів до температури реакції 50 °С та подальше регулювання температурного

режиму роботи реактора відбувається шляхом подачі теплоносія (води) в кожух реактора поз. 1. Реактор працює при атмосферному тиску. Режим роботи реактора можна організувати як періодичним так і безперервним способом.

Для запобігання полімеризації метилакрилату та акрилової кислоти в реактор поз. 1 потрібно вводити гідрокінон [268, 269].

З реактора поз. 1 продукти реакції направляють в центрифугу поз. 2 для відділення гетерогенізованого каталізатора (мікрогелю).

Компоненти реакційної суміші на виході з реактора (продукти – метилакрилат та акрилова кислота, непрореагований акролеїн та пероксид водню, розчинник – метанол, а також вода) утворюють азеотропні суміші [271], з наступними характеристиками (табл. 6.4):

Таблиця 6.4

Властивості азеотропних сумішей продуктів процесу окиснювального алкоксилування акролеїну пероксидом водню в метанолі

Азеотроп	$T_k^1, ^\circ\text{C}$	$T_k^2, ^\circ\text{C}$	$T_k^{\text{сум}}, ^\circ\text{C}$	$K^1, \% \text{ мас.}$
Вода – Акролеїн	100	52,5	52,4	2,6
Вода – Метилакрилат	100	80	71	7,2
МАкр – Метанол	80	64	62,5	46,0
Метанол – Гексан	64	68	50	26

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

Таким чином, після відділення каталізатора продукти направляють в ректифікаційну колону поз. 3, зверху якої відганяється азеотроп вода – акролеїн. Зважаючи на незначний вміст води в азеотропі (2,6 %), акролеїн можна без подальшого відділення води рециркулювати на стадію синтезу в реактор поз. 1.

Куб колони поз. 3 направляється в ректифікаційну колону поз. 4, де відганяється азеотроп метанол – метилакрилат (в колону потрібно додатково вводити метилакрилат для повної відгонки розчинника (метанолу)). Для виділення чистого метилакрилату суміш направляють на азеотропну ректифікацію в колону поз. 5. Як азеотропоутворювач з нижчою температурою кипіння доцільно використати н-гексан. Азеотроп з верху колони поз. 5 розділяють в сепараторі поз. 6. Метанол з сепаратора поз. 6 направляють у змішувач поз. 7, де відбувається розчинення відділеного каталізатора. З кубу колони поз. 5 виділяють основний продукт реакції – метилакрилат.

З кубу колони поз. 4 виходить другий продукт реакції – акрилова кислота, непрореагований пероксид водню і вода. Акрилову кислоту виділяють у кристалізаторі поз. 7 (температури кристалізації речовин наведено в табл. 6.5). За потреби акрилову кислоту додатково очищують перекристалізацією.

Таблиця 6.5

Температури кипіння та замерзання речовин

Речовина	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{крист}}, ^\circ\text{C}$
Вода	100	0
Акрилова кислота	141	13
Пероксид водню	150	-0,5
Метилакрилат	100	-75

Розчин пероксиду водню концентрують до 60 % у випарному апараті поз. 9 і рециркулюють в реактор поз. 1.

6.2 Порівняння технологій виробництва акрилової кислоти та її естерів

Для порівняння розроблених технологій виробництва акрилової кислоти між собою та з промисловою технологією виробництва акрилової кислоти окисненням пропілену здійснено розрахунок витрат на виробництво одиниці продукції та розрахунок продуктивності реакційного об'єму за кожним з

методів. Результати цих розрахунків, а також параметри процесів, для яких виконано ці розрахунки (конверсія реагентів, селективність утворення та вихід продуктів, температура реакції, тиск), зведено у табл. 6.6.

Таблиця 6.6

Порівняння технологій одержання акрилової кислоти та метилакрилату

Метод одержання АК та МА	X, %	S^{Σ} , %	$S_{МА}$, %	Y^{Σ} , %	T, °C	P, МПа	Q, кг/(м ³ ·год)	Витрати на сировину, євро/т
<i>Окиснення акролеїну (промисловий процес)</i>	94,4	90	-	85	320	0,5	82,2	755,2
Конденсація ФА з ОК	74,7	90,5	-	67,6	380	0,1	85,1*	686,5
Окиснювальна конденсація метанолу з ОК	68,3	80,1	2,5	54,7	400	0,1	86,7*	553,8
Окиснення акролеїну на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах	93,6	96,8	-	91	50	0,1	16,4**	705,4
Окиснювальне алкоксилування акролеїну на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах	89,6	99,1	82,6	89,1	50	0,1	19,0**	720,4

Позначення: S^{Σ} та Y^{Σ} , – відповідно сумарна селективність утворення та вихід АК та МА за один прохід (без врахування рециркуляції реагентів; при рециркуляції непрореагованих реагентів вихід продукту наближається до селективності його утворення), $S_{МА}$ – селективність утворення МА, Q – продуктивність реакційного об'єму; * – на од. об'єму каталізатора, ** – на од. об'єму реакційної суміші.

Порівняння розроблених технологій з основним промисловим методом одержання акрилової кислоти – двостадійним окисненням пропілену підтверджує доцільність їх реалізації в промисловості (табл. 6.6). Застосування розроблених каталізаторів для одержання акрилової кислоти з оцтової кислоти та формальдегіду або метанолу дозволяє розширити сировинну базу одержання акрилатних мономерів та знизити витрати на сировину на 9 – 27 %, а для одержання акрилової кислоти та її естерів з акролеїну на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах дозволяє суттєво знизити енергетичні затрати виробництва за рахунок зниження температури реакції з 320 °С до 50 °С та тиску з 0,5 МПа до 0,1 МПа при вищій селективності утворення акрилової кислоти та метилакрилату (96,8 – 99,1 %).

Промислове виробництво акрилової кислоти з оцтової кислоти доцільно організувати **за реакцією конденсації оцтової кислоти з формальдегідом.**

Ключові особливості процесу:

- висока селективність утворення акрилової кислоти;
- висока продуктивність реакційного об'єму;
- можливість здійснення процесу при атмосферному тиску;
- використання альтернативної нафтової сировини (оцтову кислоту в промисловості синтезують в основному з метанолу (процес Монсанто), а метанол з синтез-газу, джерелом якого є природний газ, кам'яне вугілля, біомаса), таким чином, можна говорити про розширення сировинної бази одержання акрилової кислоти.

Перевагами реалізації виробництва акрилової кислоти **за реакцією окиснювальної конденсації є:**

- використання альтернативної нафтової сировини (розширення сировинної бази);
- зменшення кількості послідовних стадій синтезу акрилової кислоти за рахунок об'єднання стадії окиснення метанолу у формальдегід та конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою в одному реакторі; це дозволяє знизити капітальні та експлуатаційні на виробництві;

- виключення циркуляції значної кількості води в системі, що дозволяє знизити енергетичні затрати.

В той же час недоліком одержання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти за реакцією окиснювальної конденсації є нижчі сумарні за двома стадіями (окиснення і конденсація) селективність утворення та вихід акрилової кислоти.

Застосування мікрогелевих каталізаторів для виробництва акрилової кислоти **за реакцією окиснення акролеїну** доцільно використовувати у випадку малотоннажного виробництва. Ключовими особливостями процесу є:

- повнота використання сировини (досягається за рахунок високої селективності утворення акрилової кислоти – 96,8 %);
- відсутність побічних продуктів процесу (може спростити схему виділення цільового продукту і, таким чином, знизити капітальні затрати на виробництво);
- можливість здійснення процесу на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах в м'яких умовах (20 – 50 °C) дозволяє вести синтез при мінімальних енергозатратах;
- широка сировинна база (акролеїн є проміжним продуктом багатотоннажного виробництва акрилової кислоти з пропілену і, крім того, є продуктом дегідратації гліцерину (побічний продукт виробництва біодизелю);
- можливість відділення та повторного використання каталізатора в умовах рідкофазного процесу.

Застосування мікрогелевих каталізаторів для виробництва метилакрилату за реакцією окиснювального алкоксилування акролеїну в метанолі має ряд особливостей:

- повнота використання сировини (досягається за рахунок виключно високої сумарної селективності утворення метилакрилату та акрилової кислоти – 99,1 %);

- відсутність побічних продуктів процесу (може спростити схему виділення цільового продукту і, таким чином, знизити капітальні затрати на виробництво);
- можливість одержувати одночасно два цінні продукти: метилакрилат та акрилову кислоту;
- можливість здійснення процесу на Se-вмісних мікрогелевих каталізаторах в м'яких умовах (20 – 50 °C) дозволяє вести синтез при мінімальних енергозатратах;
- широка сировинна база (акролеїн є проміжним продуктом багатотоннажного виробництва акрилової кислоти з пропілену і, крім того, є продуктом дегідратації гліцерину (побічний продукт виробництва біодизелю);
- можливість відділення та повторного використання каталізатора в умовах рідкофазного процесу.

Варто наголосити на тому, що ефективність розроблених каталітичних системи процесу конденсації оцтової кислоти з формальдегідом суттєво перевищують ефективність раніше відомих. Так, використання каталізатора K_{24} (B–P–V–W–O_x/SiO₂) дозволяє одержувати акрилову кислоту з виходом 67,6 % за один прохід, що на 17,5 % вище ніж раніше відомий результат в умовах еквімолярного співвідношення реагентів. Селективність утворення акрилової кислоти становить 90,5 %, а побічний продукт – ацетон також є цінним для промисловості органічного синтезу. Зазначені показники роботи розробленого каталізатора дозволяють скласти конкуренцію промислового методу одержання акрилової кислоти двостадійним окисненням пропілену.

Принциповою перевагою використання Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів над іншими каталітичними системами окиснення (окиснювального алкоксилування) ненасичених альдегідів в рідкій фазі є їх виключно висока селективність та можливість легкого виділення каталізаторів з реакційного об'єму і повторного використання без втрати активності. Для регулювання асортименту продуктів (ненасичених естерів – метилакрилат, етилакрилат,

бутилакрилат) достатньо використати потрібний розчинник (метанол, етанол, бутанол відповідно).

Ефективність створених технологій одержання акрилової кислоти та її естерів за реакціями конденсації та окиснення підтверджено результатами дослідно-промислових випробувань розроблених $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ та Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів на ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш, Івано-Франківська обл.) та на ТОВ "Інтер-Синтез" (м. Борислав, Львівської обл.).

Виготовлення дослідних партій акрилової кислоти (55 кг) та метилакрилату (60 кг) за реакціями окиснення та окиснювального алкоксислювання акролеїну з використанням Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця, Тисменицький р-н., Івано-Франківська обл.) підтверджує ефективність запропонованих технологічних рішень; підтверджено можливість повторного використання розроблених гетерогенізованих Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів та стабільність їх ефективної роботи протягом не менше 80 годин.

ВИСНОВКИ

1. На основі системного дослідження складних каталітичних систем вирішено важливу науково-технічну проблему створення наукових основ та технології селективного одержання ненасичених карбонових кислот та естерів, яка ґрунтується на розроблених нових каталізаторах реакцій конденсації та окиснення, що дає змогу отримувати ненасичені карбонові кислоти та їх естери з високими селективністю та продуктивністю, достатніми для промислової реалізації цих процесів.
2. Розроблено ефективні каталізатори процесу одержання акрилової кислоти конденсацією формальдегіду з оцтовою кислотою на основі сумішей оксидів бору, фосфору, вольфраму та ванадію. Показано, що ефективність каталізаторів, що містять водночас оксиди вольфраму і ванадію, є більшою порівняно з каталізаторами, що містять лише індивідуальні оксиди перехідних металів вольфраму чи ванадію. Встановлено оптимальний склад $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора (атомне співвідношення компонентів $B:P:V:W=3:1:0,18:0,12$). Використання даного каталізатора дозволяє підвищити вихід акрилової кислоти за один прохід до 57,0 % (при 50,1 % на відомому каталізаторі), що дає змогу підвищити продуктивність каталізатора за акриловою кислотою від 63,1 до 71,8 $kg_{\text{прод}}/m^3_{\text{кат}}$.
3. Запропоновано прості та дієві методи модифікації поруватої структури $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізаторів конденсації насичених карбонових кислот з формальдегідом шляхом здійснення гідротермальної, механохімічної або мікрохвильової обробки каталізатора або його носія. Зокрема, застосування попередньої гідротермальної обробки носія – силікагелю КСКГ (при температурі 150 °C протягом 3 годин) дозволяє збільшити вихід акрилової кислоти від 57,0 % на вихідній каталітичній системі до 67,6 % на модифікованій і дає змогу додатково підвищити продуктивність каталізатора за акриловою кислотою від 71,8 до 85,1 $kg_{\text{прод}}/m^3_{\text{кат}}$. Визначено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу: температура 380 °C, час контакту 8 с.

4. Розроблений $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатор з оптимізованою поруватою структурою є універсальним каталізатором – є ефективним у процесах сумісного одержання (мет)акрилової кислоти та метил(мет)акрилату за реакціями окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою чи пропіоновою кислотами. Зокрема, розроблений каталізатор дозволяє реалізувати одностадійне одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою та одержувати акрилати з сумарним виходом 54,7 % при ефективній сумарній селективності їх утворення 80,1 %. Визначено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу: температура 400 °С, час контакту 8 с. Продуктивність каталізатора за акрилатами становить 86,7 кг_{прод}/М³_{кат}.
5. Показано, що природа носія впливає на перебіг процесу конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту; кращими носіями для нанесення активної фази $B-P-V-W-O_x$ каталізатора є силікагель (SiO_2) та оксид титану (TiO_2 -анатаз), вихід акрилової кислоти при цьому становить 67,6 та 58,8 % при селективності 90,5 та 92,1 % відповідно.
6. Встановлено, що гідротермальна обробка є дієвою і для модифікації простих за складом масивних каталізаторів, зокрема фосфату титану ($Ti-PO_4$). Застосування гідротермальної обробки $Ti-PO_4$ каталізатора (при 300 °С протягом 3 годин) дозволяє одержувати акрилову кислоту з виходом за один прохід 61,0 %.
7. Показано, що застосування методів гідротермальної та механохімічної обробки носія $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора дозволяє точно регулювати порувату структуру каталізатора, яка, як встановлено, поряд з хімічним складом каталізатора суттєво впливає на активність та селективність в реакціях конденсації. Найвищу активність мають каталізатори з середнім діаметром пор 11,1 – 14,8 нм. Найвищу селективність утворення акрилової кислоти в процесі конденсації оцтової кислоти з формальдегідом мають каталізатори з середнім діаметром пор 12,6 нм. Встановлено, що в реакції окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом селективність

утворення метилацетату корелює з середнім діаметром пор каталізатора, а селективність утворення акрилової кислоти має зворотню кореляцію з діаметром пор. Показано, що найбільш ефективним для одержання акрилової кислоти і метилакрилату за реакціями конденсації є В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатор з середнім розміром пор в межах 11,1 – 14,8 нм.

8. Показано, що порувата структура носія В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізатора впливає на його каталітичні властивості в реакціях конденсації як безпосередньо (змінюється питома поверхня, що доступна для реагентів, сповільнюються процеси коксоутворення), так і опосередковано – розмір пор і питома поверхня впливають на ступінь покриття поверхні активною фазою, на розподіл компонентів активної фази на поверхні каталізатора (створюючи певний баланс слабких і помірної сили активних центрів), впливає на здатність каталізатора сорбувати оцтову кислоту (створюючи певний баланс кислотно-основних властивостей каталізатора) і, таким чином, впливає на активність та селективність каталізатора.
9. Розроблено принципово нові високоефективні Se-вмісні мікрогелеві каталізатори для одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів окисненням та окиснювальною естерифікацією ненасичених альдегідів в м'яких умовах реакції (температура 20 – 50 °С, атмосферний тиск). Використання мікрогелевого полімерного носія для нанесення (введення) Se-вмісних каталітично-активних ланок розв'язує ключову проблему гомогенно-каталітичного окиснення ненасичених альдегідів – дозволяє легко виділяти і повторно використовувати каталізатор. Показано, що при повторному використанні Se-вмісний мікрогелевий каталізатор зберігає свою активність на високому рівні.
10. Розроблені Se-вмісні мікрогелеві каталізатори дозволяють одержувати акрилову кислоту з виходом 91 % при селективності її утворення 96,8 %, а також сумісно одержувати метилакрилат та акрилову кислоту з сумарним виходом 89,1 % при сумарній селективності їх утворення 99,1 %. Низька температура здійснення процесів – 50 °С свідчить про енергоощадність

даного методу виробництва акрилатів порівняно з промисловими процесами.

11. Se-вмісні мікрогелеві каталізатори за температури 50 °С також є ефективними в процесах одержання МАК (вихід 44,9 %), етилакрилової кислоти (вихід 29,0 %), кротонової кислоти (вихід 63,0 %) та сумісного одержання акрилової кислоти і етилакрилату (вихід 59,7 %), акрилової кислоти і бутилакрилату (вихід 50,0 %) з відповідних ненасичених альдегідів.
12. Запропоновано принципові технологічні схеми процесів одержання акрилової кислоти та метилакрилату за реакціями конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту, окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в акрилову кислоту та метилакрилат, окиснення акролеїну в акрилову кислоту та окиснювального алкоксилування акролеїну з метанолом в метилакрилат та акрилову кислоту. Здійснено порівняння розроблених технологій з відомим промисловим методом одержання акрилової кислоти двостадійним окисненням акролеїну та підтверджено їх економічну ефективність.
13. Здійснено дослідно-промислову апробацію $B-P-V-W-O_x/SiO_2$ каталізатора одержання акрилової кислоти та метилакрилату за реакціями конденсації на ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш, Івано-Франківська обл.). Дослідно-промислову апробацію Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів за реакціями окиснення проведено на ТОВ "Інтер-Синтез" (м. Борислав, Львівської обл.). Здійснено виготовлення дослідних партій акрилової кислоти та метилакрилату за реакціями окиснення з використанням Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця, Тисменицький р-н., Івано-Франківська обл.), що підтверджено актами випробувань.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев // М.: Химия. - 1988. – С. 592.
2. Li X. Highly Efficient Process for the Conversion of Glycerol to Acrylic Acid via Gas Phase Catalytic Oxidation of an Allyl Alcohol Intermediate / X. Li, Y. Zhang // ACS Catal. - 2016. - Vol. 6 (1). - P. 143–150.
3. Mordor Intelligence – market intelligence and advisory firm: веб-сайт. URL: <https://www.mordorintelligence.com> (дата звернення: 22.09.2017).
4. Zhang J. Modeling and simulation of a bio-inspired symmetrical jumping robot / J. Zhang, X. Feng, Y. Zhao, W. Ji, C.T. Au // J. Ind. Eng. Chem. - 2014. - Vol. 20. - P. 1353.
5. Zhang X. Characteristics of nonautonomous W-shaped soliton and Peregrine comb in a variable-coefficient higher-order nonlinear Schrödinger equation / X. Zhang, L. Lin, T. Zhang, H. Liu, X. Zhang // Chem. Eng. J. - 2016. - Vol. 284. - P. 934.
6. Yan B. Sustainable production of acrylic acid: Rb⁺- and Cs⁺-exchanged Beta zeolite catalysts for catalytic gas-phase dehydration of lactic acid / B. Yan, A. Mahmood, Y. Liang, B.Q. Xu // Catalyst Today. - 2016. - Vol. 269. - P.65.
7. Suo X. Design and control of an improved acrylic acid process / X. Suo, H. Zhang, Q. Ye, X. Dai, H. Yu, R. Li // Chem. Eng. J. - 2015. - Vol. 104. - P. 346.
8. Liu L. High-pressure synthesis and superconductivity of the Yb-substituted Ba_{8-x}Y_{bx}Si₄₆ clathrates / L. Liu, B. Wang, Y. Du, Z. Zhong, A. Borgna // Appl. Catal. B: Environ. - 2015. - Vol. 1. - P. 174–175.
9. Nafe G. Deactivation behavior of alkali-metal zeolites in the dehydration of lactic acid to acrylic acid / G. Nañfe, M.-A. Lo'pez-Martí'nez, M. Dyballa, M. Hunger, Y. Traa, T. Hirth, E. Klemm // J. Catal. - 2015. - Vol. 329. - P.413.
10. Liu R. Highly Efficient Production of Acrylic Acid by Sequential Dehydration and Oxidation of Glycerol / R. Liu, T. Wang, D. Cai, Y. Jin // Ind. Eng. Chem. Res. - 2014. - Vol. 53. - P. 8667.

11. Sun P. NaY Zeolites Catalyze Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid: Studies on the Effects of Anions in Potassium Salts / P. Sun, D. Yu, Z. Tang, H. Li, H. Huang // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2010. - Vol. 49. - P. 9082.
12. Patent 7309736 US, Acrylic block copolymer and thermoplastic resin composition / Taniguchi Akio, Kokubo, Tadashi , Takesada, Kentaro and others; assignee Kaneka Corporation (Osaka, JP). – № 522869; filing date: 31.07.2003; publication date: 18.12.2007.
13. Patent 7655708 US, Polymeric black pigment dispersions and ink jet ink compositions / House Gary L. , Wyand Anne T. ; assignee: Eastman Kodak Company (Rochester, NY, US). – № 387037; filing date: 22.03.2006; publication date: 02.02.2010.
14. Patent 7384999 US, Powdery pigment preparations for dyeing films / Balent Robert, Beck Dietmar, Ohleier Heinfred; assignee: Clariant Produkte (Deutschland) GmbH (Sulzbach, DE). – № 475502; filing date: 27.06.2006; publication date: 10.06.2008.
15. Patent 7435523 US, Chemically prepared toners with size limiting binders / Olson John Melvin, Srinivasan Kasturi Rangan; assignee: Lexmark International, Inc. (Lexington, KY, US). – № 142733; filing date: 01.06.2005; publication date: 14.10.2008.
16. Patent 6462157 US, Methylmethacrylate/acrylic acid copolymer antinoise sheets / StasiAlberto Luca, Giberti Fabio, De Marco Cristiano; assignee: Atofina (Paris, FR). – № 037678; filing date: 10.03.1998; publication date: 08.10.2002.
17. Patent JP2009144009 JP, (Meth)acrylic coating material and coated material coated with the same / Sakamoto Yoshiko, Tsuchiya Nobuyuki, Makino Tomonori, Narimatsu Hiroshi; assignee: NISSHIN STEEL CO LTD. – № JP2007000321315; filing date: 12.12.2007; publication date: 02.07.2009.
18. Abd El-Ghaffara M.A. Novel high solid content Nano Siliconated poly (VeoVa-acrylate) Terpolymer latex for high performance latex paints / M.A. Abd El-Ghaffara, M.H. Sherif, A. Taher El-Habab // *Chemical Engineering Journal.* - 2016. - Vol. 301. - P. 285-298.

19. Bajpai S.K. Controlled release of Doxycycline from gum acacia/poly(sodium acrylate) microparticles for oral drug delivery / S.K. Bajpai, M. Jadaun, M. Bajpai, P. Jyotishi, F. F. Shaha, S. Tiwar // *International Journal of Biological Macromolecules*. - 2017. - Vol. 104. - P. 1064-1071.
20. Wang S. Preparation and rheological properties of starch-g-poly(butyl acrylate) catalyzed by horseradish peroxidase / S. Wang, J. Xu, Q. Wanga, X. Fana, Y. Yu, P. Wang, Y. Zhang, J. Yuan, A. Cavaco-Paulo // *Process Biochemistry*. - 2017. - Vol. 59. - P. 104-110.
21. Yao W. Fluorinated poly(meth)acrylate: Synthesis and properties / W. Yao, Y. Li, X. Huang // *Polymer*. - 2014. - Vol. 55. - Issue 24. - P. 6197-6211.
22. Kajtna J. Design of experiments analysis in study of solventless UV crosslinkable acrylic pressure sensitive adhesives / J. Kajtna, M. Krajnc // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. - 2013. - Vol. 41. - P. 152-159.
23. Nardo T. Synthetic Biomaterial for Regenerative Medicine Applications / T. Nardo, I. Carmagnola, F. Ruini, S. Caddeo, S. Calzone, V. Chiono, G. Ciardelli // *Kidney Transplantation in the Regenerative Medicine Era*. - 2017. - P. 901–921.
24. Hossain Md. M. Preparation of porous poly(vinylidene fluoride) membranes with acrylate particles for electro dialysis application / Md. M. Hossain, L. Wu, Y. Li, L. Ge, T. Xu // *Separation and Purification Technology*. - 2015. - Vol. 150. - P. 102-111.
25. Maitz M. F. Applications of synthetic polymers in clinical medicine / M. F. Maitz // *Biosurface and Biotribology*. - 2015. - Vol. 1. - Issue 3. - P. 161-176.
26. Patent 7279153 US, Hair treatment composition containing a combination of three different film-forming hair-fixing polymers / Gaenger Klaus, Florig Ellen; assignee: Wella AG (Darmstadt, DE). – № 349709; filing date: 23.01.2003; publication date: 09.10.2007.
27. Patent 7416783 US, Resin particles comprising a (meth)acrylate copolymer and a surfactant having a sulfonic-acid or sulfonate group / Higashi Takashi, Kito

- Tetsuji , Sasaki Yasushi , Nambu Hiromi ; assignee: Kao Corporation (Tokyo, JP). – № 590998; filing date: 26.05.2005; publication date: 26.08.2008.
28. Patent 7258852 US, Cosmetic compositions containing a methacrylic acid copolymer and an oil, and uses thereof / Maubru Mireille ; assignee: L'Oreal S.A. (Paris, FR). – № 237666; filing date: 10.09.2002; publication date: 21.08.2007.
 29. Independent Commodity Intelligence Services (ICIS): веб-сайт. URL: <https://www.icis.com> (дата звернення: 21.09.2017).
 30. Acrylic Acid World Market Outlook – Acrylic Acid Global Trade Statistics: веб-сайт. URL: <https://www.exportgenius.in/blog/acrylic-acid-world-market-outlook-acrylic-acid-global-trade-statistics-176.php> (дата звернення: 21.03.2018).
 31. Стоимость акриловой кислоты и ее производных в Азиатско-тихоокеанском регионе: цена сырья, аналитика и прогнозы: веб-сайт. URL: <https://ucgrus.com/statyi/stoimost-akrilovoy-kisloty-i-ee-proizvodnykh-tseny-analitika> (дата звернення: 20.09.2017).
 32. Cason J. Branched-Chain Fatty Acids. Further Study of the Dependence of Rate of Amide Hydrolysis on Substitution near the Amide Group. Relative Rates of Hydrolysis of Nitrile to Amide and Amide to Acid / J. Cason, C. Gastaldo, D. L. Glusker, J. Allinger, L. B. Ash // *The Journal of Organic Chemistry*. - 1953. - 18(9). – P. 1129–1136.
 33. Tie J. L. Characterization and catalytic application of Bi₂O₃/NiO composite oxides in the Reppe carbonylation to acrylic acid / J. L. Tie, X. Hao, M. Xuan, S. Li // *Catalysis Communications*. – 2015. – Vol. 68. – P. 88–92.
 34. Hong S.C. Nickel oxide-silica core-shell catalyst for acetylene hydroxycarbonylation / S.C. Hong, H.P. Ji, W.B. Jong, H.L. Jin, S.C. Tae // *Catalysis Communications*. – 2019. – Vol. 123. – P. 86–90.
 35. Patent 3624147, Preparation of acrylic acid / David Reginald , Estienne Jean; Application Number: 04/826298, Publication Date: 11/30/1971, Filing Date: 05/20/1969.

36. Mestl G. Combinatorial design and preparation of transition metal doped MoVTe catalysts for oxidation of propane to acrylic acid / G. Mestl, J. L. Margitfalvi, L. Végvári, G.P. Szijjártó, A. Tompos // *Applied Catalysis A: General*. - 2014. - Vol. 474. - P.3-9.
37. Xua A. An outstanding Cr-doped catalyst for selective oxidation of propane to acrylic acid / A. Xua, Y. Wanga, H. Geb, S. Chena, Y. Lia, W. Lu // *Chinese Journal of Catalysis*. - 2013. - Vol. 34. - Issue 12. - P. 2183-2191.
38. Jo B. Y. Performance of WO_x-added Mo–V–Te–Nb–O catalysts in the partial oxidation of propane to acrylic acid / B. Y. Jo, S. S. Kum, S. Heup // *Moon. General*. - 2010. - Vol. 378. - Issue 1. - P. 76-82.
39. Landia G. Oxidation of propane and propylene to acrylic acid over vanadyl pyrophosphate / G. Landia, L. Lisib, G. Russo // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2005. - Vol. 239. - Issues 1–2. - P. 172-179.
40. Cheung H., Tanke R. S., Torrence G. P. Acetic Acid, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, electronic edition Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
41. Dias A. P. S. The role of the suprastoichiometric molybdenum during methanol to formaldehyde oxidation over Mo–Fe mixed oxides / A. P. S. Dias, F. Montemor, M. F. Portela, A. Kiennemann // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2015. - Vol. 397. - P. 93-98.
42. Whiting G. T. Vanadium promoted molybdenum phosphate catalysts for the vapour phase partial oxidation of methanol to formaldehyde / G. T. Whiting, J. K. Bartley, N. F. Dummer, G. J. Hutchings, S. H. Taylor // *Applied Catalysis A: General*. - 2014. - Vol. 485. - P. 51-57.
43. BASF, Cargill and Novozymes achieved another milestone in bio-based acrylic acid: веб-сайт. URL: <https://www.cargill.com/news/releases/2014/NA31686855.jsp> (дата звернення: 20.09.2017).
44. Yuana C. Alkali-metal-modified ZSM-5 zeolites for improvement of catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid / C. Yuana, H. Liua, Z. Zhanga, H. Lua, Q. Zhua, Y. Chena // *Chinese Journal of Catalysis*. - 2015. - Vol. 36. - Issue 11. - P. 1861-1866.

45. Patent 036389 A1, Acrylic acid from lactide / Fruchey Olan S, Maliszewski Thomas A., Sawyer John E. № US2012/052138; filing date:08/23/2012; publication date: 03/14/2013.
46. Zhanga J. Sodium nitrate modified SBA-15 and fumed silica for efficient production of acrylic acid and 2,3-pentanedione from lactic acid / J. Zhanga, X. Fenga, Y. Zhaoa, W. Jia, C.-T. Au // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - 2014. - Vol. 20. - Issue 4. - P. 1353-1358.
47. Zhang X. Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid over modified ZSM-5 catalysts / X. Zhang, L. Lin, T. Zhang, H. Liu, X. Zhang // Chemical Engineering Journal. - 2016. - Vol. 284. - P. 934-941.
48. Yan B. Sustainable production of acrylic acid: Rb⁺- and Cs⁺-exchanged Beta zeolite catalysts for catalytic gas-phase dehydration of lactic acid / B. Yan, A. Mahmood, Y. Liang, B.-Q. Xu // Catalysis Today. - 2016. - Vol. 269. - P. 65–73.
49. Matsuura Y. Selective conversion of lactic acid into acrylic acid over hydroxyapatite catalysts / Y. Matsuura, A. Onda, K. Yanagisawa // Catalysis Communications. - 2014. - Vol. 48. - P. 5-10.
50. Yan J. Alkaline Earth Metal Modified NaY for Lactic Acid Dehydration to Acrylic Acid: Effect of Basic Sites on the Catalytic Performance / J. Yan, D. Yu, P. Sun, H. Huang // Chinese Journal of Catalysis. - 2011. - Vol. 32. - Issues 3–4. - P. 405-411.
51. Patent 4408079 US, Preparation of alpha-alkylacroleins / Merger, Franz (Frankenthal, DE), Foerster, Hans-juergen (Bobenheim-Roxheim, DE); assignee: BASF Aktiengesellschaft (DE). – № 339505; filing date: 15.01.1982; publication date: 04.10.1983.
52. Patent 4496770 US, Process for the preparation of α -alkylacroleins / Duembgen, Gerd (Dannstadt-Schauernheim, DE), Fouquet, Gerd (Neustadt, DE), Krabetz, Richard (Kirchheim, DE) and others; assignee: BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE). – № 479475; filing date: 28.03.1983; publication date: 29.01.1985.

53. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии: Пер. с англ. / П. Сайкс // М.: Химия. - 1991. – С. 448.
54. 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. – 2014. – V. 8. – № 1. – P. 29-34.
55. Nebesna Y. The study of technological and kinetic regularities of simultaneous methacrylates obtaining over zirconium-containing catalysts / Y. Nebesna, V. Ivasiv, R. Nebesnyi // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – № 5, T. 6 (77). – P. 49–52.
56. Dmytruk Y. Optimum conditions determination of methyl methacrylate obtaining over tungsten-containing catalyst / Y. Dmytruk, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, S. Maykova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. - V. 4, N 6(76). – P. 4-7.
57. Lapychak N. Synthesis of acrylates from methyl propionate, propionic acid and formaldehyde in the gas phase on solid catalysts / N. Lapychak, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, Z. G. Pikh, I. I. Shpyrka // Eastern-European Journal of Eenterprise Technologies. – 2016. – № 5/6 (83). – С. 44 - 48.
58. Ludma'ny A. Amorphous titanium hydrogen phosphate – an inorganic sorbent and a catalyst / A. Ludma'ny, S.S. Kurek, A. Stokłosa, G. Wilczynski, A. Wo'jtowicz, J. Zaj // Applied Catalysis A. – 2004. – Vol. 267. - P.149–156.
59. Yoo J.S. Silica supported metal-doped cesium ion catalyst for methacrylic acid synthesis via condensation of propionic acid with formaldehyde / J.S. Yoo // Applied Catalysis A: General. - 1993. - Vol. 102. - Issue 2. - P. 215-232.
60. Yang D. Reaction of Formalin with Acetic Acid over Vanadium–Phosphorus Oxide Bifunctional Catalyst / D. Yang, D. Li, H. Yao, G. Zhang, T. Jiao, Z. Li, C. Li, S. Zhang // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2015. - Vol. 54(27). - P.6865-6873.

61. Li X. Highly Efficient Process for the Conversion of Glycerol to Acrylic Acid via Gas Phase Catalytic Oxidation of an Allyl Alcohol Intermediate / X. Li, Y. Zhang // ACS Catalysis. - 2016 - Vol. 6. - P. 143-150.
62. Global Data, Acetic Acid World Supply Outweighs Demand, January 2011.
63. Patent 0343319 US, Process for preparing acrylic acid with high space-time yield / M. Goebel et al. // BASF SE., 2014.
64. Skubiszewska-Zieba J. Comparison of surface properties of silica xero- and hydrogels hydrothermally modified using mechanochemical, microwave and classical methods / J. Skubiszewska-Zieba, S. Khalameida, V. Sydoruk // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2016. - V. 504. - P. 139-153.
65. Hua J. Aldol condensation of acetic acid with formaldehyde to acrylic acid over SiO₂-, SBA-15-, and HZSM-5-supported V-P-O catalysts / J. Hua, Z. Lua, H. Yina, W. Xuea, A. Wang, L. Shena, S. Liu // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - 2016. - Vol. 40. - P. 145-151.
66. Халамейда С. Механохімічна модифікація V-вмісних каталізаторів / С. Халамейда, В. Зажигалов // Катализ и нефтехимия. – 2003.- № 11. - С. 85-97.
67. Patent WO2013052471A1 US, Vapor-phase aldol condensation of formaldehyde with acetic acid on V₂O₅-P₂O₅ catalysts / Craig J. Peterson, Josefina T. Chapman, Jonathan GALLACHER, Tianshu Pan; assignee: Celanese international corporation; filing date: 10.03.2012; publication date: 04.11.2014.
68. Patent 2014012410 US, Integrated Process for the Production of Acrylic Acids and Acrylates / Weiner Heiko, Bowden Elizabeth, Chapman Josefina T., Mueller Sean; assignee: Celanese international corporation; filing date: 03.06.2013; publication date: 01.05.2014.
69. Patent 20100280269 US, Method for production of acrylic acid / Aoki Takanori, Arai Norihide; assignee: Showa Denko K.K.; filing date: 12.15.2008; publication date: 11.04.2010.

70. Patent 20130245311 US, Catalyst for Producing Acrylic Acids and Acrylates / Nagaki Dick , Pan Tianshu, Peterson Craig J., Weiner Heiko, Chapman Josefina T., Mueller Sean; assignee: Celanese international corporation ; filing date: 10.31.2012; publication date: 09.19.2013.
71. Patent 9073846 US, Integrated process for the production of acrylic acids and acrylates / Nagaki Dick, Peterson Craig J., Chapman Josefina T., Mueller Sean, Lodha Himanshu; assignee: Celanese International Corporation; filing date: 06.05.2013; publication date: 07.07.2015.
72. Patent 8652988 US, Catalyst for producing acrylic acids and acrylates / Nagaki Dick, Weiner Heiko, Chapman Josefina T., Scates Mark O., Locke Alexandra S., Peterson Craig J.; assignee: Celanese International Corporation; filing date: 04.27.2011; publication date: 02.18.2014.
73. Patent 20130245312 US, Catalyst for Producing Acrylic Acids and Acrylates / Nagaki Dick, Pan Tianshu, Peterson Craig J., Bowden Elizabeth, Chapman Josefina T., Mueller Sean; assignee: Celanese International Corporation; filing date: 10.31.2012; publication date: 09.19.2013.
74. Patent WO/2013/028356, Catalysts for producing acrylic acids and acrylates / Weiner Heiko, Chapman Josefina T., Locke Alexandra S., Nagaki Dick, Peterson Craig J., Scates Mark O.; assignee: Celanese International Corporation; filing date: 08.08.2012; publication date: 28.02.2013.
75. Небесний Р. Дослідження процесу одержання акрилової кислоти за допомогою альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в газовій фазі / Р. Небесний, В. Івасів, Ю. Дмитрук, С. Шибанов, С. Майкова // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2013. - № 761. - С. 199–201.
76. Небесний Р. Одержання акрилової кислоти газофазною конденсацією на В–Р–Мо–Са–Ох каталізаторі / Р. Небесний, В. Івасів, В. Жизневський, С. Шибанов, Ю. Дмитрук // Наук. вісник ЧНУ.: Хімія. - 2009. - № 473. - С. 79-81.

77. Дмитрук Ю.В. Одержання акрилової кислоти на аеросильних катализаторах / Ю.В. Дмитрук, Н.І. Лاپичак, Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда, О.О. Мацьків, В.О. Зажигалов // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С. 136–139.
78. Колесников И. М. Катализ и производство катализаторов / И. М. Колесников // М.: Техника. – 2004. – С. 399.
79. 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.
80. 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.
81. Zhao H. Effects of Support for Vanadium Phosphorus Oxide Catalysts on Vapor-Phase Aldol Condensation of Methyl Acetate with Formaldehyde / H. Zhao, C. Zuo, D. Yang, C. Li, S. Zhang // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2016. - Vol. 55(50). – P. 12693-12702.
82. 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.
83. 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.
84. Behera G. C. Selective gas phase oxidation of methanol to formaldehyde over aluminum promoted vanadium phosphate / G. C. Behera, K. Parida // Chemical Engineering Journal. - 2012. - Vol. 180. – P. 270-276.

85. Isaguliants G.V. Selective oxidation of methanol to formaldehyde over V–Mg–O catalysts / G.V. Isaguliants, I.P. Belomestnykh // *Catalysis Today*. - 2005. - Issues 3–4. - P. 441-445.
86. Ai M. Reaction of acetic acid with methanol over vanadium-titanium binary phosphate catalysts in the presence of oxygen / M. Ai // *Applied Catalysis*. - 1990. - Issue 1. - P. 227-235.
87. Patent 20130245312. Catalyst for producing acrylic acid and acrylates / Nagaki Dick, Pan Tianshu, Peterson Graig J., Bowden Elizabeth, Chapman Jozefina T., Muller Sean; № 13/ 664494; filing date: 31.10.2012; publication date: 13.09.2013.
88. Patent 8877966, Process for preparing acrylic acid from methanol and acetic acid / Erzog Stefanie (Mannheim, DE), Altwasser Stefan, Mueller-engel Klaus Joachim; № 13/233560; filing date: 01.06.2010; publication date: 11.04.2014.
89. Omata K. Direct oxidative transformation of glycerol to acrylic acid over Nb-based complex metal oxide catalysts / K. Omata, K. Matsumoto, T. Murayama, W. Ueda // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 259(1). – P. 205-212.
90. Patent EP 1710227B1, Method for producing acrylic acid / Masahide; Shima, Tsukasa Takahashi; assignee: Nippon Shokubai Co.,Ltd.; filing date: 01.28.2005; publication date: 09.01.2010.
91. Youngbo C. Effects of Catalyst Pore Structure and Acid Properties on the Dehydration of Glycerol / C. Youngbo, P. Hongseok, S. Y. Yang, and Y. Jongheop // *ChemSusChem*. – 2015. – Vol. 8. – P. 974-979.
92. Patent WO2009128555A2, Procédé de fabrication d'acroléine ou d'acide acrylique à partir de glycérine / Inventor: Jean-Luc Dubois, Yasuhiro Magatani, Kimito Okumura; Original Assignee: Arkema France; Priority date: 2008-04-16.
93. Shen L. Gas phase oxidehydration of glycerol to acrylic acid over Mo/V and W/V oxide catalysts / L. Shen, H. Yin, A. Wang, X.Lu, C. Zhang // *Chemical Engineering Journal*. - 2014. - Vol. 244. - P. 168-177.
94. Deleplanque J. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts / J. Deleplanque, J.-L.

- Dubois, J.-F. Devaux, W. Ueda // Original Research Article. - 2010. - Vol. 157, Issues 1–4. – P. 351-358.
95. Liu L. Bifunctional $\text{Mo}_3\text{VO}_x/\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for one-step conversion of glycerol to acrylic acid: Catalyst structural evolution and reaction pathways / L. Liu, B. Wang, Y. Du, Z. Zhong, A. Borgna // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – Vol. 174-175. – P. 1-12.
96. Rong L. Highly Efficient Production of Acrylic Acid by Sequential Dehydration and Oxidation of Glycerol / L. Rong, W. Tiefeng, C. Dali, J. Yong // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 53. – P. 8667–8674.
97. Possato L. G. The multiple benefits of glycerol conversion to acrolein and acrylic acid catalyzed by vanadium oxides supported on micro-mesoporous MFI zeolites / L. G. Possato, T. F. Chaves, W. H. Cassinelli, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, L. Martins // Catalysis Today. - 2017. - Vol. 289. - P. 20-28.
98. Thanasilpa S. Preparation of supported POM catalysts for liquid phase oxydehydration of glycerol to acrylic acid / S. Thanasilpa, J. W. Schwankb, V. Meeyooc, S. Pengpanichc, M. Hunsom // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 2013. - Vol. 380. - P. 49-56.
99. Patent 20140128632 US, Catalyst for single step conversion of glycerol to acrylic acid and process for the preparation thereof / Bal Rajaram, Sarkar Bipul, Singha Rajib Kumar, Pendem Chandrashekar; assignee: Council of Scientific & Industrial Research; filing date: 11.06.2013; publication date: 05.08.2014.
100. Patent 8877966, Process for preparing acrylic acid from methanol and acetic acid / Erzog Stefanie (Mannheim, DE), Altwasser Stefan, Mueller-engel Klaus Joachim; № 13/233560; filing date: 01.06.2010; publication date: 11.04.2014.
101. Pikh Z. Oxidation of unsaturated aldehydes by peracetic acid / Z. Pikh, R. Nebesnyi, V. Ivasiv, A. Pich, S. Vynnytska // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – V. 10. – № 4. – P. 401-411.
102. Zhou L. Sulfonated carbon catalyzed oxidation of aldehydes to carboxylic acids by hydrogen peroxide / L. Zhou, B. Donga, S. Tang // J. Energy Chem. – 2013. – Vol. 22. – P. 659.

103. Sato K. A Practical Method for Epoxidation of Terminal Olefins with 30 % Hydrogen Peroxide under Halide-Free Conditions / K. Sato, M. Hyodo, J. Takagi, M. Aoki, R. Noyori // *Tetrahedron Letters*. – 2000. – Vol. 41. – P.1439.
104. Balinge K. R. A polymer-supported salen-palladium complex as a heterogeneous catalyst for the Mizoroki-Heck cross-coupling reaction / K. R. Balinge, A. G. Khiratkar, P. R. Bhagat // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 242. – P.1085.
105. Singh S. One pot oxidative esterification of aldehyde over recyclable cesium salt of nickel substituted phosphotungstate / S. Singh, A. Patel, P. Prakashan // *Appl. Catal. A*. – 2015. – Vol. 505. - P. 131.
106. Sato K. A Practical Method for Epoxidation of Terminal Olefins with 30% Hydrogen Peroxide under Halide-Free Conditions / K. Sato, M. Hyodo, J. Takagi, M. Aoki, R. Noyori // *Tetrahedron Letters*. – 2000. – Vol. 41. – P.1439-1442.
107. Balinge K. R. A polymer-supported salen-palladium complex as a heterogeneous catalyst for the Mizoroki-Heck cross-coupling reaction / K. R. Balinge, A. G. Khiratkar, P. R. Bhagat // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 242. – P.1085-1095.
108. Singh S. One pot oxidative esterification of aldehyde over recyclable cesium salt of nickel substituted phosphotungstate / S. Singh, A. Patel, P. Prakashan // *Appl. Catal. A*. – 2015. – Vol. 505. - P. 131-140.
109. Zhou L. Sulfonated carbon catalyzed oxidation of aldehydes to carboxylic acids by hydrogen peroxide / L. Zhou, B. Donga, S. Tang, H. Ma, C. Chen, X. Yang, J. Xu // *Journal of Energy Chemistry*. – 2013. – Vol. 22. - P. 659-664.
110. Денисов Е. Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е. Т. Денисов, Н. Н. Мицкевич, В.Е. Агабеков. – Минск : Наука и техника. - 1975. – С. 334.
111. Сыркин Я. К. Механизмы некоторых реакций с участием перекисей / Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев// *Успехи химии*. – 1960. – Т.29, №4. – С.425-469.

112. Jaillet J. B. Kinetics of the oxidation of formaldehyde by hydrogen peroxide in alkaline solutions / J. B. Jaillet, C. Quellet // *Canad. J. Chem.* – 1951. – Vol.29 – P.1046-1058.
113. Антоновский В. А. Органические перекисные инициаторы / В. А. Антоновский. – М.: Химия. - 1972. – С. 354.
114. Story P. R. Oxidation of aldehyde by hydrogen peroxide / P. R. Story, B. Lee, C. E. Bishopp // *J. Org. Chem.* – 1970. – Vol. 35. – P. 3059-3062.
115. D. Ans J. Peroxide derivatives of acetaldehyde / D. Ans J., K. Dossow, I. Mattner // *Angew. Chem.* – 1954. – Vol. 66. – P. 633-635.
116. Dunicz A. Reaction between aldehydes and hydrogen peroxide in acid solution / A. Dunicz, D. D. Perrin, D. W. Style // *Trans. Faraday Soc.* – 1957. – Vol. 47. – P. 1210-1215.
117. Alberto E. Activation of Peroxides by Organoselenium Catalysts: A Synthetic and Biological Perspective / E. Alberto, A. Braga // *Selenium and Tellurium Chemistry.* - 2011. - P. 251-283.
118. Pikh Z. Oxidation of Unsaturated Aldehydes by Hydrogen Peroxide in Alcohols Medium / Z. Pikh, V. Ivasiv // *Chem. Chem. Technol.* - 2012. - Vol. 6. – P. 9.
119. Alberto E. Activation of Peroxides by Organoselenium Catalysts: A Synthetic and Biological Perspective / E. Alberto, A. Braga // *Selenium and Tellurium Chemistry.* - 2011. - P. 251-263.
120. Goti A. Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes / A. Goti, F. Cardona // *Green Chemical Reactions.* – 2008. – P. 191.
121. Ogata J. Organic synthesis by Oxidation with Metal Compounds. / J. Ogata, Y. Sawaki // *Plenum Press.* - 1986. – P. 839-876.
122. Хейнс А. Методы окисления органических соединений / А. Хейнс. – М.: Мир. - 1988. – С. 399.
123. Марч Дж. Органическая химия / Дж. Марч. – М.: Мир. - 1987. – Т. III. – 324 с.
124. Толстикова Г. А. Реакции гидроперекисного окисления / Г. А. Толстикова. – М.: Наука. - 1976. – С. 170.

125. Smissman E. E. The Hydroxylation of the Double Bond / E. E. Smissman, F. V. Block // *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.* – 1959. – Vol. 48. – P. 526-528.
126. Сапунов В. Н. Исследование кинетики и механизм реакций эпексидирования олефинов надуксусной кислотой и перекью водорода: дис. Канд. Хим. Наук / В. Н. Сапунов. – М. - 1965. – С. 153.
127. Перекись водорода и перекисные соединения / под ред. М. Е. Позина. – М.: Госхимиздат. - 1961. – С. 475.
128. Вольнов И. И. Пероксокомплексы хрома, молибдена, вольфрама / И. И. Вольнов// М.: Наука. - 1989. – С. 175.
129. Вольдман Г. М. Взаимодействие гетерополисоединений вольфрама и молибдена с перекисью водорода / Г. М. Вольдман // *Журн. Неорг. Химия.* – 1977. – Т. 22. – С. 2498-2502.
130. Шамб У. Перекись водорода / У. Шамб, Ч. Саттерфилд, Р. Вентворс. – М.: ИЛ. - 1958. – С. 578.
131. Серышев Г. А. Химия и технология пероксида водорода / Г. А. Серышев. – Л.: Химия. - 1984. – С. 200.
132. Піх З. Г. Окиснення ненасичених сполук. Кінетика, механізми, проблеми селективності реакцій : монографія / З. Г. Піх, В. В. Івасів, Р. В. Небесний // Львів : Видавництво Львівської політехніки. - 2017. – С. 236.
133. Hori T. Synthetic applications of arylselenenic and arylseleninic acids. Conversion of olefins to allylic alcohols and epoxides / T. Hori, K. Sharpless // *J. Org. Chem.* - 1978. – Vol. 43. - P. 1689.
134. Goti A. Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes / A. Goti, F. Cardona // *Green Chemical Reactions.* – 2008. – P. 191-212.
135. Pikh Z. Oxidation of unsaturated aldehydes by peracetic acid / Z. Pikh, R. Nebesnyi, V. Ivasiv, A. Pich, S. Vynnytska // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2016. – V. 10. – № 4. – P. 401-411.

136. Pich A. Thermo-sensitive poly(n-vinylcaprolactam-co-acetoacetoxyethyl methacrylate) microgels: 2. incorporation of polypyrrole / A. Pich, Y. Lu, V. Boyko, K.-F. Arndt, H.-J. Adler // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44. – P. 7651-7659.
137. Bryant D.R. Classical Homogeneous Catalyst Separation Technology. / D.R. Bryant // *Catalysis by Metal Complexes*. – 2006. - Vol 30. –Springer, Dordrecht.
138. Qiao B. T. Ultrastable single-atom gold catalysts with strong covalent metal-support interaction (CMSI) / B. T. Qiao, J. X. Liang, A. Q. Wang, C. Q. Xu, J. Li, T. Zhang, J. Y. Liu // *Nano Res.* – 2015. – Vol. 8. – P. 2913.
139. Sheldon R. A. Selective catalytic synthesis of fine chemicals: opportunities and trends / R. A. Sheldon // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 1996. – Vol. 107. – P. 75.
140. Hon Y.-S. Acetonyltriphenylphosphonium bromide and its polymer-supported analogues as catalysts in protection and deprotection of alcohols as alkyl vinyl ethers / Y.-S. Hon, C.-F. Lee, R.-J. Chen, P.-H. Szu // *Tetrahedron*. - 2001. – Vol. 57. – P. 5991.
141. Серышев Г. А. Химия и технология пероксида водорода / Г. А. Серышев. – Л.: Химия. - 1984. – С. 200.
142. Самарик В. Я. Повышение селективности жидкофазного окисления α -ненасыщенных алифатических альдегидов: диссертационная работа на соискание ученой степени к.х.н. – Львов. – 1990. – С. 160.
143. Rangraz Y. Diphenyl diselenide immobilized on magnetic nanoparticles: A novel and retrievable heterogeneous catalyst in the oxidation of aldehydes under mild and green conditions / Y. Rangraz, F. Nemati, A. Elhampour // *J. Colloid Interf. Sci.* - 2018. – Vol. 509. – P. 485.
144. Guo L. Biocompatibility selenium nanoparticles with an intrinsic oxidase-like activity / L. Guo, K. Huang, H. Liu // *J. Nanopart. Res.* - 2016. – Vol. 18. – P. 74.
145. Narender N. Synthesis, characterization and catalytic properties of SeMCM-41 molecular sieves: oxidation of 2-methylnaphthalene to 2-methyl-1,4-naphthoquinone / N. Narender, K. Suresh Kumar Reddy, K. Krishna Mohan // *J. Porous Mater.* - 2011. – Vol. 18. – P. 337.

146. Brink G.-J. Selenium catalysed oxidations with aqueous hydrogen peroxide. Part 3: Oxidation of carbonyl compounds under mono/bi/triphasic conditions / G.-J. Brink, J. Vis, I. Arends // *Tetrahedron*. - 2002. – Vol. 58. – P. 3977.
147. Lyon L. A. Nickel oxide-silica core-shell catalyst for acetylene hydroxycarbonylation / L. A. Lyon, Z. Y. Meng, N. Singh, C. D. Sorrell, A. S. John // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – Vol. 38. – P. 865.
148. Kobayashi H. Universal conformational properties of polymers in ionic nanogels / H. Kobayashi, R. G. Winkler // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 19836.
149. Rudov A. A. Intramicrogel Complexation of Oppositely Charged Compartments as a Route to Quasi-Hollow Structures / A. A. Rudov, A. P. H. Gelissen, G. Lotze, A. Schmid, T. Eckert, A. Pich, W. Richtering, I. I. Potemkin // *Macromolecules*. – 2017. – Vol. 50. – P. 4435.
150. Grobelny S. Conformational changes upon high pressure induced hydration of poly(*N*-isopropylacrylamide) microgels / S. Grobelny, C. H. Hofmann, M. Erilkamp, F. A. Plamper, W. Richtering, R. Winter // *Soft Matter*. - 2013. – Vol. 9. – P. 5862.
151. Mergel O. Microgel Size Modulation by Electrochemical Switching / O. Mergel, P. Wunnemann, U. Simon, A. Boker, F. A. Plamper // *Chem. Mater.* – 2015. – Vol. 27. – P. 7306.
152. Phua D. I. Reversible Size Modulation of Aqueous Microgels via Orthogonal or Combined Application of Thermo- and Phototriggers / D. I. Phua, K. Herman, A. Balaceanu, J. Zakrevski, A. Pich // *Langmuir*. - 2016. – Vol. 32. – P. 3867.
153. Lynch I. Simultaneous release of hydrophobic and cationic solutes from thin-film "plum-pudding" gels: a multifunctional platform for surface drug delivery / I. Lynch, P. de Gregorio, K. A. Dawson // *J. Phys. Chem. B*. - 2005. – Vol. 109. – P. 6257.
154. Bridges A. W. Reduced acute inflammatory responses to microgel conformal coatings / A. W. Bridges, N. Singh, K. L. Burns, J. E. Babensee, L. A. Lyon, A. J. Garcia // *Biomaterials*. – 2008. – Vol. 29. – P. 4605.

155. Sigolaeva L. V. Surface Functionalization by Stimuli-Sensitive Microgels for Effective Enzyme Uptake and Rational Design of Biosensor Setups / L. V. Sigolaeva, S. Y. Gladyr, A. P. H. Gelissen, O. Mergel, D. V. Pergushov, I. N. Kurochkin, F. A. Plamper, W. Richtering // *Biomacromolecules*. – 2014. – Vol. 15. – P. 3735.
156. Алемасова А.С. Аналітична хімія: підручник для вищих навчальних закладів / А.С. Алемасова, В.М. Зайцев, Л.Я. Єнальєва та ін. – Донецьк: Ноулідж. – 2010. – 417 с.
157. Болотов В.В. Аналітична хімія: навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, С.В. Колісник та ін.]. – Харків: Видавництво Національного фармацевтичного університету. – 2004. – 474 с.
158. Marsden C. Aerobic oxidation of aldehydes under ambient conditions using supported gold nanoparticle catalysts / C. Marsden, E. Taarning, D. Hansen, L. Johansen, S. K. Klitgaard, K. Egeblad and C. H. Christensen // *Green Chem.* – 2008. – Vol. 10. – P. 168-170.
159. Nielsen I. S. Direct aerobic oxidation of primary alcohols to methyl esters catalyzed by a heterogeneous gold catalyst / I. S. Nielsen, E. Taarning, K. Egeblad, R. Madsen and C. H. Christensen // *Catal. Lett.* – 2007. – Vol. 116. – P. 35-40.
160. Smith C. W. Reaction of hydrogen peroxide / C.W. Smith, R. T. Holm // *J. Org. Chem.* – 1957. – Vol. 22. – P. 746-748.
161. Pralus M. New Ways in the catalytique epoxidation of olefins by hydrogen peroxide / M. Pralus, J. C. Lecoq, J. P. Schirman // *Fund. Res. Hom. Catal.* – 1978. – Vol. 3. – P. 327-343.
162. Leofanti G. Surface area and pore texture of catalysts / G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli // *Catal. Today*. – 1998. – Vol. 41. – P. 207-219.
163. R. Nebesnyi, V. Ivasiv, V. Zhyzneviskyi, Z. Pikh, Yu. Dmytruk. Prospects of acrylic acid obtaining by gas phase catalytic condensation of acetic acid with formaldehyde // *Book of abstracts of V International Scientific-Technical*

- Conference „Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”. – Lviv, April 25-28, 2012. – P.79.
164. V.V. Ivasiv, Z.G. Pikh, V.M. Zhyznevsky, R.V. Nebesnyi. Heterogeneous Catalysis: problems and perspectives // Conference proceedings of the V International Conference „Modern problems of physical chemistry”. – Donetsk, 5 – 8 September 2011. – P. 42.
165. R.V. Nebesnyi, V.V. Ivasiv, Y.V. Dmytruk, V.M. Zhyznevsky. Prospects of acrylic acid synthesis by catalytic condensation of acetic acid with formaldehyde in gas phase // Conference proceedings of the VI International Conference „Modern problems of physical chemistry”. – Donetsk, 9 – 12 September 2013. – P. 51.
166. Івасів В. Фізико-хімічні властивості поверхні $B_2O_3 - P_2O_5 - MeOx/SiO_2$ каталізаторів та їх вплив на параметри процесу альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом / В. Івасів, З. Піх, В. Жизневський, Р. Небесний // Доповіді НАН України. - 2011. - №11. - С. 126–130.
167. Nebesnyi R. Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. - 2013. - Vol. 6, N 6(66). - P. 40-42.
168. Небесний Р. Конденсація оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом в акрилову та метакрилову кислоти у газовій фазі / Р. Небесний, В. Івасів, В. Жизневський, С. Шибанов // Вопросы химии и химической технологии. - 2009. – №3. - С.35-36.
169. Небесний Р. Метакрилова кислота. Одержання конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом у газовій фазі / Р. Небесний, В. Івасів, В. Жизневський, З. Піх // Хімічна промисловість України. - 2012. - № 1. - С. 3–6.
170. Івасів В. Methacrylic acid obtaining in the presence of vanadium-containing catalysts in gas phase / В. Івасів // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. - 2012. - Vol. 4, N 6(58). - P. 10-12.

171. Шпирка І. Одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на V-TiPO₄ каталізаторах / І. Шпирка, Р. Небесний, З. Піх, В. Сидорчук, В. Івасів, С. Халамейда, К. Завалій // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. - 2017. - № 32 (1254). - С. 117-122.
172. Шпирка І. Синтез VPO каталізаторів та їх використання для одержання акрилової кислоти з оцтової кислоти та формальдегіду / І. Шпирка, Р. Небесний, З. Піх, В. Сидорчук, С. Халамейда // Вісник східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля. - 2017. - №5(235). - С. 106-110.
173. Юлія Дмитрук, Роман Небесний, Володимир Івасів, Володимир Сидорчук, Світлана Халамейда, Валерій Зажигалов. Дослідження активності каталізаторів на основі аеросилу в процесі одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією // Матеріали VII міжнародної науково-технічної конференції „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів, 19-24 травня 2014 р. – С.250-251.
174. Небесний Р. Дослідження каталітичних властивостей оксидів вольфраму та ванадію у процесі одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації / Р. Небесний, З. Піх, І. Шпирка, К. Завалій, А. Лук'янчук, А-Б. Шатан // Катализ и нефтехимия. - 2016. - № 25. - С. 41-44.
175. Calaza F.C. Reactivity and reaction intermediates for acetic acid adsorbed on CeO₂(111) / F.C. Calaza, T.-L. Chen, D.R. Mullins, Y. Xu, S.H. Overbury // Catal. Today. – 2015. – V. 253. – P. 65-76.
176. Gumidyala A. Selective ketonization of acetic acid over HZSM-5: The importance of acyl species and the influence of water / A. Gumidyala, T. Sooknoi, S. Crossley // Journal of Catalysis. – 2016. – V. 340. – P. 76–84.
177. Небесний Р. Одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації на В₂О₃–Р₂О₅–МоО₃–V₂О₅/SiO₂ каталізаторі в газовій фазі / Р. Небесний, І. Шпирка, О. Петелька, В. Івасів, Ю. Дмитрук, Н. Лапичак // Вісник

- Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2015. - № 812. - С. 147–151.
178. Nebesnyi R. Complex oxide catalysts of acrylic acid obtaining by aldol condensation method / R. Nebesnyi // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. V. 1, N 6(73). – P. 13-16.
179. R. Nebesnyi, I. Shpyrka, V. Ivasiv, Yu. Dmytruk. Determination of Optimal Parameters of Acrylic Acid Synthesis by Aldol Condensation Method on B_2O_3 – P_2O_5 – WO_3 – V_2O_5/SiO_2 Catalysts // 10th International PhD Students and Young Scientists Conference "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology 2015". – Warsaw, Poland. – P. 56.
180. R. Nebesnyi, Z. Pikh, I. Shpyrka, K. Khoma, K. Zavalii. Development of Efficient Catalysts for Acrylic Acid Production by Condensation Methods // 11th International PhD Students and Young Scientists Conference "Young Scientists Towards the Challenges of Modern Technology 2016". – Warsaw, Poland, September 19-21. – P. 28.
181. Leboda R. Physicochemical and technological aspects of hydrothermal modification of complex sorbents and catalysts. Modification of porous and crystalline structures / R. Leboda, B. Charmas, V. Sidorchuk // Adsorp. Sci. Technol. - 1997. - V. 15. - P. 189–214.
182. І.І. Шпирка, Р.В. Небесний, О.М. Оробчук, В.В. Івасів. Синтез акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом в присутності каталізаторів на основі структурованих носіїв SBA-15 // IV Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів – 2018», м. Рубіжне, 23-27 квітня 2018. – С. 77-79.
183. Sydorchuk V. Influence of mechanochemical activation in various media on structure of porous and non-porous silicas / V. Sydorchuk, S. Khalameida, V. Zazhigalov // Appl. Surf. Sci. - 2010. - V. 257. - P. 446–450.
184. Небесний Р. В. Синтез акрилової кислоти на B – P – V – W – O_x/SiO_2 каталізаторах, модифікованих механохімічною обробкою / Р.В. Небесний,

- I.I. Кубіцька, Т.В. Харандюк //Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. 2019, т. 29, № 2. С. 131–134.
185. Небесний Р. Підвищення ефективності $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ каталізатора процесу альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом гідротермальною обробкою носія / Р. Небесний, З. Піх, В. Івасів, В. Сидорчук, І. Шпирка, Н. Лапичак // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2016. - № 841. - С. 113–118.
186. R.K. Iler, The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry: John Wiley & Sons: New York, 1979.
187. Zhuravlev L. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model / L. Zhuravlev // Colloids Surf. A.- 2000. – Vol. 173 . – P. 1–38.
188. R.V. Nebesnyi, Z.G. Pikh, V.V. Ivasiv, V.V. Sydorчук, S.V. Khalameida, I.I. Shpyrka. Hydrothermal treatment of catalysts carrier as a way to increase their efficiency in the processes of aldol condensation of carbonyl compounds. // XV Polish-Ukrainian Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications”. – Lviv, September 12-15, 2016. – P.107.
189. R. Nebesnyi, V.Sydorchuk, Z. Pikh, V. Ivasiv, S. Khalameida, Yu. Nebesna, I. Shpyrka. The toolbox for solid catalysts porous structure regulation, catalysts characterization and application in acrylic acid synthesis via aldol condensation reaction // International scientific conference “Chemical Technology and Engineering” – Lviv, June 26-30, 2017 – P. 202-203.
190. R. Nebesnyi, Z. Pikh, V. Sydorчук, I. Shpyrka, S. Khalameida, V. Ivasiv. Hydrothermally treated solid catalysts for acrylic acid synthesis via aldol condensation // International Conference of Catalysis and Surface Chemistry 2018 & 50-te Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne. – Kraków, Poland, March 18 – 23, 2018. – P. 193 – 194.
191. R.V. Nebesnyi, Z.G. Pikh, V.V. Sydorчук, S.V. Khalameida, I.I. Shpyrka, K.V. Zavalii. Acrylic acid synthesis via aldol condensation method using B-P-V-W-

- Ox catalysts with different supports // XVI Polish-Ukrainian Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications”. – Lublin, Poland, August 28-31, 2018. – P.104.
192. Ai M. Vapor-phase aldol condensation of formaldehyde with acetic acid on $V_2O_5 \cdot P_2O_5$ catalysts / M. Ai // *J. Catal.* 1987. - Vol. 107. - P. 201-208.
193. Ai M. Effect of the composition of vanadium-titanium binary phosphate on catalytic performance in vapor-phase aldol condensation / M. Ai // *Appl. Catal.* – 1989. – Vol. 54. – P. 29-36.
194. Yang D. Reaction of Formalin with Acetic Acid over Vanadium–Phosphorus Oxide Bifunctional Catalyst / D. Yang, D. Li, H. Yao, G. Zhang, T. Jiao, Z. Li, C. Li, S. Zhang // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* - 2015. - Vol. 54(27). - P.6865-6873.
195. Yang D. Effect of calcination temperature on the catalytic activity of VPO for aldol condensation of acetic acid and formalin / D. Yang, C. Sararuk, K. Suzuki, Z. Li, C. Li // *Chemical Engineering Journal.* - 2016. - P. 160–168.
196. R.K. Iler, *The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*: John Wiley & Sons: New York, 1979.
197. Mao D. Catalytic Performance of B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 for Vapor-Phase Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime: The Effect of Boria Loading / D. Mao, G. Lu, Q. Chen, Z. Xie, Y. Zhang // *Catalysis Letters.* - 2001. - Vol. 77. - P. 119.
198. Zeng Y. Evaporation from an Ink-Bottle Pore: Mechanisms of Adsorption and Desorption / Y. Zeng, C.Fan, D. Do, D.Nicholson // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 53. – P. 15467–15474.
199. Khalameida S. Hydrothermal, microwave and mechanochemical modification of amorphous zirconium phosphate structure / S.Khalameida, V.Sydorchuk, J.Skubiszewska-Zięba, B.Charmas, E.Skwarek, W.Janusz // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2017. – Vol. 128. – P. 795–806.
200. Skubiszewska-Zięba J. Comparison of surface properties of silica xeroand hydrogels hydrothermally modified using mechanochemical, microwave and

- classical methods / J.Skubiszewska-Zieba, S.Khalameida, V. Sydoruk // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2016. – Vol. 504. – P.139-153.
201. Khalameida S. The study of modified zirconium catalysts for selective dehydration of propan-2-ol / S.Khalameida, V. Diyuk, A. Zaderko, V. Sydoruk, J. Skubiszewska-Zięba // J. Therm. Anal. Calorim. – 2018. – Vol. 131. – P. 2361-2371.
202. Nebesnyi R. The kinetic of the gas phase aldol condensation reaction of propionic acid with formaldehyde on B₂O₃ – P₂O₅ – WO₃/SiO₂ catalyst / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, V. Zhyznevskiy, Yu. Dmytruk // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – V. 8. – № 1. – P. 29-34.
203. Liu L. A comparative review of petroleum-based and bio-based acrolein production / L.Liu, X.P. Ye, J.J. Bozell // Chem. Sus. Chem. – 2012. – Vol. 5. – P. 1162-1180.
204. Liu R. Highly efficient production of acrylic acid by sequential dehydration and oxidation of glycerol / R.Liu, T.Wang, D.Cai, Y. Jin // Ind. Eng. Chem. Res. – 2014. – Vol. 53. – P. 8667-8674.
205. Maidannik D. Effect of Synthesis Conditions on the Pore Structure of Aerosilogels / D.Maidannik, V. Sidoruk, V.Tertykh // Russ. J. Appl. Chem. – 1991. – Vol. 64. – P. 1867-1870.
206. Davis M. E. Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalysts / M. E. Davis // Acc. Chem. Res. - 1993. – Vol. 26. – P.111
207. Hanst Ph. / Ph.Hanst, V. Early, W. Klemperer // J. Chem. Phys. – 1965. – Vol. 42. – P. 1097-1104.
208. Christy A. Effect of Hydrothermal Treatment on Adsorption Properties of Silica Gel / A.Christy // Ind. Eng. Chem. Res. – 2011. – Vol. 50. – P. 5543–5549.
209. Brinker C.J. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C.J.Brinker, G.W. Scherer // Academic Press: San Diego, CA. – 1990. - P.633.
210. Пат. №117896 Україна МПК В01J 37/02 (2006.01), В01J 37/08 (2006.01), В01J 27/186 (2006.01), В01J 32/00, В01J 21/00. Спосіб одержання каталізатора сумісного синтезу акрилової кислоти та метилакрилату у

- газовій фазі / Небесний Р.В., Піх З.Г., Шпирка І.І., Івасів В.В., Сидорчук В.В., Халамейда С.В. (Україна)- а 2018 00045; Заявл. 02.01.2018. Опубл. 10.10.2018, Бюл.№ 19.
211. Шпирка І.І. Одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом в присутності В–Р–W–V–Ox каталізаторів на мезопористих носіях / І.І. Шпирка, Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда, О.В. Цимбаліста, Х.Р. Хома // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2018. – №28(6). – С. 89–92.
212. І.І. Шпирка, Р.В. Небесний, В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда, К.В. Завалій, О.В. Цимбаліста Синтез акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на V_2O_3 – P_2O_5 – WO_3 – V_2O_5 каталізаторах з мезопористими носіями різної природи // XVI Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. 21-24 травня 2018 р., м. Дніпро. – С.121-123.
213. Clearfield A. Zirconium and titanium phosphates as catalysts: a review / A. Clearfield, D.S. Thakur // Applied Catalysis Volume. – 1986. – Vol. 26. – P. 1-26.
214. Lin R. Review on the synthesis and applications of mesostructured transition metal phosphates / R. Lin, Yu. Ding // Materials. – 2013. – Vol. 6. P. 217–243.
215. Ai M. Production of methacrylic acid by vapor-phase aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over silica-supported metal phosphate catalysts / M. Ai, H. Fujihashi, S. Hosoi, A. Yoshida // Applied Catalysis A: General. - 2003. - Vol. 252, Issue 1. - P. 185-191.
216. Юлія Дмитрук, Роман Небесний, Володимир Івасів, Володимир Сидорчук, Світлана Халамейда, Валерій Зажигалов. Конденсація оцтової кислоти з формальдегідом на аеросильних каталізаторах // Збірник тез доповідей VII науково-технічної конференції „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів, 19-24 травня 2014 р. – С.134.

217. Юлія Дмитрук, Роман Небесний, Володимир Івасів, Володимир Сидорчук, Світлана Халамейда, Валерій Зажигалов. Дослідження активності каталізаторів на основі аеросилу в процесі одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією // Матеріали VII міжнародної науково-технічної конференції „Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів, 19-24 травня 2014 р. – С.250-251.
218. Shpyrka, R. Nebesnyi, V. Sydoruchuk, S. Khalameida, V. Ivasiv, K. Zavalii Catalysts of Aldol Condensation of Acetic Acid with Formaldehyde // 6 th International Academic Conference “Chemistry & Chemical Technology 2017”: Proceeding of the 7th International Youth Science Forum “Litteris et Artibus” - Lviv, Ukraine, November 23–25, 2017. – P. 76-78.
219. Небесний Р. Модифікація поруватої структури V-Ti-PO₄ каталізатора та дослідження його ефективності в процесі одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією / Р. Небесний, З. Піх, В. Сидорчук, В. Івасів, С. Халамейда, І. Шпирка, К. Завалій, А. Лук'янчук // Вісник східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля. - 2016. - №5(229). - С. 38-41.
220. Шпирка І. Одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на V-TiPO₄ каталізаторах / І. Шпирка, Р. Небесний, З. Піх, В. Сидорчук, В. Івасів, С. Халамейда, К. Завалій // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. - 2017. - № 32 (1254). - С. 117-122.
221. 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. Sydoruchuk, Yu. Nebesna, I. Shpyrka, B. Charnas, K. Kucio // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2018 – P. 807- 825.
222. Небесний Р. Модифікація поруватої структури V-Ti-PO₄ каталізатора та дослідження його ефективності в процесі одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією / Р. Небесний, З. Піх, В. Сидорчук, В. Івасів, С.

- Халамейда, І. Шпирка, К. Завалій, А. Лук'янчук // Вісник східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля. – 2016. – №5 (229). – С. 38-41.
223. Шпирка І. Синтез VPO каталізаторів та їх використання для одержання акрилової кислоти з оцтової кислоти та формальдегіду / І. Шпирка, Р. Небесний, З. Піх, В. Сидорчук, С. Халамейда // Вісник східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля.– 2017. – №5 (235). – С. 106-110.
224. Sydorчук V. Nanosized titanium phosphate as catalyst of aldol condensation / V. Sydorчук, V. Ivasiv, S. Khalameida, R. Nebesnyi, J. Skubiszewska-Zieba, Iu. Dmytruk, N. Lapychak // International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (Nano – 2015). –2015. – P.215.
225. Khalameida S. Modified titanium phosphate as catalyst for acrylic acid production / S. Khalameida, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, V. Sydorчук, J. Skubiszewska-Zięba, Iu. Dmytruk, N. Lapychak // 18th International Conference - School Advanced Materials and Technologies. –2016. – P.101.
226. Nebesnyi R. Synthesis, porous structure and catalytic properties of mixed vanadium-titanium phosphates in aldol condensation reaction of acetic acid with formaldehyde / R. Nebesnyi, I. Shpyrka, V. Sydorчук, S. Khalameida, V. Ivasiv, O. Orobchuk, K. Zavalii, N. Lapychak // 5th International Academic Conference “Chemistry and Chemical Technology 2016” (CCT – 2016): Proceedings of the 6th International Youth Science Forum “Litteris et Artibus”. – 2016. – P. 386-387.
227. Шпирка І. Вплив параметрів синтезу VPO каталізаторів на їх каталітичні властивості при синтезі акрилової кислоти з оцтової кислоти та формальдегіду / І. Шпирка, Р. Небесний, В. Сидорчук, А. Лук'янчук // Збірник наукових праць: XVI наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2017". – 2017. - Т 22.
228. 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, Y. Nebesna V. Sydorчук, S. Khalameida // Proceedings of the 2017 IEEE 7 th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017). - 2017. – P. 95.
229. V. Ivasiv, S. Khalameida, I. Dmytruk, N. Lapychak, R. Nebesnyi, V. Sydorчук, J. Skubiszewska-Zieba. Modified titanium and zirconium phosphates as catalysts for acetic acid with formaldehyde condensation // XIV Polish-Ukrainian Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications”. – Zakopane, Poland, September 9-13, 2014. – P.44.
230. Xi M. Hierarchical flower-like titanium phosphate derived from H-titanate nanotubes for photocatalysis / M. Xi, L. Wu, J. Li, X. Li // *J. Mater. Sci.* – 2015. – Vol. 50. – P. 7293–7302.
231. Przepiera A. Preparation of titanium (IV) phosphates / A. Przepiera, K. Przepiera, J. Plaska // *Pol. J. Appl. Chem.* LII. – 2008. Vol. 1–2. P. 91–100.
232. Soria J. Effect of calcination on titanium phosphate produced by H₃PO₄ treatment of anatase / J. Soria, J.E. Iglesias, J. Sanz // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1993. – Vol. 89. P. 2515–2518.
233. Marcu I.-C. Effects of the method of preparing titanium pyrophosphate catalyst on the structure and catalytic activity in oxidative dehydrogenation of nbutane / I.-C. Marcu, I. Sandulescu, J.-M.M. Millet // *J. Mol. Catal. A.* – 2003. – Vol. 203. – P. 241–250.
234. Leofanti G. Surface area and pore texture of catalysts / G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli // *Catal Today.* – 1998. – Vol. 41. – P.207–219.
235. Byrappa K. Hydrothermal technology for nanotechnology. / K. Byrappa, T. Adschiri // *Progr Cryst Growth Charact Mater.* – 2007. – Vol. 53. – P. 117–166.
236. Turco M. TPD study of NH₃ adsorbed by different phases of zirconium phosphate / M. Turco, P. Ciambelli, G. Bagnasco, A. Ginestra, P. Galli, C. Ferragina // *J. Catal.* - 1989. – Vol.117. – P. 355–361

237. Niwa M. New method for the temperature programmed desorption (TPD) of ammonia experiment for characterization of zeolite acidity: a review / M. Niwa, N. Katada // *Chem Rec* 2013. – Vol. 13. – P. 432–455.
238. Patrono P. Hydrothermal treatment of Zr, Ti, Sn and Ge hydrogen phosphates: characterization of the derived compounds by thermal methods / P. Patrono, A. La Ginestra, C. Ferragina, M. A. Massucci, A. Frezza, S. Vecchio // *J Therm Anal Calorim* - 1992. - Vol. 38. - P. 2603–2612
239. Hagen J (2015) *Industrial catalysis. A practical approach*, vol 3rd. Wiley, Weinheim
240. R. Nebesnyi, V. Sydoruk, Z. Pikh, I. Shpyrka, S. Khalameida, V. Ivasiv, Yu. Nebesna. Application of hydrothermal method for synthesis of aldol condensation catalysts// II Symposium “Modern problems of nanocatalysis” NANOCAT-2017. - Kyiv, Ukraine, September 24 – 29, 2017– P. 95.
241. Nebesnyi R. Methacrylic acid gas-phase obtaining over B_2O_3 – P_2O_5 – MoO_3/SiO_2 catalysts / R. Nebesnyi // *Вісник Національного технічного університету “ХПІ”*. – 2013. - № 70 (1043). – P. 200-204.
242. R. Nebesnyi, O. Petelka, I. Shpyrka. Acrylic and Methacrylic Acids Obtaining by Gas-Phase Aldol Condensation of Carbonyl Compounds on B_2O_3 – P_2O_5 – WO_3 – V_2O_5/SiO_2 Catalysts // *Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists “CCT–2013”*. – Lviv, November 21-23, 2013. – P. 38 – 41.
243. R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, V. Zhyznevskiy, Yu. Nebesna. Solid state catalysts for acrylic monomers production via aldol condensation processes // II International Scientific Conference “Actual Problems of Chemistry and Technology of Organic Substances”. – Lviv, November 5-7, 2015. – P. 19.
244. Небесний Р. В. Виробництво акрилової кислоти: порівняння промислового та нових перспективних методів її одержання / Небесний Р. В. // *Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України*. – 2018. – №28(11). – С. 108–111.
245. R. Nebesnyi, I. Shpyrka, A.-B. Shatan, A. Lukiyanchuk, V. Ivasiv, Yu. Nebesna, N. Lapychak. Single Stage Acrylic Acid Obtaining based on Methanol and Acetic

- Acid // 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.
246. R. Nebesnyi, Z. Pikh, I. Shpyrka, V. Ivasiv, Yu. Nebesna. Prospects of single-stage acrylic acid production by catalytic oxidative condensation of methanol and acetic // Book of abstracts of VIII International Scientific-Technical Conference „Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”. – Lviv, May 16-21, 2016. – P.75.
247. R. Nebesnyi, Z. Pikh. Acrylic acid synthesis. Conventional (oil-based) method vs new approaches // Book of abstracts of VIII International Scientific-Technical Conference „Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”. – Lviv, May 14-18, 2018. – P.161.
248. Shpyrka, R. Nebesnyi, O. Orobchuk, T. Kharandiuk. Acrylic acid synthesis on B-P-W-V-Ox/SiO₂ catalysts via condensation reactions // Conference of young scientists at EastWest chemistry conference : book of abstracts – Lviv, October 10–11, 2018 – P. 78.
249. Patent 6624332 US, In situ formation of metal-molybdate catalysts for methanol oxidation to formaldehyde / I. Wachs, L. Briand / September 23, 2003.
250. Ivasiv V. Fizyko-khimichni vlastyvoli poverkhni B₂O₃ – P₂O₅ – MeOx/SiO₂ katalizatoriv ta yikh vplyv na parametry protsesu al'dol'noyi kondensatsiyi propionovoyi kysloty z formal'dehidom / V. Ivasiv, Z. Pikh, V. Zhyznevs'kyy, R. Nebesnyy // Dopovidi NAN Ukrayiny. – 2011. – №11. – P. 126–130.
251. Nebesnyi R. Acrylic acid synthesis by oxidative condensation of methanol and acetic acid on B–P–V–W–Ox/SiO₂ catalyst / R. Nebesnyi, Z. Pikh, I. Kubitska, O. Orobchuk, A. Lukyanchuk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – № 1/6 (97). – P. 21 – 27.
252. 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 «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2018. – № 16 (1292). – С. 191-197.
253. 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 «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2018. – № 26 (1302). – Т. 2. – С. 115-120. – doi:10.20998/2413-4295.2016.26.41.
254. І. Шпирка, Р. Небесний, В. Івасів, К. Завалій. Сумісне одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою // ІХ Міжнародна науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-9). – Львів, травень 14-18, 2018.- Р.219-222.
255. І.І. Шпирка, Р.В. Небесний, А.В. Шатан, А.В. Лук’янчук одержання акрилової кислоти методом окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою // Збірник тез доповідей Дев’ятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю „Хімічні проблеми сьогодення”. – Вінниця, 29 - 30 березня 2016 р. – С. 209.
256. Піх З. Г. Сумісне окиснення ненасиченого альдегіду та олефіну / Піх З. Г., Небесний Р. В., Винницька С. І. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Серія : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – № 868. – С. 122–127.
257. Wolff H. J. M. From Batch to Continuous Precipitation Polymerization of Thermo-responsive Microgels / H. J. M. Wolff, M. Kather, H. Breisig, M. Wessling // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2018. - 10(29). – P. 24799–24806.
258. Jung F. Identifiability Analysis and Parameter Estimation of Microgel Synthesis: A Set-Membership Approach / F. Jung, F. A. L. Janssen, A. Ksiazkiewicz, A. Caspari, A. Mhamdi, A. Pich, A. Mitsos // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2019. - Vol. 58(30). – P. 13675-13685.

259. Peng H. Stimuli-Responsive Poly(N-Vinyl lactams) with Glycidyl Side Groups / H. Peng, K. Rübsam, C. Hu, F. Jakob, U. Schwaneberg, A. Pich // Synthesis, Characterization, and Conjugation with Enzymes. *Biomacromolecules*. - 2019. - Vol. 20(2) - P. 992-1006.
260. Nebesnyi R. Low Temperature Acrolein to Acrylic Acid Oxidation with Hydrogen Peroxide on Se-Organic Catalysts / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, T. Kharandiuk, I. Shpyrka, T. Voronchak, A.-B. Shatan // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2019. – V. 13. – № 1. – P. 38–45.
261. K. H. Tan, R. Nebesnyi, I. I. Potemkin and A. Pich. Bio-inspired Selenium Modified Microgels 32nd European Colloid and Interface Society (ECIS) conference, September 2–7, 2018, Ljubljana, Slovenia. – P. 488.
262. K. H. Tan, R. Nebesnyi, I. Potemkin, A. Pich. Bio-inspired Selenium Incorporated Microgels for Catalysis // *EastWest chemistry conference: book of abstracts* – Lviv, October 10–12, 2018 – P. 51.
263. T. Kharandiuk, R. Nebesnyi, I. Kubitska, V. Ivasiv, A. Pich, K. H. Tan. Se-microgel Catalysts for Methyl Acrylate and Acrylic Acid Synthesis // *EastWest chemistry conference: book of abstracts* – Lviv, October 10–12, 2018 – P. 77.
264. Shen L. Loading quantum dots into thermo-responsive microgels by reversible transfer from organic solvents to water / L. Shen, A. Pich, D. Fava, M. Wang, S. Kumar, C. Wu, G. D. Scholes, M. A. Winnik // *J. Mater. Chem.* – 2008. – Vol. 18. – P. 763-770.
265. Tan K. H. Selenium-Modified Microgels as Bio-Inspired Oxidation Catalysts / K. H. Tan, W. Xu, S. Stefka, D. E. Demco, T. Kharandiuk, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, V. Petrovskii, I. Potemkin, A. Pich // *Chem., Int. Ed.* - 2019. - V. 58. – № 29. – P. 9791–9796.
266. Пат. 44–5368 Японії, НКІ 16 В 52. Получение ацеталя акролеина. / Коба-яси Тосихико, Охама Хироси, Фудзимото Йосихиса, Сайто Судзуко; Асахи касэй когё кабусики кайся (Японія). – № 41–74686; Заявл. 15.11.66; Опубл. 6.03.1969.

267. Маршалок Г.О. Теоретичні основи процесів одержання алкілакрилових мономерів, дисертація на здобуття доктора технічних наук. Видавництво НУ «Львівська політехніка» Львів. – 2008.
268. Yang D. Effect of calcination temperature on the catalytic activity of VPO for aldol condensation of acetic acid and formalin / D. Yang, C. Sararuk, K. Suzuki, Z. Li, C. Li // *Chemical Engineering Journal*. - 2016. - P. 160–168.
269. Пат. RU2552987C2. Способ ингибирования полимеризации (мет)акриловой кислоты и/или сложных эфиров (мет)акриловой кислоты / Г. Липовски, Ш. Риссель, Ф. Шлиффаке, У. Йегер, З. Харемца; патентовласник – БАСФ Се. Заявл. 14.12.2009. Опубл. 13.10.2010.
270. Николаев А.Ф. Водорастворимые полимеры / А.Ф. Николаев, Г.И. Охрименко // Л.: Химия. - 1979. - С. 144.
271. Огородников С.К. Азетропные смеси / С.К. Огородников, Т.М. Лестева, В.Б. Коган // Справочник. Л.: Химия. - 1971. - С. 848.
272. Patent US4252748A. Recovery of acetone produced by carbonylation. / R. Hoch, J. Leacock, C.-G. Wan. Assignee: Halcon Research and Development Corp; filing date: 29.12.1978; publication date: 24.12.1981.
273. Патент № 2412151 RU. МПК C07C57/04, C07C51/44, C07C51/42. Способ выделения акриловой кислоты / Шинкарук Д.В., Герасимов Д.В., Толмачев И.А. – а 2011 2412151; Заявл. 24.02.2010. Опубл. 20.02.2011.
274. Nikitina M.A. Conversion of 2,3-Butanediol over Phosphate Catalysts / M.A. Nikitina, I.I. Ivanova // *ChemCatChem*. - 2016. - Vol. 8. - P. 1346 – 1353.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

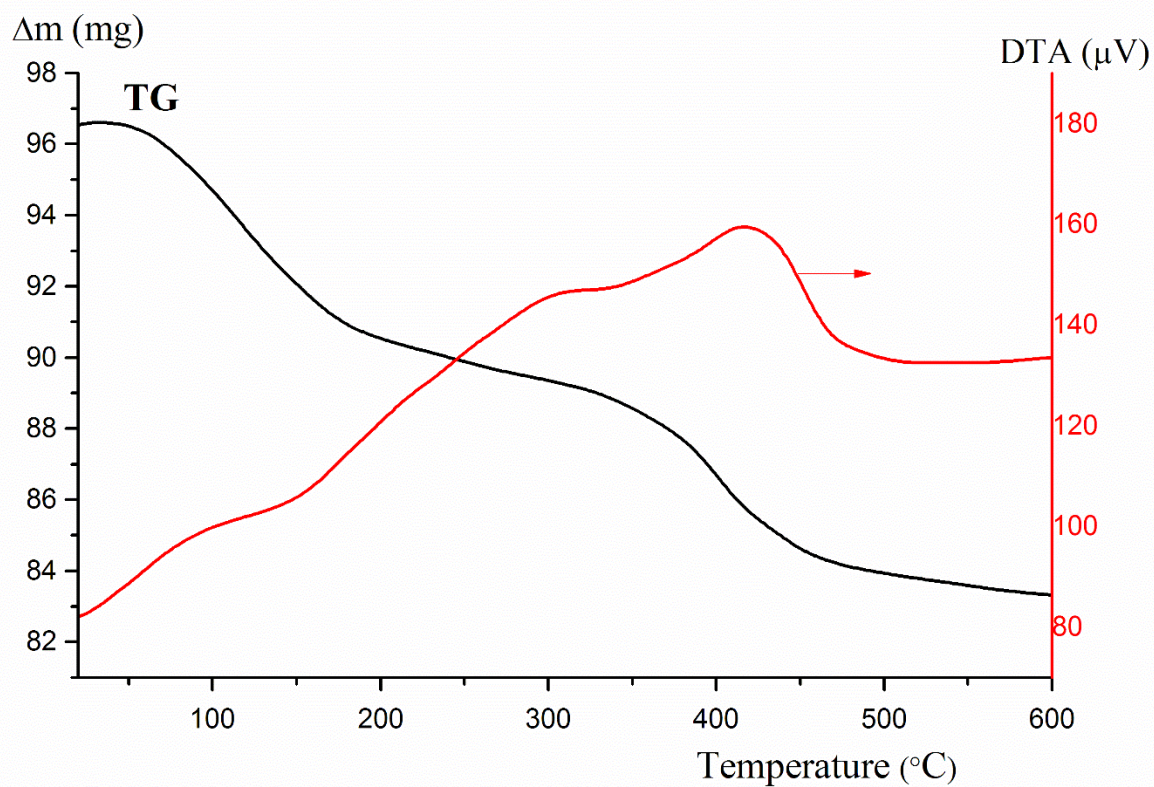


Рис. А.1. Криві термогравіметричного (TG) та диференціально-термічного аналізу (DTA) зразка В-Р-В-В-О_x/SiO₂ каталізатора на немодифікованому силікагелі марки КСКГ після 8 год випробувань.

ДОДАТОК Б

Будову синтезованого диселенідного крослінкера та його здатність розщеплюватись по Se-Se зв'язку під дією пероксиду водню підтверджено за допомогою ІЧ і Раман спектроскопії, а також ^1H і ^{77}Se ЯМР-спектроскопії. ІЧ-спектри підтвердили, що після взаємодії 11-бромундеканолу та диселеніду спостерігалось збільшення інтенсивності сигналу гідроксильної групи в смузі поглинання 3431 см^{-1} і 3371 см^{-1} (рис. Б.1). З Раман-спектрів видно, що симетричні валентні коливання диселенідних (SeSe) зв'язків призводять до появи інтенсивної поляризованої смуги. Характерну смугу диселеніду можна спостерігати при 294 см^{-1} (Рис. Б.2, Б.8). Після акрилювання біс(11-гідроксиундецил) диселеніду спостерігали нові смуги поглинання при 1726 см^{-1} , 1192 см^{-1} і 984 см^{-1} , які відповідають валентним коливанням карбонільної групи: C–O–C валентним коливанням в естері, і деформаційним (позаплощинним) коливанням $\text{CH}=\text{CH}_2$ (рис. Б.1). З метою оптимізації окисного розщеплення диселенідного зв'язку в якості модельної сполуки вибрали біс(11-гідроксиундецил) диселенід. В результаті окиснення обраної сполуки пероксидом водню відбувалось розщеплення диселенідних зв'язків, а отриману сполуку характеризували методом ІЧ спектроскопії, Раман-спектроскопії і ^{77}Se ЯМР-спектроскопії. На отриманих ІЧ-і Раман спектрах спостерігали нові смуги поглинання при 889 см^{-1} (рис. Б.8, а) і помірний сигнал при 859 см^{-1} (рис. Б.8 б), що відповідають валентному коливанню $\text{Se}=\text{O}$ і свідчить про розщеплення та окиснення диселеніду до селенінової кислоти. Також сигнал диселеніду при 294 см^{-1} повністю зник після окиснення (Рис. Б.8, б). З ^{77}Se -ЯМР спектрів, показаних на рисунках Б.8 в) і Б.8 г) видно, що пік змінився від 308 ppm до 830 ppm після окиснення, вказуючи на розщеплення диселеніду і його перетворення в селенінову кислоту. ^1H ЯМР- спектри диселенідного крослінкера до і після окиснення пероксидом водню (1 % мас.) наведено на рис. Б.3–Б.6.

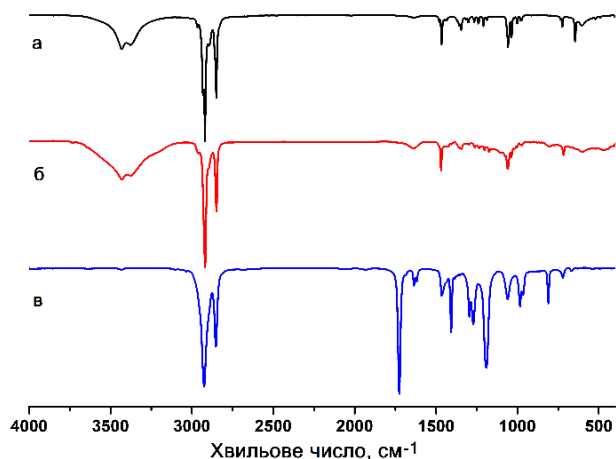


Рис. Б.1. ІЧ-спектри (а) 11-бромоеундеканола, (б) біс(11-гідроеундецил) диселеніду і (в) біс (11-акрілоілоксиундецил) диселеніду.

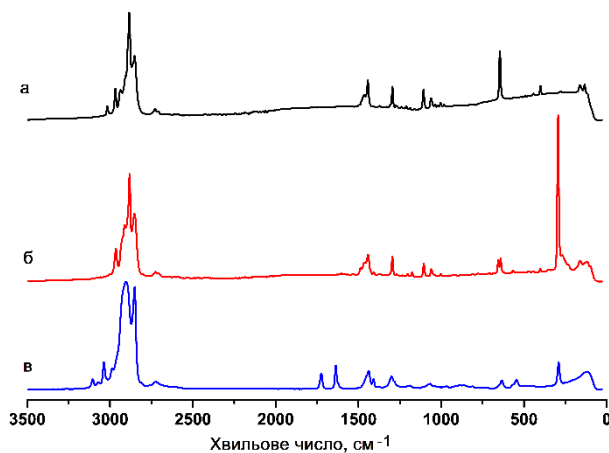


Рис. Б.2. Раман-спектри (а) 11-бромоеундеканола, (б) біс(11-гідроеундецил) диселеніду і (в) біс (11-акрілоілоксиундецил) диселеніду.

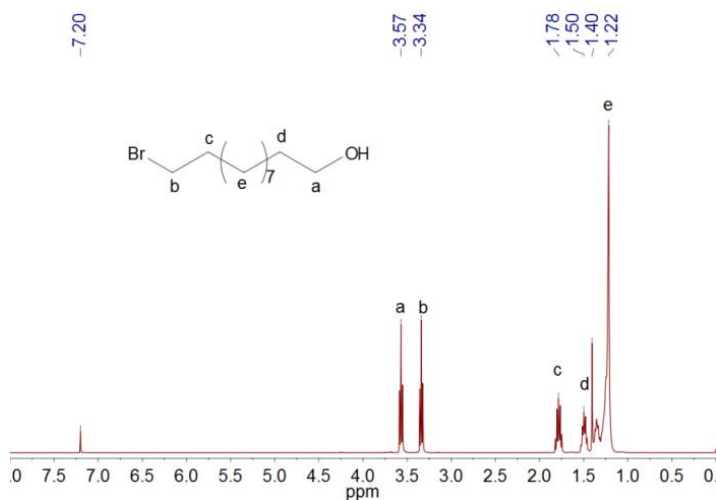


Рис. Б.3. ¹H ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl₃) 11-бромоеундеканола.

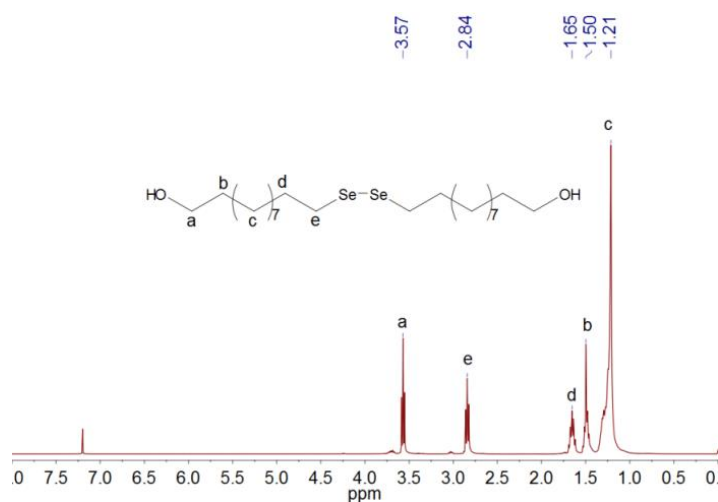


Рис. Б.4. ^1H ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl_3) біс(11-гідроксиундецил) диселеніду.

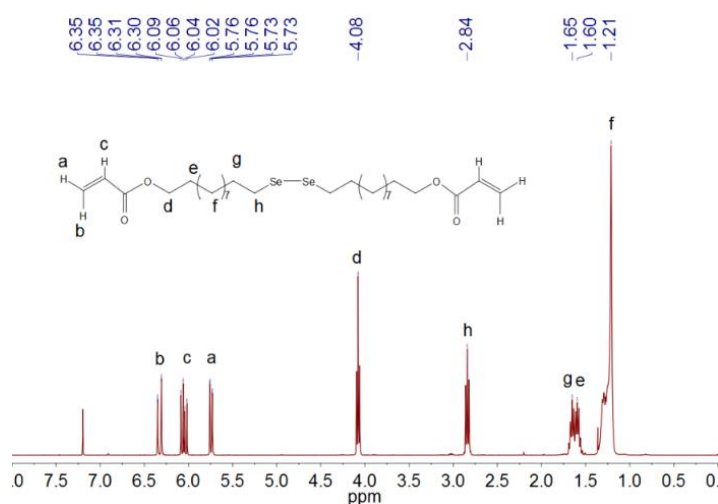


Рис. Б.5. ^1H ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl_3) біс(11-акрилоїлоксиундецил) диселеніду.

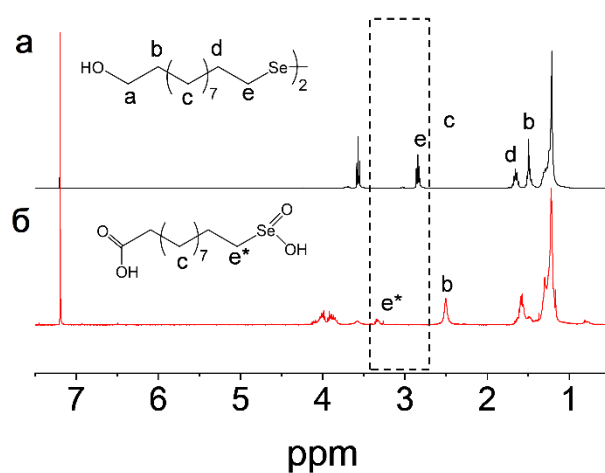


Рис. Б.6. ^1H ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl_3) біс(11-акрилоїлоксиундецил) диселеніду а) до і б) після окиснення 1.00 % - розчином H_2O_2 .

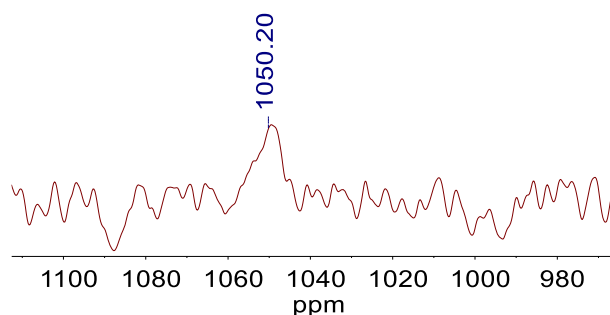


Рис. Б.7. ^{77}Se ЯМР-спектр (700 МГц) МБА 0.0 SeSe 2.0 після окиснення 1.00 % - розчином H_2O_2 .

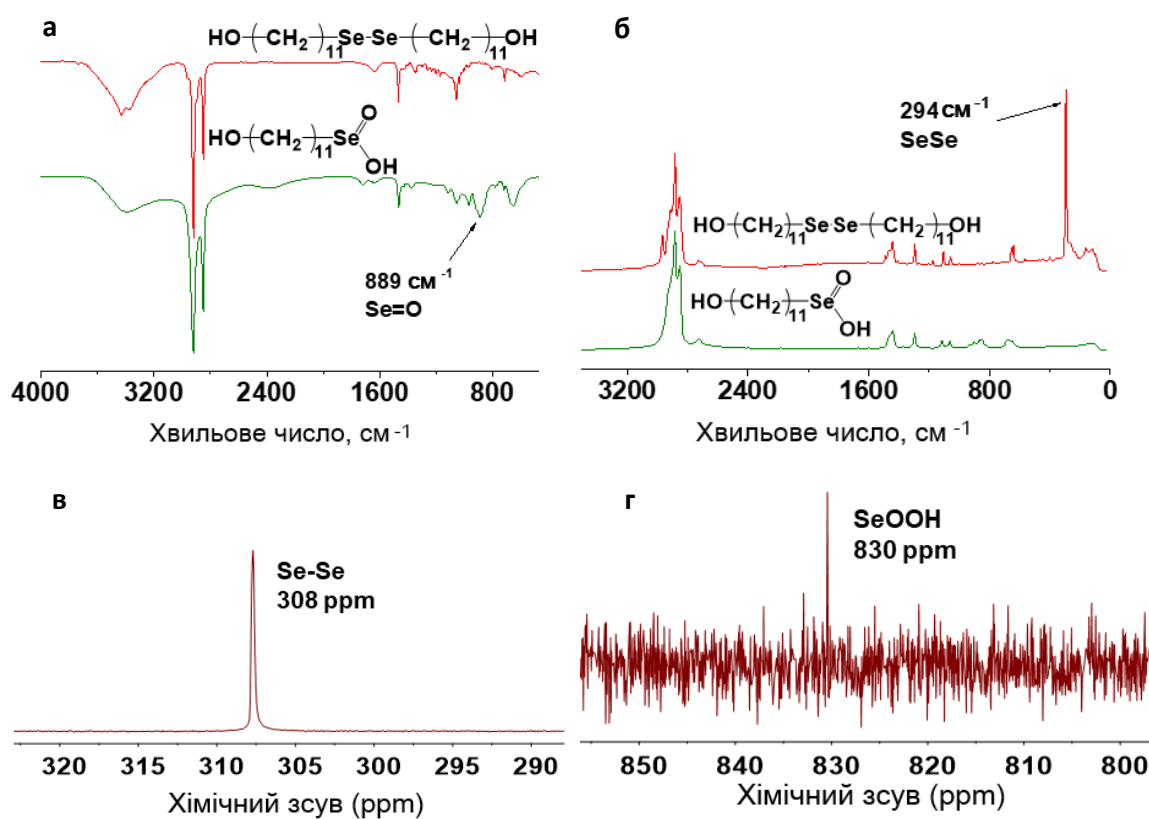


Рис. Б.8. а) ІЧ-спектри та б) Раман-спектри біс(11-гідроксидондецил) диселеніду до (червоний) і після (зелений) окиснення пероксидом водню; ^{77}Se ЯМР спектри біс(11-акрилоилоксиундецил) диселеніду (в) до і (г) після окиснення пероксидом водню.

ДОДАТОК В

78 % agreement (Acrolein Dimethyl acetal)

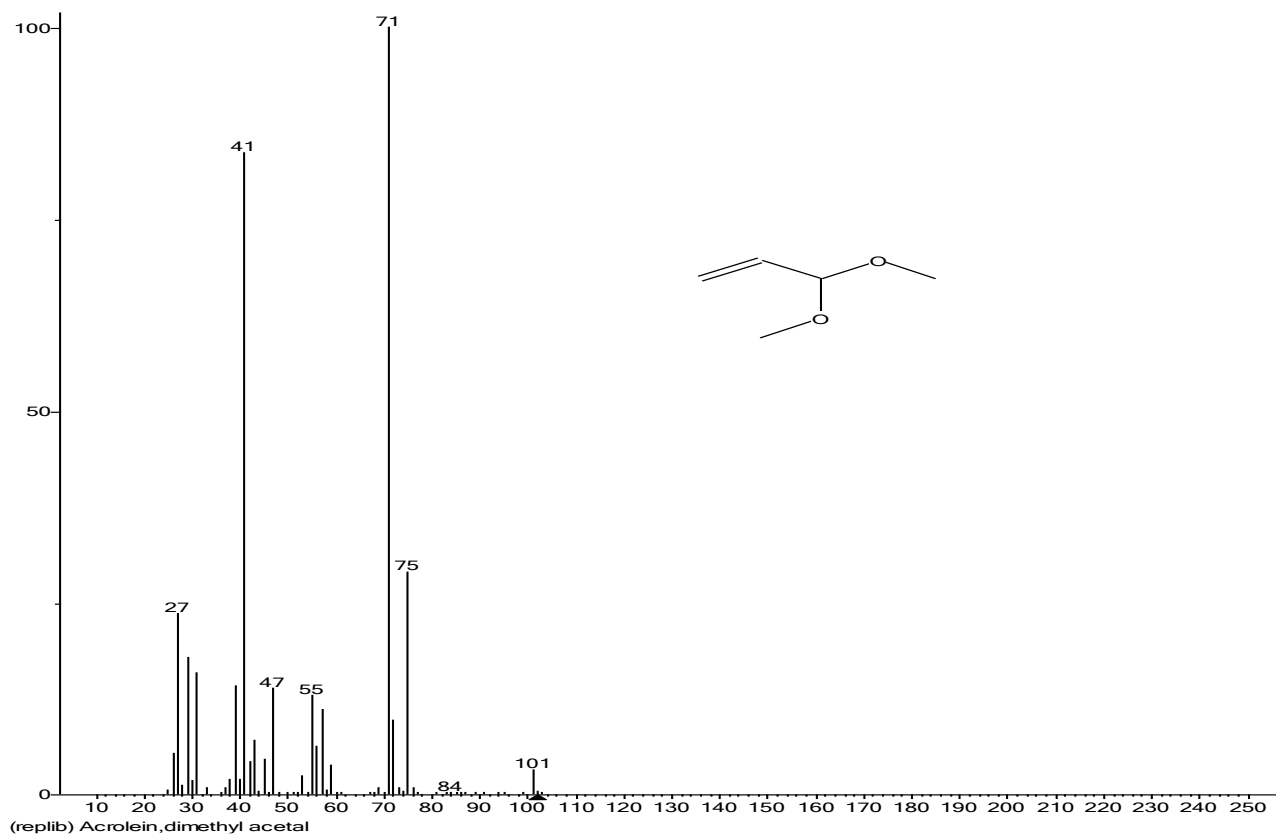


Рис. В.1. Мас-спектр акролеїндиметилацеталу, зафіксований при аналізі продуктів окиснення акролеїну 60 % пероксидом водню. Співвідношення Акр/Н₂О₂ = 1:1,3. Концентрація каталізатора Se 2.0 (в перерахунку на Se) – 0,0044 моль/дм³. Розчинник – метанол. Тривалість реакції – 8 год. (Співпадіння 78 %).

90 % agreement (3-methoxypropanal)

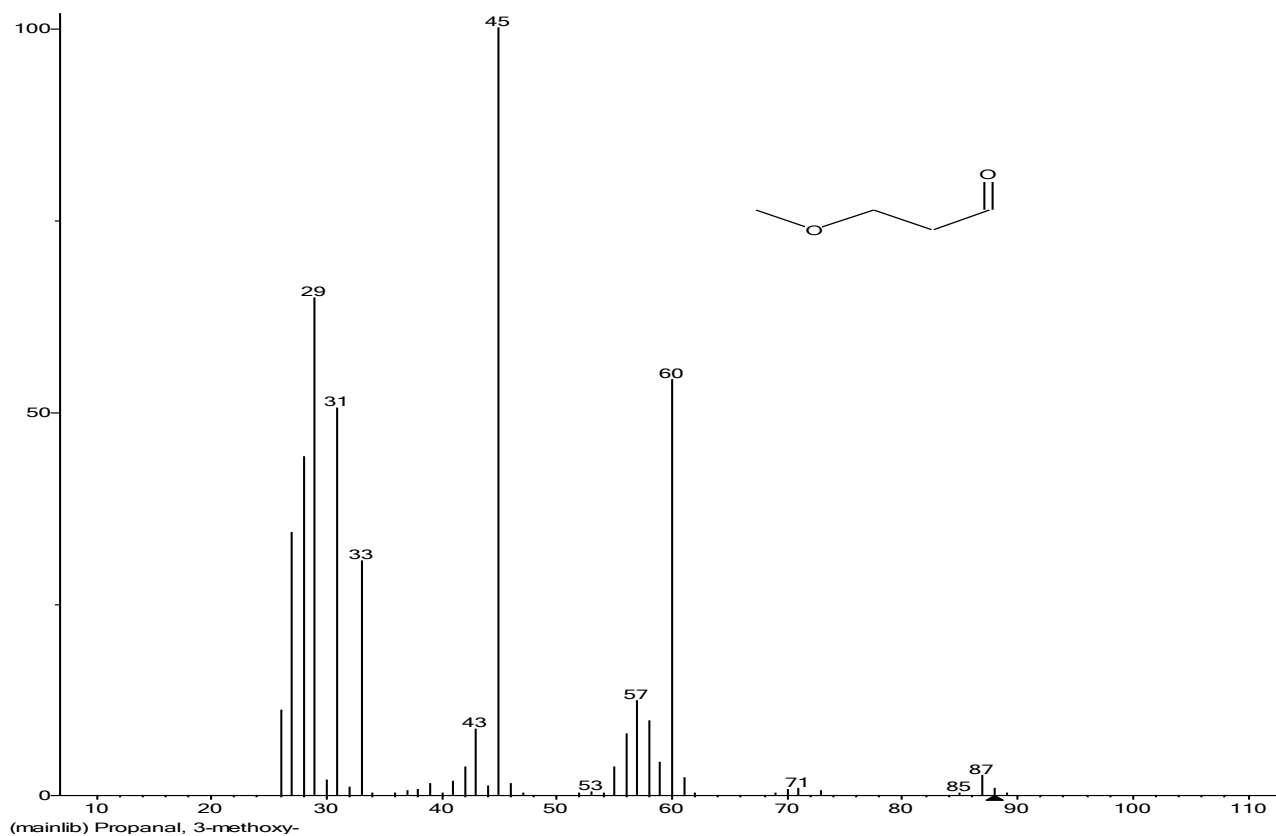


Рис. В.2. Мас-спектр 3-метоксипропаналю, зафіксований при аналізі продуктів окиснення акролеїну 60 % пероксидом водню. Співвідношення Акр/Н₂О₂ = 1:1,3. Концентрація каталізатора Se 2.0 (в перерахунку на Se) – 0,0044 моль/дм³. Розчинник – метанол. Тривалість реакції – 8 год. (Співпадіння 90 %).

ДОДАТОК Д



ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший заступник
генерального директора –
головний інженер
ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»
Підсадюк І.М.

"17" грудня 2015 р.

А К Т

випробувань зразка каталізатора для процесу одностадійного одержання акрилової кислоти з метанолу і оцтової кислоти

м. Калуш, Івано-Франківська обл.

"17" грудня 2015 р.

Комісія в складі:

від ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" – начальник цеху аналітичного контролю Паньо 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, д.х.н., професора Піха З.Г., докторанта кафедри технології органічних продуктів, к.т.н. Небесного Р.В., аспіранта кафедри технології органічних продуктів Шпирки І.І.

Складено даний акт у тому, що за період з "02" 12 до "16" 12 2015 р. у лабораторії з обслуговування виробництва поліхлорвінілової смоли суспензійної і каустичної соди ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" виконано випробування каталізатора складу $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ для процесу одностадійного одержання акрилової кислоти з метанолу і оцтової кислоти у присутності кисню повітря; каталізатор розроблено на кафедрі технології органічних продуктів Національного університету "Львівська політехніка".

Дослідження газофазного процесу одностадійного одержання акрилової кислоти шляхом окиснення метанолу у формальдегід з наступною його альдольною конденсацією з оцтовою кислотою виконано на зразку $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ каталізатора (500 г). Каталізатор нанесеного типу, в якості носія використано силікагель марки КСКГ з питомою поверхнею $500 \text{ м}^2/\text{г}$; насипна густина каталізатора $495 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Параметри процесу:

- температура реакції – 623 К;
- час контакту – 8 с.;

- співвідношення вихідних реагентів – еквімолярне;
- тиск в реакторі – атмосферний.

Параметри реактора:

- довжина трубки реактора – 1,6 м;
- внутрішній діаметр трубки – 30 мм;
- матеріал трубки – нержавіюча сталь;
- коефіцієнт заповнення реактора – 0,9.

Отримано результати:

- вихід акрилової кислоти за один прохід 29 %
- вихід метилакрилату за однин прохід 3 %
- сумарна селективність утворення акрилової кислоти та метилакрилату 93 %

За період досліджень зниження активності каталізатора не спостерігалось.

Виконані випробування показали, що:

1. $V_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ каталізатор є ефективним у процесі газофазного окиснення метанолу у формальдегід з наступною його альдольною конденсацією з оцтовою кислотою у акрилову кислоту;
2. Запропонований каталізатор може бути використаний для одностадійного промислового одержання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти.

Від ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ"

Начальник цеху аналітичного контролю



Паньо О.І.

Начальник лабораторії з обслуговування виробництва поліхлорвінілової смоли суспензійної і каустичної соди



Проник Л.Б.

Провідний фахівець технічного відділу, к.т.н.



Курташ Ю.А.

Від Національного університету "Львівська політехніка"

Завідувач кафедри технології органічних продуктів



Піх З.Г.

Докторант кафедри технології органічних продуктів



Небесний Р.В.

Аспірант кафедри технології органічних продуктів



Шпирка І.І.

ДОДАТОК Е

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. першого заступника
генерального директора –
головного інженера
ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»
Бумбу Р.Ф.

"20" грудня 2017 р.

А К Т

випробувань зразка каталізатора процесу окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в акрилову кислоту та метилакрилат

м. Калуш, Івано–Франківська обл.

"20" грудня 2017 р.

Комісія в складі:

від ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" – начальник цеху аналітичного контролю
Паня О.І., провідного фахівця технічного відділу, к.т.н. Курташа Ю.А.

від Національного університету "Львівська політехніка" – завідувача
кафедри технології органічних продуктів, д.х.н., професора Піха З.Г.,
провідного наукового співробітника ДБ/КС при кафедрі технології органічних
продуктів, к.т.н. Небесного Р.В., аспіранта кафедри технології органічних
продуктів Шпирки І.І.

Складено даний акт у тому, що за період з "15" 11 по "15" 12 2017 р.
у лабораторії з обслуговування виробництва поліхлорвінілової смоли
суспензійної і каустичної соди ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ" виконано
випробування каталізатора складу $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ нанесеного на
силікагель марки КСКГ, що модифікований гідротермальною обробкою, для
процесу сумісного одержання акрилової кислоти та метилакрилату
окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою; каталізатор
розроблено на кафедрі технології органічних продуктів Національного
університету "Львівська політехніка".

Дослідження процесу окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою
кислотою виконано на зразку $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ каталізатора (500 г).
Каталізатор нанесеного типу, в якості носія використано силікагель марки
КСКГ, модифікований гідротермальною обробкою з питомою поверхнею
 $500 \text{ м}^2/\text{г}$; насипна густина каталізатора $495 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Параметри процесу:

- температура реакції – 683 К;
- час контакту – 8 с;
- мольне співвідношення метанол : оцтова кислота = 1,2 : 1;

- тиск в реакторі – атмосферний.

Параметри реактора:

- довжина трубки реактора – 1,6 м;
- внутрішній діаметр трубки – 30 мм;
- матеріал трубки – нержавіюча сталь;
- коефіцієнт заповнення реактора – 0,9.

Отримано результати:

- вихід акрилової кислоти за один прохід 45 %
- вихід метилакрилату за один прохід 5 %
- сумарна селективність утворення акрилової кислоти та метилакрилату 94 %

За період досліджень зниження активності каталізатора не спостерігалось.

Виконані випробування показали, що:

1. $V_2O_5-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ каталізатор, нанесений на модифікований силікагель марки КСКГ є ефективним у процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в акрилову кислоту та метилакрилат;
2. Запропонований каталізатор може бути використаний в промисловості для одностадійного сумісного одержання акрилової кислоти та метилакрилату з метанолу та оцтової кислоти.

Від ТОВ "КАРПАТНАФТОХІМ"

Начальник цеху аналітичного контролю



Паньо О.І.

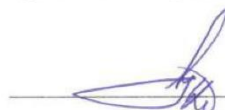
Провідний фахівець технічного відділу, к.т.н.



Курташ Ю.А.

Від Національного університету "Львівська політехніка"

Завідувач кафедри технології органічних продуктів, проф., д.х.н.

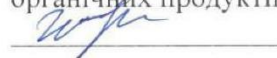


Піх З.Г.

Провідний науковий співробітник ДБ/КС при кафедрі технології органічних продуктів, к.т.н.



Небесний Р.В.
Аспірант кафедри технології органічних продуктів



Шпирка І.І.

ДОДАТОК Ж

«Затверджую»
 Генеральний директор
 ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»
 Підсадюк І.М.
 «30» 05 2019 р.



АКТ

дослідно-промислової апробації каталізатора одержання акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом

м. Калуш, Івано-Франківська обл.

«30» травня 2019 р.

Комісія в складі:

від ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ» – начальника цеху аналітичного контролю Паня О.І., провідного фахівця технічного відділу, к.т.н. Курташа Ю.А.

від Національного університету «Львівська політехніка» – провідного наукового співробітника ДБ/АК при кафедрі технології органічних продуктів, к.т.н. Небесного Р.В., завідувача кафедри технології органічних продуктів, д.х.н., проф. Піха З.Г.

Складено даний акт у тому, що за період з «15» травня 2019 р. до «28» травня 2019 р. на дослідно-промисловій установці ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ» виконано випробування каталізатора складу $B-P-V-W-O_4/SiO_2$ з гідротермальним обробленим носієм у процесі одержання акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом; склад каталізатора, умови його приготування та використання розроблено працівниками кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» провідним науковим співробітником Небесним Романом Володимировичем та завідувачем кафедри професором Піхом Зоряном Григоровичем.

Акрилову кислоту синтезували у газовій фазі в реакторі проточного типу з насинним шаром каталізатора (20 кг).

Параметри реактора:

- об'єм реактора – 0,05 м³;
- внутрішній діаметр реактора – 0,2 м;
- довжина циліндричної частини реактора – 1,6 м;
- коефіцієнт заповнення реактора – 0,81.

Параметри процесу:

- температура – 375 °С;

- час контакту – 8 с;
- мольне співвідношення оцтова кислота : формальдегід 1 : 1 (оцтова кислота льодяна, формальдегід 37 % водний розчин);
- тиск в реакторі – 0,1 МПа.

Характеристики каталізатора:

- склад каталізатора – В-Р-В-В-О_x/SiO₂, носій – силікагель марки КСКГ, підданий гідротермальній обробці при 150 °С протягом 3 годин;
- насипна густина – 495 кг/м³;
- питома поверхня – 238 м²/г;
- середній діаметр пор – 12,6 нм.

Зведені технологічні показники процесу наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Технологічні показники процесу одержання акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом

Тривалість процесу, год	Конверсія оцтової кислоти, %	Селективність утворення акрилової кислоти, %	Вихід акрилової кислоти, %
1	74,9	90,0	67,4
8	74,8	91,1	68,1
16	74,4	91,9	68,4
24	73,9	91,3	67,5
32	73,7	90,8	66,9
40	72,9	90,5	66,0
48	72,4	90,1	65,2

Комісія констатує, що:

- Проведення процесу конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту на В-Р-В-В-О_x/SiO₂ з гідротермально обробленим носієм не ускладнене в умовах виробництва.

- Запропонований каталізатор дозволяє одержати акрилову кислоту з виходом за один прохід понад 67,0 % при селективності її утворення 90,0 – 91,9 %.
- За період досліджень істотного зниження активності В-Р-В-В-О_x/SiO₂ каталізатора не спостерігалось.
- Запропонований каталізатор може бути використаний для промислового одержання акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом.

Від ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ»

Від Національного університету
«Львівська політехніка»

Начальник цеху аналітичного контролю

Завідувач кафедри технології органічних продуктів, проф., д.х.н.

 Паньо О.І.

 Піх З.Г.

Провідний фахівець технічного відділу, к.т.н.

Провідний науковий співробітник ДБ/АК при кафедрі технології органічних продуктів, к.т.н.

 Куртан І.О.

 Небесний Р.В.

ДОДАТОК К

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Директор
 ТОВ «Інтер-Синтез»
 Д.єн. Старчевський М.К.
 25 червня 2019 р.



АКТ

дослідно-промислових випробувань Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів

м. Трускавець,
 Львівська обл.

“24” червня 2019 р.

Комісією в складі:

від ТОВ «Інтер-Синтез» – заступника директора з розвитку, к.т.н. Гладія С.Л., інженера Барицького С.І.

від Національного університету «Львівська політехніка» – провідного наукового співробітника ДБ/АК при кафедрі технології органічних продуктів, к.т.н. Небесного Р.В., завідувача кафедри технології органічних продуктів, д.х.н., проф. Піха З.Г.

складено акт про те, що за період з “11” червня 2019 р. до “22” червня 2019 р. на дослідно-промисловому обладнанні ТОВ «Інтер-Синтез» здійснено дослідно-промислові випробування Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів “B1.5Se1.0” та “B1.5Se2.0” в процесах окиснення та окиснювального алкоксилування акролеїну з одержанням акрилової кислоти та її естерів (метилакрилату та бутилакрилату); умови виготовлення каталізаторів та технологічні умови процесу синтезу акрилатів надані працівниками кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» – завідувачем кафедри професором Піхом Зоряном Григоровичем та провідним науковим співробітником Небесним Романом Володимировичем.

Параметри реактора та процесу синтезу акрилатів:

- випробування каталізаторів здійснювали в реакторі періодичної дії, що обладнаний кожухом та мішалкою; об'єм реактора 20 л;
- коефіцієнт заповнення реактора 0,8;
- температура процесу – 50 °С;
- тривалість процесу – 8 год;
- концентрація акролеїну – 2 моль/л;
- концентрація пероксиду водню – 2,6 моль/л;
- концентрація каталізатора 0,0044 моль/л (1,01 кг каталізатора “B1.5Se1.0”, 0,52 кг каталізатора “B1.5Se2.0”);
- маса гідроксіону для запобігання полімеризації – 2 гр;

- розчинники: діоксан, метанол, бутанол при синтезі акрилової кислоти, метилакрилату та бутилакрилату відповідно.

Результати дослідно-промислових випробувань Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Розчинник	Конверсія акролеїну, %	Селективність утворення естеру, %	Селективність утворення акрилової кислоти, %	Вихід естеру, %	Вихід акрилової кислоти, %
Каталізатор "B1.5Se1.0"					
Діоксан	94	–	97	–	91
Каталізатор "B1.5Se2.0"					
Метанол	90	92	7	83	6
Бутанол	69	54	21	37	14

Комісія констатує, що:





1. Запропоновані працівниками кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» провідним науковим співробітником Небесним Романом Володимировичем та завідувачем кафедри, професором Піхом Зоряном Григоровичем умови процесу окиснення (окиснювального алкоксидування) акролеїну пероксидом водню у присутності гетерогенізованих Se-вмісних мікрогелевих каталізаторів на основі полі-вінілкапролактаму дозволяють одержати акрилову кислоту, метилакрилат та бутилакрилат з високим виходом.
2. Запропоновані гетерогенізовані Se-вмісні мікрогелеві каталізатори на основі полі-вінілкапролактаму "B1.5Se1.0" "B1.5Se2.0" можна використовувати в промисловості для одержання акрилової кислоти, метилакрилату та бутилакрилату.

Заступник директора з розвитку, к.т.н.

Інженер

Зав. каф., проф., д.х.н.

П.н.с., к.т.н.

 Гладій С.Л.
 Барицький С.І.
 Піх З.Г.
 Небесний Р.В.

ДОДАТОК Л

ЗАТВЕРДЖУЮ

Головний інженер

ПАТ «Завод тонкого органічного

синтезу «Барва»

Межиброцький В.П.

29.07. 2019 р.

АКТ

про виготовлення дослідної партії акрилової кислоти окисненням акролеїну пероксидом водню в присутності Se-вмісного мікрогелевого каталізатора

с. Ямниця, Тисменицький р-н,
Івано-Франківська обл.

“29” липня 2019 р.

Комісією в складі:

від ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» – заступника головного інженера Галюка М.М., начальника централізованої лабораторії Королик Н.І., начальник цеху Королика В.Я.

від Національного університету «Львівська політехніка» – провідного наукового співробітника ДБ/АК при кафедрі технології органічних продуктів, к.т.н. Небесного Р.В., завідувача кафедри технології органічних продуктів, д.х.н., проф. Піха З.Г.

складено даний акт у тому, що за період з “15” липня 2019 р. до “26” липня 2019 р. на дослідно-промисловій установці ПАТ «Заводу тонкого органічного синтезу «Барва» за умовами процесу, запропонованими працівниками кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» провідним науковим співробітником Небесним Романом Володимировичем та завідувачем кафедри професором Піхом Зоряном Григоровичем на підприємстві виготовлено дослідну партію акрилової кислоти окисненням акролеїну пероксидом водню в присутності Se-вмісного мікрогелевого каталізатора.

Акрилову кислоту синтезували в реакторі з мішалкою об'ємом 100 л.

У реактор завантажено:

- Акролеїн – 11,9 л (10,0 кг)
- Пероксид водню (60 %) – 9,5 л (11,8 кг)
- Діоксан – 58,6 л (60,4 кг)

- Se-вмісний мікрогелевий каталізатор “B1.5Se1.0” – 5,04 кг

Реакцію здійснювали при температурі 50 °С. Тривалість реакції – 8 год. За цей час досягнута конверсія акролеїну – 93,6 %, селективність утворення акрилової кислоти становила 97,2 %, вихід акрилової кислоти становив 91,0 %. Для запобігання полімеризації акролеїну та акрилової кислоти в реактор вводили гідрохінон (10 гр).

По завершенні реакції каталізатор (мікрогель) від реакційної суміші відділено у центрифугі. Втрати каталізатора в процесі відділення становили 23 г (0,9 %).

Відділений каталізатор використовували повторно – повертали в реактор, куди з урахуванням втрат каталізатора завантажували:

- Акролеїн – 11,8 л (9,9 кг)
- Пероксид водню (60 %) – 9,4 л (11,7 кг)
- Діоксан – 58,1 л (59,9 кг)

Реакцію здійснювали при температурі 50 °С. Тривалість реакції – 8 год. За цей час досягнута конверсія акролеїну – 93,1 %, селективність утворення акрилової кислоти становила 96,9 %, вихід акрилової кислоти становив 90,2 %. Для запобігання полімеризації акролеїну та акрилової кислоти в реактор вводили гідрохінон (10 гр).

Таким чином, каталізатор було використано всього 5 разів. Маса виготовленої дослідної партії акрилової кислоти становить 55 кг. Результати реакцій та стадії виділення каталізатора наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Технологічні показники процесу одержання акрилової кислоти.

Температура – 50 °С, тривалість реакції – 8 год.

№ дослідів	Завантаження, кг			Конверсія акролеїну, %	Селективність утворення акрилової кислоти, %	Вихід акрилової кислоти, %	Втрати каталізатора, %
	Акролеїн	Пероксид водню (60%)	Діоксан				
1	10,0	11,8	60,4	93,6	97,2	91,0	0,9
2	9,9	11,7	59,9	93,1	96,9	90,2	0,9
3	9,8	11,6	59,4	93,5	97,0	90,7	1,0
4	9,7	11,5	58,7	92,1	97,1	89,4	1,0
5	9,6	11,4	58,0	92,4	97,4	90,0	1,0

Комісія констатує, що:

1. Запропоновані працівниками кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» провідним науковим співробітником Небесним Романом Володимировичем та завідувачем кафедри, професором Піхом Зоряном Григоровичем умови процесу окиснення акролеїну пероксидом водню у присутності гетерогенізованого Se-вмісного мікрогелевого каталізатора на основі полі-вінілкапролактаму дозволяють одержати акрилову кислоту з виходом понад 89 % та селективністю її утворення понад 97 %.
2. Зниження активності запропонованого Se-вмісного мікрогелевого каталізатора “B1.5Se1.0” впродовж п'яти циклів одержання акрилової кислоти (40 годин роботи) не спостерігається.

Заступник головного інженера



Галюк М.М.

Начальник централізованої лабораторії



Королик Н.І.

Начальник цеху



Королик В.Я.

Зав. каф., проф., д.х.н.



Піх З.Г.

П.н.с., к.т.н.



Небесний Р.В.

ДОДАТОК М

ЗАТВЕРДЖУЮ

Головний інженер

ПАТ «Завод тонкого органічного

синтезу «Барва»

Межиброцький В.П.

15.07. 2019 р.

АКТ

про виготовлення дослідної партії метилакрилату окисненням акролеїну пероксидом водню у метанолі в присутності Se-вмісного мікрогелевого каталізатора

с. Ямниця, Тисменицький р-н,
Івано-Франківська обл.

“15” липня 2019 р.

Комісією в складі:

від ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» – заступника головного інженера Галюка М.М., начальника централізованої лабораторії Королик Н.І., начальник цеху Королика В.Я.

від Національного університету «Львівська політехніка» – провідного наукового співробітника ДБ/АК при кафедрі технології органічних продуктів, к.т.н. Небесного Р.В., завідувача кафедри технології органічних продуктів, д.х.н., проф. Піха З.Г.

складено даний акт у тому, що за період з “01” липня 2019 р. до “12” липня 2019 р. на дослідно-промисловій установці ПАТ «Заводу тонкого органічного синтезу «Барва» за умовами процесу, запропонованими працівниками кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» провідним науковим співробітником Небесним Романом Володимировичем та завідувачем кафедри професором Піхом Зоряном Григоровичем на підприємстві виготовлено дослідну партію метилакрилату окисненням акролеїну пероксидом водню у метанолі в присутності Se-вмісного мікрогелевого каталізатора.

Метилакрилат синтезували в реакторі з мішалкою об'ємом 100 л.

У реактор завантажено:

- Акролеїн – 11,9 л (10,0 кг)
- Пероксид водню (60 %) – 9,5 л (11,8 кг)

- Метанол – 58,6 л (46,4 кг)
- Se-вмісний мікрогелевий каталізатор “B1.5Se2.0” – 2,6 кг

Реакцію здійснювали при температурі 50 °С. Тривалість реакції – 8 год. За цей час досягнута конверсія акролеїну – 89,6 %, селективність утворення метилакрилату становила 92,2 %, селективність утворення акрилової кислоти становила 7,3 %, вихід метилакрилату становив 82,6 %, вихід акрилової кислоти становив 6,5 %. Для запобігання полімеризації акролеїну та акрилової кислоти в реактор вводили гідрохінон (10 гр).

По завершенні реакції каталізатор (мікрогель) від реакційної суміші відділено у центрифугі. Втрати каталізатора в процесі відділення становили 21 г (0,8 %).

Відділений каталізатор використовували повторно – повертали в реактор, куди з урахуванням втрат каталізатора завантажували:

- Акролеїн – 11,8 л (9,9 кг)
- Пероксид водню (60 %) – 9,4 л (11,7 кг)
- Метанол – 58,1 л (46,0 кг)

Реакцію здійснювали при температурі 50 °С. Тривалість реакції – 8 год. За цей час досягнута конверсія акролеїну – 89,2 %, селективність утворення метилакрилату становила 92,4 %, акрилової кислоти – 7,0 %, вихід метилакрилату становив 82,4 %, акрилової кислоти – 6,2 %. Для запобігання полімеризації акролеїну та акрилової кислоти в реактор вводили гідрохінон (10 гр).

Таким чином, каталізатор було використано всього 5 разів. Маса виготовленої дослідної партії метилакрилату становить 60 кг. Результати реакцій та стадії виділення каталізатора наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Технологічні показники процесу одержання метилакрилату та акрилової кислоти. Температура – 50 °С, вміст каталізатора – 3 мас. %, тривалість реакції – 8 год.

№ дослідів	Завантаження, кг			Конверсія акролеїну, %	Селективність утворення метилакрилату, %	Селективність утворення акрилової кислоти, %	Вихід метилакрилату, %	Вихід акрилової кислоти, %	Втрати каталізатора, %
	Акролеїн	Пероксид водню (60%)	Метанол						
1	10,0	11,8	46,4	89,6	92,2	7,3	82,6	6,5	0,8
2	9,9	11,7	46,0	89,2	92,4	7,0	82,4	6,2	0,9
3	9,8	11,6	45,6	88,7	91,9	7,4	81,5	6,6	1,0
4	9,7	11,5	45,1	89,1	92,0	7,1	82,0	6,3	1,0
5	9,6	11,4	44,6	89,0	92,3	6,9	82,1	6,1	1,0

Комісія констатує, що:

1. Запропоновані працівниками кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» провідним науковим співробітником Небесним Романом Володимировичем та завідувачем кафедри, професором Піхом Зоряном Григоровичем умови процесу окиснення акролеїну пероксидом водню у метанолі в присутності гетерогенізованого Se-вмісного мікрогелевого каталізатора на основі полівінілкапролактаму дозволяють одержати метилакрилат з виходом понад 82 % та селективністю його утворення понад 92 %. В процесі також утворюється акрилова кислоти з виходом 6,1 – 6,6 % при селективності 6,9 – 7,3 %.
2. Зниження активності запропонованого Se-вмісного мікрогелевого каталізатора “В1.5Se2.0” впродовж п’яти циклів одержання метилакрилату (40 годин роботи) не спостерігається.

Заступник головного інженера



Галук М.М.

Начальник централізованої лабораторії



Королик Н.І.

Начальник цеху



Королик В.Я.

Зав. каф., проф., д.х.н.



Піх З.Г.

П.н.с., к.т.н.



Небесний Р.В.

ДОДАТОК Н



ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор
 Національного університету
 «Львівська політехніка»
 _____ доц. Давидчак О.Р.
 «23» 01 2020 р.

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи Небесного Р.В.
 "Наукові основи і технологія каталітичного одержання ненасичених
 карбонових кислот та естерів" у навчальний процес

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії і хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюка В.М., д.х.н., проф. Піха З.Г., д.т.н., проф. Дзіняка Б.О., к.х.н., доц. Панченка Ю.В. склала акт у тому, що результати дисертаційної роботи Небесного Р.В. "Наукові основи і технологія каталітичного одержання ненасичених карбонових кислот та естерів", поданої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 - технологія продуктів органічного синтезу, а саме:

закономірності впливу гідротермальних методів модифікації твердих каталізаторів на технологічні показники процесів одержання ненасичених карбонових кислот та естерів за реакціями конденсації та окиснювальної конденсації, використовуються і впроваджені в навчальний процес кафедри технології органічних продуктів в лекційних заняттях з дисципліни "Каталіз в хімії та хімічній технології".

Голова науково-методичної

ради ІХХТ: проф.  В.М. АтаманюкЧлени комісії: проф.  З.Г. Піхпроф.  Б.О. Дзінякдоц.  Ю.В. Панченко

ДОДАТОК О
СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ
ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Статті у наукових фахових виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз:

1. Nebesnyi R. Complex oxide catalysts of acrylic acid obtaining by aldol condensation method / R. Nebesnyi // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. V. 1, N 6(73). – P. 13-16. (**Scopus**).
2. Nebesnyi R. Acrylic acid synthesis by oxidative condensation of methanol and acetic acid on B–P–V–W–Ox/SiO₂ catalyst / R. Nebesnyi, Z. Pikh, I. Kubitska, O. Orobchuk, A. Lukyanchuk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – № 1/6 (97). – P. 21 – 27. (**Scopus**).
3. Nebesnyi R. Low Temperature Acrolein to Acrylic Acid Oxidation with Hydrogen Peroxide on Se-Organic Catalysts / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, T. Kharandiuk, I. Shpyrka, T. Voronchak, A.-B. Shatan // Chemistry & Chemical Technology. – 2019. – V. 13. – № 1. – P. 38–45. (**Scopus**).
4. Pikh Z. Oxidation of unsaturated aldehydes by peracetic acid / Z. Pikh, R. Nebesnyi, V. Ivasiv, A. Pich, S. Vynnytska // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – V. 10. – № 4. – P. 401-411. (**Scopus**).
5. 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 «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2015. – № 62 (1171). – С. 125 - 130. (**Index Copernicus**).
6. Шпирка І.І. Одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на V-TiPO₄ каталізаторах / І.І. Шпирка, Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Сидорчук, В.В. Івасів, С.В. Халамейда, К.В. Завалій. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2017. – № 32 (1254). – С. 117-122. (**Index Copernicus**).

7. Шпирка І.І. Синтез VPO каталізаторів та їх використання для одержання акрилової кислоти з оцтової кислоти та формальдегіду / І.І. Шпирка, Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2017. – №5 (235). – С. 106-110. (**Index Copernicus**).
8. Шпирка І.І. Одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом в присутності В–Р–W–V–Ox каталізаторів на мезопористих носіях / І.І. Шпирка, Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда, О.В. Цимбаліста, Х.Р. Хома // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2018. – №28(6). – С. 89–92. (**Index Copernicus**).
9. 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. Оробчук, С.В. Халамейда // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2018. – № 26 (1302). – Т. 2. – С. 115-120. (**Index Copernicus**).
10. 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 «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2018. – № 16 (1292). – С. 191-197. (**Index Copernicus**).
11. Небесний Р. В. Виробництво акрилової кислоти: порівняння промислового та нових перспективних методів її одержання / Небесний Р. В. // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2018. – №28(11). – С. 108–111. (**Index Copernicus**).

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Небесний Р. В. Дослідження процесу одержання акрилової кислоти за допомогою 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.
2. Nebesnyi R. Methacrylic acid gas-phase obtaining over $V_2O_3-P_2O_5-MoO_3/SiO_2$ catalysts / R. Nebesnyi // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – 2013. - № 70 (1043). – Р. 200-204.
 3. Дмитрук Ю.В. Одержання акрилової кислоти на аеросильних каталізаторах / Ю.В. Дмитрук, Н.І. Лапичак, Р.В. Небесний, В.В. Івасів, В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда, О.О. Мацьків, В.О. Зажигалов // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С. 136–139.
 4. Небесний Р.В. Одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації на $V_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$ 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. – 2015. – № 812. – С. 147–151.
 5. 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. – 2016. – № 841. – С. 113–118.
 6. 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. – 2016. –№ 25. – С. 41–44.
 7. 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. – 2016. – №5(229). – С. 38-41.
8. Піх З.Г. Сумісне окиснення ненасиченого альдегіду та олефіну / Піх З. Г., Небесний Р. В., Винницька С. І. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Серія : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – № 868. – С. 122–127.
 9. Кубіцька І.І. Одержання акрилової кислоти конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на В–Р–W–V–O_x каталізаторах на основі аеросилів різних марок / І.І. Кубіцька, А.А. Комарецька, Р.В. Небесний // Вісник східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля. – 2018. – №7(248). – С. 38-42.
 10. Небесний Р.В. Синтез акрилової кислоти на В–Р–V–W–O_x/SiO₂ каталізаторах, модифікованих механохімічною обробкою / Р.В. Небесний, І.І. Кубіцька, Т.В. Харандюк // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. 2019, т. 29, № 2. С. 131–134.

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав:

1. Tan K. H. Selenium-Modified Microgels as Bio-Inspired Oxidation Catalysts / K. H. Tan, W. Xu, S. Stefka, D. Demco, T. Kahrandiuk, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, V. Petrovskii, I. Potemkin, A. Pich // *Angewant Chemie – International edition*. – 2019. – V. 58. – № 29. – P. 9791–9796. (**Scopus**).
2. 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. Sydorchuk, Yu. Nebesna, I. Shpyrka, B. Charmas, K. Kucio // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2018. – P. 807- 825. (**Scopus**).

Патент України на винахід:

1. Пат. №117896 Україна МПК В01J 37/02 (2006.01), В01J 37/08 (2006.01), В01J 27/186 (2006.01), В01J 32/00, В01J 21/00. Спосіб одержання каталізатора

сумісного синтезу акрилової кислоти та метилакрилату у газовій фазі / Небесний Р.В., Піх З.Г., Шпирка І.І., Івасів В.В., Сидорчук В.В., Халамейда С.В. (Україна)- а 2018 00045; Заявл. 02.01.2018. Опубл. 10.10.2018, Бюл.№ 19.

Вибрані публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних наукових конференцій:

1. Nebesnyi R. Prospects of acrylic acid obtaining by gas phase catalytic condensation of acetic acid with formaldehyde / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, V. Zhyznevskyi, Z. Pikh, Yu. Dmytruk // Book of abstracts of V International Scientific-Technical Conference „Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”. – Lviv, April 25-28, 2012. – P. 79.
2. Nebesnyi R. Application of hydrothermal method for synthesis of aldol condensation catalysts / R. Nebesnyi, V. Sydorчук, Z. Pikh, I. Shpyrka, S. Khalameida, V. Ivasiv, Yu. Nebesna // II Symposium “Modern problems of nanocatalysis” NANOCAT-2017. – Kyiv, Ukraine, September 24 – 29, 2017. – P. 95.
3. 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. Sydorчук, S. Khalameida // Proceedings of the 2017 IEEE 7 th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017). Zatoka, Ukraine, September 10 – 15, 2017. – P. 95.
4. Nebesnyi R. Hydrothermally treated solid catalysts for acrylic acid synthesis via aldol condensation / R. Nebesnyi, Z. Pikh, V. Sydorчук, I. Shpyrka, S. Khalameida, V. Ivasiv // International Conference of Catalysis and Surface Chemistry 2018 & 50-te Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne. – Kraków, Poland, March 18 – 23, 2018. – P. 193 – 194.
5. Nebesnyi R. Acrylic acid synthesis. Conventional (oil-based) method vs new approaches / R. Nebesnyi, Z. Pikh // Book of abstracts of VIII International

- Scientific-Technical Conference „Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”. – Lviv, May 14-18, 2018. – P.161.
6. Nebesnyi R.V. Acrylic acid synthesis via aldol condensation method using B-P-V-W-Ox catalysts with different supports / R.V. Nebesnyi, Z.G. Pikh, V.V. Sydorчук, S.V. Khalameida, I.I. Shpyrka, K.V. Zavalii // XVI Polish-Ukrainian Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications”. – Lublin, Poland, August 28-31, 2018. – P.104.
 7. Tan. K.H. Bio-inspired Selenium Modified Microgels / K. H. Tan, R. Nebesnyi, I. I. Potemkin and A. Pich // 32nd European Colloid and Interface Society (ECIS) conference, September 2–7, 2018, Ljubljana, Slovenia. – P. 488.
 8. Kharandiuk T. Se-microgel Catalysts for Methyl Acrylate and Acrylic Acid Synthesis / T. Kharandiuk, R. Nebesnyi, I. Kubitska, V. Ivasiv, A. Pich, K. H. Tan // EastWest chemistry conference: book of abstracts – Lviv, October 10–12, 2018 – P. 77.

Монографії:

1. Піх З.Г. Окиснення ненасичених сполук. Кінетика, механізми, проблеми селективності реакцій / З.Г. Піх, В.В. Івасів, Р.В. Небесний // Монографія. Видавництво Львівської політехніки. Львів – 2017. 234 с.

ДОДАТОК П





УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **117896** (13) **C2**

(51) МПК (2018.01)

B01J 37/02 (2006.01)**B01J 37/08** (2006.01)**B01J 27/186** (2006.01)**B01J 32/00****B01J 21/00**

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД(21) Номер заявки: **а 2018 00045**(22) Дата подання заявки: **02.01.2018**(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **10.10.2018**(41) Публікація відомостей про заявку: **25.04.2018, Бюл.№ 8**(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.10.2018, Бюл.№ 19**

(72) Винахідник(и):
**Небесний Роман Володимирович (UA),
Піх Зорян Григорович (UA),
Шпирка Ірина Іванівна (UA),
Івасів Володимир Васильович (UA),
Сидорчук Володимир Васильович (UA),
Халамейда Світлана В'ячеславівна (UA)**

(73) Власник(и):
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА",
вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів-13, 79013
(UA)**

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
UA 87760 U, 25.02.2014
US 4677225 A, 30.06.1987
JP 2003300722 A, 21.10.2003
Підвищення ефективності В2О3-Р2О5-WO3-V2O5/SiO2 каталізатора процесу альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом гідротермальною обробкою носія / Р.В. Небесний, З.Г. Піх, В.В. Івасів та ін. // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Електроніка. - 2006. - С. 113-117
Nebesnyi R. Complex oxide catalysts of acrylic acid obtaining by aldol condensation method / R. Nebesnyi // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. - 2015. - 1 (6). - P. 13-16

UA 117896 C2

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАТАЛІЗАТОРА СУМІСНОГО СИНТЕЗУ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА МЕТИЛАКРИЛАТУ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ

(57) Реферат:

Винахід належить до каталізу. Спосіб отримання каталізатора сумісного синтезу акрилової кислоти та метилакрилату у газовій фазі здійснюють так, що носій, а саме оксид силіцію, алюмінію, титану, стануму, цирконію, цезію, ніобію або їх суміш попередньо піддають гідротермальній обробці в діапазоні температур 100-250 °С, введення в активну фазу водних розчинів сполук бору та фосфору, а також водночас оксидів двох перехідних металів - ванадію та вольфраму з отриманням каталізатора з атомним співвідношенням компонентів В:Р:V:W=3:1:(0,05-0,25):(0,05-0,25) та розміром мезопор 10-20 нм. Винахід забезпечує одержання термостійкого каталізатора, який забезпечує високу конверсію оцтової кислоти та високу селективність утворення акрилової кислоти та метилакрилату.

UA 117896 C2

Винахід належить до каталізу, зокрема каталізаторів газофазної конденсації насичених карбонільних сполук до акрилатних мономерів, які застосовують для виробництва цінних полімерних матеріалів та як проміжні продукти органічного синтезу.

5 Відомий спосіб отримання каталізатора синтезу акрилатних мономерів у газовій фазі, що включає введення до носія - оксиду силіцію активної фази, а саме водних розчинів сполук бору та фосфору, а також перехідного металу - ванадію або вольфраму, висушування та прожарювання. [Пат. № 87760 Україна МПК В01J 27/18, В01J 27/232, В01J 32/00, В01J 37/02, С07С 45/45. Спосіб отримання каталізатора синтезу акрилатних мономерів у газовій фазі / Небесний Р.В., Івасів В.В., Дмитрук Ю.В., Жизневський В.М. (Україна) - а 2013 10834; Заявл. 09.09.2013. Опубл. 25.02.2014, Бюл. № 14-4 с.]. Використання такого каталізатора дозволяє при 10 температурі реакції 375 °С, часі контакту 12 с досягнути вихід акрилової кислоти 50,7 % при конверсії оцтової кислоти 57,1 % та селективність утворення акрилової кислоти 88,8 %.

Проте отриманий даним способом каталізатор характеризується нерівномірним розподілом пор за розміром, параметри його поруватої структури не є оптимальними. Це зумовлює порівняно низькі конверсію оцтової кислоти та селективність утворення акрилової кислоти, яка є 15 цільовим продуктом реакції. Наслідком порівняно низької селективності утворення акрилової кислоти (88,8 %) є збільшення енергетичних витрат на стадії розділення продуктів реакції та втрата частини вихідних реагентів, що зумовлює збільшення витратних коефіцієнтів за сировиною. Щодо важливості забезпечення оптимальної поруватої структури каталізатора, то трапляються навіть ситуації, коли при незмінному якісному та кількісному складі каталізаторів 20 заміна носія змінює характер залежності селективності утворення цільового продукту від температури реакції. Таким чином, поряд з якісним та кількісним складом каталізаторів альдольної конденсації, їх кислотно-основними властивостями порувата структура каталізаторів також має значний вплив на їх ефективність в хімічних перетвореннях. У випадку нанесених 25 каталізаторів їх порувата структура визначається характеристиками носія.

В основу винаходу поставлено задачу розробити новий спосіб одержання каталізатора сумісного синтезу акрилатних мономерів у газовій фазі, у якому використання нових способів обробки носія та активної фази забезпечило б отримання каталізатора з оптимальними параметрами поруватої структури (розмір пор, розподіл пор за розміром), що збільшить 30 активність та селективність каталізатора і дасть можливість отримати високий вихід акрилатних мономерів при високій селективності їх утворення. Є відомості про використання структурованих носіїв типу SBA-15 в процесах одержання акрилової кислоти та метилакрилату альдольною конденсацією оцтової кислоти та формальдегіду [Aldol condensation of acetic acid with formaldehyde to acrylic acid over SiO₂-, SBA-15-, and HZSM-5-supported V-P-O catalysts / Jing 35 Hu, Zhipeng Lu, Hengbo Yin, Wuping Xue, Aili Wang, Lingqin Shen, Shuxin Liu // Journal of Industrial and Engineering Chemistry-2016. - Vol.40. - PP. 145-151]. Проте, методи приготування таких каталізаторів є трудомісткі, а собівартість вельми висока, що ставить під сумнів використання таких каталітичних систем в багатотоннажному виробництві. Альтернативою використанню структурованих носіїв типу SBA-15 може бути розроблення інструментарію регулювання 40 поруватої структури поширених в промисловості носіїв для каталізаторів з використанням гідротермальних способів. Реалізація такого підходу може значно спростити та здешевити виробництво каталітичних систем із заданою поруватою структурою. Порувату структуру каталізаторів можна змінювати як на стадіях синтезу, так і різними способами обробки готових каталізаторів та їхніх носіїв.

45 Поставлене завдання вирішується тим, що в способі отримання каталізатора синтезу акрилатних мономерів у газовій фазі, що включає введення до носія - оксиду силіцію активної фази, а саме водних розчинів сполук бору та фосфору, а також перехідного металу, висушування та прожарювання, згідно з винаходом, носій попередньо піддають гідротермальній обробці, як носій використовують оксид силіцію, алюмінію, титану, стануму, цирконію, цезію, 50 ніобію або їх суміш, до активної фази вводять водночас оксиди двох перехідних металів - ванадію і вольфраму з отриманням каталізатора з атомним співвідношенням компонентів В:Р:V=3:1:(0,05-0,25):(0,05-0,25) та розміром мезопор 10-20 нм.

Це дозволить отримати каталізатор з оптимальними параметрами поруватої структури (розмір пор, розподіл пор за розміром), що збільшить активність та селективність каталізатора і 55 дасть отримати високий вихід акрилатних мономерів при високій селективності їх утворення, і при цьому спростити та здешевити процес приготування каталізатора порівняно з використанням структурованих мезопористих носіїв.

Спосіб отримання каталізатора сумісного синтезу акрилової кислоти та метил акрилату у газовій фазі здійснюють так. Носій, а саме оксид силіцію, алюмінію, титану, стануму, цирконію, 60 цезію, ніобію або їх суміш попередньо піддають гідротермальній обробці в діапазоні температур

UA 117896 C2

100-250 °С, а також введення в активну фазу водних розчинів сполук бору та фосфору, а також водночас оксидів двох перехідних металів - ванадію та вольфраму з отриманням каталізатора з атомним співвідношенням компонентів В:Р:V:W=3:1:(0,05-0,25):(0,05-0,25) та розміром мезопор 10-20 нм.

5 Для одержання каталізаторів були використані:

H₃BO₃, х.ч.;
(NH₄)₂HPO₄, х.ч.;
NH₄VO₃, х.ч.;
H₇(P(W₂O₇)₆*H₂O), х.ч.;

10 Оксиди SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, SnO₂, ZrO₂, CeO₂, Nb₂O₅, які піддано гідротермальній обробці в діапазоні температур 100-250 °С (інтервал 25 °С).

Приклад 1.

Наважки:

1,12 г	H ₃ BO ₃
0,80 г	(NH ₄) ₂ HPO ₄
0,052 г	NH ₄ VO ₃
0,072 г	H ₇ (P(W ₂ O ₇) ₆ *H ₂ O)
4,80 г	SiO ₂ (модифікований гідротермальною обробкою)

розчиняють в 25 см³ дистильованої води при 60 °С. Ставлять на киплячу водяну баню, після цього у розчин при перемішуванні додають оксид силіцію на просочування. Водний розчин компонентів каталізатора з силікагелем випаровують на водяній бані при постійному перемішуванні. Потім каталізатор висушують 8 год. при температурі 150 °С в сушильній шафі та прожарюють 6 год. при температурі 400 °С в муфельній печі. Отримано каталізатор з атомним співвідношенням компонентів В:Р:V:W=3:1:0,18:0,12 та середнім розміром мезопор 12,6 нм.

20 Масова частка SiO₂ в каталізаторі - 80 %.

Приклад 2.

Наважки:

1,12 г	H ₃ BO ₃
0,80 г	(NH ₄) ₂ HPO ₄
0,052 г	NH ₄ VO ₃
0,072 г	H ₇ (P(W ₂ O ₇) ₆ *H ₂ O)
4,80 г	SiO ₂ (Al ₂ O ₃ , TiO ₂)

розчиняють в 25 см³ дистильованої води при 60 °С. Водний розчин компонентів і носія, а саме SiO₂ (Al₂O₃, TiO₂) залишають на 24 год. для насичення. Потім каталізатор висушують 8 год. при температурі 150 °С в сушильній шафі та прожарюють 6 год. при температурі 400 °С в муфельній печі. Отримано каталізатор з атомним співвідношенням компонентів В:Р:V:W=3:1:0,18:0,12 та розміром мезопор 10-20 нм. Масова частка SiO₂ (Al₂O₃, TiO₂) в каталізаторі - 80 %.

Приклад 3.

30 3 г каталізатора, одержаного за прикладом 1 при температурі гідротермальної обробки носія 150 °С, завантажують у реактор проточного типу з імпульсною подачею реагентів, який являє собою трубку з нержавіючої сталі діаметром 6,5 мм. Здійснюють окиснювальну конденсацію метанолу з оцтовою кислотою при мольному співвідношенні метанол:оцтова кислота 1,2:1, при температурі 400 °С та часі контакту 8 с, як окисник використано кисень. Сумарний вихід акрилової кислоти та метилакрилату, отриманих за цих умов, становить 50 % при конверсії оцтової кислоти 57,1 %, сумарна селективність утворення акрилової кислоти та метилакрилату 93,4 %.

Приклад 4.

40 Аналогічно як у прикладі 3 при температурі гідротермальної обробки носія 150 °С здійснюють окиснювальну конденсацію метанолу з оцтовою кислотою при мольному співвідношенні метанол:оцтова кислота 1:1, при температурі 350 °С та часі контакту 16 с, як окисник використано повітря. Сумарний вихід акрилової кислоти та метилакрилату, отриманих за цих умов, становить 9,1 % при конверсії оцтової кислоти 32,7 %, сумарна селективність утворення акрилової кислоти та метилакрилату 75,6 %.

45 Приклад 5.

Аналогічно як у прикладі 3 при температурі гідротермальної обробки носія 150 °С здійснюють окиснювальну конденсацію метанолу з оцтовою кислотою при мольному співвідношенні метанол:оцтова кислота 1:1, при температурі 400 °С та часі контакту 8 с, як

UA 117896 C2

окисник використано кисень. Сумарний вихід акрилової кислоти та метилакрилату, отриманих за цих умов, становить 31,7 % при конверсії оцтової кислоти 50,4 %, сумарна селективність утворення акрилової кислоти та метилакрилату 69,5 %.

Приклад 6.

5 Аналогічно як у прикладі 3 при температурі гідротермальної обробки носія 100 °С здійснюють альдольну конденсацію оцтової кислоти з формальдегідом при мольному співвідношенні оцтова кислота:формальдегід 1:1 при температурі 375 °С і часі контакту 8 с. Вихід акрилової кислоти, отриманої за цих умов, становить 57,2 % при конверсії оцтової кислоти 71,2 %, селективність утворення акрилової кислоти 80,3 %.

10 Приклад 7

Аналогічно як у прикладі 3 при температурі гідротермальної обробки носія 250 °С здійснюють альдольну конденсацію оцтової кислоти з формальдегідом при мольному співвідношенні оцтова кислота:формальдегід 1:1 при температурі 375 °С і часі контакту 8 с. Вихід акрилової кислоти, отриманої за цих умов, становить 35,5 % при конверсії оцтової кислоти 41,7 %, селективність утворення акрилової кислоти 85 %.

15 Приклад 8.

Аналогічно як у прикладі 3 (як носій використано модифікований гідротермальною обробкою SiO₂ за прикладом 2) здійснюють альдольну конденсацію оцтової кислоти з формальдегідом при мольному співвідношенні оцтова кислота:формальдегід 1:1, при температурі 400 °С і часі контакту 8 с. Вихід акрилової кислоти, отриманої за цих умов, становить 46,1 % при конверсії оцтової кислоти 62,8 %, селективність утворення акрилової кислоти 73,3 %.

20 Приклад 9.

Аналогічно як у прикладі 3 (як носій використано модифікований гідротермальною обробкою Al₂O₃ за прикладом 2) здійснюють альдольну конденсацію оцтової кислоти з формальдегідом при мольному співвідношенні оцтова кислота: формальдегід 1:1, при температурі 350 °С і часі контакту 8 с. Вихід акрилової кислоти, отриманої за цих умов, становить 46 % при конверсії оцтової кислоти 55,9 %, селективність утворення акрилової кислоти 82,3 %.

25 Приклад 10.

Аналогічно як у прикладі 3 (як носій використано модифікований гідротермальною обробкою TiO₂ за прикладом 2) здійснюють газофазну конденсацію оцтової кислоти з формальдегідом при мольному співвідношенні оцтова кислота:формальдегід 1:1, при температурі 400 °С і часі контакту 8 с. Вихід акрилової кислоти, отриманої за цих умов, становить 59,1 % при конверсії оцтової кислоти 66,7 %, селективність утворення акрилової кислоти 88,7 %.

35

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб отримання каталізатора сумісного синтезу акрилової кислоти та метилакрилату у газовій фазі, що включає введення до носія - оксиду силіцію активної фази, а саме водних розчинів сполук бору та фосфору, а також перехідного металу, висушування та прожарювання, який відрізняється тим, що носій попередньо піддають гідротермальній обробці, як носій додатково використовують оксид алюмінію, титану, стануму, цирконію, цезію, ніобію або їх суміш, до активної фази вводять водночас оксиди двох перехідних металів - ванадію і вольфраму, до отримання каталізатора з атомним співвідношенням компонентів B:P:V:W=3:1:(0,05-0,25):(0,05-0,25) та розміром мезопор 10-20 нм.

45

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601