

Міністерство освіти і науки України
Національний університет "Львівська політехніка"

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЛАПИЧАК НАЗАРІЙ ІГОРОВИЧ

УДК 541.128.13

ДИСЕРТАЦІЯ

Гетерогенно-каталітичне одержання акрилатних мономерів за суміщеними реакціями конденсації та естерифікації

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу


Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

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

Н.І. Липичак
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник



Івасів Володимир Васильович
кандидат технічних наук, с.н.с.

Львів – 2017

Ідентичність всієї примірної копії засвідчує:
Виконано секретар спеціалізованої вченої ради Д 35.052.04
Дзімек Б.О.



АНОТАЦІЯ

Лапичак Н. І. Гетерогенно-каталітичне одержання акрилатних мономерів за суміщеними реакціями конденсації та естерифікації. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу» - Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2017.

Створення технологій сумісного виробництва ненасичених карбонових кислот та їх естерів, серед яких такі цінні мономері, як метакрилова кислота та метилметакрилат, є актуальним завданням, оскільки дозволяє отримувати одночасно декілька цільових продуктів за одну стадію і таким чином спростити схему одержання цих речовин із базової сировини (етилену). Цим питанням і присвячена дисертаційна робота, зокрема розробленню процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом, що дозволить одержувати метилметакрилат і метакрилову кислоту за одну стадію. Таким чином, робота є актуальною та дозволяє вирішити важливу науково-технічну задачу.

Дисертація складається із вступу, шести розділів та додатків. В огляді літератури розглянуто різні методи одержання акрилатних мономерів, серед яких ацетонціангідриновий метод, методи окиснення та окиснювального амонілізу, альдольна конденсація карбонільних сполук. Вказано переваги та недоліки кожного методу. У другому розділі наведено основні методики проведення досліджень та обробки результатів.

У третьому розділі міститься експериментальний матеріал, присвячений дослідженню процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом на твердих каталізаторах. Встановлено оптимальний каталізатор з-поміж досліджених та підтверджено можливість його використання і у процесі конденсації пропіонової кислоти та формальдегіду у присутності метанолу. Встановлено та

підтверджено перспективність методу одержання акрилової кислоти як такого, що не потребує використання сировини нафтового походження.

Визначено фізико-хімічні властивості досліджених каталізаторів та їх вплив на каталітичну активність; результати цих досліджень наведено в четвертому розділі. Окрім того, в роботі побудовано математичну модель процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом (п'ятий розділ). На основі математичної моделі в шостому розділі дисертаційної роботи проведено оптимізацію досліджуваного процесу та запропоновано оптимальні умови процесу конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом у присутності метанолу і без нього. Також запропоновано принципову технологічну схему процесу.

У даній роботі вперше встановлено закономірності процесу сумісної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом у присутності метанолу і без нього з метою сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти на розроблених активних каталізаторах на основі оксидів бору та фосфору, які промотовані сумішшю оксидів перехідних металів та сумішами оксидів перехідного металу з основним оксидом, у газовій фазі. Встановлено, що найбільш ефективним каталізатором здійснення цього процесу є $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$, також встановлено що він є активним і у процесі газофазної конденсації пропіонової кислоти і формальдегіду у присутності метанолу. Встановлено та підтверджено перспективність методу одержання акрилової кислоти з селективністю її утворення понад 90 %. Визначено кінетичні параметри процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом у газовій фазі. Запропоновано кінетичні рівняння на основі яких розроблено кінетичну модель даного процесу. Встановлено та підтверджено, що як і у раніше дослідженому процесі конденсації МП з ФА так і у запропонованому процесі взаємодія компонентів найефективніше відбувається в порах, в яких радіус становить 3,6 – 6 нм на слабких кислотних

активних центрах, в котрих енергія активації десорбції аміаку не перевищує 30 кДж/моль. Порівняно з індивідуальним процесом конденсації ПК і ФА, де одержується лише метакрилова кислота – у розробленому процесі вдалось досягнути ще й одержання метилметакрилату. Порівняно з процесом конденсації МП і ФА вдалось досягнути збільшення сумарної селективності одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти на 9,5 %.

На найкращій з розроблених високоефективних каталітичних систем, а саме $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$ сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти становить 46,7 % за один прохід, і 93,3 % з врахуванням рециркуляції непрореагованих речовин. Застосовано розроблену каталітичну систему в процесі сумісної конденсації та естерифікації пропіонової кислоти з формальдегідом та метанолом в газовій фазі, що дозволяє одержувати метакрилову кислоту та метилметакрилат із сумарним виходом 64,9 % при рециркуляції непрореагованого метанолу та пропіонової кислоти. На каталізаторі промотованому оксидом вольфраму, на якому селективність утворення метакрилової кислоти є найвища визначена селективність утворення акрилової кислоти у процесі конденсації етанової кислоти і формальдегіду, яка становить понад 90 %.

Ключові слова: пропіонова кислота, конденсація, каталізатор, метилпропіонат, формальдегід, метанол, метакрилова кислота, метилметакрилат

Creating the technology of combined production of unsaturated carboxylic acids and their esters, including such valuable monomers as methacrylic acid and methyl methacrylate, is an important task. It allows to get both target products at one stage and thus simplify the scheme of obtaining these substances from basic feedstock (ethylene). This issues are the subjects of this thesis. In particular, developing and implementing process of combined reactions condensation of propionic acid, methyl propionate and formaldehyde and esterefication with methanol, allowing to obtain methyl methacrylate and methacrylic acid in a single

stage. Thus, the work is urgent and can solve important scientific and technical problem.

The thesis consists of an introduction, six chapters and conclusions. In the literature review different methods of producing methacrylate monomers, including acetone cyanohydrin method, methods of oxidation and oxidative ammonolysis, aldol condensation of carbonyl compounds was examined. The advantages and disadvantages of each method were demonstrated. At the second chapter the basic methods of research and treatment results was provided.

The third chapter contains experimental part, dedicated to the method of combined condensation of methyl propionate and propionic acid with formaldehyde on solid catalysts. The optimal catalyst of among investigated was established. Also its activity in the process of condensation formaldehyde and propionic acid in the presence of methanol was confirmed. The method of aldol condensation of acetic acid with formaldehyde to product acrylic acid was established as promising which not requiring the use of oil raw materials

Physicochemical properties of studied catalysts and their effect on catalytic activity was defined. These results are presented in the fourth chapter. Also, mathematical model of the process of combined reaction condensation of methyl propionate, propionic acid and formaldehyde and esterification with methanol was developed (fifth chapter). In the sixth chapter of the thesis optimization of the studied process was made based on the mathematical model and the optimal process conditions of condensation of methyl propionate, propionic acid and formaldehyde in the presence of methanol and without it was proposed. Fundamental technological scheme of the process was proposed too.

For the first time regularities of joint obtaining methyl methacrylate and methacrylic acid dedicated to method of combined reactions condensation of methyl propionate, propionic acid and formaldehyde and esterification with methanol in the presence of catalysts developed from a mixture of oxides of boron and phosphorus promoted mixtures of transition metal oxides and transition metal oxide mixtures with the main oxide, was established at this work. Mixture of zirconium ZrO_2 and

tungsten oxide WO_3 was determined as the best promoters by optimal yield and selectivity of target products. The most efficient $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2\text{-WO}_3/\text{SiO}_2$ catalyst for the investigated process of combined reactions condensation and esterification was established. Its activity in the process of condensation of formaldehyde with propionic acid and methanol in gas phase, which allows to receive both methyl methacrylate and methacrylic acid was confirmed too. The perspective of the method of acrylic acid production with selectivity more than 90% has been established and confirmed. Activity of catalysts is correlated due to their surface acidity but selectivity for methacrylate has an inverse correlation with the strength of acid active centers, was established. The process of combined reactions condensation of methyl propionate, propionic acid and formaldehyde and esterification with methanol occurs most effectively in the pores with a radius of 3.6 - 6 nm in weak acid active centers of ammonia desorption activation energy of not more than 30 kJ/mol, was shown. The kinetic reaction laws of combined condensation of methyl propionate and of propionic acid with formaldehyde in the presence of a solid catalyst was established, kinetic equations of conversion of proposed methyl propionate, propionic acid and formaldehyde and the formation of methyl methacrylate, methacrylic acid and diethylketone was proposed based on kinetic model of the reaction was developed.

Technology of the combined obtaining methyl methacrylate and methacrylic acid with a total yield of 46.7% per single pass, and 93.3% with recycling of propionic acid, methyl propionate and methanol was developed using catalyst $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2\text{-WO}_3/\text{SiO}_2$. The fundamental technological scheme of the process was proposed. Developed catalyst system in the process of condensation and esterification of propionic acid with formaldehyde and methanol in the gas phase, was applied. It allowing to obtain methacrylic acid and methyl methacrylate with a total yield of 64.9% with recycling methanol and propionic acids. Selectivity of acrylic acid formation in the process of condensation of ethanoic acid and formaldehyde was defined more than 90% using efficient catalyst promoted by tungsten oxide, which

the selectivity of methacrylic acid formation was the highest in process of combined reactions condensation and esterification.

Keywords: methacrylic acid, methyl methacrylate, propionic acid, condensation, catalyst, methyl propionate, formaldehyde, methanol.

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

1. Larychak N. Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Larychak* // Восточно-Европейський журнал передових технологій – 2013. - № 6/6 (66). – P. 40–42. (*Index Copernicus*).

2. Лапичак Н. І. Одержання акрилатних мономерів з пропіонової кислоти і формальдегіду в присутності метанолу в газовій фазі / Н.І. Лапичак, В.В. Івасів, Р.В. Небесний, О.О. Мацьків, А.-Б.В. Шатан // Вісник НТУ ХПІ. – 2016 – № 17(1189). – С. 89–94. (*Index Copernicus*).

3. Лапичак Н. І. Розробка нових каталітичних систем на основі оксидів V_2O_3 та P_2O_5 для одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти / Н. І. Лапичак, В. В. Івасів, Р. В. Небесний, С. В. Майкова // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2016 – № 4/4(30). – С. 4–7. (*Index Copernicus*).

4. Larychak N. Synthesis of acrylates from methyl propionate, propionic acid and formaldehyde in the gas phase on solid catalysts / N. Larychak, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, Z. G. Pikh, I. I. Shpyrka // Восточно-Европейський журнал передових технологій. – 2016. – № 5/6 (83). – С. 44–49. (*Scopus*).

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Лапичак Н. І. 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». – 2014. – № 787: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 135–138.

Тези доповідей міжнародних та всеукраїнських наукових конференцій:

1. Лапичак Н. Промотування $V_2O_3-P_2O_5-MoO_3$ каталізатора альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту оксидом ванадію / Н. Лапичак, Р. Небесний, В. Івасів, Ю. Дмитрук, І. Шпирка, О. Петелька. // Збірник тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості". – Львів, 19-24 травня 2014 р. – С. 139

2. Лапичак Назарій. Одержання акрилової кислоти газофазною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом на $V-P-Mo-V-O_x$ каталізаторі / Назарій Лапичак, Ірина Шпирка, Юлія Дмитрук, Роман Небесний, Володимир Івасів // П'ятнадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2015». – Львів, 24-27 травня 2015 р – с. 344.

3. Лапичак Назарій. Вплив основних оксидів на активність $V_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ каталізатора в процесі альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом / Назарій Лапичак, Юлія Небесна, Роман Небесний, Володимир Івасів, Ірина Шпирка, Святослав Шибанов, Анастасія-Богдана Шатан, Андрій Лук'янчук // Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (APCTOS2) Україна, Львів, 05–07 листопада 2015 року. – с. 32.

4. Лапичак Назарій. Синтез метилметакрилату з пропіонової кислоти і формальдегіду в присутності метанолу / Назарій Лапичак, Роман Небесний, Володимир Івасів // VIII Міжнародна науково-технічна конференція "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості" – Львів, 16-21 травня 2016 р. – с. 135.

5. Lapychak Nazariy. Synthesis of methacrylate monomers combined condensation of propionic acid and methylpropionate in the gas phase / Nazariy Lapychak, Roman Nebesnyi, Volodumur Ivasiv // 5th International Academic Conference of Young Scientists "Chemistry & Chemical Technology" – Lviv, November 2016. – с. 426-427.

Апробація основних результатів дослідження на конференціях, симпозіумах, семінарах тощо:

Основні положення і результати дисертаційної роботи обговорені на: VII Міжнародній науково-технічній конференції "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості", (м. Львів, 2014 р.), П'ятнадцятій науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2015», (м. Львів, 2015 р), Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (АРСТОС2) Україна, (м. Львів, 2015 р.), Міжнародній науково-технічній конференції "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості", (м. Львів, 2016 р.), 5th International Academic Conference of Young Scientists "Chemistry & Chemical Technology", (Lviv, 2017).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	13
ВСТУП.....	14
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	199
1.1 Промислові методи одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів.....	20
1.1.1 Ацетонціангідриновий метод	20
1.1.2 Окиснювальні методи.....	22
1.1.3 Гідроліз нітрilів	25
1.2 Альдольна конденсація карбонільних сполук	22
1.3 Механізм реакцій альдольної конденсації.....	32
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ОБ’ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	22
2.1 Методика приготування каталізаторів.....	37
2.2 Методика визначення каталітичної активності	38
2.3 Методика визначення фізико-хімічних характеристик поверхні каталізаторів.....	40
2.4 Розрахунок швидкості утворення продуктів та параметрів процесу ..	40
2.5 Об’єкти досліджень	42
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБЛЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ДОСЛІДЖУВАНОВОГО ПРОЦЕСУ	46
3.1 Дослідження процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом в присутності каталізатора $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ промотованого індивідуальними оксидами вольфраму, цирконію і вісмуту	47
3.2 Дослідження процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації	

метанолом у присутності каталізаторів, промотованих сумішшю основного оксиду з оксидом перехідного металу ZrO_2 ,.....	55
3.3 Дослідження процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом у присутності каталізатора $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$, промотованого сумішшю оксидів кислотного типу	62
3.4 Дослідження процесу конденсації пропіонової кислоти і формальдегіду у присутності метанолу	73
3.5. Дослідження процесу одержання акрилової кислоти.....	79
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАТАЛІЗАТОРІВ.....	86
4.1 Визначення питомої площі поверхні каталізаторів.....	86
4.2 Дослідження пористості каталізаторів	88
4.3 Дослідження поверхневої кислотності каталізаторів.....	90
РОЗДІЛ 5. МЕХАНІЗМ ТА КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СУМІЩЕНИХ РЕАКЦІЙ КОНДЕНСАЦІЇ МЕТИЛПРОПІОНАТУ, ПРОПІОНОВОЇ КИСЛОТИ І ФОРМАЛЬДЕГІДУ ТА ЕСТЕРИФІКАЦІЇ МЕТАНОЛОМ. СТВОРЕННЯ КІНЕТИЧНОЇ МОДЕЛІ РЕАКЦІЇ	92
5.1. Визначення кінетичних закономірностей.....	92
5.2. Створення кінетичної моделі.....	103
РОЗДІЛ 6. ВИБІР ОПТИМАЛЬНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ СУМІЩЕНИХ РЕАКЦІЙ КОНДЕНСАЦІЇ МЕТИЛПРОПІОНАТУ, ПРОПІОНОВОЇ КИСЛОТИ І ФОРМАЛЬДЕГІДУ ТА ЕСТЕРИФІКАЦІЇ МЕТАНОЛОМ НА $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3$ КАТАЛІЗАТОРІ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ.....	109
6.1. Оптимізація процесу конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду без метанолу на каталітичній системі $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3/SiO_2$ з використанням кінетичної моделі	109

6.2. Оптимізація процесу конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом на каталітичній системі $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3/SiO_2$ з використанням кінетичної моделі	22111
6.3. Технологічна схема процесу сумісного одержання акрилатів: метакрилової кислоти і метилметакрилату	224
ВИСНОВКИ.....	22
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	2222
ДОДАТКИ.....	134

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

T	температура, К
X	конверсія, %
S	селективність, %
Y	вихід, %
τ_k	час контакту, с
k	константа швидкості реакції
$S_{\text{пит}}$	питома поверхня каталізатора, м ² /г
$V_{\text{об}}$	об'ємна швидкість, с ⁻¹
$V_{\text{п}}$	об'ємна витрата потоку, см ³ /с
W_i	швидкість реакції, моль/дм ³ ·с або моль/м ² ·с
E_a	енергія активації
ДЕК	діетилкетон
МАК	метакрилова кислота
М	метанол
ММА	метилметакрилат
МП	метилпропіонат
ПК	пропіонова кислота
ФА	формальдегід

ВСТУП

Актуальність теми. Найбільш цінними представниками ряду акрилатних мономерів є акрилова і метакрилова кислоти, метилакрилат та метилметакрилат. Широка область застосування цих сполук зумовлює щорічне зростання світового попиту на них. Зокрема, вони використовуються для виробництва різноманітних полімерних матеріалів, які є заміниками скла та основою дисплеїв, в медицині у вигляді оболонок лікарських препаратів, з них виготовляють текстильні хімікати, клеї та фарби тощо. У даний час у промисловості реалізовано декілька методів одержання акрилатних мономерів, проте усі вони мають суттєві недоліки. Так, недоліками існуючого ацетонціангідринового методу є складність технологічного оформлення та експлуатації внаслідок багатостадійності та необхідність використання високотоксичних мінеральних кислот таких як сульфатна та ціанідна, а недоліком методу окиснення алкенів є мала загальна селективність процесу, що зумовлює великі витрати на сировину та складність розділення цільових продуктів. Таким чином, продовжується пошук нових методів одержання акрилатних мономерів.

На противагу зазначеним процесам, які є промислово впровадженими, одержання акрилатних мономерів альдольною конденсацією карбонільних сполук є перспективним і має ряд суттєвих переваг: висока ефективність використання сировини та невелика кількість побічних продуктів, відсутність використання токсичних кислот, мала кількість стадій процесу. Методом альдольної конденсації пропіонової кислоти (ПК) і формальдегіду (ФА) одержують метакрилову кислоту (МАК). Шляхом здійснення реакції альдольної конденсації метилпропіонату (МП) з ФА у газовій фазі одержують МАК і метилметакрилат (ММА) на твердих каталізаторах. Останній процес характеризується високою конверсією, проте його недоліком є значний гідроліз МП до пропіонової кислоти та метанолу. З вище описаних міркувань було вирішено додати ПК у реакційну суміш для здійснення суміщеної конденсації

МП та ПК з ФА з метою зменшити гідроліз і отримати два цінних продукти за одну стадію. Важливим питанням є розроблення високоселективних катализаторів даного процесу, що є основною перешкодою на шляху до промислової реалізації виробництва ММА та МАК з етилену в декілька стадій, оскільки існуючі катализатори окремих процесів конденсації МП з ФА і ПК з ФА є недостатньо ефективні. Тому створення активних та селективних катализаторів конденсації та розроблення основ технології вказаного процесу є актуальним науково-технічним завданням.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертації відповідає науковому напряму кафедри технології органічних продуктів Національного університету “Львівська політехніка” – “Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів і полімерів”; дисертаційна робота виконана в межах НДР “Теоретичні основи розроблення нових каталітичних систем для селективних перетворень органічних сполук” (номер держреєстрації 0116U004139).

Мета і завдання досліджень. Метою досліджень є створення основ технології одержання акрилатних мономерів суміщеними реакціями гетерогенно-каталітичної конденсації і естерифікації карбонільних сполук.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання досліджень:

- розробити активні та ефективні катализатори процесу суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом в МАК та ММА;
- визначити оптимальні умови процесу та встановити оптимальний катализатор процесу суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом в ММА та МАК;
- визначити ефективність і активність створених катализаторів у процесі конденсації ПК і ФА з метанолом (М);
- визначити ефективність і активність розроблених катализаторів у процесі конденсації формальдегіду з оцтовою кислотою в акрилову кислоту;

- визначити вплив фізико-хімічних властивостей поверхні каталізаторів на їх каталітичні властивості;
- створити кінетичну модель процесу суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом, здійснити оптимізацію процесу;
- розробити принципову технологічну схему одержання МАК та ММА.

Об'єкт досліджень – конденсація і естерифікація карбонільних сполук.

Предмет досліджень – суміщені реакції конденсації формальдегіду з естером насиченої карбонової кислоти і насиченою карбоновою кислотою та естерифікації метанолом на твердих багатокomпонентних каталізаторах в газовій фазі з одержанням ненасиченої карбонової кислоти та її естеру.

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

Наукова новизна одержаних результатів. Уперше встановлено закономірності процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом і без нього з метою сумісного одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти на розроблених активних каталізаторах на основі оксидів бору та фосфору, промотованих сумішшю оксидів перехідних металів та сумішами оксидів перехідного металу з основним оксидом, у газовій фазі. Встановлено, що найбільш ефективним каталізатором здійснення цього процесу є каталізатор $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$, також встановлено що він є ефективним і у процесі газофазної конденсації пропіонової кислоти і формальдегіду у присутності метанолу. Визначено основні закономірності одержання акрилової кислоти. Визначено кінетичні параметри процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації

метанолом і без нього у газовій фазі та запропоновано кінетичні рівняння на основі яких розроблено кінетичну модель даного процесу. Встановлено та підтверджено, що як і у раніше дослідженому процесі конденсації МП з ФА так і у запропонованому процесі взаємодія компонентів найефективніше відбувається у порах в яких радіус становить 3,6 – 6 нм на слабких кислотних активних центрах, в котрих енергія активації десорбції аміаку не перевищує 30 кДж/моль.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено активний та ефективний каталізатор $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$ для процесу суміщених реакцій газофазної конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом, з одержанням таких цінних акрилатних мономерів – метакрилової кислоти і метилметакрилату. Запропоновано метод одержання акрилової кислоти з сировини не нафтового походження з селективністю понад 90 %. На основі створеної кінетичної моделі виконано оптимізацію процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом. Порівняно з процесом конденсації МП і ФА вдалось досягнути збільшення сумарної селективності одержання метилметакрилату і метакрилової кислоти на 12,5 %. Створено основи технології одержання акрилатних мономерів: метакрилової кислоти і метилметакрилату сумарний вихід яких становить 47,5 % за один прохід, і 96,3 % при рециркуляції непрореагованих речовин. Застосовано розроблену каталітичну систему в процесі сумісної конденсації та естерифікації пропіонової кислоти з формальдегідом та метанолом в газовій фазі, що дозволяє одержувати метакрилову кислоту та метилметакрилат із сумарним виходом 64,9 % при рециркуляції непрореагованих метанолу та пропіонової кислоти.

Ефективність і активність створеної каталітичної системи для процесу одержання метакрилової кислоти і метилметакрилату підтверджено результатами випробувань, що проводились на ТОВ "Карпатнафтохім".

Особистий внесок здобувача. Автор роботи особисто здійснив аналіз літературних джерел, виконав усі експериментальні дослідження, провів обробку отриманих результатів. Разом із науковим керівником к.т.н., с.н.с., п.н.с. Івасівим В.В. було обрано мету дослідження, обговорено основні результати і сформовано основні положення та чіткі висновки по дисертації, написано статті у наукових фахових виданнях та тези доповідей на наукових конференціях. Результати експериментальних досліджень, які були одержані автором, є найважливішою складовою опублікованих наукових праць, де викладено основні результати дисертаційного дослідження. Внесок автора у вирішення питань, що виносяться на захист, є основним.

Публікації. За результатами експериментальних досліджень опубліковано 5 статей у наукових фахових виданнях України, з них 4 статті у виданнях, що входять до наукометричних баз даних, а також 5 тез доповідей на наукових конференціях.

Об'єм та структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, основної частини (шести розділів), висновків та списку використаних джерел (88 найменувань). Матеріали основної частини викладені на 121 сторінці, містять 48 рисунків і 13 таблиць. Загальний обсяг дисертації 140 сторінок.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Найбільш цінними представниками ряду акрилатних мономерів є метилметакрилат і метакрилова кислота, які широко використовуються у промисловості, зокрема за рахунок здатності легко полімеризуватись [1-5]. Окрім того, метакрилова кислота знайшла своє застосування в медицині: пігулки на основі кополімеру полі-метакрилової кислоти та полі-метилметакрилату сприяють судинній регенерації в діабетичному загоєнні ран [6], є складовою наночастинки лікарського препарату [7], гідрогелі на основі кополімеру кислоти і хітозану використовують для контрольованої доставки ліків [8], на основі метакрилових мономерів і ксантану розробляють лікарські засоби для їх легкого вивільнення з пористих мікрочастинок [9], синтезують метакрилові мікросфери для виявлення вірусу лихоманки Денге [10], тощо. Також метакрилову кислоту використовують у покриттях для захисту карбонатних матеріалів та пористих каменів [11, 12], у косметології [13], у електрохімії для вольтамперометричних визначень антиоксидантів з ліпідних матриць і біодизельного палива [14], у якості абсорбента [15, 16], одержання синтетичних волокон [17] та клеїв [18].

У свою чергу, основною сферою використання ММА є виробництво органічного скла та співполімерів на основі поліметилметакрилату, які володіють цінними технічними властивостями – прозорістю, легкістю, міцністю, стійкістю до впливу ультрафіолетового випромінювання та погодних умов. Поліметилметакрилатні вироби є хоришими заміниками скла, тому використовуються у дисплеях ноутбуків та мобільних телефонів [19], використовуються у напівпровідникових пристроях [20, 21], в освітлювальному обладнанні та електропроменевих приладах, світлотехніці, дефектоскопії та люмінесцентному аналізі [22-24], в лазерній техніці, у виробництві захисних та звукових бар'єрів і побутових виробів. ММА та полімери на його основі також застосовують для покращення термомеханічних властивостей асфальтового

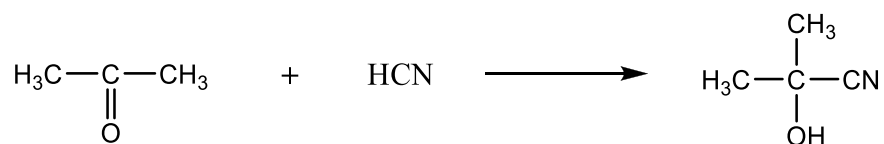
покриття та бетону [25, 26], у якості абсорбенту [27]. Також вироби з ММА можуть бути використані як замітник людських органів за рахунок того, що вони добре контактують з людським тілом – штучні очні лінзи [28], серцеві клапани [29], та зубні протези [30].

Незважаючи на те, що станом на 2012 рік 70% від усього промислового одержання метилметакрилатів припадає на ацетонціангідриновий метод [31], проте висока вартість ацетонціангідрину та обмежені ресурси ціановодню і трудоемність цього процесу, а також токсичність відходів даного методу спричиняють пошук і активне розроблення нових способів синтезу акрилатів, зокрема й конденсацією карбонільних.

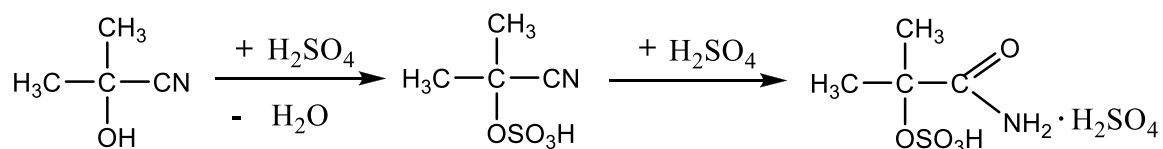
1.1 Промислові методи одержання ненасичених карбонових кислот та їх естерів

1.1.1 Ацетонціангідриновий метод

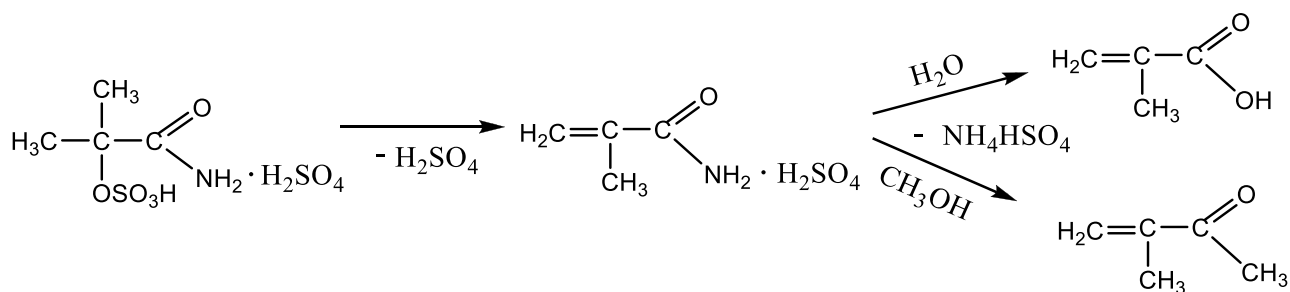
Даний метод полягає у синтезі ацетонціангідрину, який вподальшому піддають гідролізу та естерифікації. Перша стадія – синтез ацетонціангідрину з ацетону та ціановодню. Реакція з утворення ацетонціангідрину відбувається в присутності каталізатора у вигляді лужних сполук нанесених на силікагель, за температури здійснення процесу 25-40 °С у рідкій фазі при атмосферному тиску. При цьому вихід ацетонціангідрину становить приблизно 90 % [32].



Одержаний ацетонціангідрин далі проходить двостадійний гідроліз в присутності 98 %-ої сульфатної кислоти, який відбувається в рідкій фазі за температури 140°C, при цьому утворюється сульфат метакриламідю. Вихід сульфат метакриламідю становить 95-97 % [32]. Побічні продукти – монооксид вуглецю та ацетодисульфокислота. Для запобігання полімеризації у процесі використовують такі інгібітори як: фенол, фенотіазин тощо.



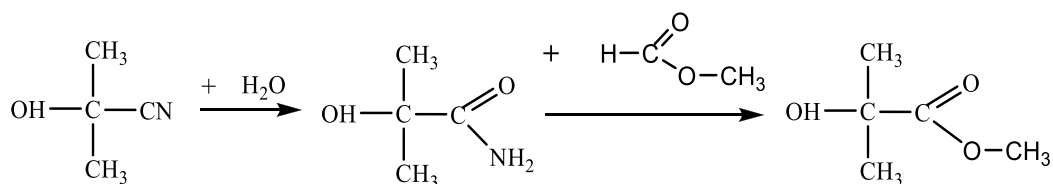
ММА одержують під час естерифікації одержаного сульфату метакриламиду метанолом за температури 80 °С, а МАК внаслідок його гідролізу. Розвиток даного процесу в останні роки засвідчує той факт, що загальний молярний вихід ММА при перерахунку на ацетон вдалось збільшити на 15 %. Відповідно загальний вихід за метанолом та HCN становить 92 і 89 % [32].



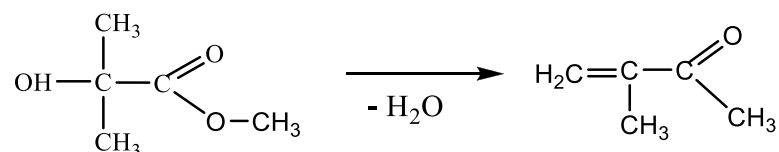
Побічні продукти – кислота, сульфат амонію, диметилловий етер, метилформіат, естер α -гідроксиізобутиратної кислоти та полімеризовані ненасичені сполуки [33].

Основні недоліки даного процесу – багатостадійність та використання токсичних ціанідної і сульфатної кислот, що зумовлює складність апаратурного оформлення та збільшення вартості процесу, яке спричиняє і труднощі при виконанні вимог безпеки та експлуатації на виробництві. Окрім того, у процесі утворюється значна кількість токсичних стічних вод та сульфату амонію – одного з побічних продуктів, тому виникає необхідність їх утилізації [32].

Виходячи з вищезазначених недоліків суттєва кількість досліджень була спрямована на спроби щодо вдосконалення вказаного процесу. Таким чином, компанія Mitsubishi Gas Chemical представила вдосконалений процес одержання ММА з ацетону та ціановодню, де їм вдалося уникнути використання токсичної сульфатної кислоти [31-32].

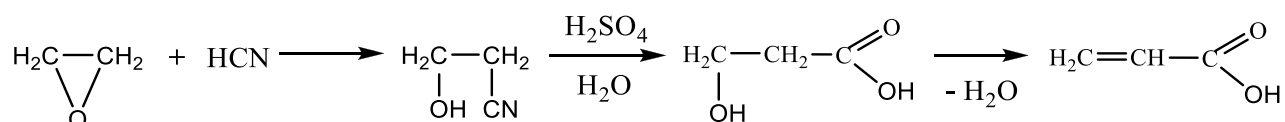


Проміжним продуктом в даному випадку є α -гідроксиізобутирамід [32], який у подальшому проходить стадії естерифікації метилформіатом та дегідратації в присутності каталізаторів (цеолітів) у газовій фазі з утворенням ММА [31]:



Таким чином вдалося уникнути утворення малоцінного побічного продукту – сульфату амонію. З метою одержання МАК таким способом α -гідроксиізобутирамід проходить стадію дегідратації з утворенням метакриламиду, після чого гідролізом останнього утворюється МАК.

Аналогічно можна синтезувати і АК через проміжне утворення етиленціангідрину, використовуючи у якості вихідної сировини етиленоксид та ціановодень:

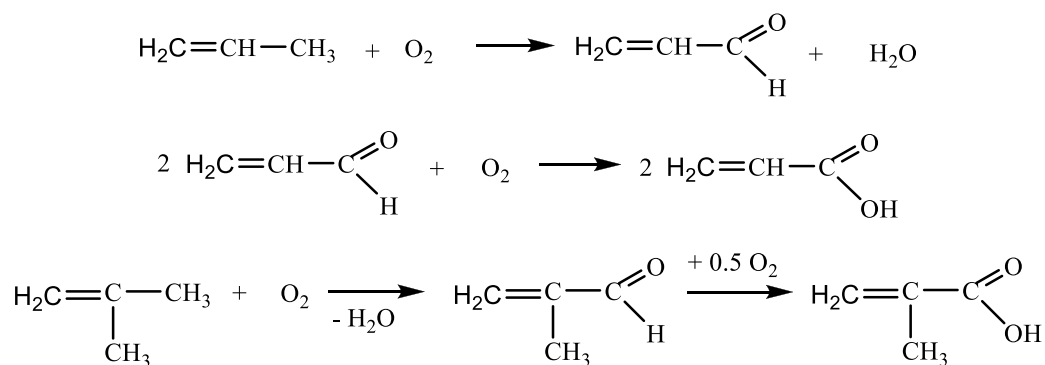


Загальний вихід акрилової кислоти при цьому не перевищує 70 %, однак цей метод в промисловості не використовується.

Хоч і ацетонціангідриновий метод досі має велике значення для одержання ММА, однак спроби вдосконалити цей процес не зробили його більш економічно вигідним порівняно з іншими методами одержання акрилатів та метакрилатів, зокрема окисненням алкенів.

1.1.2 Окиснювальні методи

У промисловості АК та МАК одержують шляхом двостадійного окиснення відповідних алкенів [33].



Перша стадія процесу – утворення метакролеїну або акролеїну внаслідок окиснення киснем повітря відповідно ізобутилену чи пропілену. Каталізатори процесу – складні молібденвмісні системи, що забезпечують високу конверсію та високу селективність. Так, за температури 320°C у присутності одного з таких каталізаторів конверсія пропілену становить понад 97 % [32]. Побічними продуктами процесу є: ацетон, чадний та вуглекислий газ, незначні кількості ацетальдегіду, оцтова та акрилова кислоти [33]. Аналогічного типу побічні продукти утворюються і внаслідок окиснення ізобутилену. Якщо використовувати *трет*-бутанол у якості замітника ізобутилену, то першою стадією процесу буде його дегідратація [34 – 36], а стадія окиснення, яка є наступною – проходить важче та має меншу селективність..

Недолік методу окиснення – можливість утворення в реакційних апаратах у момент проходження реакції вибухонебезпечної суміші пропілен-повітря. Для уникнення цього, такими речовинами як водяна пара або азот суміш піддають розбавленню. З метою розділити кінцеві продукти застосовують ректифікаційні та сорбційні методи [37].

Акрилова кислота також може бути одержана внаслідок окиснення пропану, однак даний процес має низьку активність та селективність [38 – 40]. Так, авторами роботи [39] у якості каталізаторів використано багатокомпонентні системи на основі оксидів перехідних металів; конверсія пропану становила менше 40 %, а селективність утворення АК не перевищувала 71 %.

Одержані ненасичені кислоти піддають естерифікації метанолом з утворенням відповідних естерів у присутності кислот, іонообмінних смол,

солей та інших каталізаторів. Реакція здійснюється відповідно у рідкій або газовій фазі за підвищеної температури та пониженому тиску. Наприклад, вихід естерів досягає 90 % під час естерифікації у присутності сульфокатіонітів за температури процесу від 373 К до 408 К та тиску, що не перевищує 1,18 кПа [32].

Запропоновано сумістити естерифікацію метакролеїну метанолом з прямим окисненням у присутності кисню або повітря. Одержання метакролеїну відбувається за рахунок каталітичного окиснення трет-бутанолу у газовій фазі [32]. Метакролеїн, що утворився піддають одночасному процесу естерифікації з метанолом та окисненню на Pd-Pb каталізаторі. Процес проходить у трифазній системі, де кисень або повітря у вигляді суспензії необхідно пропускати крізь рідку суміш метакролеїну, надлишкового спирту та каталізатора [32]. Надлишковий метанол та альдегід, що непрореагував спрямовують на рециркуляцію. Побічні продукти – оксосополуки, пропілен, метилформіат, МАК та інші. Таким чином, вдалось збільшити вихід ММА до 93 % та зменшити кількість стадій, проте незначний час роботи каталізатора, мала продуктивність реакційного об'єму та значні витрати на розділення зупиняють можливе промислове впровадження одержанням ММА даним методом.

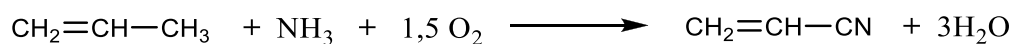
Зокрема, значна кількість робіт присвячена одержанню ММА шляхом окиснення ізобутилового спирту, яке відбувається з проміжним утворенням метакролеїну чи утворенням ізобутиратного альдегіду та ізобутиратної кислоти [41 – 43].

Отже, одержання акрилатів методом окиснення алкенів з їх наступною естерифікацією є доволі перспективним за рахунок простоти та малостадійності. Проте значними недоліками вказаного методу є велика ймовірність утворення вибухонебезпечних сумішей, складність апаратурного оформлення, зокрема і стадії розділення, присутність великої кількості різних побічних продуктів котрі необхідно видаляти [44 – 47] спричиняє значне збільшення витрат на виробництво. Крім того, сировина для одержання не є легко доступною [48].

1.1.3 Гідроліз нітрилів

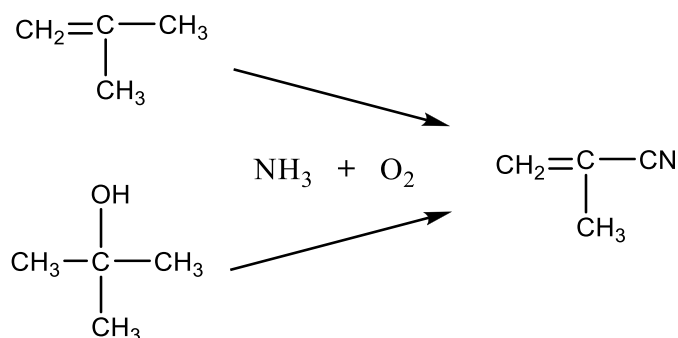
Одержання необхідних кислот та їх естерів відбувається методом окиснювального амонілізу алкенів при якому одержуються відповідні нітрили, які надалі піддають гідролізу водою або спиртом.

Так, за оптимальних температур 673-723 К одержують акрилонітрил методом синтезу пропілену і аміаку у присутності кисню:



У якості каталізатора використовують суміші оксидів таких металів, як, Fe, Bi, Co, Mo, Te, Sb, та ін. Також під час цього процесу утворюється ряд інших продуктів: ацетон, чадний газ, акролеїн, вуглекислий газ, синильна кислота, формальдегід, ацетальдегід і нітрил. Надлишок аміаку запобігає утворенню великої кількості побічних речовин [32]. Пізніше було створено багатокомпонентний селенферумтелуросовмісний каталізатор, котрий зміг забезпечити селективність утворення акрилонітрилу понад 86 % при стовідсотковій конверсії вихідного пропілену за оптимальної температури 593 К та часу контакту в межах 2-5 с [31].

Схожим методом відбувається і одержання метакрилонітрилу, де вихідною сировиною на заміну ізобутилену є трет-бутанол.

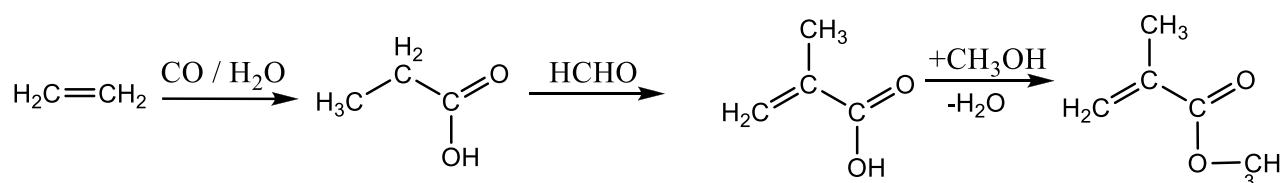


Складні каталітичні системи на основі оксидів молібдену, телуру та заліза є ефективними для цього процесу [49 – 51]. Вихід МАН становить понад 80 % [50].

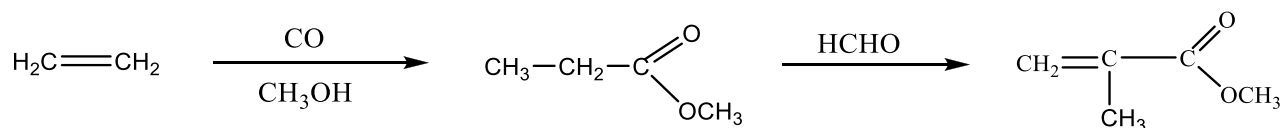
Синтезовані нітрили надалі направляють на гідроліз у присутності сульфатної кислоти за оптимальних темеператур 323-353 К, в результаті чого одержують відповідні сульфати амідів. В подальшому з метою одержання

Вагомою перевагою даного методу також є те, що у ньому відсутнє використання високотоксичних реагентів. Щоправда даний метод є багатостадійним і включає у себе стадію селективного окиснення, що зумовлює складність апаратурного оформлення, зокрема стадії розділення.

В подальшому схема одержання МАК зазнала вдосконалення, а саме запропоновано на першій стадії процесу методом гідрокарбонілювання етилену отримувати пропіонову кислоту, котру надалі подають на стадію альдольної конденсації з формальдегідом, внаслідок чого одержують МАК:



Отже, вдалось уникнути стадію селективного окиснення та зменшити загальну кількість стадій процесу. Процес промислового одержання ММА можна спростити до двох стадій, якщо першу стадію гідрокарбонілювання етилену здійснювати у присутності метанолу [31]:



Таким чином на першій стадії процесу одержують МП, у якості каталізатора використовують дифосфін паладію. У даному процесі селективність утворення метилпропіонату становить понад 99,0 %. Другою стадією є альдольна конденсація утвореного метилпропіонату і формальдегіду з одержанням ММА. Перевагою даного методу є висока конверсія вихідного реагенту і можливість одержання як ММА так і МАК, однак недоліком є сильний гідроліз метилпропіонату до пропіонової кислоти та утворення побічного продукту діетилкетону, що зменшує загальну селективність даного процесу. Також частка ММА у продуктах є незначною.

З літературних джерел відомо, що останніми роками у процесах альдольної конденсації з одержанням акрилатних мономерів автори різних робіт використовували каталізатори як основного так і кислотного типу.

Так, у роботі [53] вивчено процес альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом з утворенням ММА і МАК. Каталізатор використано кислотного типу, що містить оксиди бору та фосфору промотовані оксидом вольфраму. Мольне співвідношення WO_3/P_2O_5 становить 0,3. Вказаний каталізатор забезпечує за оптимальної температури 653 К та часі контакту 12 с сумарний вихід МАК і ММА 48,8 % при сумарній селективності їх утворення 49,1 %, що є недоліком. Мольне співвідношення МП:ФА становило 1:1. Побічними продуктами є пропіонова кислота та діетилкетон.

Вищезазначений каталізатор автори робіт [54, 55] використали для одержання акрилової та метакрилової кислоти. Вихід МАК становить 44,1 % у оптимальних умовах процесу при температурі 593 К та часі контакту 12 с на каталізаторі $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$. Побічний продукт даного процесу є діетилкетон, котрий теж можна виділяти як товарний продукт – метилметакрилат при цьому не утворюється. У свою чергу за оптимальної температури 623 К та часі контакту 8 с вихід акрилової кислоти досягає 50,7 %. Метилметакрилат не утворюється, а побічним продуктом є ацетон.

У роботі [56] авторами було реалізовано процес одержання МАК альдольною конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом на металфосфатних каталізаторах нанесених на силікагель. Метали були використані з наступного ряду W, Zr, Mo, Al, Ti, Zn, Sn, Fe, V. Співвідношення ПК:ФА становило 1:2, тобто був використаний надлишок формальдегіду. Джерелом формальдегіду був обраний безводний триоксан. Найкращим каталізатором серії є ванадій фосфатний з атомним співвідношенням V:Si:P, що становило – 1:8:2.2. Вихід за один прохід МАА досяг 58% за температури 593 К в розрахунку на формальдегід. У випадку використання водного розчину ФА практично на всіх каталізаторах продуктивність впала. Однак, каталізатор Sn:Si:P показав відносно високу ефективність навіть у присутності води. Вихід на цьому каталізаторі за один прохід становив 35.6% в розрахунку на формальдегід з селективністю утворення 74 %. Недоліком цього методу є використання надлишку ФА.

Варто зазначити, що попередні автори використовували каталізатори кислотного типу, однак автором роботи [57] Mamoгу Аі, у якості каталізатора сумісного одержання ММА і МАК було використано каталітичні системи основного типу на основі оксиду і гідроксиду цезію нанесених на сілікагель. Також ним були використані і інші метали такі як: Mg, Ba, Ca, Na, K, Rb, проте найкращі результати були досягнуті саме на цезієвому каталізаторі. Так оптимальними умовами процесу є температура 633 К та час контакту 12-14 с, за цих умов селективність утворення ММА і МАК становить 85,9 % з виходом цільових продуктів 12,04 % на каталізаторі Cs/Si та 91,5 % з виходом 12,85 % на каталізаторі CsOH/Si. Мольне співвідношення компонентів у реакційній суміші при цьому становило МП:ФА:М:Н₂О=1:0,2:1,5:0,5. Метанол додавали у реакційну суміш з метою зменшення гідролізу ММА до МАК. Також варто виділити те, що деактивований каталізатор легко регенерується потоком повітря за температури 673 К, однак його недоліком є мала конверсія реагентів.

Цим ж автором у роботі [58] була здійснена спроба проведення реакції метилпропіонату з метанолом без джерела формальдегіду. Каталізатори при цьому були використані з попередньої роботи, але з деякими модифікаціями. Так до цезієвого каталізатора нанесеного на силікагель було додано невеликі кількості срібла і цирконію. Завдяки таким модифікаціям Mamoгу Аі вдалось досягнути виходу ММА, що становив 16,8 % при селективності його утворення 60 % за температури 663 К та часі контакту 12 с.

Автори роботи [59] дослідили промотовані цеолітні каталізатори у процесі альдольної конденсації ПК і ФА з утворенням метакрилової кислоти. В цьому випадку активність була безпосередньо пов'язана з основністю цеоліту X, і збільшувалась в серії NaX<KX<CsX. Крім того, додавання Cs до CsX понад рівень іонообмінної потужності збільшує швидкість конденсації. Також авторами встановлено, що цезій-цеолітовий каталізатор не був настільки ж ефективний як каталізатор Cs нанесений на сілікагель промотований Ві, ймовірно через те, що важкі продукти блокують цеолітні мікропори.

James. F. Vitcha та Victor A. Sims присвятили ряд робіт [60 – 63] по дослідженню каталізаторів на основі сполук лужних металів у процесах альдольної конденсації з одержанням метилметакрилату та метилакрилату. Вони виявили, що борати і силікати лужних металів, а також гідроксиди і алюмосилікати є активними для вказаних процесів. Джерелом ФА був використаний його водний або спиртовий розчин. Так, оптимальні параметри здійснення процесу це температура 350 – 400 °С та дещо підвищений тиск, що зумовлює зниження часу контакту. Процес проводять із значним надлишком насиченого естеру (5-15):1 у присутності алюмосилікатів таких лужних металів: Са, Mg, Ва, та Sr. Конверсія становила 45 – 68 %, а вихід МА у перерахунку на формальдегід 74 – 96 %.

Незважаючи на те, що каталізатори основного типу підвищують активність формальдегіду, негативним наслідком їх використання є зростання частки побічних реакцій [64]. Встановлено, що вони спричиняють декарбоксілювання насиченої кислоти чи її естеру та сприяють диспропорціюванню формальдегіду внаслідок чого утворюється водень, вуглекислий газ та метанол, що у свою чергу знижує загальну селективність процесу [65]. Таким чином, надалі огляд літературних даних переважно був спрямований на пошук досліджень у яких йшла мова про розробку і використання активних каталізаторів кислотного типу.

Так авторами роботи [66] встановлено, що у присутності каталізатора кислотного типу на основі сумішей оксидів бору і фосфору, що промотовані кислотним цирконій оксидом вдалося досягнути селективність утворення акрилатів 65,4 % при меншій оптимальній температурі (623 К), ніж у роботі [53]. Використання оксиду цирконію у якості промотора дало можливість підвищити сумарну селективність утворення акрилатів на 16,3 % та дозволило понизити оптимальну температуру проведення процесу на 30 К. Авторами виявлено, що кількісний вміст промотора у каталізаторі практично не впливає на конверсію насиченого естеру, проте зі збільшенням вмісту ZrO_2 селективність утворення метакрилатів та їх вихід зростають. При збільшенні

мольного співвідношення вмісту оксиду цирконію понад 0,3 відбувається зниження селективності та виходу. Сумарний вихід метакрилатів за один прохід становить 63,2 % при сумарній селективності їх утворення 65,4 % за оптимальної температури 623 К. Авторами здійснено кінетичні дослідження на основі яких встановлено, що лімітуючою стадією реакції є процес адсорбції МП на поверхні каталізатора, а МАК синтезується конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом, що утворюються під час гідролізу МП.

Robert J. Davis у своїй роботі [67] вказав на можливість використання біфункціональних кислотно-основних каталізаторів альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом для отримання метакрилової кислоти. Каталізатори використані наступні: MgO, Cs, ZrO₂ просочені на силікагель та оксид алюмінію. Ним виявлено, що сильний основний каталізатор такий як MgO був неефективний для реакції. У свою чергу, на каталізаторі цезієвому просоченому в діоксид кремнію і оксид алюмінію вдалось досягнути високої селективності до 97%, проте конверсія не перевищувала 7%. Також було виявлено, що значний вплив наявності води, яка є продуктом реакції може спричинити низьку активність каталітичного процесу. Оборотно інгібування швидкості реакції водою дало несподіваний результат – діоксид кремнію виявився більш гідрофобним, ніж оксид алюмінію. Зазначено, що цирконієві каталізатори були досить стабільними в присутності води, проте селективність МАК в порівнянні чистого ZrO₂ і просоченого Cs/SiO₂ є меншою. Просочення основного оксиду цезію на кислотний ZrO₂ привели до підвищеної конверсії, проте селективність утворення МАК при цьому різко падає. Результати одержані автором свідчать про те, що кислотно-основні ділянки на поверхні каталізатора можуть бути ключовим елементом при створенні каталізаторів для синтезу метакрилової кислоти.

Авторами А. J. C. Pearsonet встановлено, що каталізатори з питомою площею 350 ÷ 1000 м²/г є більш ефективними у процесах конденсації естерів карбонових кислот з ФА та дають змогу використовувати невеликий надлишок естеру щодо ФА у реакційній суміші [68]. Відповідно каталізатори у яких

питома площа поверхні становить менше $10 \text{ м}^2/\text{г}$, тобто є дуже малою, швидше втрачають свою активність [69].

Авторами роботи [70] було розроблено активні каталізатори на основі сполук ванадію та фосфору з атомним співвідношенням V:Si:P 1:16:3,2 для процесів одержання акрилатів. Так, їм вдалося досягнути сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти що становив 53 %. Авторами було використано двохкратний надлишок метилпропіонату відносно метилалю, що був використаний у якості джерела формальдегіду. Метилаль у ході реакції розкладався до формальдегіду та метанолу і практично не був зафіксований серед продуктів реакції. При чотирикратному надлишку метилпропіонату вихід метакрилатів становив 70 %. Також авторами було зафіксовано, що використання перехідних металів таких як V, Nb, Ta у каталізаторі зменшує швидкість утворення побічного кетону у продуктах реакції [71].

Як і автором роботи [67] так і автором роботи [72] було зроблено каталітичну систему з сумішшю промоторів кислотного типу. У ході здійснених досліджень автором було встановлено, що вміст оксиду ванадію у якості другого промотору до оксиду вольфраму дозволяє збільшити вихід на 7 %, а селективність утворення акрилової кислоти на 3 %, порівняно з каталітичною системою без оксиду ванадію.

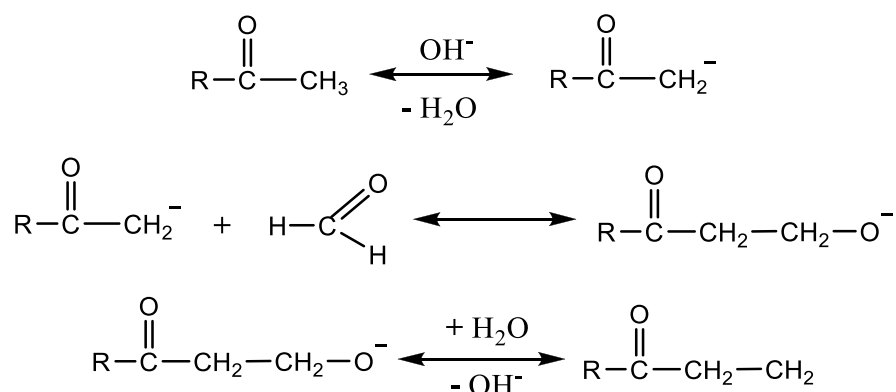
Можна зробити висновок, що важливі переваги методу одержання акрилатних мономерів альдольною конденсацією є відсутність використання високотоксичних кислот, невелика кількість побічних продуктів та мала загальна кількість стадій процесу, легкодоступність сировини такої як етилен, метанол та оксид вуглецю, або синтез-газ.

1.3 Механізм реакцій альдольної конденсації

Реакції альдольної конденсації карбонільних сполук ґрунтуються на підвищеній реакційній здатності атома водню в α -положенні до карбонільної групи [33, 73]. Ці реакції відбуваються в присутності кислотних або основних каталізаторів. При цьому одна зі сполук виступає карбонільною компонентою, а інша – метиленовою, залежно від характеру взаємодії між собою.

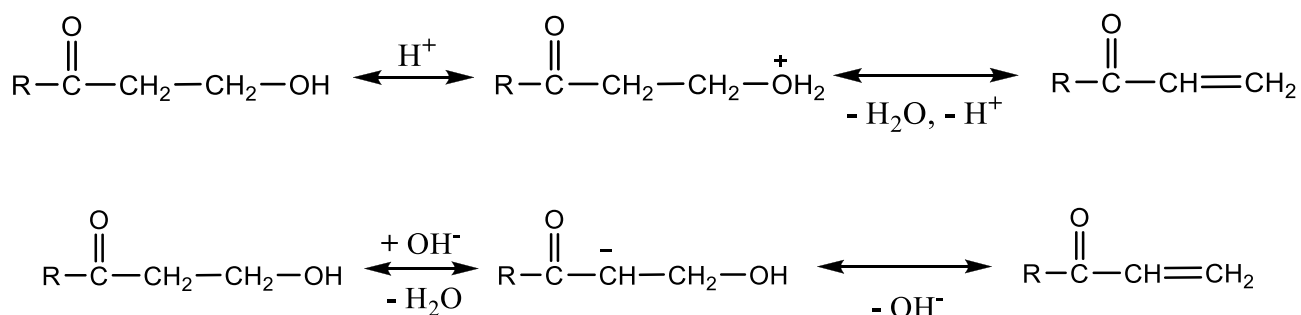
Карбонільною компонентою є сполука, яка містить у молекулі C=O-групу, а метиленою компонентою виступає сполука, яка містить у молекулі атом водню в α -положенні до карбонільної групи.

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

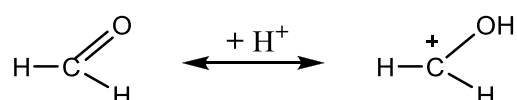


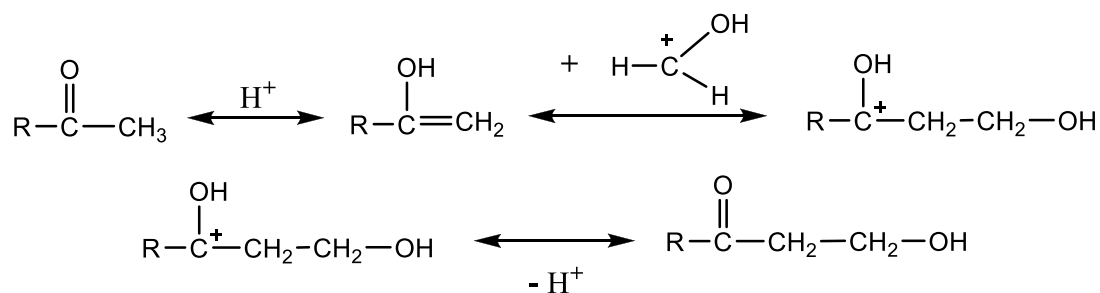
Утворений карбаніон атакує атом вуглецю C=O-групи карбонільної компоненти, який має частковий позитивний заряд. При цьому утворюється нова сполука – альдол. Усі стадії цього процесу є зворотними[33].

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



При кислотному каталізі катіон водню діє як на карбонільну, так і на метиленову компоненти; при цьому відбувається протонізація атома кисню карбонільної компоненти з утворенням карбокатиону, а метиленова компонента від дією катіона водню переходить в енольну форму[73]:





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

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

Відомі на сьогодні каталізатори процесу альдольної конденсації є недостатньою активні. Так, селективність утворення цільових продуктів у присутності каталізаторів основного типу є низькою, хоч вони і забезпечують високу конверсію. У свою чергу каталізатори кислотного типу в переважній більшості є високоселективними, проте вони не забезпечують достатню конверсію вихідних речовин, що спричиняє значні витрати на рециркуляцію непрореагованих реагентів. Також для досягнення високого виходу процесу дуже часто необхідно використовувати значні надлишки реагентів, що спричиняє збільшення витрати і втрати по сировині.

Оскільки метод одержання ММА і МАК за одну стадію, гетерогенно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук МП, ПК і ФА у присутності

метанолу та без нього є доволі перспективним, тому дослідження даного методу та створення основ технології є актуальним науковим завданням.

На нашу думку, доцільно є дослідити новий процес суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом і без нього, що повинно вплинути на зменшення гідролізу МП внаслідок наявності ПК у вихідній суміші, а також повинно дозволити рециркулювати ПК, утворену у процесі гідролізу. Окрім того, проведення одночасної реакції естерифікації метанолом повинно також підвищити утворення ММА у продуктах реакції внаслідок зменшення гідролізу МП. Додаткові дослідження вищезазначеного методу, його механізму та розроблення високоселективних і активних каталізаторів процесу зробили б можливим промислове одержання двох цінних мономерів ММА і МАК одночасно, з етилену всього в дві стадії.

Отже, *метою досліджень* є розроблення основ технології сумісного одержання ненасиченої карбонової кислоти та її естеру суміщеними реакціями конденсації та естерифікації у газовій фазі.

Для досягнення поставленої мети обрано наступні *завдання досліджень*:

1. Розробити ефективні каталізатори для процесу сумісного одержання ММА і МАК методом газозфазної суміщеної конденсації естеру насиченої карбонової кислоти і насиченою карбоною кислотою з ФА та естерифікації метанолом.

2. Встановити закономірності перебігу процесу суміщених реакцій газозфазної конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом на розроблених каталізаторах.

3. Дослідити каталітичні властивості розроблених каталізаторів у процесі конденсації ПК і ФА з М у газовій фазі.

4. Визначити фізико-хімічні властивості розроблених каталізаторів та встановити їх вплив на каталітичні властивості.

5. Встановити кінетичні закономірності процесу суміщених реакцій газозфазної конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом в ММА та МАК на найбільш ефективному каталізаторі.

6. Провести оптимізацію процесу суміщених реакцій газофазної конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом і без нього в ММА та МАК на найбільш ефективному каталізаторі; розробити технологічну основу процесу.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Методика приготування каталізаторів

При створенні каталізаторів процесу суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом у газовій фазі використовували водорозчинні сполуки та деякі сполуки котрі розчинялись у азотній кислоті, які мають елементи для відтворюваності необхідного складу каталізатора. У якості джерела бору використано борну кислоту H_3BO_3 , джерелом фосфору був – гідрофосфат амонію $(NH_4)_2HPO_4$, джерелом вольфраму була – фосфорно-вольфрамова гетерополікислота $H_7[P(W_2O_7)_6 \cdot nH_2O]$. Джерелами кальцію, цезію, натрію, стронцію та калію були – нітрати та карбонати цих елементів, джерело вісмуту – оксид вісмуту, джерело цирконію – оксохлорид $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ цирконію. У якості носія було використано силікагель, що мав питому площу поверхні $500 \text{ м}^2/\text{г}$.

Приготування каталізаторів було розділено на декілька послідовних етапів, оскільки при одночасному розчиненні або змішуванні наважок промоторів та гідрофосфату амонію і борної кислоти утворювався нерозчинний осад. Попередньо розраховану наважку промотора розчиняли у 20 мл дистильованої води (у випадку нерозчинності промотора у воді, його розчиняли у 20 мл азотної кислоти). До цього розчину додавали відповідну наважку силікагелю, перемішували і залишили просочуватися протягом 10 год. Після цього залишковий розчин зливали, вологий каталізатор просушували в сушильній шафі протягом 2 год за температури 393 К та прожарювали 6 год у муфельній печі за температури 703 К. Далі попередньо розраховані наважки гідрофосфату амонію і борної кислоти розчиняли у 20 мл дистильованої води, заливали охолоджений каталізатор після прожарювання, перемішували та залишали просочуватись на 10 год. В подальшому каталізатор повторно піддавали процесу сушіння протягом 2 год за температури 393 К та прожарювали 6 год при 703 К. У випадку приготування каталізатора з

сумішшю оксидів промоторів, кожен з промоторів проходив стадії розчинення, просочування селікагелем, просушування і прожарювання послідовно.

Для приготування каталізаторів процесу одержання акрилової кислоти використовували аеросил марок А-50 та А-380. Типова методика синтезу каталізаторів була наступною: у водному розчині димолібдату амонію (ДМА) диспергували аеросил. Потім до отриманої дисперсії додавали водний розчин гідрофосфату амонію. Приготування дисперсії здійснювалось під дією магнітної мішалки або механохімічної обробки (МХО) в кульовому планетарному млині. Після цього дисперсія сушилась на повітрі, а одержані зразки піддавались термообробці при 400°C протягом 8 годин. Деякі зразки отримано шляхом сухої МХО суміші вказаних компонентів. Параметри поруватої структури було розраховано з ізотерм адсорбції-десорбції азоту.

2.2 Методика визначення каталітичної активності

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

По завершенні досліду реактор продували інертним газом (аргоном) для видалення залишків реакційної суміші, які могли б спричинити закоксування каталізатора і таким чином вплинути на результати досліджень. Продукти реакції аналізували хроматографічним методом за допомогою полум'яно-

іонізаційного детектора. Хроматографічна колонка заповнена полісорбом-1, її довжина становить 3 м, внутрішній діаметр – 2 мм. Витрата газу-носія (гелію) – $0,22 \text{ см}^3/\text{с}$, водню – $0,40 \text{ см}^3/\text{с}$, повітря в полум'яно-іонізаційному детекторі – $2,00 \text{ см}^3/\text{с}$. Використовували програмований набір температури: після вколювання проби термостат колонки витримували 5 хв при температурі 393 К, після цього температуру підвищували до 458 К впродовж 15 хв та витримували при цій температурі 30 хв.

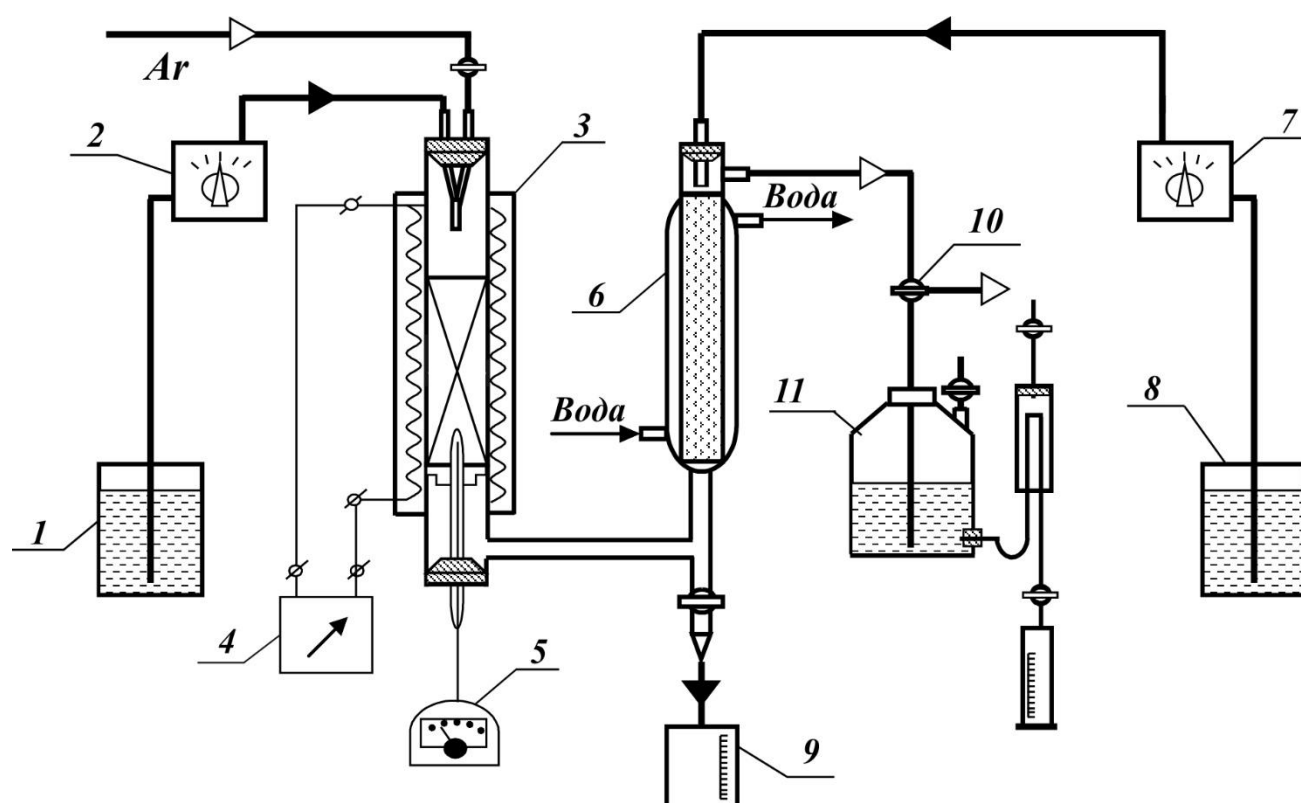


Рис. 2.1. Схема установки проточного типу для альдольної конденсації ММ з ФА в газовій фазі з утворенням ММА та МАК: 1 – ємність для реакційної суміші; 2 – насос-дозатор; 3 – реактор; 4 – термореле; 5 – термопара; 6 – зрошувальна колона; 7 – насос-дозатор; 8 – ємність з дистильованою водою; 9 – мірник;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

Температуру термостату детектора підтримували на рівні 473 К, а випарника – 443 К.

2.3 Методика визначення фізико-хімічних характеристик поверхні каталізаторів

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

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

2.4. Розрахунок швидкості утворення продуктів та параметрів процесу

Кількісний склад продуктів реакції визначали хроматографічно.

Швидкість, з якою утворювалися продукти, розраховували за формулою:

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

де W_i – швидкість утворення продукту, моль/(м²·с);
 n_i – кількість утвореного продукту, моль;
 $S_{\text{пит}}$ – площа питомої поверхні каталізатора, м²/г;
 $g_{\text{кат}}$ – маса каталізатора, г;
 t – час здійснення досліду, с.

Час контакту розраховували за формулою:

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

де τ_k – час контакту, с;
 V_n – швидкість потоку газової суміші, см³/с.
 $\rho_{\text{кат}}$ – густина каталізатора, г/см³;
 $g_{\text{кат}}$ – маса каталізатора, г.

Концентрація утворених продуктів:

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

де C_i – концентрація продукту, моль/л;
 Конверсію реагентів визначали за формулою:

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

де X_A – конверсія реагента А, %;
 n_A^0 – кількість реагента А на вході в реактор, моль;
 n_A^k – кількість реагента А на виході з реактора, моль.

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

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

де S_i^A – селективність утворення i -того продукту за реагентом A , %;
 n_A^i – кількість реагента A , що витратилась на утворення i -го продукту, моль.

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

$$n_{3,6-6} = \frac{\int_{3,6}^6 dV(r) dr}{\int_0^{\infty} dV(r) dr} \cdot 100\%$$

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

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

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

2.5. Об'єкти досліджень

Метилпропіонат (метилпропеноат)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	Молекулярна маса, г/моль	88
	Густина, кг/м ³	915
	Температура кипіння, К	353

Метилпропіонат – безбарвна рідина зі специфічним запахом, схожим на фруктовий. У промисловості виробляється карбонілюванням етилену в присутності метанолу. Використовується як розчинник, а також у виробництві фарб, лаків, інших важливих сполук, наприклад, метилметакрилату [33].

Формалін

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

Метакрилова кислота (2-метилпропенова кислота)

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

Метакрилова кислота – рідина з характерним різким запахом, у чистому вигляді безбарвна, добре змішується з водою та органічними розчинниками [74]. При зберіганні здатна до полімеризації. Метакрилова кислота застосовується для синтезу поліметакрилової кислоти, що використовується в харчовій промисловості, а також для синтезу естерів метакрилової кислоти (метакрилатів) – метилметакрилату, етилметакрилату та ін., полімери яких є широко розповсюдженими конструкційними матеріалами (плексиглас, оргскло).

Метилметакрилат (2-метилпропеноат)

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

Метилметакрилат – безбарвна масляниста рідина з характерним різким запахом, легко випаровується та займається [74]. При зберіганні здатний до полімеризації. Метилметакрилат застосовується для синтезу акрилових полімерів, зокрема, поліметилметакрилату, а також у виробництві органічного скла, лаків, фарб та інших покриттів, будівельних сумішей, у напівпровідниковій та електронній техніці, медицині тощо.

Пропіонова кислота

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

Пропіонова кислота – безбарвна їдка рідина з різким запахом, змішується з водою та органічними розчинниками [84]. У промисловості отримують карбонілюванням етилену, каталітичним окисненням пропаналу, як побічний продукт при парофазному окисненні вуглеводнів $\text{C}_4\text{-C}_{10}$. Використовують у виробництві ліків, гербіцидів, ароматичних речовин, пластмас, розчинників, пластифікаторів та ПАР [33].

Діетилкетон(3-пентанон)

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

Діетилкетон – безбарвна рідина, малорозчинний у воді, добре розчинний в етанолі та ефірах [84]. Використовується при виробництві гербіцидів та як розчинник.

Силікагель, використаний для приготування каталізаторів, має такі характеристики:

- питома площа поверхні – 500 м²/г;
- об'єм пор – 1,1 см³/г;
- середній радіус пор – 3,93 нм.

Метанол

CH ₃ OH	Молекулярна маса, г/моль	32,04
	Густина, кг/м ³	792
	Температура кипіння, К	337,5

Метанол – найпростіший одноатомний спирт, безбарвна рідина зі слабким спиртовим запахом. З водою змішується в будь-яких співвідношеннях. Добрий розчинник для багатьох органічних речовин. Горить синюватим полум'ям. Метиловий спирт — отруйна речовина, що діє на нервову і судинну системи людини. При потраплянні в організм людини 10 мл метанолу може призвести до важкого отруєння, до сліпоті; попадання 25-30 мл метанолу призводить до смертельного випадку. Найбільша його кількість іде на виробництво формальдегіду, який використовується для виготовлення карбамідних, меламінових і фенолформальдегідних смол. Значні кількості CH₃OH використовують у лакофарбовій промисловості для виготовлення розчинників при виробництві лаків. Крім того, його застосовують як добавку до рідкого палива для двигунів внутрішнього згорання, широко застосовується в лабораторній практиці як розчинник.

РОЗДІЛ 3

РОЗРОБЛЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ДОСЛІДЖУВАНОВОГО ПРОЦЕСУ

Розробка ефективних і активних каталітичних систем переважно є ключовим етапом на шляху до промислового впровадження великої кількості хіміко-технологічних процесів, оскільки каталізатори дають змогу використовувати м'якші умови здійснення реакції, підвищують селективність утворення цільових продуктів, дозволяють здійснювати реакції, які без них не відбуваються та отримувати нові продукти, тощо [75]. Використання каталітичних систем дозволяє зменшити витрату реагентів хімічних процесів, зокрема за рахунок кращого ступеня перетворення вихідної сировини, а також дозволяє уникнути застосування вибухонебезпечних або токсичних реагентів та проводити процес з високою селективністю утворення цільових продуктів, а значить значно зменшити вихід побічних, спрощуючи стадію виділення кінцевого продукту [76]. Саме тому, розробка високоселективних та активних каталізаторів, зокрема і для процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом є важливим етапом на шляху до впровадження основ технології одержання акрилатних мономерів – метилметакрилату та метакрилової кислоти.

Виходячи з попередніх досліджень [53, 66] у яких зазначено, що каталізатори на основі оксидів бору та фосфору промотовані оксидами цирконію і вольфраму, застосовують у процесах альдольної конденсації МП і ФА та ПК і ФА відповідно та забезпечують високу конверсію та прийнятний вихід ММА і МАК, доцільно було дослідити на активність ці каталітичні системи $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ та $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ у зазначеному процесі. Також з аналізу літературних даних виявлено [59], що використання Ві у якості промотора до цезієвого каталізатора нанесеного на силікагель забезпечило збільшення конверсії реагентів, тому також важливим є перевірка застосування

його у якості промотора до бор-фосфорного каталізатора, тобто створення $B_2O_3-P_2O_5-Bi_2O_3/SiO_2$ каталітичної системи. Варто зазначити, що на непромотованому бор-фосфорному каталізаторі, нанесеному на силікагель утворення цільових продуктів практично не відбувається.

3.1 Дослідження процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом в присутності $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ каталізатора промотованого індивідуальними оксидами вольфраму, цирконію і вісмуту

Дослідження процесу газофазної конденсація метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду здійснювали з використанням трьох каталізаторів $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$, $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ і $B_2O_3-P_2O_5-Bi_2O_3/SiO_2$. Загальна кількість активних компонентів у каталізаторі становила 20 % мас. Мольне співвідношення оксидів $B_2O_3:P_2O_5:WO_3$, $B_2O_3:P_2O_5:ZrO_2$ і $B_2O_3:P_2O_5:Bi_2O_3$ у каталізаторі становило відповідно 3:1:0,3. Таке співвідношення було обрано, виходячи з аналізу попередніх результатів подібних процесів [53, 66]. Дослідження відбувались при часі контакту 12 с в межах температур 563 – 683 К. Мольне співвідношення реагентів МП:ПК:ФА у реакційній суміші становило 1:1:2. Як джерело формальдегіду використовували 37% водний розчин формаліну.

Таблиця 3.1

Склад каталізаторів, промотованих індивідуальними оксидами перехідного елементу

Позначення	Компоненти	Мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:Me_xO_y$
K ₁	$B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2$	3:1:0.3
K ₂	$B_2O_3-P_2O_5-Bi_2O_3$	3:1:0.3
K ₃	$B_2O_3-P_2O_5-WO_3$	3:1:0.3

Окрім метилметакрилату в процесі також утворюється метакрилова кислота, яку можна виділити та подати на естерифікацію метанолом з утворенням MMA; побічний продукт – діетилкетон також можна виділяти та використовувати як товарний продукт.

При здійсненні процесу газофазної конденсації з використанням каталітичної системи $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ були одержані наступні результати: сумарна конверсія насиченого естеру і насиченої кислоти досить висока і зростає з підвищенням температури, а при температурі вище 653 К має значення понад 80 % (рис. 3.1). Також досягнуто високої селективності утворення МАК, котра при температурах 563-593 К становить понад 90 % (90,6 % при температурі 593 К). Оскільки МАК утворюється внаслідок альдольної конденсації ПК з ФА, а також внаслідок гідролізу MMA, тому селективність утворення MMA є досить низькою.

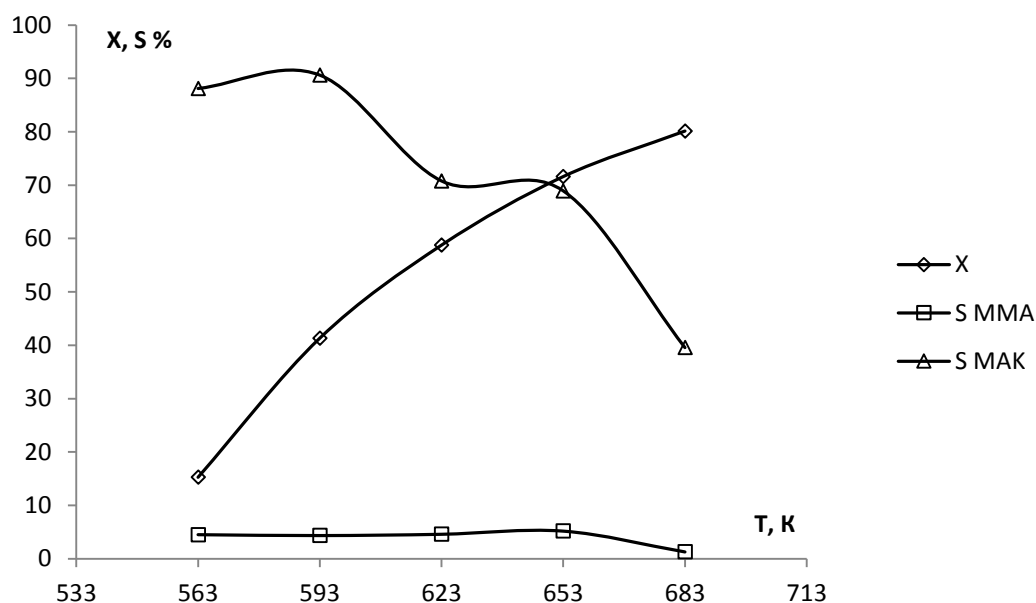


Рис. 3.1. Залежність параметрів процесу конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду від температури, час контакту 12 с, промотор оксид цирконію, X, % – сумарна конверсія МП і ПК.

При температурі понад 653 К селективність утворення МАК і MMA зменшується, в той час як селективність утворення товарного, але нецільового

продукту діетилкетону зростає, тому здійснювати процес конденсації МП, ПК і ФА при цих температурах доцільно лише в тих випадках коли існує на нього попит. Однак це ускладнить стадію розділення та підвищить затрати виробництва на підтримання високої температури процесу.

У випадку використання каталізатора $\text{V}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5\text{--Bi}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ для процесу конденсації МП, ПК і ФА (рис. 3.2) встановлено, що сумарна конверсія МП і ПК зростає з підвищенням температури, але порівняно з каталізатором промотованим оксидом цирконію досягає меншого максимального значення, яке становить 70 % при температурі 683 К. Селективність утворення МАК на даному каталізаторі в інтервалі температур 563 – 593 К також досягає значень понад 90 %, в той час як селективність ММА не перевищує 6 %. Утворений у процесі ДЕК при температурі 683 К має максимальну селективність 15 %, котра є меншою у порівнянні з бор-фосфорним каталізатором промотованим оксидом цирконію за цієї ж температури.

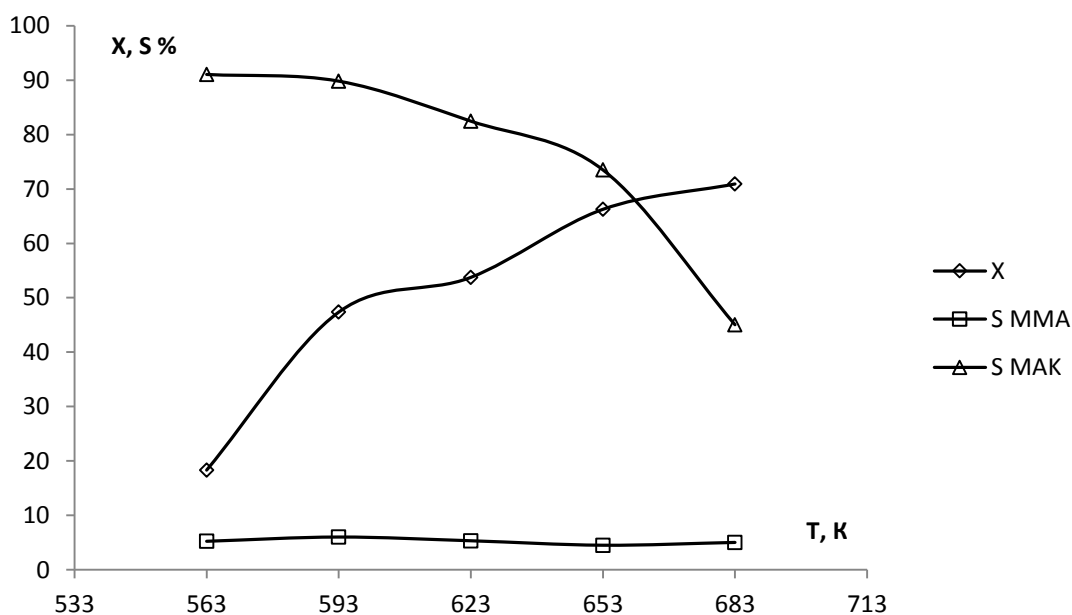


Рис. 3.2. Залежність параметрів процесу конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду від температури, час контакту 12 с, промотор оксид вісмуту, X, % – сумарна конверсія МП і ПК.

У результаті дослідження процесу сумісної конденсації МП, ПК і ФА у присутності $\text{V}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5\text{--WO}_3/\text{SiO}_2$ каталізатора отримано наступні дані

(рис. 3.3.): сумарна конверсія МП і ПК також зростає з підвищенням температури та досягає максимального значення, яке становить 79 % при температурі 683 К, яке є на 9 % більшим і на 1 % меншим в порівнянні з каталітичними системами промотованими оксидом вісмуту і оксидом цирконію відповідно. Селективність утворення МАК як і для вищезазначених каталізаторів є високою і досягає значень понад 91 % (93% при температурі 563 К) в інтервалі температур 563 – 593 К. За температур вище 593 К селективність утворення цільових продуктів зменшується внаслідок утворення побічних продуктів. Селективність утворення ММА не перевищує 2.5 % в усьому інтервалі досліджуваних температур.

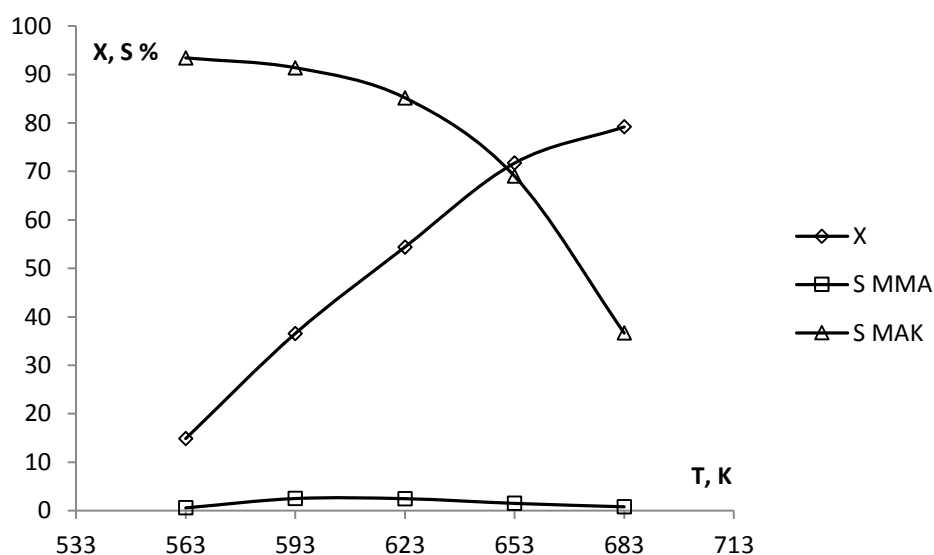


Рис. 3.3. Залежність параметрів процесу конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду від температури, час контакту 12 с, промотор оксид вольфраму, X, % – сумарна конверсія МП і ПК.

Максимальне значення сумарної селективності утворення ММА і МАК – 96,3 % (рис. 3.4.) одержано при температурі 563 К на бор-фосфорному каталізаторі промотованому оксидом вісмуту, проте сумарний вихід цільових продуктів становить лише 17,6 % внаслідок низької конверсії реагентів. Найбільший сумарний вихід – 53,1 % одержано при температурі 653 К на бор-фосфорному каталізаторі промотованому оксидом цирконію, сумарна селективність за цієї температури становить 74 %. Необхідно зазначити що

сумарна селективність утворення цільових продуктів у межах температур 563 – 593 К досягає значень понад 92 % на досліджуваних катализаторах.

Оптимальні умови одержання ММА та МАК в залежності від виробничих потреб можна змінювати. Так, якщо потрібно досягнути максимального виходу, то оптимальними умовами буде температура 653 К, час контакту 12 с та катализатор бор-фосфорний промотований оксидом цирконію. За цих умов сумарна конверсія процесу становить – 71,6 %, а сумарний вихід – 53,1 % який є найбільшим.

У випадку, коли потрібно досягнути максимальної селективності, оптимальним є катализатор $B_2O_3-P_2O_5-Bi_2O_3/SiO_2$ з мольним співвідношенням компонентів $B_2O_3:P_2O_5:Bi_2O_3 = 3:1:0,3$ відповідно, на якому досягається селективність 96,3 % за температури 563 К і часу контакту 12 с.

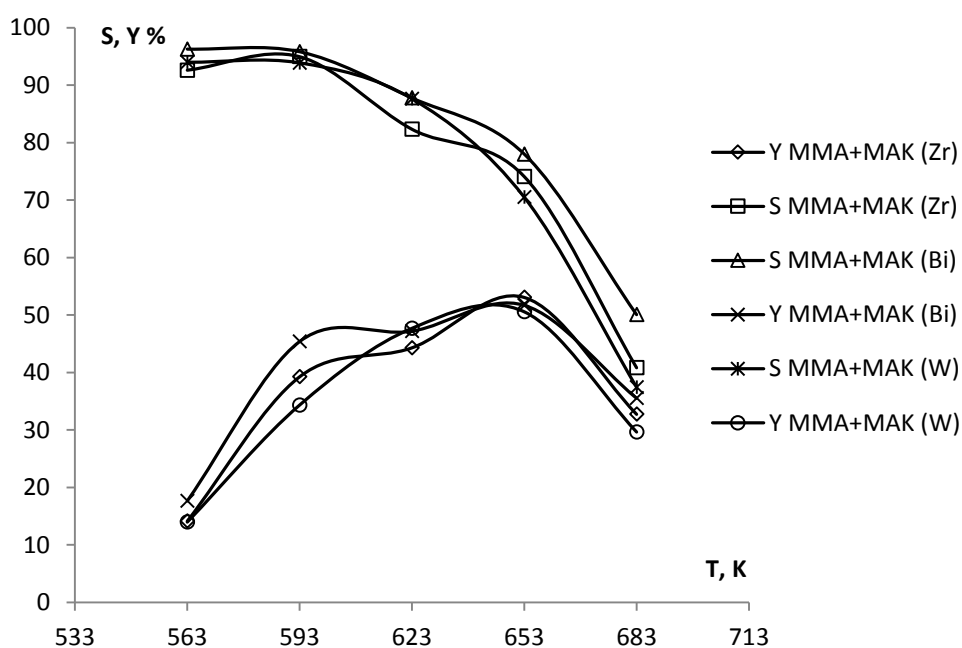


Рис.3.4. Залежність сумарної селективності та сумарного виходу ММА та МАК від температури здійснення процесу на досліджуваних катализаторах.

Для запобігання гідролізу ММА та збільшення його частки у продуктах реакції, та проведення суміщених процесів конденсації та естерифікації було вирішено додати метанол у реакційну суміш, що теоретично мало б змінити

рівновагу в бік утворення естеру. Дослідження додавання метанолу в реакційну суміш на параметри процесу сумісної конденсації МП, ПК і ФА на даних каталізаторах здійснювали у інтервалі температур 563 – 683 К та часі контакту 12 с. Мольне співвідношення реагентів становило метанол:МП:ПК:ФА = 1:1:1:2.

У результаті проведення експериментів виявлено, що додавання метанолу в реакційну суміш дійсно збільшує частку ММА в продуктах у всьому інтервалі температур. Особливо це помітно на каталізаторі промотованому оксидом цирконію (рис 3.5), де селективність утворення ММА зростає до 17,9 % при температурі 653 К. Для порівняння селективність утворення ММА у процесі без використання метанолу становила всього лиш 5.2 % за вказаної температури.

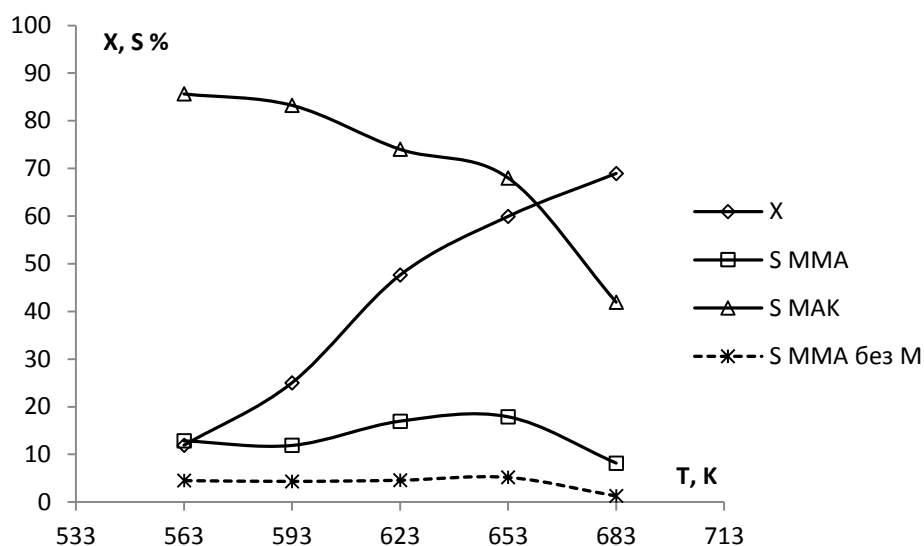


Рис.3.5. Залежність параметрів процесу сумісних реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом від температури, час контакту 12 с, промотор оксид цирконію, X, % – сумарна конверсія МП і ПК.

У випадку використання каталізатора промотованого оксидом вісмуту у процесі сумісних реакцій конденсації і естерифікації (рис 3.6.) додавання метанолу також збільшило частку ММА на всьому інтервалі температур, однак селективність його утворення зросла не так суттєво (в порівнянні з промотором оксидом цирконію) лише до 10% за температури 623 К.

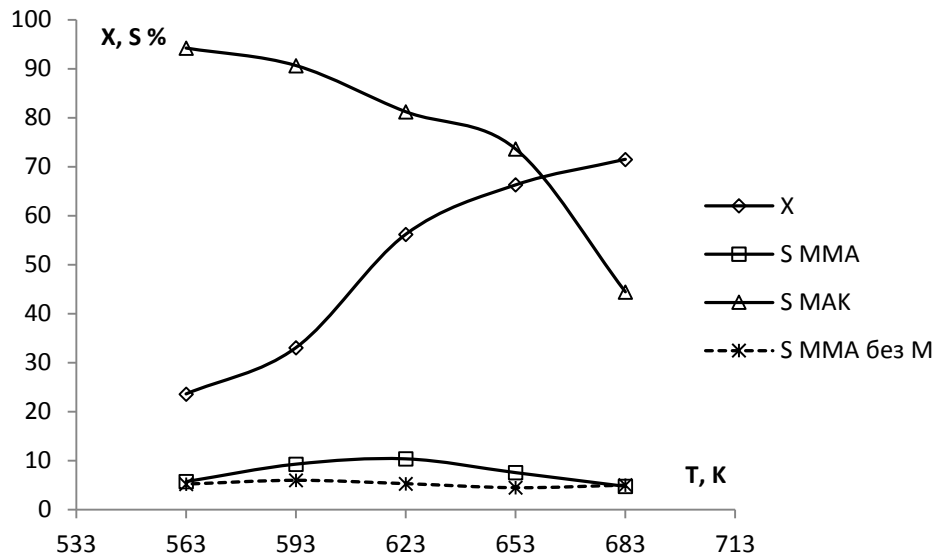


Рис.3.6. Залежність параметрів процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом від температури, час контакту 12 с, промотор оксид вісмуту, $X, \%$ – сумарна конверсія МП і ПК.

Так само зростає частка MMA у продуктах реакції і на каталізаторі промотованому оксидом вольфраму (рис 3.7.).

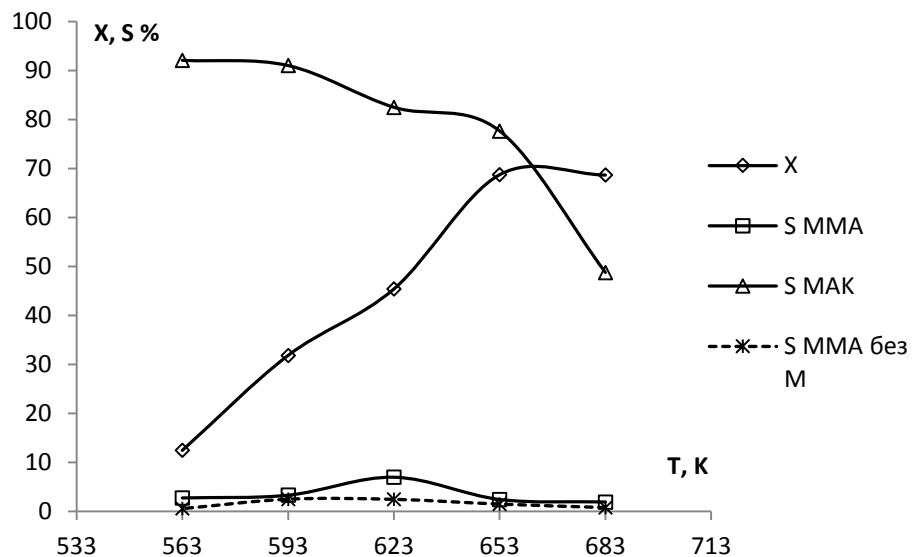


Рис.3.7. Залежність параметрів процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом від температури, час контакту 12 с, промотор оксид вольфраму $X, \%$ – сумарна конверсія МП і ПК.

Збільшення селективності утворення MMA відбувається на 4 % до 6,9 %. Слід зазначити, що додавання метанолу зменшило сумарну конверсію метилпропіонату і пропіонової кислоти на всіх досліджених системах в інтервалі заданих температур.

Отже, збільшення селективності утворення MMA є більш суттєвим на каталізаторі промотованому оксидом цирконію, тому цей каталізатор можна вважати оптимальним у даному процесі.

Також встановлено, що вміст метанолу у реакційній суміші окрім збільшення частки MMA у продуктах збільшує і сумарну селективність одержання MMA і МАК (рис 3.8.). Зокрема, на каталізаторі промотованому оксидом вісмуту вдалось досягнути сумарної селективності 100% при температурах 563 К та 593 К, сумарний вихід MMA і МАК за даної температури становить 23 % і 33 % відповідно. Стосовно сумарного виходу, то його збільшення є незначним в порівнянні з результатами без введення метанолу у реакційну суміш, що пояснюється зниженням конверсії реагентів.

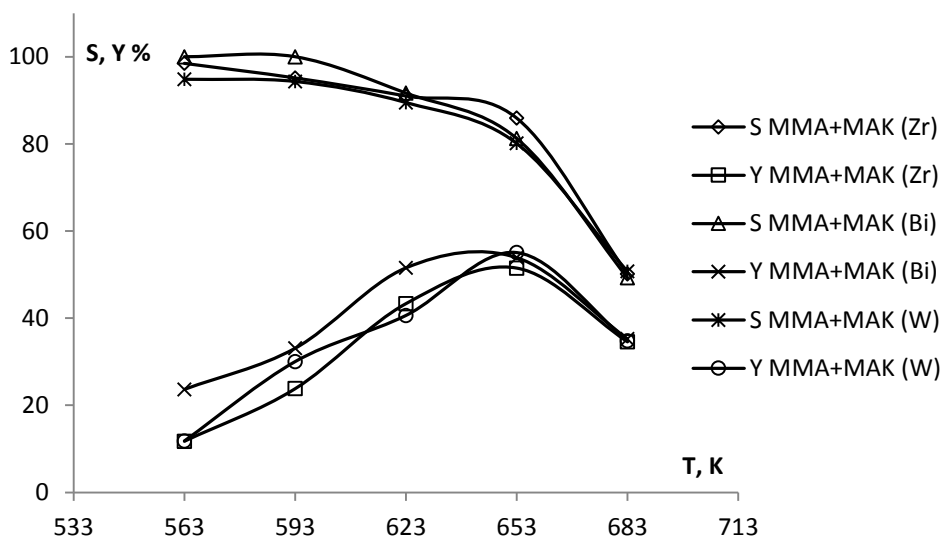


Рис.3.8. Залежність сумарної селективності та сумарного виходу MMA та МАК від температури здійснення процесу на досліджуваних каталізаторах.

Оптимальними умовами одержання MMA та МАК у процесі з додаванням метанолу у реакційну суміш будуть час контакту 12 с та температура 653 К, за цих умов найбільший сумарний вихід становить 55 % на

каталізаторі промотованому оксидом вольфраму. Однак селективність утворення ММА за вказаних умов є вища на каталізаторі промотованому оксидом цирконію, а сумарний вихід всього лиш на 3,5 % менший.

У випадку створення безвідходного виробництва оптимальним каталізатором можна вважати $B_2O_3-P_2O_5-Bi_2O_3/SiO_2$, оскільки за температури 593 К яка буде для нього оптимальною, селективність утворення цільових продуктів становить 100 %.

Отже, каталітичні системи $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$, $B_2O_3-P_2O_5-Bi_2O_3/SiO_2$ та $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ є селективними і активними для процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом у газовій фазі з утворенням метакрилатів. Однак селективність утворення метилметакрилату (більш цінного) є досить низькою, що пов'язано зокрема і з його гідролізом та утворенням внаслідок цього метакрилової кислоти. В роботах [77, 78] зазначено, що додавання метанолу спричиняє зменшення гідролізу, у чому ми і переконались ввівши метанол у реакційну суміш. Варто зазначити, що у даних роботах були використані каталізатори основного типу [79]. Однак, досліджені каталізатори є кислотного типу, а тому є різниця у механізмах проходження процесів. З метою зменшення кислотності поверхні каталізатора і перевірки можливості використання основних оксидів у якості промоторів, доцільно до складу $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ каталізатора, на якому одержано вищу селективність утворення ММА ввести промотор основного типу.

3.2 Дослідження процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом у присутності каталізатора $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$, промотованого сумішшю основного оксиду з оксидом перехідного металу ZrO_2

Відомо, що каталізатори основного типу, що містять сполуки лужних та лужноземельних металів є активні у процесах альдольної конденсації, зокрема це оксиди натрію та калію, оксид або гідроксид цезію нанесені на силікагель [57, 80]. Вихід цільових продуктів на цих каталізаторах є низьким унаслідок

низької конверсії вихідних реагентів, проте вони забезпечують високу селективність за продуктами реакції. Тому з метою перевірки можливості підвищення селективності утворення ММА до складу $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ каталізатора, який забезпечує високу сумарну конверсію метилпропіонату і пропіонової кислоти (також вищу селективність утворення ММА у порівнянні з промоторами оксидом вісмуту і оксидом вольфраму) у процесі конденсації з формальдегідом без метанолу, додати ще один промотор – основний оксид, а саме оксиди натрію, калію, цезію та кальцію.

Склад досліджених каталізаторів наведено в (табл. 3.2.). З літературних джерел відомо, що мольне співвідношення вмісту промотора до вмісту фосфору яке становить 0.3 є оптимальним у бор-фосфорному каталізаторі [53, 66], а його збільшення або зменшення зумовлює падіння селективності утворення і виходу цільових продуктів, тому сумарний вміст суміші промоторів було також обрано 0.3. Дослідження здійснювали при часі контакту 12 с в інтервалі температур 563 – 683 К. Мольне співвідношення МП:ПК:ФА у реакційній суміші становило 1:1:2.

Таблиця 3.2

Склад каталізаторів, промотованих сумішшю основного оксиду та оксиду перехідного металу ZrO_2

Позначення	Компоненти	Мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:ZrO_2:Me_xO_y$
K ₄	$B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-Cs_2O$	3:1:0.15:0.15
K ₅	$B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-Na_2O$	3:1:0.15:0.15
K ₆	$B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-K_2O$	3:1:0.15:0.15
K ₇	$B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-CaO$	3:1:0.15:0.15

Здійснивши дослідження каталітичної активності розроблених каталізаторів у процесі конденсації МП, ПК і ФА встановлено, що конверсія

вихідних реагентів зростає з ростом температури на усіх каталізаторах. Максимального значення конверсії досягнуто за температури 683 К на каталізаторі промотованому сумішшю оксидів цирконію та натрію (рис 3.9.), яке становить 75,2 %. Порівняно з каталізатором промотованим індивідуальним оксидом цирконію відбулось зменшення сумарної конверсії процесу на усьому інтервалі досліджуваних температур, що свідчить про негативний вплив вмісту основного оксиду і підтверджує літературні дані проте що у разі використання основних оксидів у складі каталітичної системи – конверсія реагентів є низькою. Так у присутності каталізатора K_6 , промотованого сумішшю оксидів цирконію і калію сумарна конверсія МП і ПК є найнижчою і зростає від 23,1 % при 563 К до 65,5 % при 683 К.

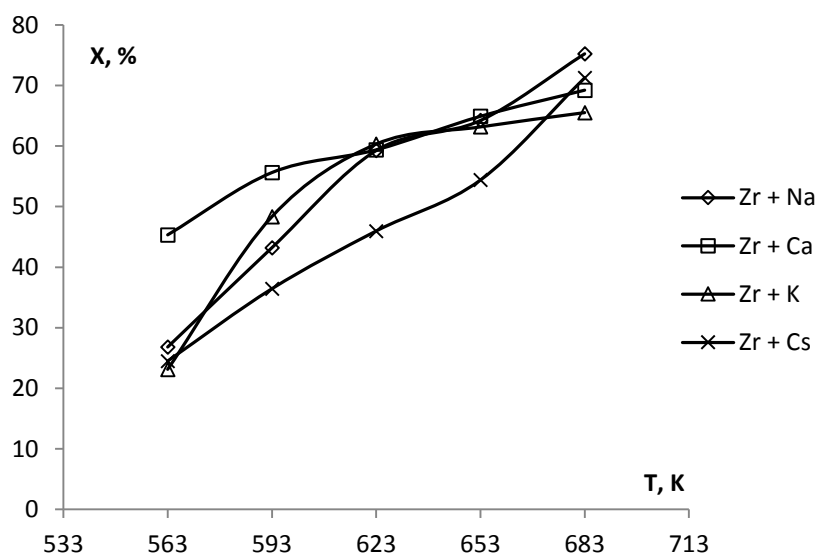


Рис.3.9. Залежність сумарної конверсії метилпропіонату та пропіонової кислоти від температури на досліджуваних каталізаторах, час контакту 12 с, $X, \%$ – сумарна конверсія МП і ПК.

Залежність сумарної селективності утворення ММА і МАК зображено на (рис 3.10.). Найвищі значення селективності утворення цільових продуктів досягнуто в інтервалі температур 563 – 623 К понад 90 % на усіх каталітичних системах.

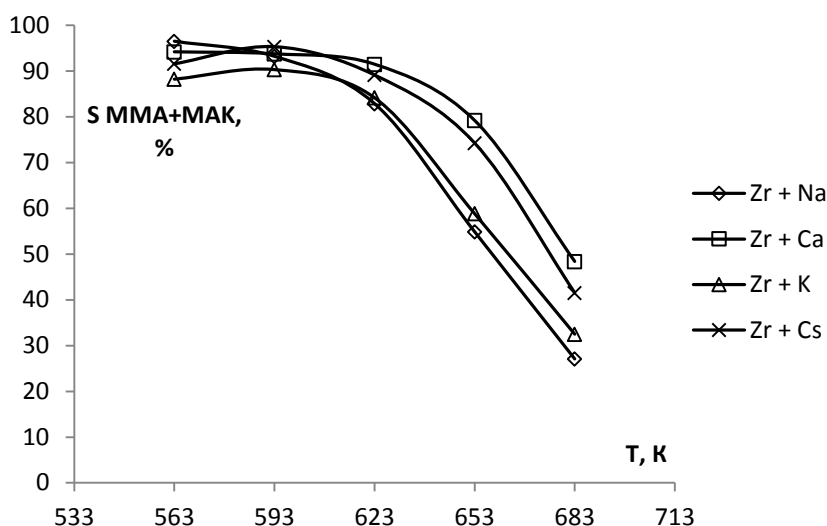


Рис.3.10. Залежність сумарної селективності MMA і МАК від температури на досліджуваних каталізаторах, час контакту 12 с.

Зі збільшенням температури понад 653 К утворення цільових продуктів різко падає внаслідок збільшення проходження побічних реакцій з утворенням діетилкетону. Максимального значення сумарної селективності досягнуто на каталізаторі промотованому сумішшю оксидів цирконію і натрію, яке становить 96,5 % і досягнуто за температури 563 К.

Порівнюючи з каталізаторами промотованим індивідуальними оксидами перехідних металів, зокрема оксидом цирконію вдалось досягнути збільшення селективності утворення MMA у процесі без додавання метанолу у реакційну суміш лише на каталізаторі К₄. На усіх інших каталізаторах очікуваного збільшення селективності не відбулось.

Сумарний вихід MMA і МАК має максимум (рис. 3.11.), який досягнуто за температури 623 К на усіх каталітичних системах. Найбільше значення 54,3 % досягнуто на каталізаторі промотованому сумішшю оксидів цирконію і кальцію, проте селективність утворення більш цінного продукту MMA на даному каталізаторі є дуже малою.

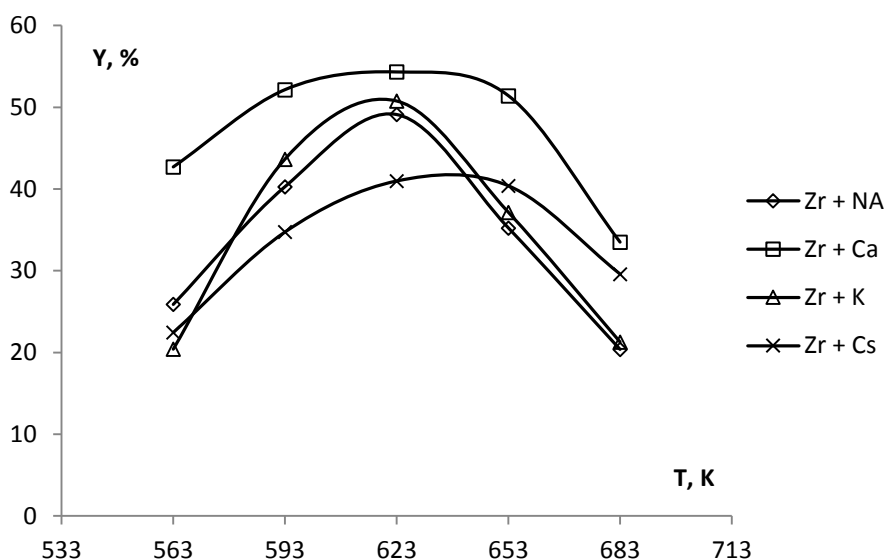


Рис.3.11. Залежність сумарного виходу ММА і МАК від температури на досліджуваних каталізаторах, час контакту 12 с.

Як видно з таблиці 3.3., незважаючи на те, що найбільше значення сумарної селективності одержано на каталізаторі промотованому сумішшю оксидів цирконію і натрію, а вихід найвищий на каталізаторі промотованому сумішшю оксидів цирконію і кальцію, найвищу селективність утворення ММА має каталізатор промотований сумішшю оксидів цирконію і цезію на всьому інтервалі досліджуваних температур. Таким чином цей каталізатор є оптимальний за селективністю утворення ММА з-поміж даної серії, а оптимальними умовами для нього є температура 623 К та час контакту 12 с за яких вихід цільових продуктів становить 41,0 %.

Оскільки найкращою за селективністю утворення метилметакрилату є каталітична система $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-Cs_2O$ у процесі без додавання метанолу до складу реагентів, було вирішено перевірити саме її у процесі суміщених реакцій конденсації і естерифікації метанолом.

Таблиця 3.3.

Вплив суміші основного оксиду і оксиду цирконію на каталітичні властивості каталізатора $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ в процесі сумісної конденсації метилпропіонату і пропіонової кислоти з формальдегідом; температура 563 ÷ 683 К

Каталізатор	T, К	X, %	S _{ММА} , %	S _{МАК} , %
K ₄ B-P-Zr-Cs	683	71,3	4,1	37,4
	653	54,4	9,0	65,3
	623	46,0	10,4	78,7
	593	36,4	6,3	89,0
	563	24,5	5,5	86,1
K ₅ B-P-Zr-Na	683	75,2	0,4	26,7
	653	64,2	1,7	53,2
	623	59,3	3,3	79,6
	593	43,2	4,3	88,9
	563	26,8	1,1	95,4
K ₆ B-P-Zr-K	683	65,5	0,7	31,8
	653	63,2	2,3	56,5
	623	60,3	4,5	79,6
	593	48,3	4,9	85,4
	563	23,1	2,9	85,3
K ₇ B-P-Zr-Ca	683	69,2	1,5	46,9
	653	64,9	2,1	77,2
	623	59,4	3,8	87,7
	593	55,6	4,7	89,1
	563	45,3	3,7	90,5

Додавання метанолу (рис. 3.12) у реакційну суміш не тільки збільшило селективність утворення ММА, а також і сумарний вихід цільових продуктів. Так максимальне значення селективності та виходу досягнуто за температури 623 К і становить 15,7 % та 47,6 %, які на 5,3 % і 6,6 % відповідно вищі, ніж у процесі без метанолу. Проте, порівнюючи з каталітичною системою з індивідуальним промотором оксидом цирконію, то у процесі з метанолом кращою буде саме остання, оскільки як селективність утворення цільових продуктів, зокрема і ММА, так і вихід є вищі саме на ній.

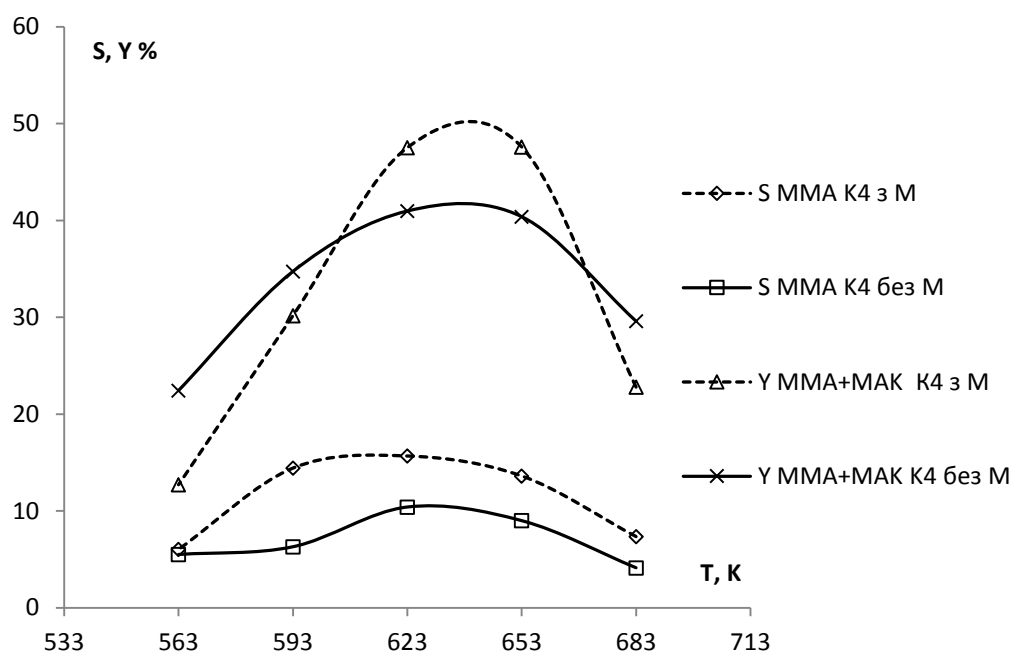


Рис.3.12. Залежність селективності MMA і сумарного виходу MMA і МАК від температури в присутності метанолу, промотор суміші оксидів цирконію і цезію, час контакту 12 с.

Отже, розроблені каталітичні системи з сумішшю промоторів основного оксиду і оксиду цирконію, також є активними та селективним для процесу суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом, так і без нього. Однак недоліками цих систем є зменшення конверсії вихідних реагентів внаслідок чого зменшується і вихід цільових продуктів. Також бажаного збільшення селективності утворення MMA було одержано лише у процесі без метанолу на 4 %, в той час як у процесі з метанолом відбулось навпаки зниження на 2,2 %.

У подальших дослідженнях доцільно було спробувати модифікувати кислотність поверхні каталізатора шляхом введення до складу $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ суміші промоторів кислотного типу, оскільки у літературних джерелах є інформація про використання суміші двох промоторів кислотного типу при введенні яких у каталітичну систему одержано кращі результати досліджень в порівнянні з індивідуальними [72, 81].

3.3. Дослідження процесу сумішених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом у присутності каталізатора $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$, промотованого сумішшю оксидів кислотного типу

Відомо з літературних даних, що застосування у якості промоторів суміші оксидів перехідних металів, зокрема у каталітичній системі $B_2O_3:P_2O_5:V_2O_5:WO_3$ зумовлює суттєве підвищення виходу цільових продуктів у процесі альдольної конденсації з одержанням акрилової кислоти [72]. Таким чином з метою збільшення виходу цільових продуктів досліджуваного процесу були створені каталізатори на основі суміші нанесених на силікагель оксидів бору та фосфору, що промотовані сумішами оксидів цирконію, вісмуту, вольфраму і стронцію. Загальна кількість активних компонентів у каталізаторі становила 20 % мас. Мольне співвідношення оксидів B_2O_3 та P_2O_5 у каталізаторі становило відповідно 3:1. Вміст оксидів промоторів обрано так, щоб мольне співвідношення компонентів $B_2O_3:P_2O_5:X:Y$ становило 3:1:0,15:0,15, де X, Y – оксиди перехідних металів з ряду ZrO_2 , Bi_2O_3 , SrO , WO_3 (співвідношення вказані відносно вмісту оксиду фосфору). Досліджували наступні пари промоторів $ZrO_2:Bi_2O_3$, $ZrO_2:SrO$, $Bi_2O_3:SrO$, $Bi_2O_3:WO_3$, $WO_3:SrO$, $ZrO_2:WO_3$. Склад досліджених каталізаторів наведено в табл. 3.4.

Для досліджень використовували суміш МП:ПК:ФА=1:1:2. Як джерело ФА використовували формалін 37 %, який готувався перед початком експериментів. Температуру здійснення процесу конденсації МП, ПК і ФА змінювали в межах 563 – 683 К, час контакту становив 12 с. Продукти реакції аналізували за допомогою методу газової хроматографії.

Таблиця 3.4.

Склад каталізаторів, промотованих сумішшю оксидів кислотного типу

Позначення	Компоненти	Мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:Me_xO_y:Me_xO_y$
K ₈	$B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-Bi_2O_3$	3:1:0.15:0.15
K ₉	$B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-SrO$	3:1:0.15:0.15
K ₁₀	$B_2O_3-P_2O_5-Bi_2O_3-SrO$	3:1:0.15:0.15
K ₁₁	$B_2O_3-P_2O_5-Bi_2O_3-WO_3$	3:1:0.15:0.15
K ₁₂	$B_2O_3-P_2O_5-WO_3-SrO$	3:1:0.15:0.15
K ₁₃	$B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3$	3:1:0.15:0.15

Результати досліджень процесу конденсації МП, ПК і ФА у присутності $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ каталітичних систем з різними сумішами промоторів кислотного типу дозволили встановити, що конверсія вихідних реагентів зростає з ростом температури в присутності усіх досліджених каталізаторів (рис. 3.13.).

Так, на каталізаторі, промотованому $ZrO_2:Bi_2O_3$, конверсія МП і ПК досягає найбільшого значення при температурі 683 К і становить 81,9 %, а найменше значення конверсії (16,4 %) спостерігається при температурі 563 К на каталізаторі, промотованому $Bi_2O_3:SrO$. Оскільки оксид стронцію є основним, це в черговий раз підтверджує те, що конверсія процесу на каталізаторах з використанням основних оксидів у якості промоторів є доволі низькою

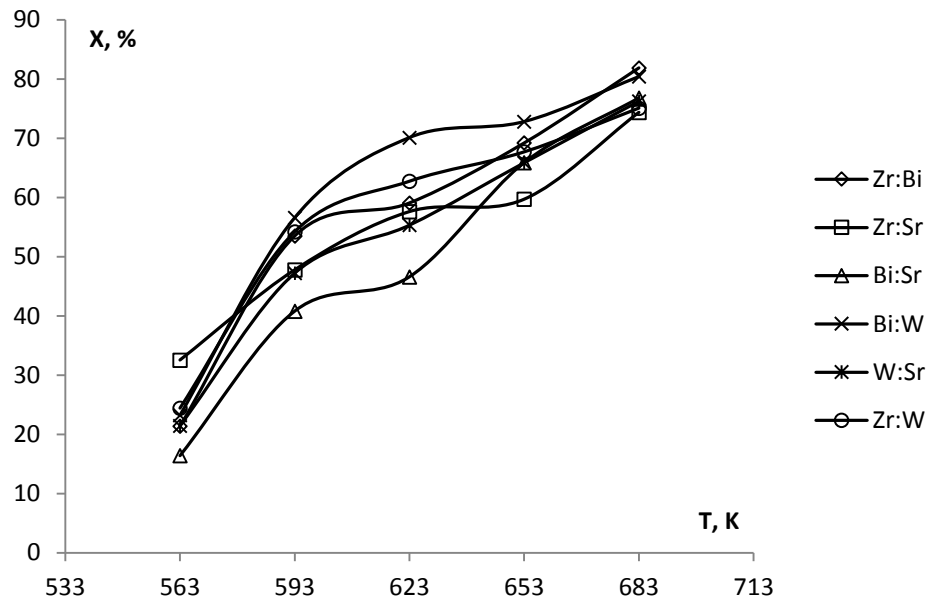


Рис.3.13. Залежність сумарної конверсії вихідних реагентів метилпропіонату і пропіонової кислоти від температури, час контакту 12 с, X, % – сумарна конверсія МП і ПК.

Встановлено, що сумарна селективність утворення ММА та МАК, як і для каталізаторів з індивідуальними промоторами так і для каталізаторів з сумішшю промоторів кислотного і основного типу, так і в даному випадку спадає з ростом температури що пов'язано з тим, що при температурах вище 623 К активно відбувається процес утворення ДЕК (рис. 3.14.). Найвищого значення сумарної селективності утворення ММА та МАК досягнуто при температурі 563 К на каталізаторі, промотованому оксидами $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{SrO}$ і становить 100 %. Слід зазначити, що на усіх досліджених каталізаторах сумарна селективність в інтервалі температур 563 – 593 К коливається в межах 94 – 98 %, тобто розроблені каталізатори є високоселективними. Порівнюючи з індивідуальними промоторами оксидами цирконію, вольфраму і вісмуту вдалось досягнути збільшення сумарної селективності процесу в інтервалі заданих температур на усіх розроблених каталітичних системах у процесі без метанолу.

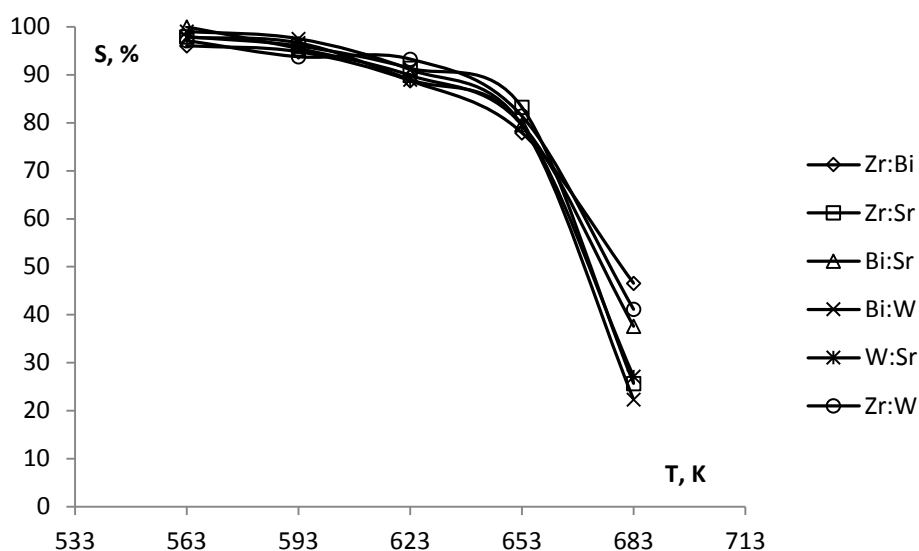


Рис.3.14. Залежність сумарної селективності утворення метилметакрилату та метакрилової кислоти від температури, час контакту 12 с.

Також встановлено, що сумарний вихід цільових продуктів суттєво зростає з підвищенням температури до 623 К на всіх досліджуваних каталізаторах (рис. 3.15.), що пов'язано з одночасним збільшенням конверсії вихідних реагентів МП і ПК при цих температурах.

При підвищенні температури понад 623 К сумарний вихід ММА та МАК знижується внаслідок зменшення селективності утворення цільових продуктів та збільшення виходу побічного продукту при високих температурах. Найвищий вихід естеру і кислоти одержано в присутності каталізатора, промотованого сумішшю оксидів $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$ при температурі 623 К – 63,9 % з сумарною селективністю утворення цільових продуктів – 91,4 %. Таким чином, оптимальним за сумарним виходом метакрилатів є каталітична система на основі оксидів бору і фосфору, промотована сумішшю оксидів $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$.

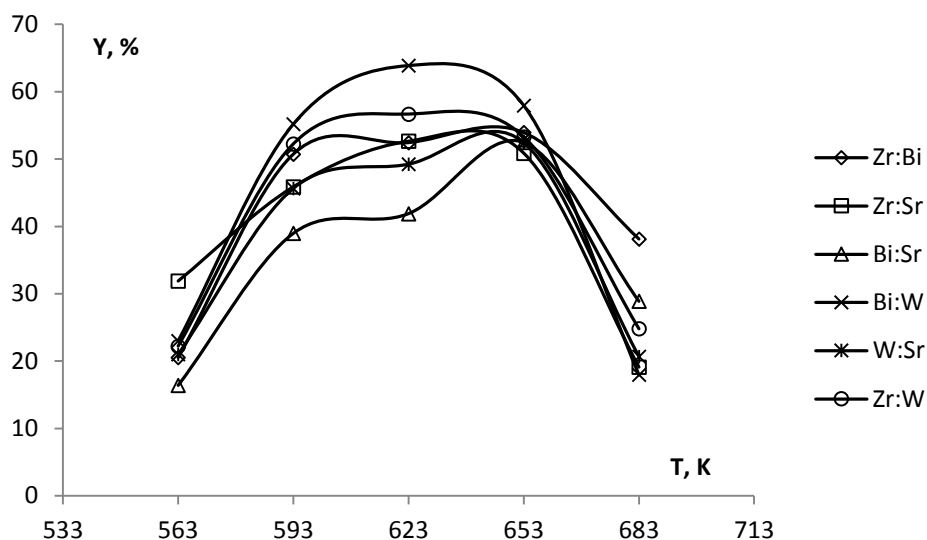


Рис. 3.15. Залежність сумарного виходу ММА та МАК від температури здійснення процесу, час контакту 12 с.

Встановлено що, сумарний вихід цільових продуктів за один прохід на катализаторі з сумішшю промоторів оксидів $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{SrO}$ на якому досягнуто найвищої сумарної селективності за температури 563 К становить 16,3 %, однак конверсія реагентів є низькою. У випадку створення безвідходного виробництва цей катализатор буде оптимальним. Однак порівнюючи з катализатором промотованим індивідуальним оксидом вісмуту, на якому щоправда у процесі з метанолом також було досягнуто селективності утворення 100 % вихід цільових продуктів є менший на 7 % за вказаної температури.

Також активною з даної серії катализаторів є каталітична система промотована сумішшю оксидів $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$. На цьому розробленому катализаторі оптимальними умовами одержання ММА і МАК є температура 593 К і час контакту 12 с при яких сумарний вихід акрилатів становить 55,2 % з сумарною селективністю утворення 97,5 %.

Однак, як видно з таблиці 3.4., найбільшу селективність утворення ММА котрий є більш цінним продуктом одержуємо на катализаторі промотованому сумішшю оксидів $\text{ZrO}_2:\text{WO}_3$, тому саме цей катализатор буде оптимальним за виходом ММА з врахуванням рециркуляції вихідних реагентів.

Таблиця 3.5.

Вплив суміші кислотних оксидів на каталітичні властивості $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ каталізатора в процесі конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду; температура 563 – 683 К

Каталізатор	T, К	X, %	S _{ММА} , %	S _{МАК} , %
К ₈ B–P–Zr– Bi	683	81,9	1,5	45,1
	653	69,2	3,6	74,4
	623	59,1	5,1	83,7
	593	53,5	2,3	92,5
	563	21,4	3,0	93,1
К ₉ B–P–Zr– Sr	683	74,4	1,4	24,3
	653	59,7	3,8	81,4
	623	57,6	4,8	86,6
	593	47,8	2,7	93,4
	563	32,6	4,4	93,6
К ₁₀ B–P–Bi–Sr	683	76,8	2,9	34,7
	653	65,9	2,6	77,0
	623	46,6	3,0	86,9
	593	40,8	3,1	92,4
	563	16,4	3,8	96,2
К ₁₁ B–P– Bi–W	683	80,4	0,8	21,5
	653	72,8	3,0	76,6
	623	70,1	2,0	89,1
	593	56,6	1,4	96,1
	563	23,2	3,8	95,3
К ₁₂ B–P–W–Sr	683	76,2	1,1	26,0
	653	65,9	2,1	77,5
	623	55,3	4,1	84,9
	593	47,2	3,0	93,6
	563	21,5	4,3	93,5
К ₁₃ B–P–Zr–W	683	75,1	3,1	29,9
	653	67,7	9,9	68,9
	623	62,7	13,6	76,7
	593	54,2	6,8	89,6
	563	24,4	6,7	84,3

Окрім цього встановлено, що каталітична система, промотована сумішшю оксидів цирконію і вольфраму має найбільшу селективність утворення ММА серед усіх найкращих з розроблених каталізаторів кожної з серій (промотованих індивідуальними оксидами і оксидом основного елементу і цирконію) у процесі конденсації МП,ПК і ФА без метанолу (рис. 3.16.).

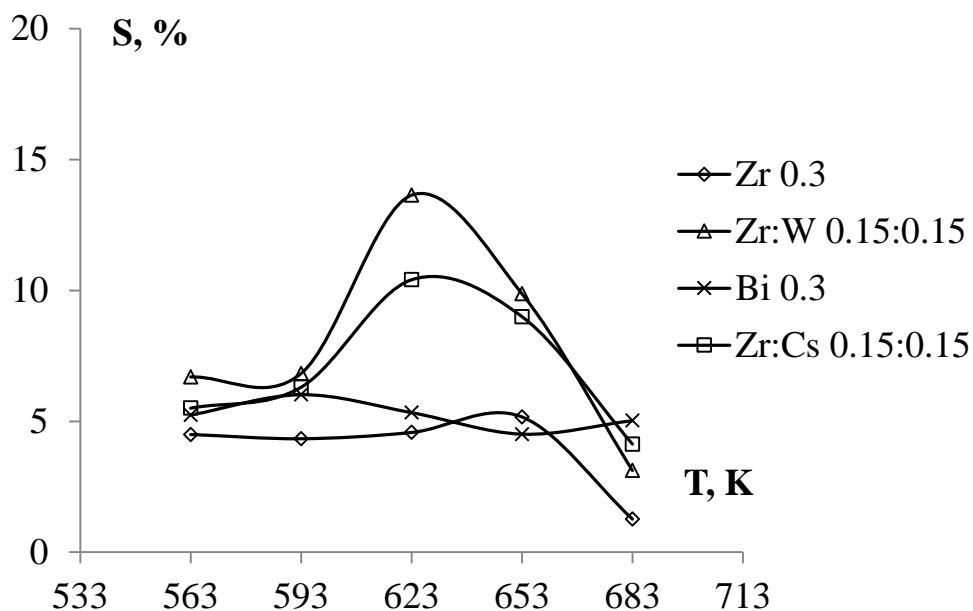


Рис. 3.16. Залежність селективності утворення ММА від температури здійснення процесу, час контакту 12 с.

Також на каталітичній системі промотованій сумішшю оксидів вольфраму і цирконію досягнуто найвищого сумарного виходу серед найкращих каталізаторів кожної з серій (рис. 3.17.), котрий становить 56,6 % (за нижчої температури на 30 градусів) – 623 К в порівнянні з іншими каталітичними системами які є найбільш селективними щодо утворення ММА.

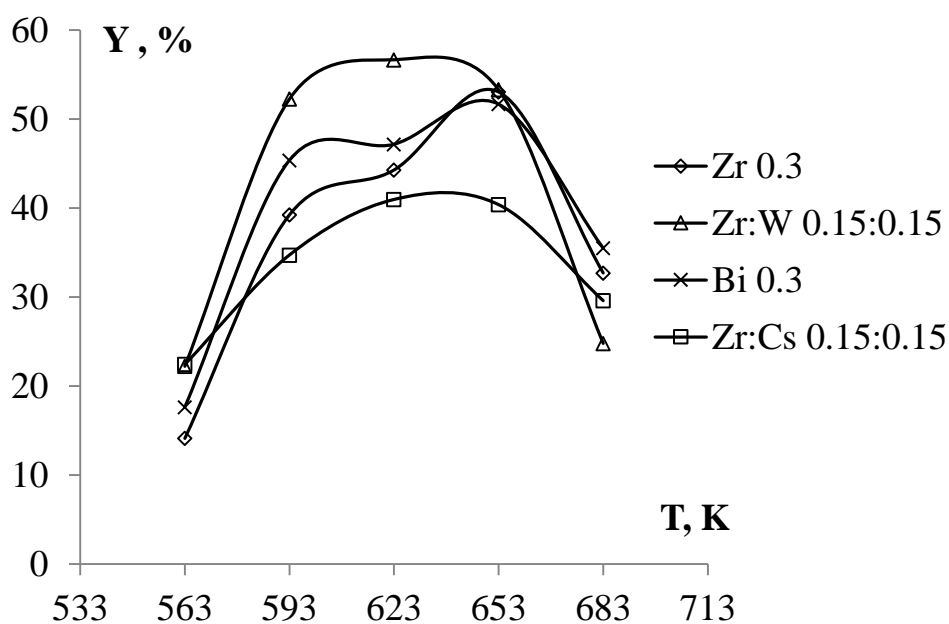


Рис. 3.17. Залежність сумарного виходу ММА та МАК від температури здійснення процесу, час контакту 12 с.

З метою підвищення селективності утворення ММА і перевірки каталітичної активності даної системи було проведено процес з суміщеними реакціями конденсації та естерифікації. Також доцільним є порівняти одержані дані з даними які отримано на каталізаторах промотованих індивідуальним оксидом вісмуту і оксидом цирконію, котрі є оптимальні за сумарною селективністю утворення і селективністю утворення ММА відповідно у процесі з метанолом.

Здійсвивши дослідження встановлено, що додавання метанолу дозволяє збільшити співвідношення ММА/МАК (рис. 3.18.), що свідчить про найвище збільшення селективності утворення ММА на каталізаторі промотованому сумішшю оксидів цирконію і вольфраму. Цікавим є те, що на даному каталізаторі, котрий був кращим у процесі без метанолу, співвідношення ММА/МАК зросло відчутно, що робить цей каталізатор оптимальним за селективністю утворення ММА і у процесі з метанолом. Найбільше значення селективності утворення ММА досягнуто при температурі 623 К при якій сумарна селективність утворення ММА і МАК становить 93,3% та сумарний вихід 46,7%. Натомість на каталізаторах, промотованих індивідуальними

оксидами вісмуту та цирконію, використання метанолу також збільшує співвідношення MMA/МАК, однак не так суттєво.

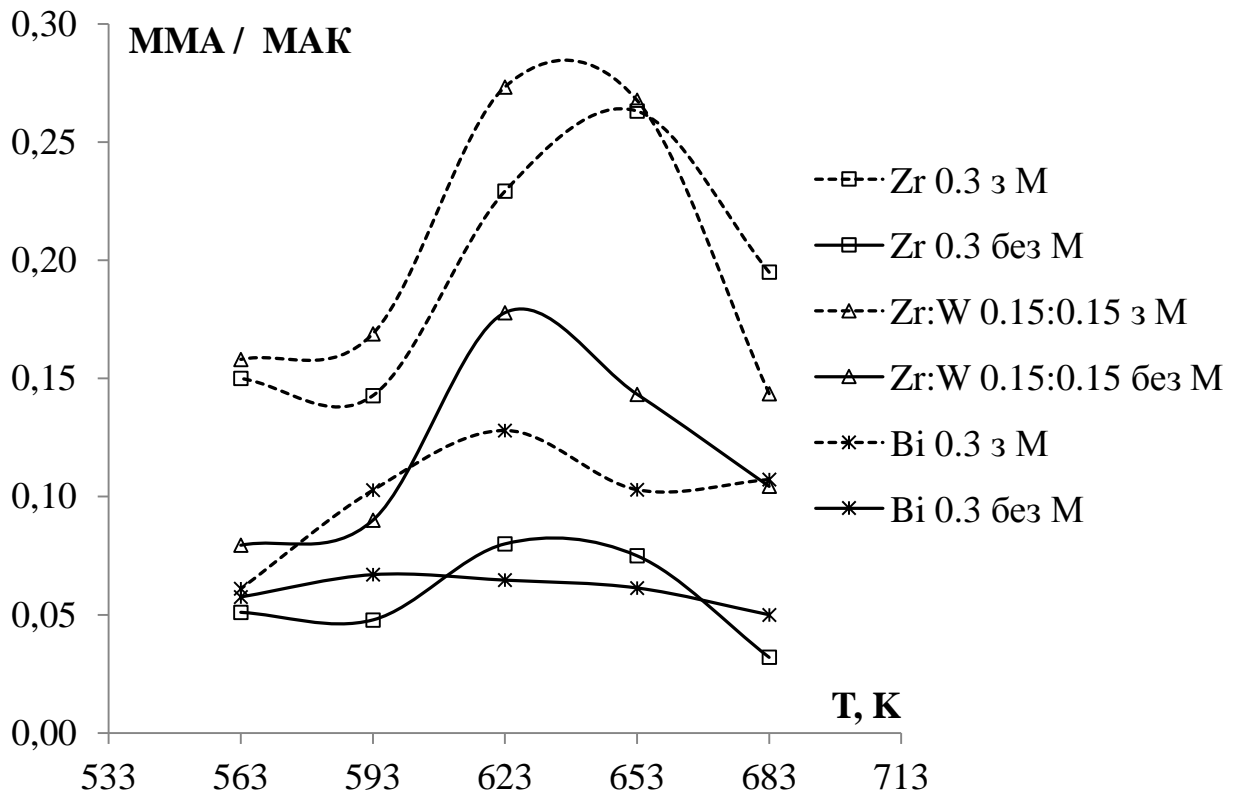


Рис. 3.18. Залежність співвідношення MMA/МАК від температури з додаванням метанолу і без нього

Стосовно сумарної селективності утворення цільових продуктів та сумарного виходу на каталізаторі K_{13} , то селективність за оптимальної температури 623 К є найвищою серед вказаних каталітичних систем (таблиця 3.6.). Однак сумарний вихід MMA і МАК на даному каталізаторі не є найвищий. Незважаючи на те, що сумарний вихід за оптимальної температури є більший на 4,8 % на каталізаторі K_2 , проте сумарна селективність утворення та зокрема і селективність утворення MMA є значно меншими.

Таким чином можна зробити висновок, що $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3$ каталітична система є найбільш оптимальною для досліджуваного процесу суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом.

Подальші дослідження – вплив зміни часу контакту та зміни кількості промотора проводились саме для вищезазначеного каталізатора.

Таблиця 3.6.

Порівняльна таблиця сумарної селективності і сумарного виходу MMA і МАК у присутності метанолу

Каталізатор	T, K	X, %	S _{MMA+MAK} , %	Y _{MMA+MAK} , %
K ₁ B-P-Zr	683	68,9	50,1	34,6
	653	60,0	85,9	51,5
	623	47,6	91,0	43,3
	593	25,0	95,1	23,8
	563	11,9	98,5	11,7
K ₂ B-P-Bi	683	71,5	49,3	35,2
	653	66,3	81,2	53,9
	623	56,2	91,7	51,5
	593	33,1	100	33,0
	563	23,6	100	23,6
K ₄ B-P-Zr-Cs	683	63,1	36,1	22,8
	653	61,5	77,4	47,6
	623	53,8	88,3	47,5
	593	33,1	91,1	30,2
	563	13,7	92,7	12,7
K ₁₃ B-P-Zr-W	683	72,0	41,1	29,6
	653	63,6	81,4	51,8
	623	50,1	93,3	46,7
	593	44,0	93,8	41,3
	563	20,0	97,1	19,4

Дослідження впливу зміни часу контакту на параметри процесу суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом на каталізаторі K₁₃ були здійснені за оптимальної температури процесу 623 К. Як видно з (рис. 3.19.) при збільшенні часу контакту до 16 с відбувається ріст конверсії реагентів. Натомість, сумарна селективність і вихід MMA і МАК мають максимум при 12 с, а при збільшенні часу контакту відбувається їх

зниження. Отже, можна зробити висновок, що час контакту 12 с є оптимальним для здійснення процесу на даному катализаторі.

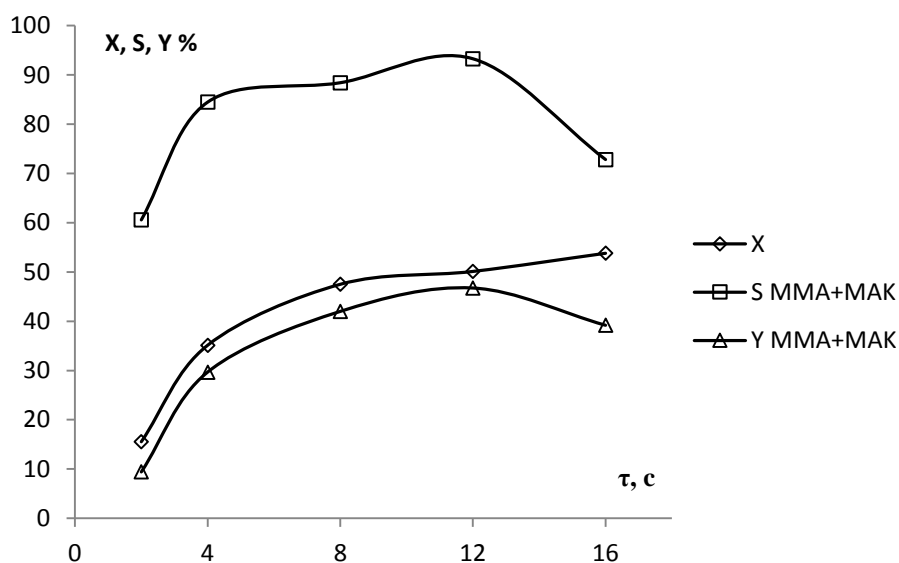


Рис. 3.19. Залежність параметрів процесу суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом від часу контакту, температура 623 К, суміш промоторів оксиди цирконію і вольфраму, X, % - сумарна конверсія МП і ПК

Далі було вирішено збільшити вміст суміші промоторів цирконію і вольфраму у катализаторі та визначити зміну параметрів процесу конденсації МП, ПК і ФА. Було створено катализатор $K_{14} - \text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2\text{-WO}_3$ з співвідношенням компонентів 3:1:0.3:0.3. Отримані результати наведені у (таблиці 3.7.) свідчать про те, що збільшення вмісту цирконію і вольфраму зумовлює зниження конверсії реагентів та сумарної селективності утворення ММА і МАК та як наслідок зменшення продуктивності. Це підтверджує літературні дані про те, що збільшення вмісту промоторів більше 0,3 негативно впливає на параметри процесу [53, 66]. Оскільки катализатор, промотований оксидами цирконію і вольфраму з мольним співвідношенням $\text{ZrO}_2:\text{WO}_3$, яке становило 0,3:0,3 показав гірші результати, ніж $\text{ZrO}_2:\text{WO}_3$ 0,15:0,15 у процесі без використання метанолу, тому перебіг процесу на цьому катализаторі в присутності метанолу не досліджували.

Таблиця 3.7.

Вплив збільшення вмісту суміші кислотних оксидів цирконію і вольфраму на каталітичні властивості $B_2O_3-P_2O_5/SiO_2$ каталізатора в процесі конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду; температура 563 – 683 К

Каталі- затор	T, К	X, %	S _{ММА} , %	S _{МАК} , %	S _{ММА+МАК} , %	Y _{ММА+МАК} , %
K ₁₄	683	83,0	2,1	33,3	35,4	29,4
	653	63,5	7,6	70,2	77,8	49,4
	623	57,4	8,6	75,0	83,6	48,0
	593	33,8	5,7	83,1	88,8	30,0
	563	14,1	4,2	85,0	87,2	12,3

Підсумовуючи отримані результати досліджень можна зробити висновок, що оптимальними умовами проведення процесу суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом і без нього є час контакту 12 с і температура 623 К. За цих умов активним та селективним є каталітична система $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3$ з мольним співвідношенням компонентів 3:1:0.15:0.15 на якій одержуємо найбільше ММА у продуктах.

3.4 Дослідження процесу конденсації пропіонової кислоти і формальдегіду у присутності метанолу

На даний час у промисловості реалізовано метод чотирістадійного одержання ММА з етилену. Перша стадія – карбонілюванням етилену отримують пропіоновий альдегід, котрий альдольною конденсацією з ФА перетворюють у метакролеїн. Далі метакролеїн окислюють з утворенням МАК, яка в подальшому направляється на стадію естерифікації з утворенням ММА.

Процес отримання ММА з етилену на першій стадії котрого гідрокарбонілюванням одержують ПК, котра альдольною конденсацією з ФА

перетворюється у МАК, що далі направляється на стадію естерифікації у присутності метанолу з утворенням кінцевого продукту ММА є перспективним.

Реалізація процесу суміщених реакцій конденсації ПК і ФА і естерифікації метанолом надасть можливість об'єднати дві стадії в одну, що у свою чергу значно спрощує промисловий процес. Однак, причину неможливості промислової реалізації спричиняє відсутність відомого на даний час каталізатору, що здатний забезпечити високий вихід продукту для вказаного процесу.

Нами було прийнято рішення дослідити процес конденсації пропіонової кислоти і формальдегіду у присутності метанолу в газовій фазі на каталізаторі K_1 який є активний у схожому до досліджуваного процесі конденсації МП і ФА та на каталізаторі K_{13} , що проявив найвищу активність у процесі суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом. Отримані результати проведених досліджень на обох каталізаторах порівняно між собою. Мольне співвідношення компонентів $B_2O_3:P_2O_5:ZrO_2$ у каталізаторі становило 3:1:0,3 та $B_2O_3:P_2O_5:ZrO_2:WO_3 = 3:1:0,15:0,15$ відповідно. Температуру змінювали в межах $563 \div 683$ К, час контакту становив 12 с. Використовували еквімолярне співвідношення вихідних реагентів.

Як видно з (рис. 3.21), на каталізаторі K_1 із підвищенням температури збільшується конверсія ПК і селективність утворення МАК, що утворюється внаслідок конденсації молекул ПК і ФА. Також у результаті естерифікації ПК і М одержується МП, селективність утворення котрого із зростанням температури знижується від максимального значення при 563 К. Селективність утворення метилметакрилату практично не змінюється в інтервалі досліджуваних температур. Конверсія ПК у інтервалі температур 653-683 К та часі контакту 12 с є найвища. За температури 683 К конверсія становить 55,9 %, проте оптимальною температурою обрано 653 К, за якої конверсія лише на 0,5 % і становить 55,4 %, оскільки здійснення процесу при цій температурі потребує менших енергетичних затрат.

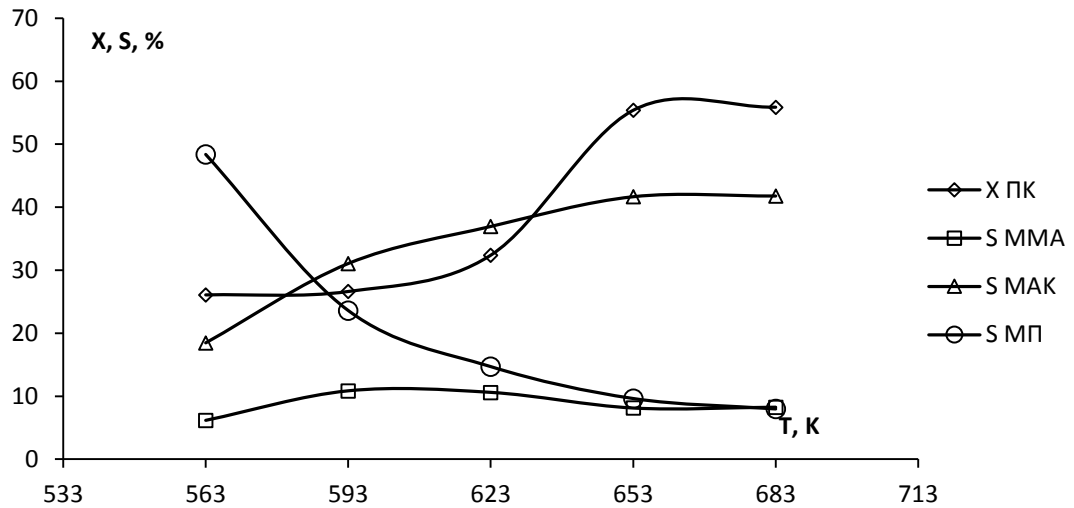


Рис. 3.20. – Залежність конверсії пропіонової кислоти і селективності утворення продуктів від температури, час контакту 12 с, каталізатор K_1

Встановлено залежність (рис. 3.22.) селективності утворення цільових продуктів MMA та MAK від часу контакту в межах температур 563–683 К, що є екстремальною та досягає максимуму в часі контакту 12 с. Найбільше значення селективності – 50 % досягнуто при температурі 683 К, однак при 653 К селективність є тільки трохи нижчою – 49,7 %, тому ми вважаємо цю температуру оптимальною.

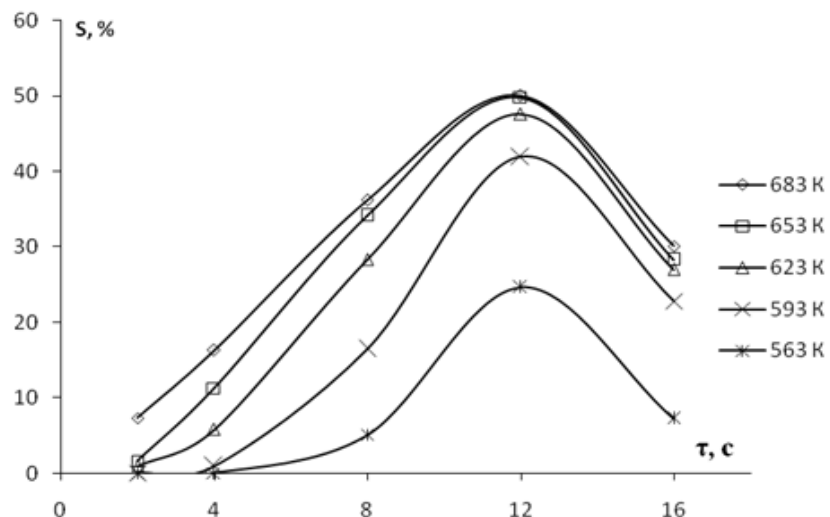


Рис. 3.21. – Залежність сумарної селективності утворення MMA і MAK від часу контакту, у межах температур 563-683 К, каталізатор K_1 .

Також було встановлено залежність виходу цільових продуктів від температури на досліджуваному катализаторі (рис. 3.23.). Найвищий сумарний вихід MMA і МАК одержано при часі контакту 12 с та температурі 653 К, що становить 27,6 %. На досліджуваному катализаторі K_1 , в умовах перебігу процесу, побічним продуктом є метилпропіонат, котрий можна виділити як товарний продукт вихід якого становить до 10 %.

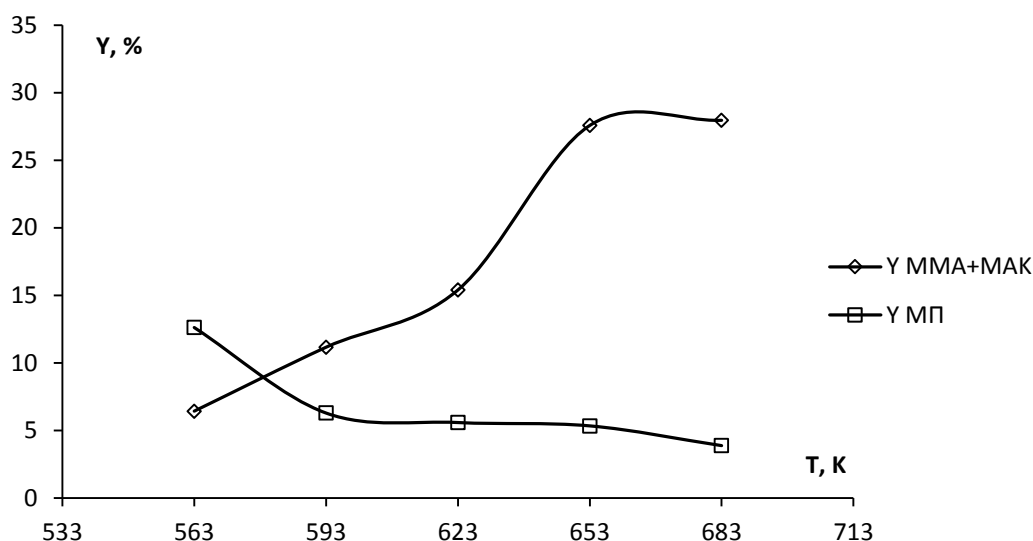


Рис. 3.22. – Залежність виходу продуктів від температури процесу, час контакту 12 с, катализатор K_1 .

Отже, оптимальними умовами можна обрати температуру 653 К та час контакту 12 с, за яких було одержано конверсію пропіонової кислоти – 55,4 % і сумарну селективність утворення MMA і МАК – 27,6 %. Якщо використовувати в даному процесі рециркуляцію непрореагованих реагентів, то вихід цільових продуктів складатиме 49,7 %. Також в обраних за оптимальні умовах вихід не цільового, але важливого продукту метилпропіонату становить – 5 %. Недоліком розробленого катализатора в даному процесі можна вважати низьку селективність утворення продуктів.

Виконані дослідження показали, що розроблена $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$ каталітична система є ефективною, а процес конденсації пропіонової кислоти і формальдегіду в присутності метанолу в газовій фазі є перспективним.

Порівняно з дослідженнями проведеними раніше лише з використанням ПК і ФА вдалось одночасно одержати декілька важливих продуктів – метилметакрилат, метакрилову кислоту, метилпропіонат та діетилкетон при еквімолярному співвідношенні реагентів. Необхідно відзначити, що ММА може утворюватися як з МАК естерифікацією з метанолом, так і з МП конденсацією з ФА.

Надалі дослідження процесу суміщення конденсації ПК і ФА та естерифікації метанолом на каталізаторі K_{13} проводились у наступних умовах: інтервал температур 563-683К та час контакту 12 с, що були найкращими для даного каталізатора у процесі суміщених реакцій конденсації МП,ПК і ФА та естерифікації.

У результаті проведених експериментів встановлено (рис. 3.24.), що конверсія ПК із ростом температури зростає, досягаючи максимального значення 60,2 % за температури 683 К.

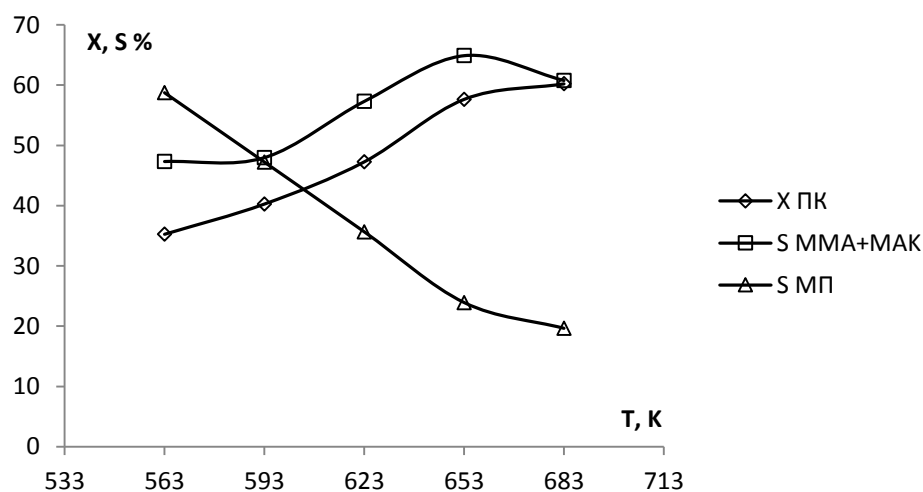


Рис 3.23. Залежність конверсії пропіонової кислоти і сумарної селективності утворення ММА і МАК та селективності утворення МП від температури, час контакту 12 с, каталізатор K_{13}

Сумарна селективність утворення ММА і МАК зростає до температури 653 К і становить 64,9 %. При температурі вище вказаної відбувається її незначне зниження. На відміну від селективності утворення акрилатів,

селективність утворення МП спадає із збільшенням температури процесу. Так найбільше значення становить 58,7 % при найнижчій температурі 563 К.

При порівнянні з результатами досліджень проведеними на катализаторі промотованому індивідуальним оксидом цирконію (за оптимальної температури 653 К) на катализаторі K_{13} відбувається збільшення конверсії процесу на 2,3 %. Також спостерігається і збільшення сумарної селективності утворення ММА і МАК на 15 %.

Щодо виходу продуктів реакції, то із збільшенням температури вихід МП спадає, вихід діетилкетону зростає, а сумарний вихід ММА і МАК має максимум (рис 3.25.). Так найбільший вихід цільових ММА і МАК становить 37,4 % і досягнутий за температури 653 К. У свою чергу вихід МП і ДЕК за даної температури становить 13,8 % та 6,4 % відповідно. Таким чином, ми одержуємо чотири товарних продукти – метилметакрилат, метакрилову кислоту, метилпропіонат і діетилкетон. Порівнюючи і з результатами на катализаторі K_1 встановлено, що вихід цільових продуктів зростає на 9,8 %.

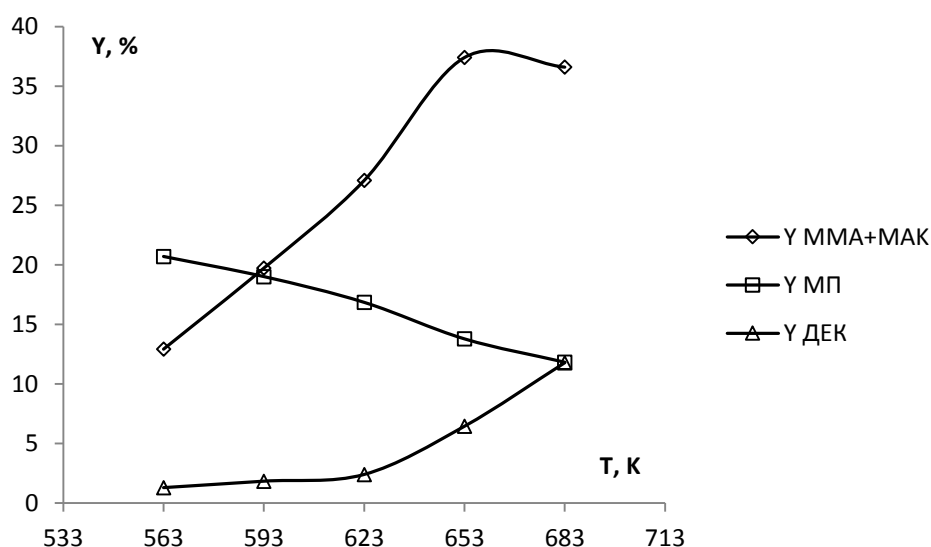


Рис 3.24. Залежність виходу продуктів від температури, час контакту 12 с, катализатор K_{13}

Отже, оптимальними умовами процесу суміщених реакцій конденсації ПК і ФА та естерифікації у присутності метанолу є час контакту 12 с та

температура 653 К, а більш активним як і для процесу суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом – є каталізатор $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$, який забезпечує вищий сумарний вихід і селективність акрилатів і для даного процесу. У випадку використання рециклу продуктивність становитиме 64,9 %.

Результати виконаного дослідження продемонстрували, що розроблена каталітична система $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$ є ефективна, а процес суміщених реакцій конденсації пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації у присутності метанолу у газовій фазі є перспективним. Таким чином, можна зробити висновок, що досліджений метод одержання акрилатних мономерів може бути конкурентоспроможним, оскільки виробництво вихідної сировини (для даного методу) – етилену існує, зокрема і в Україні.

3.5 Дослідження процесу одержання акрилової кислоти

Великий інтерес виникає також у можливості промислового впровадження методу одержання акрилової кислоти шляхом конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, тому що він не потребує використання сировини нафтового походження, оскільки відомо, що у промисловості вихідною сировиною для синтезу є синтез-газ.

Попередніми дослідженнями було встановлено, що каталізатори на основі оксидів фосфору промотовані оксидом молібдену мали високу активність у процесі одержання акрилової кислоти газофазною конденсацією етанової кислоти і формальдегіду [82]. Також відомим фактом є те, що вплив фізико-хімічних властивостей носія на каталітичні властивості каталізаторів є значним. Тому було вирішено дослідити вплив носія на каталітичні властивості розроблених каталізаторів для вказаного процесу. Як носій використовували зразки аеросилу з різною попередньою обробкою.

Процес конденсації оцтової кислоти (ОК) і ФА здійснювали в інтервалі температур 563 – 683 К, час контакту становив 12 с, мольне співвідношення вихідних реагентів ОК:ФА становило 1:1. Використовували $P_2O_5 - MoO_3/SiO_2$ каталітичні системи. Вміст активних компонентів у всіх розроблених

каталізаторах становив 20 %, атомне співвідношення Р : Мо = 3:1. Склад та характеристика каталізаторів наведені в табл. 3.8.

Таблиця 3.8.

Склад та властивості каталізаторів

№	Вихідні компоненти для приготування каталізаторів	Спосіб обробки	Площа питомої поверхні, S, м ² /г	Об'єм мезопор, V, см ³ /г
1	A-50 – ДМА – (NH ₄) ₂ HPO ₄	Звичайне диспергування в воді	36	0,08
2	A-380 – ДМА – (NH ₄) ₂ HPO ₄	Звичайне диспергування в воді	221	0,97
3	A-50 – ДМА – (NH ₄) ₂ HPO ₄	МХО на повітрі	23	0,11
4	A-380 – ДМА – (NH ₄) ₂ HPO ₄	МХО у воді	133	0,72
5	A-380 – ДМА – (NH ₄) ₂ HPO ₄	МХО на повітрі	99	0,34
6	A-380 – МоО ₃ – (NH ₄) ₂ HPO ₄	МХО у воді	160	0,85
7	A-380 – МоО ₃ – (NH ₄) ₂ HPO ₄	МХО на повітрі	66	0,19
8	A-380 – МоО ₃ – Н ₃ РО ₄	МХО у воді	177	0,81

Позначення: ДМА – димолібдат амонію (NH₄)₂Mo₂O₇; МХО – механохімічна обробка.

При дослідженні фізико-хімічних властивостей каталізаторів встановлено, що МХО на повітрі приводить до значно суттєвішого зменшення площі питомої поверхні, ніж МХО у воді, порівняно з необробленим каталізатором. Крім того, каталізатори, приготовані за допомогою МХО на повітрі, характеризуються меншим об'ємом мезопор, ніж каталізатори, приготовані за допомогою МХО у воді. Слід додати, що каталізатори, отримані у воді, містять також макропори (0,1-0,6 см³/г), які можуть слугувати транспортними порами та можуть впливати на каталітичні показники композицій.

В результаті досліджень конденсації ОК і ФА було встановлено, що на всіх досліджуваних каталізаторах конверсія ОК зростає зі збільшенням температури. Мінімальне значення конверсії зафіксовано на каталізаторі № 3 при температурі 563 К – 6,05 %, максимальне – на каталізаторі № 2 при температурі 683 К – 48,92 %.

Залежність селективності утворення акрилової кислоти від температури на різних каталізаторах наведена на рис. 3.26.

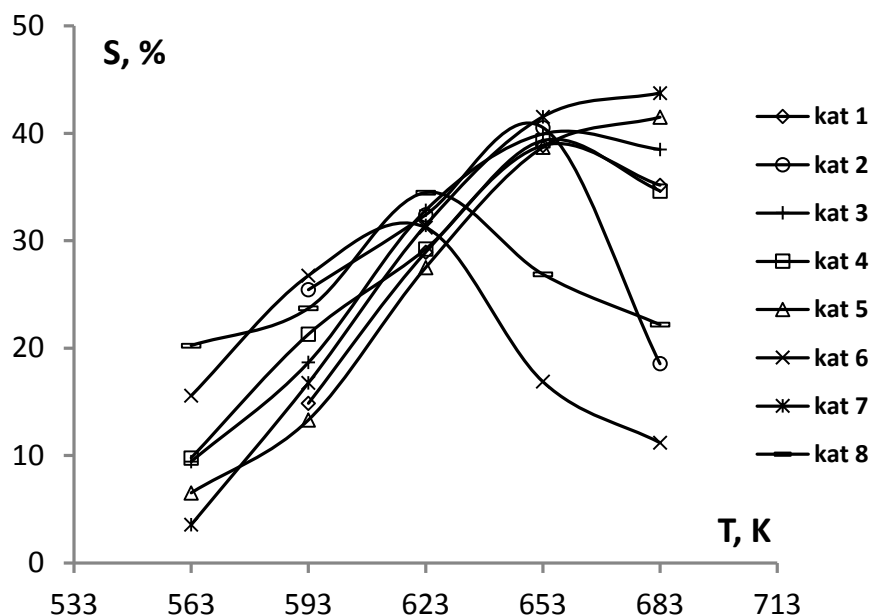


Рис. 3.25. Залежність селективності утворення акрилової кислоти (S , %) від температури (T , K) на каталізаторах 1 – 8.

Встановлено, що каталізатори, приготовані з використанням МХО на повітрі, проявили вищу селективність у досліджуваному процесі, ніж каталізатори, приготовані шляхом звичайного диспергування у воді чи МХО у воді. Зокрема при порівнянні каталізаторів № 2, 4, 5, приготованих на основі аеросилу марки А-380, видно, що МХО на повітрі приводить до більшого зростання селективності утворення АК, ніж МХО у воді, порівняно з базовим каталізатором № 2. Аналогічно, для каталізаторів на основі аеросилу А-50 МХО на повітрі (каталізатор № 3) також призводить до покращення селективності утворення АК порівняно з необробленим каталізатором (№ 1). Щодо каталізаторів, у яких використано оксид молібдену замість димолібдату амонію, то використання МХО на повітрі (каталізатор № 7) також зумовило вищу селективність за АК, ніж на каталізаторі № 6, приготованого з використанням МХО у воді. При порівнянні фізико-хімічних властивостей каталізаторів (табл. 3.8), спостерігається тенденція до збільшення селективності при зменшенні площі питомої поверхні та поруватості (точніше її мезопоруватої складової). Тому найвищу селективність утворення АК мають каталізатори, одержані з використанням МХО на повітрі.

Крім того, використання як джерела фосфору при приготуванні каталізатора фосфорної кислоти H_3PO_4 (каталізатор № 8) замість гідрофосфату амонію $(NH_4)_2HPO_4$ (каталізатор № 6) також забезпечує вищу селективність утворення АК. Позитивно впливає на селективність і використання оксиду молібдену як джерела молібдену (каталізатор № 7) замість димолібдату амонію (каталізатор № 5). Максимальна селективність утворення АК одержана при 683 К на каталізаторі № 7 і становить 43,75 %.

Залежність виходу акрилової кислоти від температури в присутності досліджуваних каталізаторів наведена на рис. 3.27.

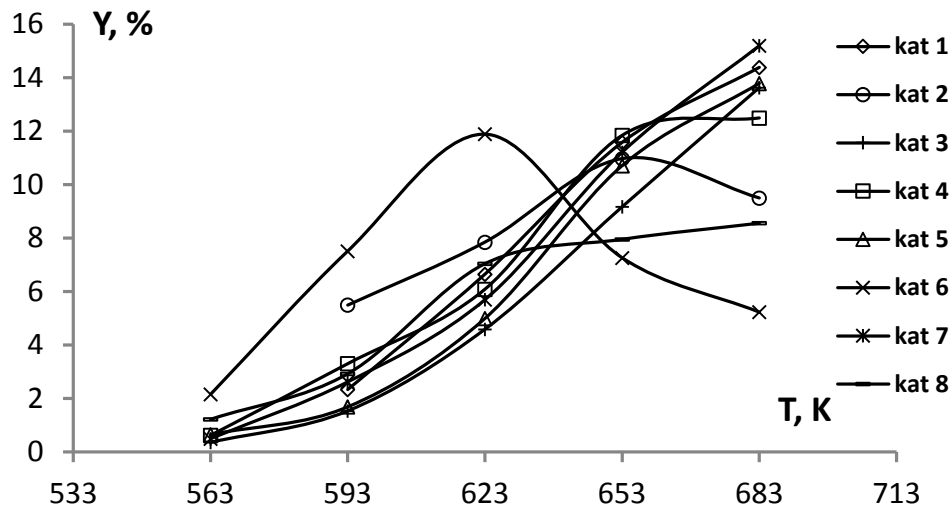


Рис. 3.26. Залежність виходу (Y) акрилової кислоти від температури на каталізаторах 1 – 8.

Видно, що для більшості каталізаторів вихід АК при підвищенні температури зростає, як і конверсія оцтової кислоти. Однак при температурах вище 683 К спостерігалось значне закоксовування каталізаторів, тому подальше збільшення температури було недоцільним. Максимальне значення виходу АК отримано на каталізаторі № 7 при температурі 683 К – 15,2 %.

Порівняння конверсії оцтової кислоти, селективності та виходу акрилової кислоти на всіх досліджуваних каталізаторах при оптимальній температурі 683 К наведено на рис. 3.28. Видно, що за значеннями селективності та виходу АК оптимальним із дослідженої серії каталізатором є каталізатор № 7, в присутності якого конверсія ОК становить 34,78 %, селективність за АК – 43,75 %, а вихід АК – 15,2 %.

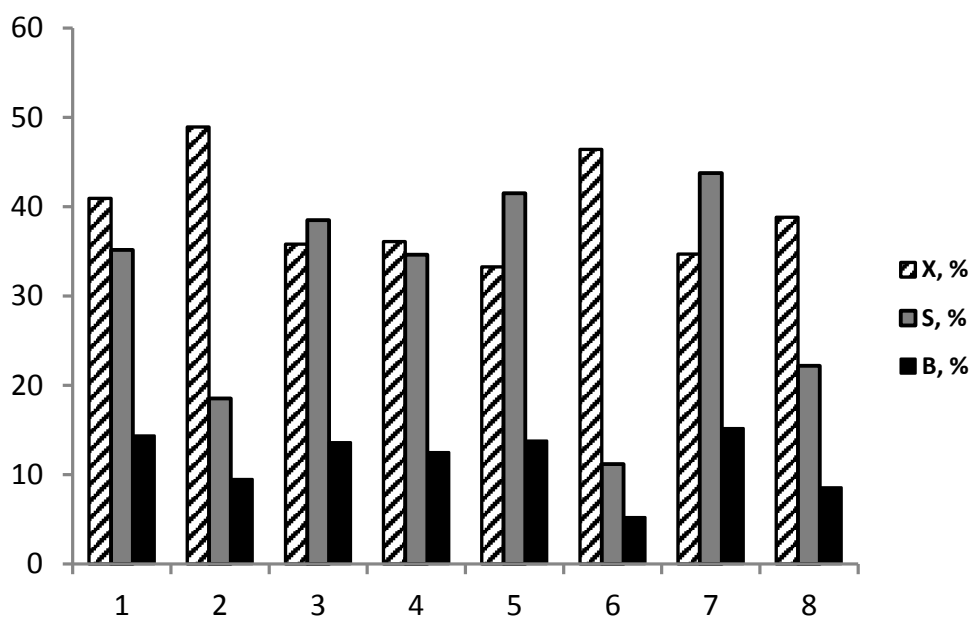


Рис. 3.27 Каталітичні властивості каталізаторів 1 – 8 у процесі одержання АК методом конденсації.

Встановлено, що каталізатор складу $P_2O_5 - MoO_3/SiO_2$, приготовлений на основі аеросилу, є активним в процесі одержання акрилової кислоти методом газофазної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом. Досліджено вплив носія та способу приготування каталізатора на параметри вказаного процесу. Знайдено, що механохімічна обробка каталізатора на повітрі сприяє підвищенню селективності утворення акрилової кислоти. Виявлено, що оптимальним каталізатором для досліджуваного процесу є каталізатор, приготований з суміші А-380 – $MoO_3 - (NH_4)_2HPO_4$ з використанням механохімічної обробки на повітрі. Цей каталізатор при температурі 683 К дозволяє одержати вихід акрилової кислоти 15,2 % при селективності її утворення 43,75 %.

Також дослідження одержання акрилової кислоти було здійснено на каталітичній системі промотованій індивідуальним оксидом вольфраму, тому що саме на ній є найвища селективність утворення МАК у процесі, з метою встановлення і перевірки активності розроблених ефективних каталізаторів процесу суміщеної конденсації та естерифікації та порівняння з каталізаторами з різною обробкою носія. Встановлено, що за температури 623 К селективність

утворення акрилової кислоти становить понад 90 %. Отже каталітична система з промотором вольфрамом є кращою ніж відомі системи котрі розроблені раніше [82], та кращою ніж системи які зазначено вище з модифікованим способом обробки і дещо зміненим складом компонентів, які були створені з метою спробувати підвищити вихід і селективність акрилової кислоти, однак найвища селективність на яких становила лише понад 40 % на каталізаторі з механо-хімічною обробкою на повітрі.

Таким чином, розроблено нові високоефективні каталітичні системи для процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом і без нього на основі оксидів фосфору та бору промотованих сумішшю оксидів перехідних металів. Встановлено, що найкращий склад каталізатора є (мольне співвідношення компонентів $B_2O_3:P_2O_5:ZrO_2:WO_3 = 3:1:0,3$). Оптимальні умови процесу є температура 623 К та час контакту 12 с, за яких сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти становить 46,7 % за один прохід, а з використанням рециркуляції непрореагованих реагентів досягатиме 93 %, який на 9,5 % є вищим, ніж у процесі [66]. Також, встановлено і підтверджено високу ефективність розробленого каталізатора і у процесі конденсації пропіонової кислоти і формальдегіду у присутності метанолу у газовій фазі з одержанням метилметакрилату і метакрилової кислоти сумарний вихід яких становить 64,9 % при рециркуляції. Також, встановлено і підтверджено ефективність каталізатора промотованого оксидом вольфраму у процесі одержання акрилової кислоти та зазначено перспективність методу.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАТАЛІЗАТОРІВ

4.1 Визначення питомої площі поверхні каталізаторів

Відомо, що існує зв'язок між фізико-хімічними властивостями поверхні каталізаторів та їх каталітичними властивостями [83]. Зокрема, активність каталізаторів у багатьох випадках є пропорційною до величини їх поверхні, а селективність процесу може залежати від пористої структури каталізатора [84]. Таким чином на наступному етапі роботи було визначено фізико-хімічні характеристики поверхні каталізаторів та встановлено їх зв'язок з активністю каталізаторів у процесі суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом. Визначено питому площу поверхні каталізаторів, кислотні властивості їх поверхні та пористість.

Встановлено, що в результаті блокування дрібних пор активною фазою каталізатора дещо зменшується питома площа поверхні носія, проте усі досліджені каталізатори мають велику внутрішню поверхню (табл. 4.1).

При аналізі результатів досліджень каталізаторів, які промотовані індивідуальними оксидами перехідних металів та сумішами оксидів, видно, що із зміною промотора питома площа поверхні каталізатора дещо змінюється. Так, у каталізаторах промотованих індивідуальними елементами питома площа поверхні ($K_1 - K_3$) змінюється від 286 до 389 м²/г, у каталізаторах промотованих оксидом цирконію і оксидом основного елементу ($K_4 - K_7$) – від 200 до 293 м²/г, а у каталізаторах промотованих двома оксидами перехідних елементів ($K_8 - K_{14}$) – від 239 до 348 м²/г.

Таблиця 4.1

Характеристики пористої структури досліджених каталізаторів

Позна- чення	Компоненти	Мольне	$S_{\text{пит}},$ м ² /г	$V_{\text{пор}},$ см ³ /г	$R_{\text{пор}},$ нм
		співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:Me_xO_y$			
K ₁	B ₂ O ₃ – P ₂ O ₅ – ZrO ₂	3 : 1 : 0,3	286	0,792	3,93
K ₂	B ₂ O ₃ – P ₂ O ₅ – Bi ₂ O ₃	3 : 1 : 0,3	318	0,634	3,51
K ₃	B ₂ O ₃ – P ₂ O ₅ – WO ₃	3 : 1 : 0,3	389	0,547	3,30
K ₄	B ₂ O ₃ –P ₂ O ₅ –ZrO ₂ –Cs ₂ O	3 : 1 : 0,15:0,15	417	0,639	3,31
K ₅	B ₂ O ₃ – P ₂ O ₅ – ZrO ₂ – Na ₂ O	3 : 1 : 0,15:0,15	293	0,758	3,91
K ₆	B ₂ O ₃ – P ₂ O ₅ – ZrO ₂ – K ₂ O	3 : 1 : 0,15:0,15	200	0,635	3,95
K ₇	B ₂ O ₃ – P ₂ O ₅ – ZrO ₂ – CaO	3 : 1 : 0,15:0,15	249	0,772	3,94
K ₈	B ₂ O ₃ – P ₂ O ₅ – ZrO ₂ – Bi ₂ O ₃	3 : 1 : 0,15:0,15	284	0,782	3,94
K ₉	B ₂ O ₃ – P ₂ O ₅ – Bi ₂ O ₃ – SrO	3 : 1 : 0,15:0,15	417	0,737	3,93
K ₁₀	B ₂ O ₃ –P ₂ O ₅ –ZrO ₂ – SrO	3 : 1 : 0,15:0,15	239	0,736	4,85
K ₁₁	B ₂ O ₃ –P ₂ O ₅ – Bi ₂ O ₃ –WO ₃	3 : 1 : 0,15:0,15	274	0,745	4,84
K ₁₂	B ₂ O ₃ –P ₂ O ₅ –WO ₃ –SrO	3 : 1 : 0,15:0,15	256	0,81	3,94
K ₁₃	B ₂ O ₃ – P ₂ O ₅ – ZrO ₂ – WO ₃	3 : 1 : 0,15 : 0,15	348	0,691	3,61
K ₁₄	B ₂ O ₃ – P ₂ O ₅ – ZrO ₂ – WO ₃	3 : 1 : 0,3:0,3	280	0,761	3,94

Примітка: $S_{\text{пит}}$ – питома площа поверхні каталізаторів, м²/г; $V_{\text{пор}}$ – об'єм пор каталізатора, см³/г; $R_{\text{пор}}$ – середній радіус пор каталізатора, нм.

Нижче значення питомої площі поверхні каталізаторів, промотованих сумішшю оксидів цирконію та лужних металів порівняно з промотованими сумішшю оксидів перехідних металів можна пояснити нижчою густиною оксидів лужних металів; винятком є оксид цезію, який має порівняно високу густину, тому промотований ним каталізатор має вищу питому площу поверхні. Конверсія процесу при цьому залишається практично незмінною, лише для каталізаторів промотованих сумішшю оксиду цирконію і основного оксиду вона є трішки меншою, тому можна зробити висновок, що основний вклад в різницю питомої площі поверхні досліджених каталізаторів вносять дрібні пори

з розміром, котрий є менший, аніж розмір молекул реагентів, тому різниця у поверхні мало позначається на активності каталізатора.

При порівнянні значень $S_{\text{пит}}$ каталізаторів, промотованих сумішшю основного оксиду і оксиду цирконію (K_4 – K_7 , табл. 4), видно, що каталізатор K_4 , що містить Cs_2O , має дещо вищу питому площу поверхні, ніж інші каталізатори, із сумішами основного промотору з оксидом цирконію. Даний каталізатор забезпечив і дещо вищу сумарну конверсію МП і ПК. Отже, активність каталізаторів корелює з питомою площею їх поверхні.

4.2 Дослідження пористості каталізаторів

Результати досліджень пористості структури досліджених каталізаторів наведено в табл. 4.1. Виявлено, що у досліджених каталізаторах середній радіус пор знаходиться у межах 3,3 – 3,93 нм. При порівнянні значень об'єму пор та площі питомої поверхні складу каталізаторів (K_1 , K_3 та K_{13}) видно, що між залежністю об'єму пор та селективністю утворення акрилатів є чітка кореляція.

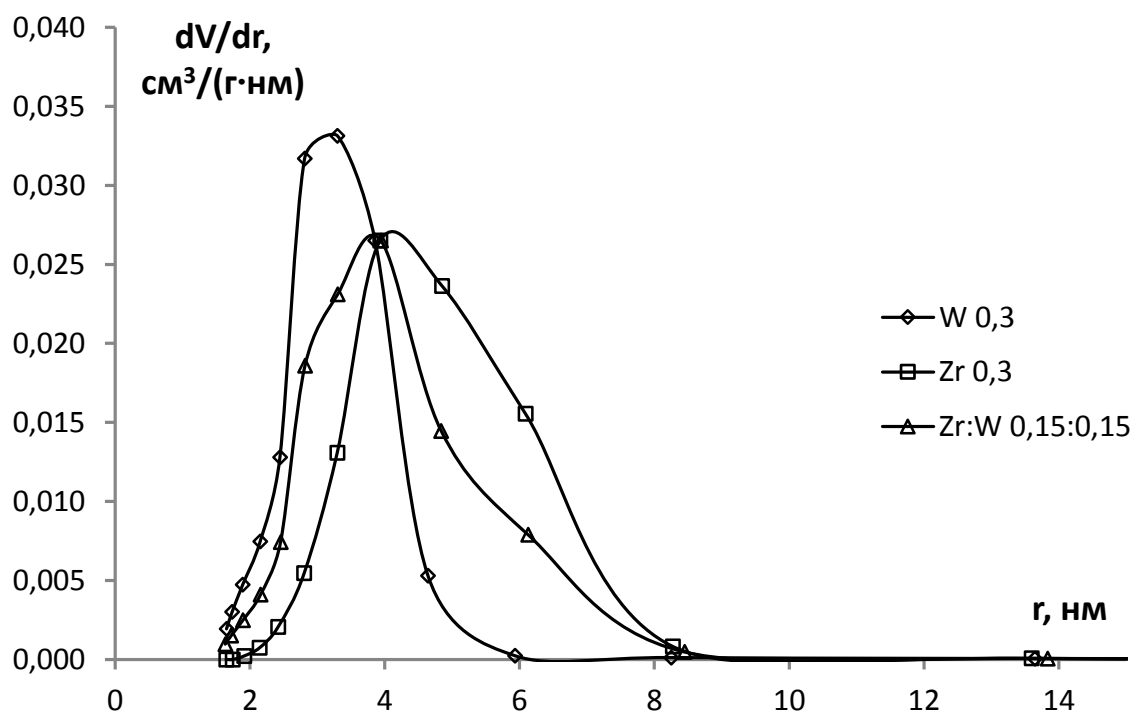


Рис. 4.1. Диференційний розподіл об'єму пор каталізаторів K_3 , K_1 та K_{13} із різним складом промоторів

Каталізатори K_1 , K_3 та K_{13} мають практично однаковий середній радіус пор, проте залежно від складу промотора змінюється розподіл пор за розміром

(рис. 4.2). Так, каталізатор K_1 , у якому мольне співвідношення суміші оксидів ZrO_2/P_2O_5 становить 0,3, забезпечує високу сумарну селективність утворення MMA та МАК і характеризується вищим об'ємом пор серед зазначених каталізаторів. Крім того, хоч каталізатор промотований оксидом вольфраму має найбільшу питому площу поверхні однак об'єм пор і їх радіус є меншими, тому селективність утворення акрилатів на ньому є дещо менша.

Також одержані результати показали, що існує відповідність між часткою пор з радіусом 3,6 – 6 нм ($n_{3,6-6}$) у каталізаторі та селективністю утворення акрилатів (рис. 4.3). Каталізатор K_{13} , котрий має найбільшу частку пор з радіусом 3,6 – 6 нм, забезпечує найвищу сумарну селективність утворення метилметакрилату і метакрилової кислоти. Отже, процес суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом і без нього найефективніше відбувається саме у порах з радіусом 3,6 – 6 нм.

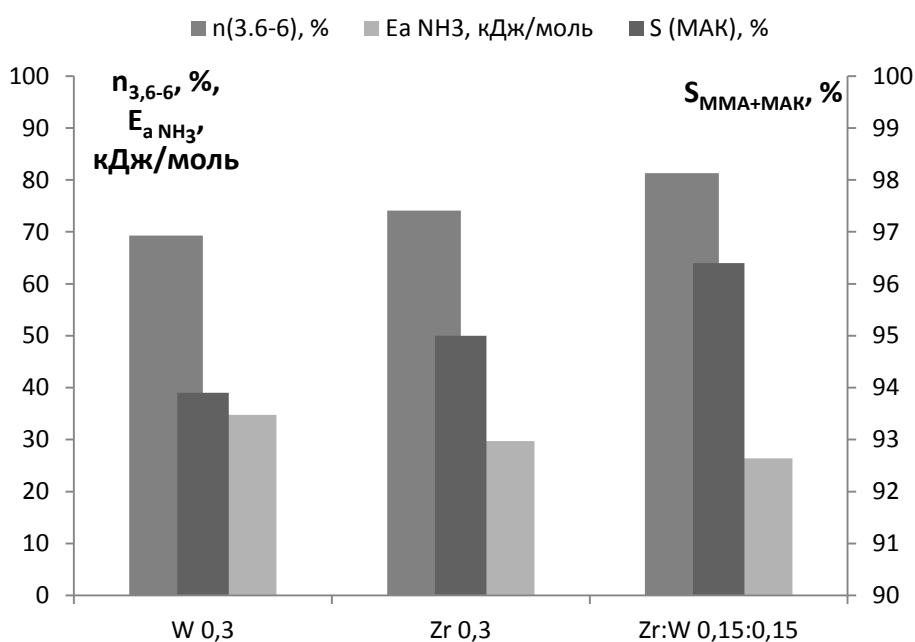


Рис. 4.2. Залежність сумарної селективності утворення MMA та МАК при температурі 623 К та часі контакту 12 с, частки пор з радіусом 3,6 – 6 нм та енергії активації десорбції аміаку з поверхні каталізаторів

4.3 Дослідження поверхневої кислотності каталізаторів

Дослідження кислотності поверхні каталітичних систем $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2/SiO_2$, $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ та $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$ здійснювали за методикою, наведеною в розділі 2.

Виходячи з результатів досліджень (табл. 4.2), поверхнева кислотність розроблених каталізаторів, що промотовані сумішшю оксидів Zr і W та індивідуальними оксидами корелює з їх каталітичною активністю. Каталізатор K_3 , що промотований оксидом вольфраму, характеризується найвищою кислотністю поверхні серед розглянутих каталізаторів і досягає значення $1,95 \text{ мкмоль/м}^2$, а найменша поверхнева кислотність становить $1,48 \text{ мкмоль/м}^2$ і характерна для каталізатора K_1 з мольним співвідношенням ZrO_2/P_2O_5 0,3. Цим пояснюється досить висока конверсія процесу в присутності каталітичних систем.

Таблиця 4.2

Кислотність каталізаторів K_1 , K_3 та K_{13}

Позначення	Компоненти	Мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:Me_xO_y$	Загальна кислотність поверхні, мкмоль/м^2	$E_{a \text{ NH}_3}$, кДж/моль
K_3	$B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3$	3 : 1 : 0,3	1,95	34,8
K_1	$B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2$	3 : 1 : 0,3	1,49	29,7
K_{13}	$B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3$	3 : 1 : 0,15 : 0,15	1,78	26,4

Примітка: $E_{a \text{ NH}_3}$ – енергія активації десорбції аміаку з поверхні каталізатора, кДж/моль.

У випадку вмісту суміші промоторів оксидів цирконію та вольфраму в каталізаторі його поверхнева кислотність дещо нижча в порівнянні з індивідуальним промотором оксидом вольфраму, однак дещо більша за кислотність каталізатора промотованого індивідуальним оксидом цирконію і становить $1,78 \text{ мкмоль/м}^2$. Ймовірно оксид цирконію, який замінює в каталізаторах оксиди бору та фосфору, має слабші кислотні властивості, ніж

оксид фосфору. Разом з тим, зміна вмісту промоторів та зменшення поверхневої кислотності проходить із зниженням сумарної конверсії метилпропіонату і пропіонової кислоти, що підтверджує кореляцію активності каталізатора та кількості кислотних центрів. Каталізатор K_3 , у якому мольне співвідношення WO_3/P_2O_5 має найвищу поверхневу кислотність забезпечує дещо нижчу конверсію процесу. Так, частка дрібних пор із радіусом менше 3 нм у цьому каталізаторі є найвища (рис. 4.2).

Окрім загальної кислотності поверхні, важливим є і сила кислотних активних центрів, яка пропорційна до міцності утримування молекул реагентів у порах. Силу кислотних центрів каталізаторів K_1 , K_3 та K_{13} було оцінено за значенням енергії активації десорбції аміаку з поверхні каталізатора.

Встановлено, що каталізатор K_{13} має найменшу E_{a, NH_3} , а значить і найслабші кислотні активні центри. Даний каталізатор забезпечує найбільшу сумарну селективність утворення акрилатів. Таким чином очевидним є той факт, що існує зворотна кореляція сили кислотних активних центрів каталізатора та селективності за акрилатами. Отже, для процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом оптимальними є слабкі кислотні центри у яких E_{a, NH_3} не перевищує 30 кДж/моль.

РОЗДІЛ 5

**КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СУМІЩЕНИХ РЕАКЦІЙ
КОНДЕНСАЦІЇ МЕТИЛПРОПІОНАТУ, ПРОПІОНОВОЇ КИСЛОТИ І
ФОРМАЛЬДЕГІДУ ТА ЕСТЕРИФІКАЦІЇ МЕТАНОЛОМ. СТВОРЕННЯ
КІНЕТИЧНОЇ МОДЕЛІ РЕАКЦІЇ**

5.1. Визначення кінетичних закономірностей

Кінетичні дослідження процесу суміщення реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом виконано на каталізаторі K_{13} з мольним співвідношенням компонентів $B_2O_3:P_2O_5:ZrO_2:WO_3 = 3:1:0,15:0,15$, який є оптимальним за селективністю утворення цільових продуктів. Дослідження здійснювали в реакторі проточного типу з імпульсною подачею реакційної суміші [83] при низькій конверсії реагентів. Таким чином область перебігу реакції знаходилась у кінетичній зоні. Визначено вплив концентрації вихідних реагентів (метилпропіонату, пропіонової кислоти, метанолу та формальдегіду) у реакційній суміші на швидкість їх перетворення та швидкість утворення продуктів реакції. Концентрацію МП, ПК, М змінювали в межах $3,74 \cdot 10^{-3} - 7,48 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, а ФА $1,25 \cdot 10^{-2} - 2,49 \cdot 10^{-2}$. При зміні концентрації одного з реагентів концентрації інших підтримували на постійному рівні. Кінетичні дослідження виконано при чотирьох температурах: 593, 623, 653, 683 К. Результати досліджень наведено в таблицях А.1 – А.4.

Реакція альдольної конденсації може відбуватися між двома карбонільними сполуками, принаймні одна з яких містить атом водню в α -положенні до карбонільної групи; ця сполука виступає метиленовою компонентою в реакції конденсації. Інша сполука, яка містить у своєму складі карбонільну групу (C=O), виступає карбонільною компонентою [33]. Таким чином, при суміщенні конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду у присутності метанолу молекули МП і ПК виступають у якості метиленової компонентою, а молекули ФА взаємодіють виключно як карбонільні компоненти.

На першій стадії взаємодії карбонільних сполук у реакції альдольної

конденсації є активація метиленової та карбонільних компонент на активних центрах гетерогенного каталізатора; при цьому в молекулі метиленової компоненти виникає частковий негативний заряд на атомі вуглецю в α -положенні до карбонільної групи, а в молекулі карбонільної компоненти виникає частковий позитивний заряд на атомі кисню карбонільної групи. Для того, щоб відбулась взаємодія даних компонентів між собою, вони повинні адсорбуватись на сусідніх активних центрах каталізатора, однак ймовірність цього процесу є невисокою. В такому випадку можна допустити, що утворені на першій стадії реакції активовані молекули атакуються вільними молекулами з об'єму. Оскільки неактивована метиленова компонента (молекула МП або ПК) не містить часткового негативного заряду на атомі вуглецю в α -положенні до карбонільної групи, то вони не можуть атакувати з об'єму активовану карбонільну компоненту (молекулу ФА) на поверхні каталізатора. Отже, реакція між цими сполуками можлива лише при взаємодії активованої молекули МП та ПК(метиленова компонента) з вільною молекулою ФА або МП (карбонільна компонента).

З експериментальних даних розраховано, що швидкість утворення ММА в присутності $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3/SiO_2$ каталітичної системи (каталізатор кислотного типу) має порядок за МП близько одиниці (0,93 – 0,1) (рис 5.1).

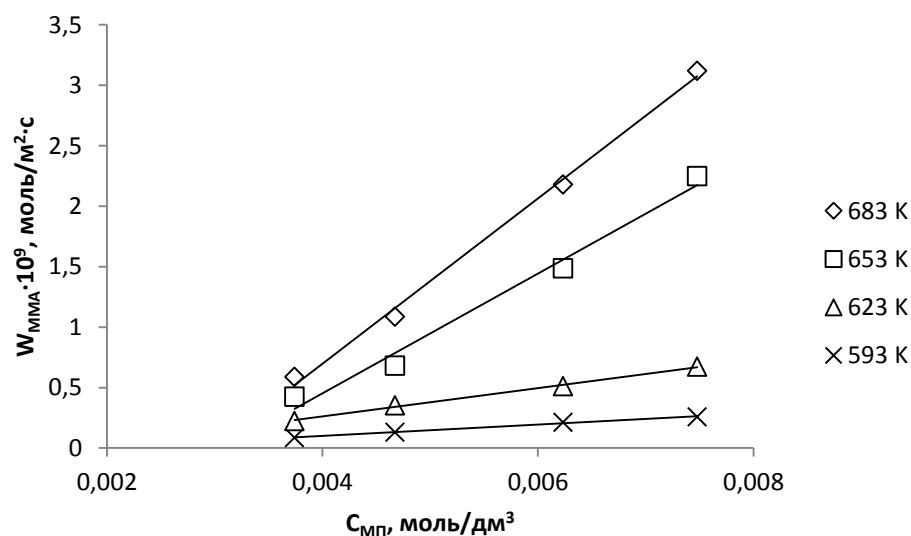


Рис. 5.1. Вплив концентрації МП на швидкість утворення ММА.

$$\tau_k = 4 \text{ с}, C_{ФА} = 0,0374 \text{ моль/дм}^3, C_M = 0,0187 \text{ моль/дм}^3, C_{ПК} = 0,0187 \text{ моль/дм}^3.$$

У свою чергу порядок швидкості утворення ММА за ПК становить 0,8 – 0,9 (рис. 5.2).

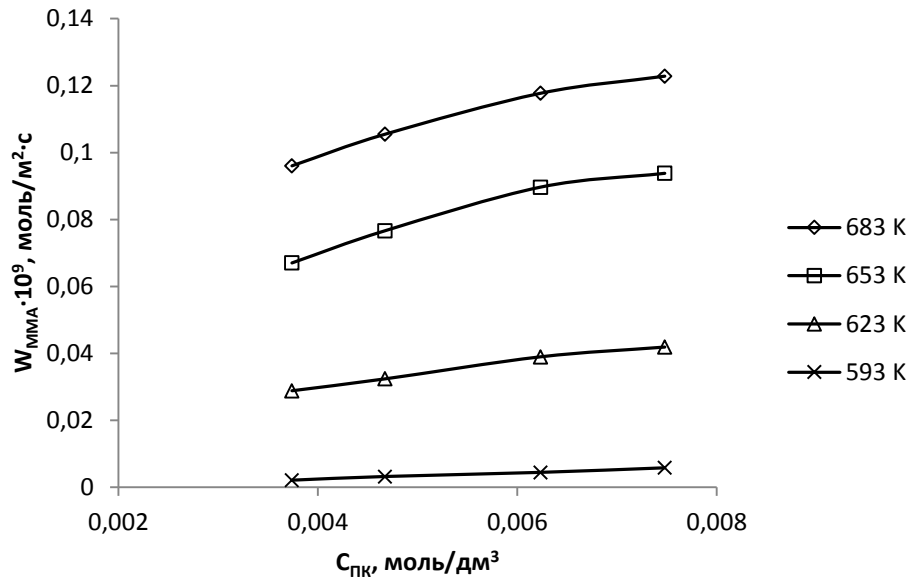


Рис. 5.2. Вплив концентрації ПК на швидкість утворення ММА.

$\tau_k = 4$ с, $C_{МП} = 0,0187$ моль/дм³, $C_{ФА} = 0,0374$ моль/дм³, $C_M = 0,0187$ моль/дм³.

Порядок швидкості утворення ММА за ФА становить 0,4 – 0,7 (рис. 5.3).

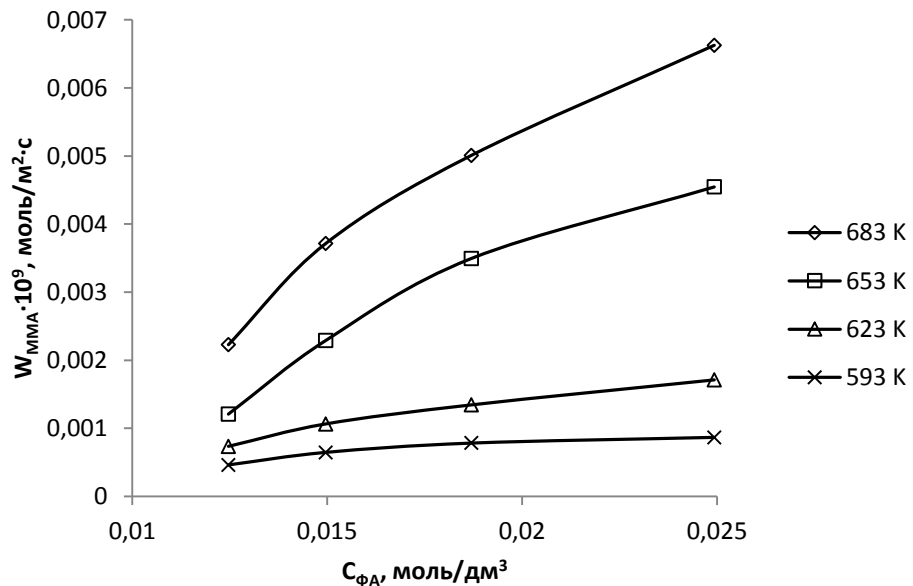


Рис. 5.3. Вплив концентрації ФА на швидкість утворення ММА.

$\tau_k = 8$ с, $C_{МП} = 0,0187$ моль/дм³, $C_{ПК} = 0,0187$ моль/дм³, $C_M = 0,0187$ моль/дм³.

Порядок швидкості утворення ММА за М є найнижчим і значно меншим за 1 та становить 0,2 – 0,4 (рис. 5.4).

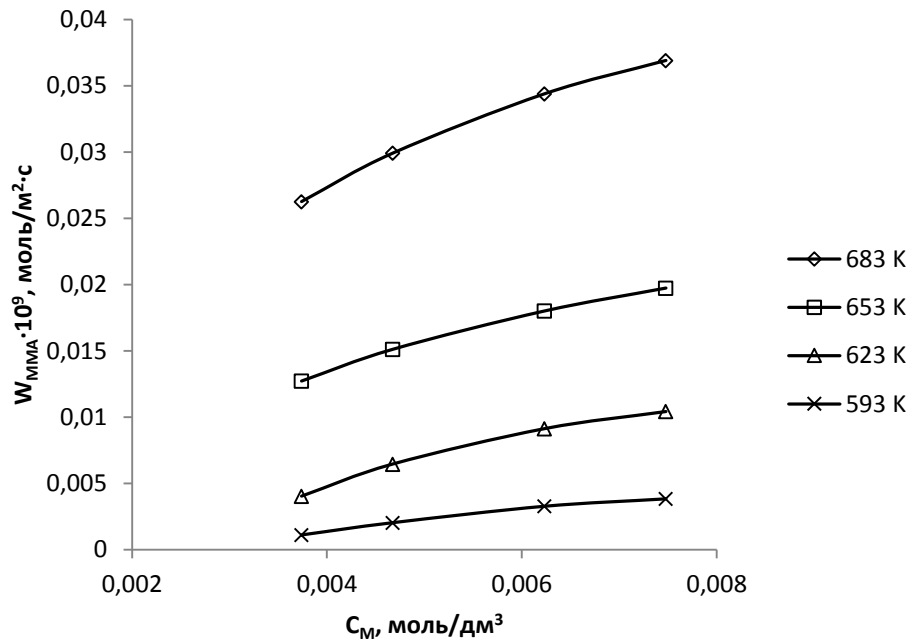


Рис. 5.4. Вплив концентрації М на швидкість утворення ММА.

$\tau_k = 4$ с, $C_{\text{МП}} = 0,0187$ моль/дм³, $C_{\text{ФА}} = 0,0374$ моль/дм³, $C_{\text{ПК}} = 0,0187$ моль/дм³.

З вищенаведених даних варто відзначити те, що утворення ММА гальмується за рахунок збільшення концентрації ФА, М і ПК.

Оскільки порядок швидкості утворення ММА за ФА є суттєво менший 1, то вище наведені дані свідчать про те, що лімітуючою стадією даної реакції з утворенням ММА є адсорбція молекули МП вільними активними центрами поверхні каталізатора з утворенням активованих метиленових компонент.

Швидкість утворення МАК має порядок 0,7-0,95 за МП та 0,9-0,97 за ПК (рис. 5.5, 5.6).

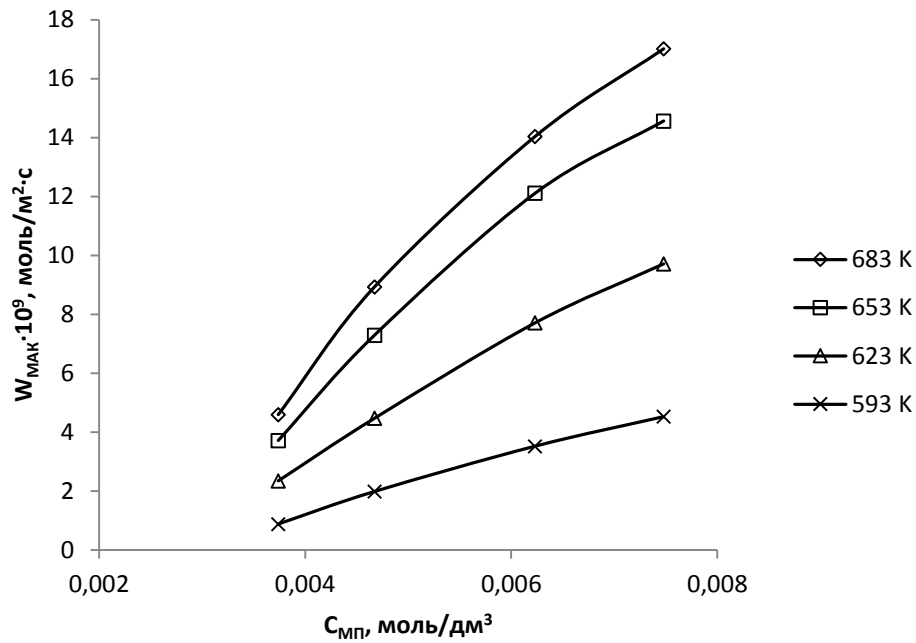


Рис. 5.5. Вплив концентрації МП на швидкість утворення МАК.

$\tau_k = 4$ с, $C_{ФА} = 0,0374$ моль/дм³, $C_M = 0,0187$ моль/дм³, $C_{ПК} = 0,0187$ моль/дм³.

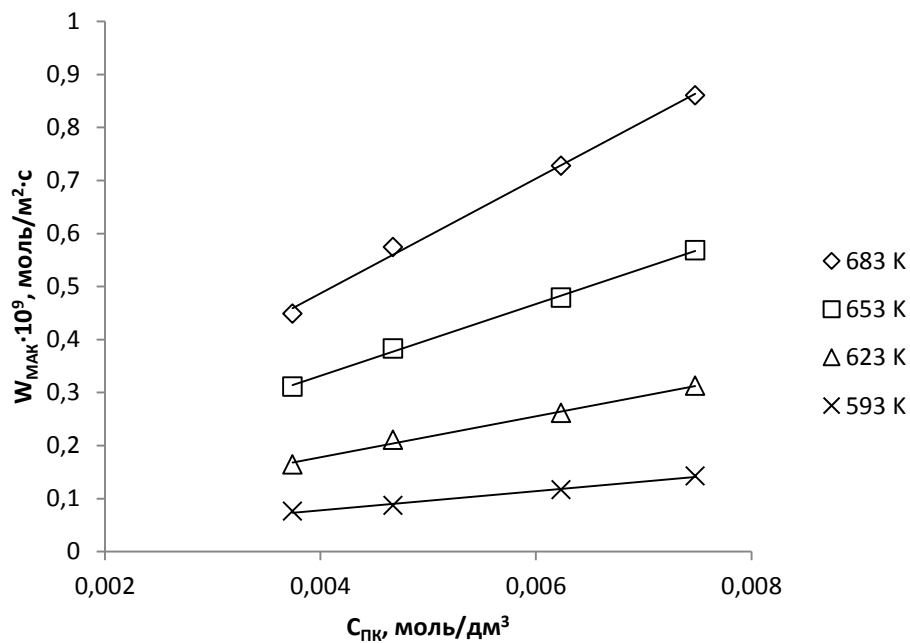


Рис. 5.6. Вплив концентрації ПК на швидкість утворення МАК.

$\tau_k = 4$ с, $C_{МП} = 0,0187$ моль/дм³, $C_{ФА} = 0,0374$ моль/дм³, $C_M = 0,0187$ моль/дм³.

Швидкість утворення МАК за ФА має порядок 0,7 – 0,8 (рис. 5.7). У досліджуваному процесі МАК може утворюватися двома шляхами: гідролізом ММА і конденсацією ПК з ФА. Однак, підвищення концентрації ФА гальмує

утворення ММА, і підвищує швидкість утворення МАК, можна стверджувати, що гідроліз ММА практично не відбувається. Отже, МАК утворюється шляхом конденсації утвореної ПК з ФА. Враховуючи суттєво вищий порядок швидкості утворення МАК за ФА порівняно з порядком швидкості утворення ММА за ФА, можна вважати, що на відміну від конденсації МП з ФА, лімітуючою стадією конденсації ПК з ФА в МАК є взаємодія активованої на поверхні каталізатора молекули ПК та ФА з реакційного об'єму.

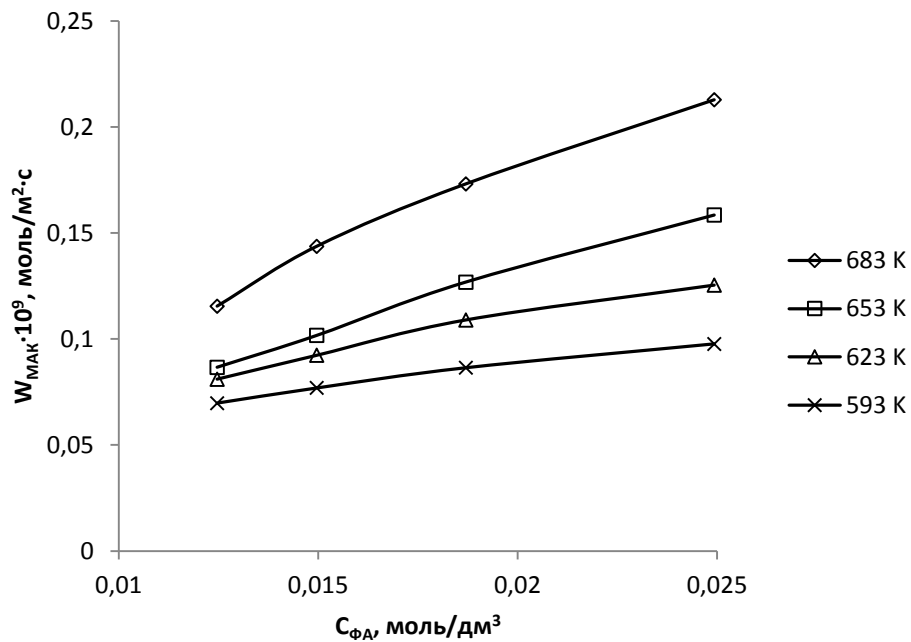


Рис. 5.7. Вплив концентрації ФА на швидкість утворення МАК.

$$\tau_k = 8 \text{ с}, C_{МП} = 0,0187 \text{ моль/дм}^3, C_{ПК} = 0,0187 \text{ моль/дм}^3, C_M = 0,0187 \text{ моль/дм}^3.$$

Швидкість утворення МАК за М має від'ємний порядок і становить -0,1 – -0,2 (рис. 5.8), це свідчить про те що метанол не бере участі в утворенні МАК і гальмує даний процес.

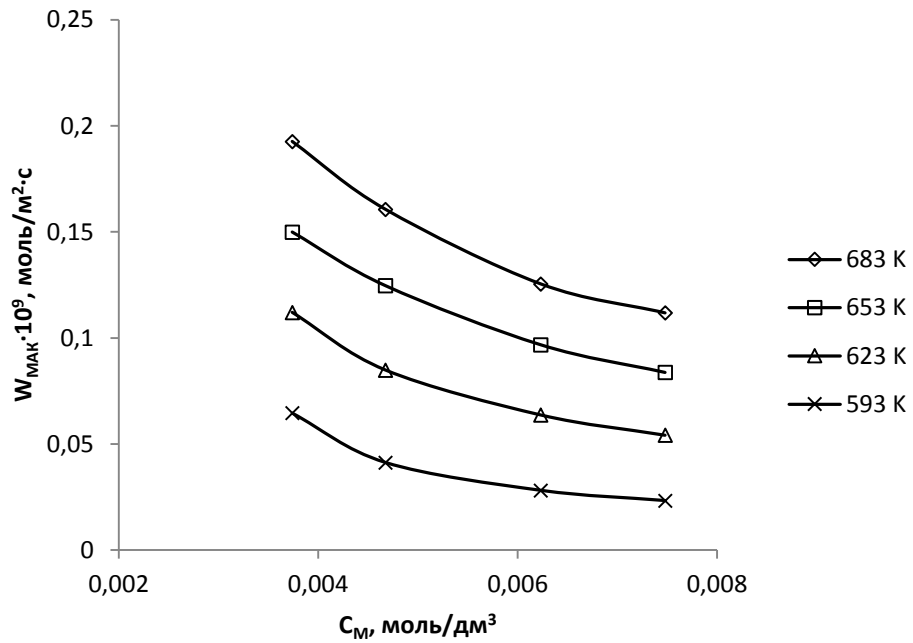


Рис. 5.8. Вплив концентрації M на швидкість утворення МАК.

$\tau_k = 4$ с, $C_{МП} = 0,0187$ моль/дм³, $C_{ФА} = 0,0374$ моль/дм³, $C_{ПК} = 0,0187$ моль/дм³.

Також варто сказати, що як і випадку утворення ММА утворення МАК гальмується за рахунок збільшення концентрації ФА, М і ПК.

Швидкість утворення ДЕК за МП і ДЕК за ПК має порядок дещо менше 2 (1,4 – 1,8 та 1,8 – 1,94 відповідно) (рис. 5.9, 5.10).

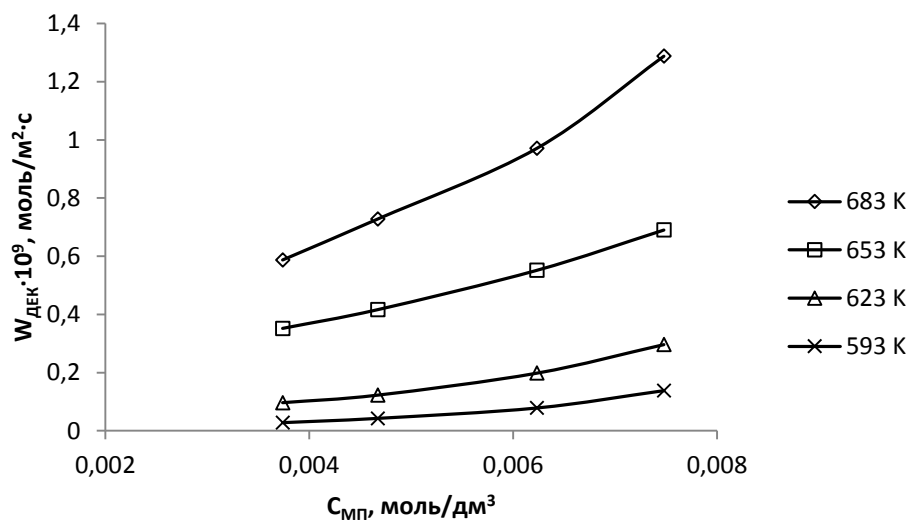


Рис. 5.9. Вплив концентрації МП на швидкість утворення ДЕК.

$\tau_k = 4$ с, $C_{ФА} = 0,0374$ моль/дм³, $C_M = 0,0187$ моль/дм³, $C_{ПК} = 0,0187$ моль/дм³.

ДЕК утворюється внаслідок взаємодії двох молекул пропіонової кислоти і оскільки порядок швидкості утворення за МП є менший, ніж за ПК, можна зробити висновок, що утворення ДЕК з МП лімітується стадією гідролізу до пропіонової кислоти і метанолу. Що, зокрема, свідчить і про те що ПК витрачається на утворення продуктів швидше, ніж утворюється внаслідок гідролізу. Також враховуючи, що порядок утворення ДЕК за ПК є високий і більший ніж порядок утворення ДЕК за МП, можна зробити висновок, що швидкість взаємодії адсорбованої на поверхні каталізатора молекули ПК з вільною молекулою ПК (з об'єму) є невисокою і приблизно рівна швидкості адсорбції молекул ПК на поверхні каталізатора. Це корелює з відомими даними, що в процесах альдольної конденсації здатність карбонільної сполуки взаємодіяти з метиленовою компонентою зменшується в ряді: метанол < альдегіди < кетони < кислоти < естери [73].

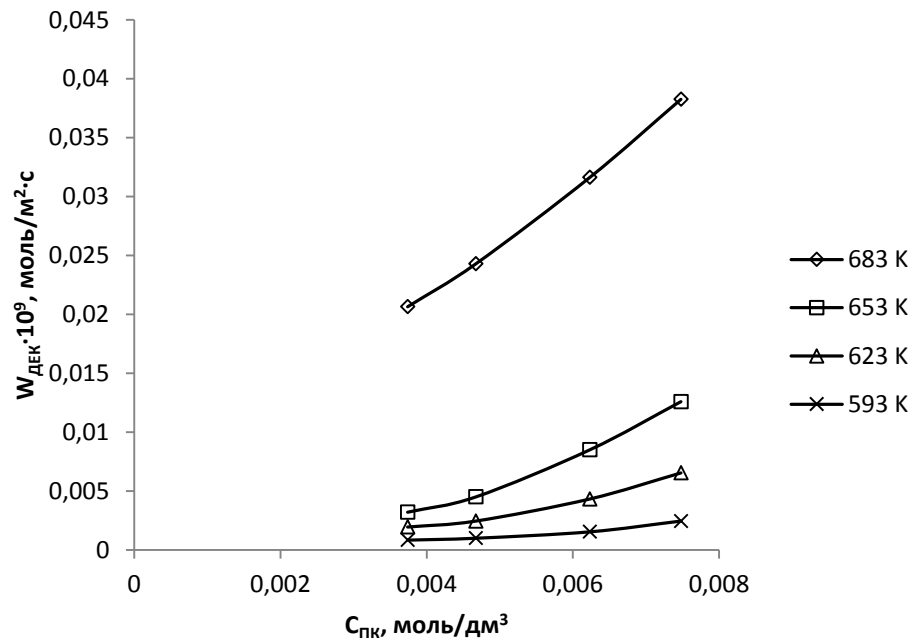


Рис. 5.10. Вплив концентрації ПК на швидкість утворення ДЕК.

$$\tau_k = 4 \text{ с}, C_{МП} = 0,0187 \text{ моль/дм}^3, C_{ФА} = 0,0374 \text{ моль/дм}^3, C_M = 0,0187 \text{ моль/дм}^3.$$

Швидкість утворення ДЕК за ФА і ДЕК за М має порядок дещо менший нуля (-0,05) – (-0,015) та (-0,1) – (-0,2) (рис. 5.11, 5.12). Виходячи з цього, можна зробити висновок, що ФА і М не тільки не беруть участі в утворенні ДЕК, але і гальмують цей процес.

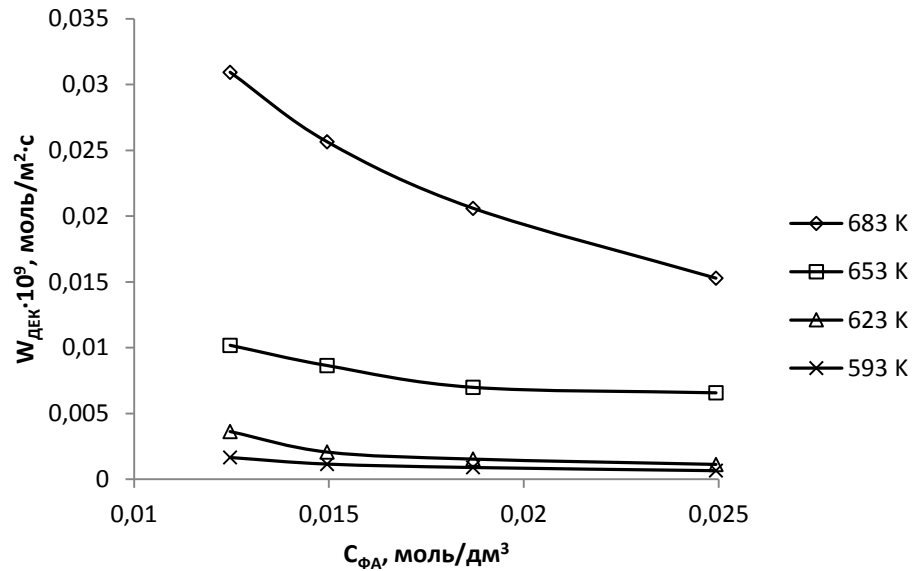


Рис. 5.11. Вплив концентрації ФА на швидкість утворення ДЕК.

$\tau_k = 8$ с, $C_{МП} = 0,0187$ моль/дм³, $C_{ПК} = 0,0187$ моль/дм³, $C_M = 0,0187$ моль/дм³.

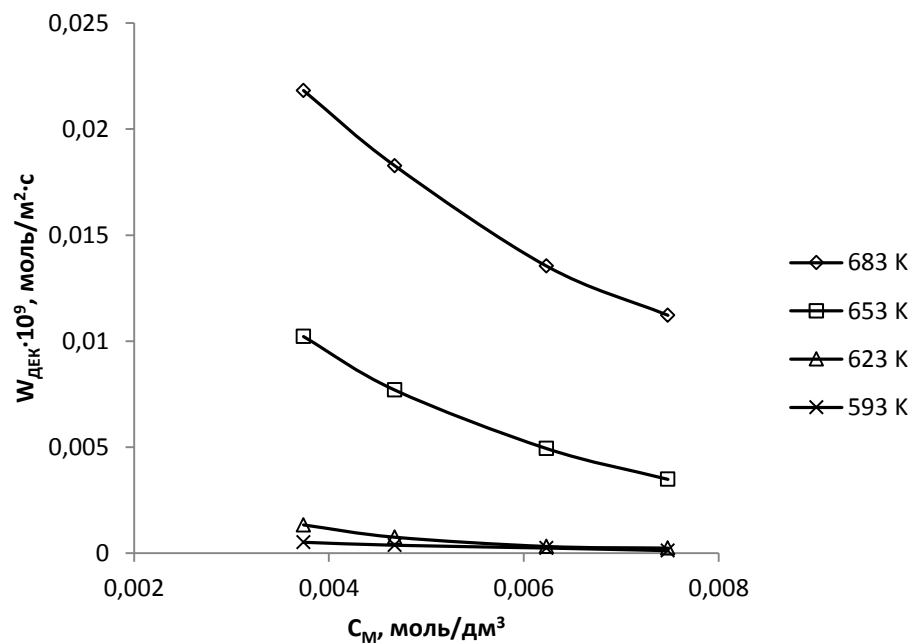
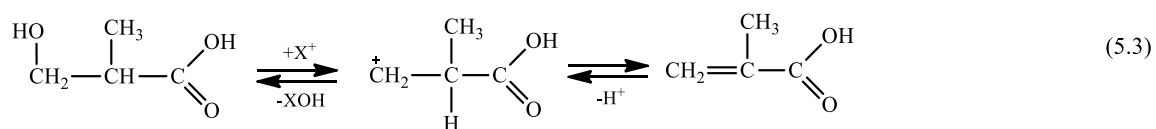
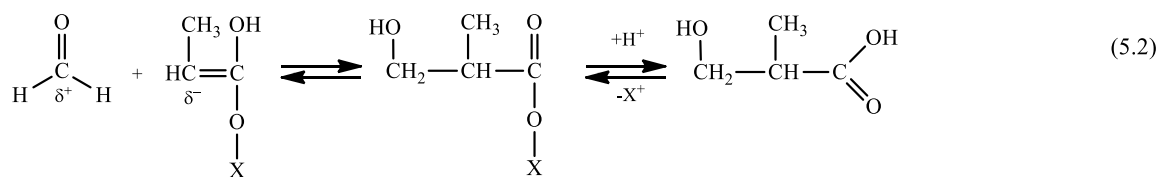
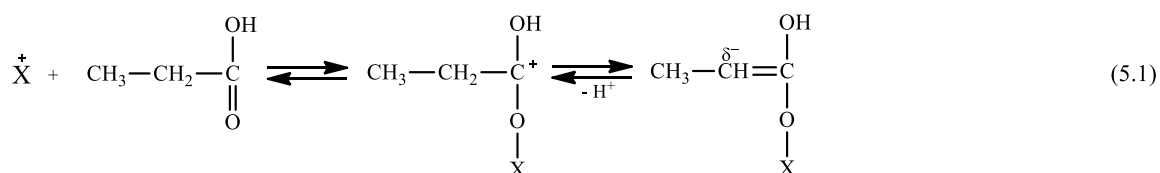
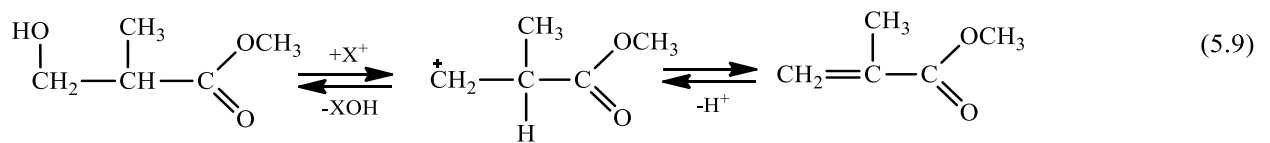
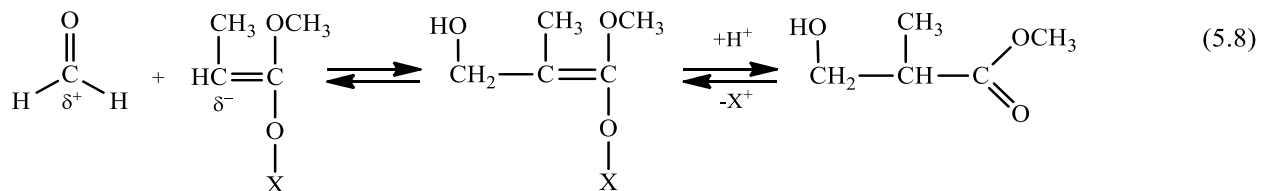
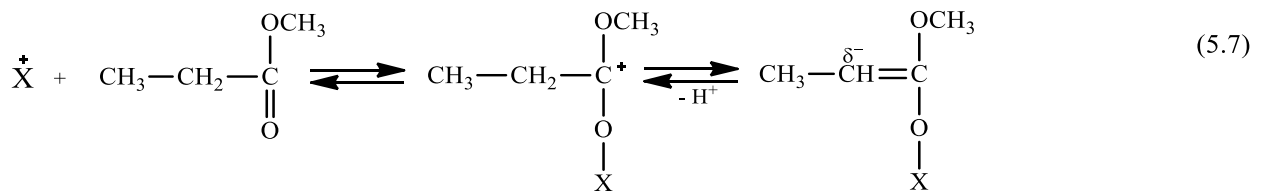
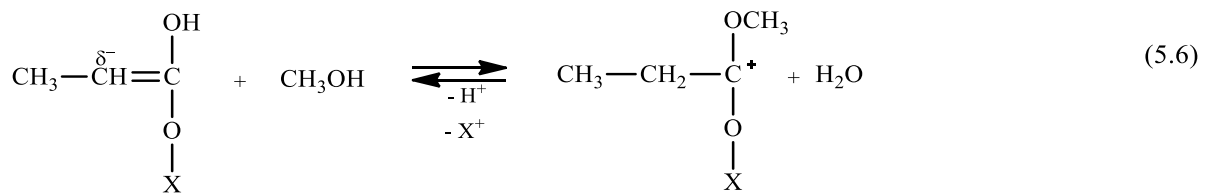
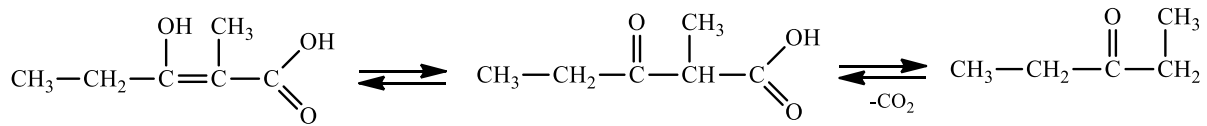
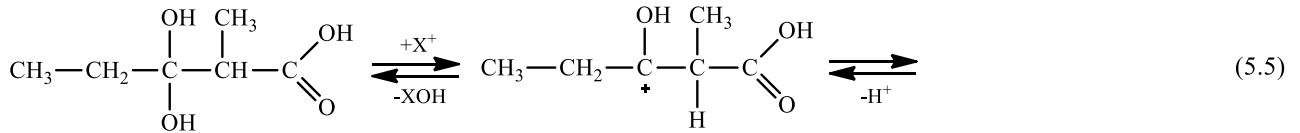
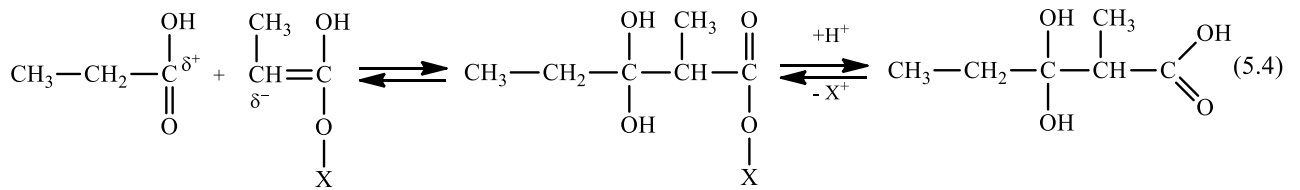


Рис. 5.12. Вплив концентрації М на швидкість утворення ДЕК.

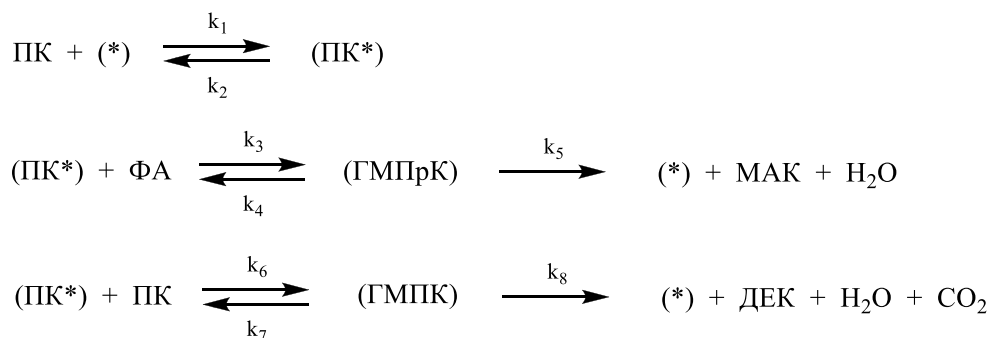
$\tau_k = 4$ с, $C_{МП} = 0,0187$ моль/дм³, $C_{ФА} = 0,0374$ моль/дм³, $C_{ПК} = 0,0187$ моль/дм³.

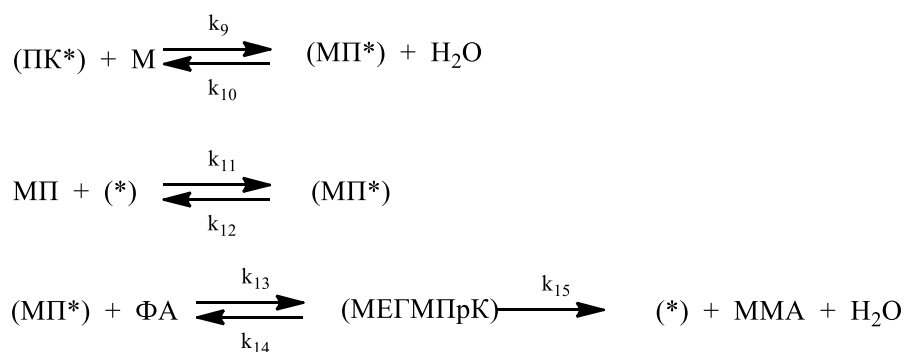
На основі отриманих даних можна вважати, що на першій стадії процесу молекули ПК адсорбуються на активних центрах каталізатора з утворенням активованих метиленових компонент (5.1), які далі атакуються з об'єму молекулами ФА з утворенням адсорбованої 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти (5.2), яка далі дегідратується до МАК (5.3). У випадку атаки адсорбованої молекули ПК іншою молекулою ПК з об'єму утворюється 3,3-дигідрокси-2-метилпентанова кислота (5.4), яка далі перетворюється в ДЕК за рахунок відщеплення води і CO_2 (5.5). При взаємодії ПК та метанолу відбувається утворення активованої молекули МП та води (5.6). Також активована метиленова компонента молекула МП утворюється внаслідок адсорбції вільними активними центрами поверхні каталізатора (5.7). Важливим є те, що надлишок ПК буде спричиняти до збільшення утворення МП і навпаки надлишок МП буде спричиняти збільшення ПК внаслідок гідролізу. Молекули ФА (карбонільні компоненти) атакують з об'єму утворені активовані метиленові компоненти, при цьому утворюється адсорбований метиловий естер 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти (5.8), який далі в результаті дегідратації перетворюється в ММА (5.9):





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





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

5.2. Створення кінетичної моделі.

На основі наведеної схеми запишемо рівняння за методом стаціонарних концентрацій:

$$d\Theta_1/dt = k_1 \cdot C_{\text{ПК}}(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) - k_2 \cdot \Theta_1 - k_3 \cdot C_{\text{ФА}} \cdot \Theta_1 + k_4 \cdot \Theta_2 - k_6 \cdot C_{\text{ПК}} \cdot \Theta_1 + k_7 \cdot \Theta_3 + k_{10} \cdot \Theta_4 - k_9 \cdot \Theta_1 \cdot C_{\text{М}} = 0$$

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

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

$$d\Theta_4/dt = k_{11} \cdot C_{\text{МП}}(1 - \Theta_1 - \Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4 - \Theta_5) - k_{12} \cdot \Theta_4 - k_{13} \cdot C_{\text{ФА}} \cdot \Theta_4 + k_{14} \cdot \Theta_5 - k_{10} \cdot \Theta_4 + k_9 \cdot \Theta_1 \cdot C_{\text{М}} = 0$$

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

де Θ_1 – поверхнева концентрація активованих молекул ПК;

Θ_2 – поверхнева концентрація 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти;

Θ_3 – поверхнева концентрація 3,3-дигідрокси-2-метилпентанової кислоти;

Θ_4 – поверхнева концентрація активованих молекул МП;

Θ_5 – поверхнева концентрація метилового естеру 3-гідрокси-2-метилпропанової кислоти;

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

$C_{МП}$ – концентрація МП;

$C_{ПК}$ – концентрація ПК;

$C_{ФА}$ – концентрація ФА.

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

$$d\Theta_1/dt = k_1 \cdot C_{ПК} - k_2 \cdot \Theta_1 - k_3 \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_1 + k_4 \cdot \Theta_2 - k_6 \cdot C_{ПК} \cdot \Theta_1 + k_7 \cdot \Theta_3 + k_9 \cdot C_{МП} - k_{10} \cdot \Theta_1 \cdot C_M = 0$$

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

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

$$d\Theta_4/dt = k_{11} \cdot C_{МП} - k_{12} \cdot \Theta_4 - k_{13} \cdot C_{ФА} \cdot \Theta_4 + k_{14} \cdot \Theta_5 - k_9 \cdot \Theta_4 + k_{10} \cdot \Theta_1 \cdot C_M = 0$$

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

звідки можна виразити $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_4, \Theta_5$ через концентрації реагентів та константи швидкості.

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

$$W_{ММА} = k_{15} \cdot \Theta_5;$$

$$W_{МАК} = k_5 \cdot \Theta_2;$$

$$W_{ПК} = k_1 \cdot C_{ПК} - k_2 \cdot \Theta_1 + k_6 \cdot C_{ПК} \cdot \Theta_1 - k_7 \cdot \Theta_3;$$

$$W_{ДЕК} = k_8 \cdot \Theta_3.$$

Підставивши в рівняння швидкостей отримані значення $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_4, \Theta_5$, спрощуємо отримані вирази. Вводимо позначення ефективних констант швидкості $K^{ef}_1 - K^{ef}_{10}$, що є комбінаціями істинних констант швидкості $k_1 - k_{15}$. В результаті отримуємо наступну кінетичну модель реакції альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі:

$$W_{ММА} = \frac{K^{ef}_5 \cdot C_{МП} \cdot C_{ФА} + K^{ef}_7 \cdot C_{ПК} \cdot C_{ФА} \cdot C_M}{1 + K^{ef}_6 \cdot C_{ФА} + K^{ef}_2 \cdot C_{ПК} + K^{ef}_8 \cdot C_M} \quad (5.10)$$

$$W_{МАК} = \frac{K_3^{ef} \cdot C_{ПК} \cdot C_{ФА}}{1 + K_1^{ef} \cdot C_{ФА} + K_2^{ef} \cdot C_{ПК} + K_8^{ef} \cdot C_M} \quad (5.11)$$

$$W_{ДЕК} = \frac{K_4^{ef} \cdot C_{ПК}^2}{1 + K_1^{ef} \cdot C_{ФА} + K_2^{ef} \cdot C_{ПК} + K_8^{ef} \cdot C_M} \quad (5.12)$$

$$W_{МП} = K_9^{ef} \cdot C_{МП} - K_{10}^{ef} \cdot \frac{W_{ММА}}{C_{ФА}} \quad (5.13)$$

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

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

$$W_M = W_{ММА} - W_{МП} \quad (5.16)$$

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

$$\frac{1}{W_{МАК}} = \frac{K_1^{ef} \cdot C_{ФА} + K_8^{ef} \cdot C_M + 1}{K_3^{ef} \cdot C_{ФА}} \cdot \frac{1}{C_{ПК}} + \frac{K_2^{ef}}{K_3^{ef} \cdot C_{ФА}}$$

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

$$\frac{1}{W_{ДЕК}} = \frac{K_1^{ef}}{K_4^{ef} \cdot C_{ПК}^2} \cdot C_{ФА} + \frac{K_2^{ef} \cdot C_{ПК} + K_8^{ef} \cdot C_M + 1}{K_4^{ef} \cdot C_{ПК}^2}$$

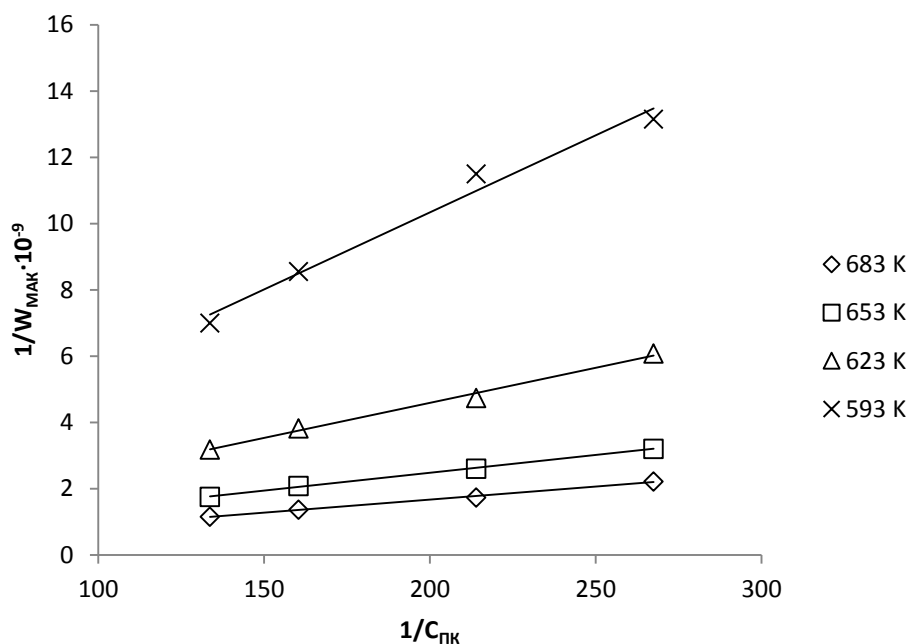


Рис. 5.13. Залежність $1/W_{МАК}$ від $1/C_{ПК}$.

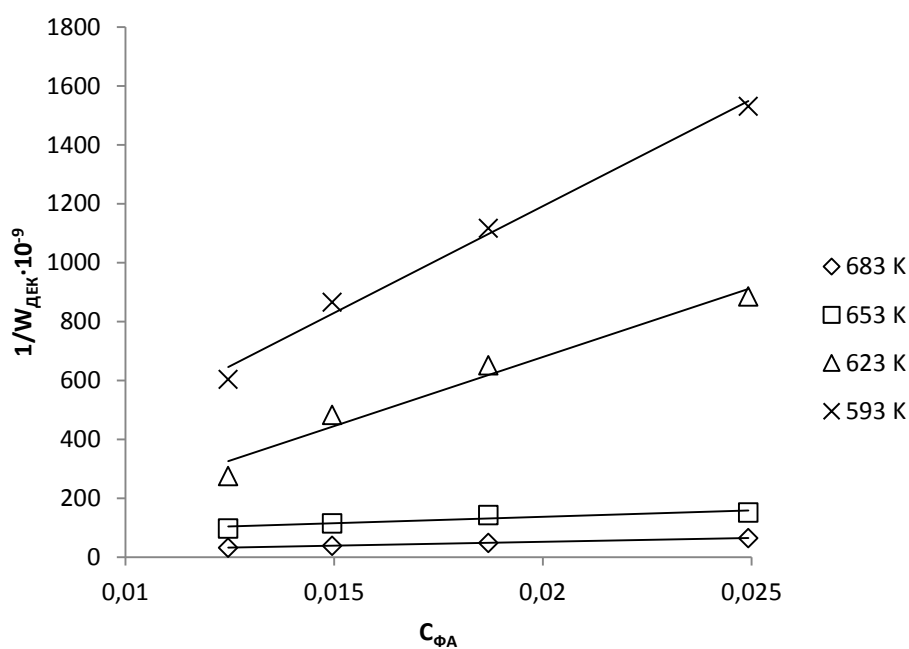


Рис. 5.14. Залежність $1/W_{ДЕК}$ від $C_{ФА}$.

Константи K^{ef}_5 , K^{ef}_6 , K^{ef}_7 і K^{ef}_8 розраховано з рівняння (5.10), а константи K^{e9}_9 і K^{ef}_{10} – з рівняння (5.13) методом найменших квадратів.

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

Найвище та найнижче значення енергії активації мають константи швидкості утворення ДЕК ($K^{e\Phi_4}$) та ПК ($K^{e\Phi_7}$) відповідно, що пояснює спостережуване зростання селективності утворення ДЕК та зниження селективності утворення ПК зі зростанням температури реакції.

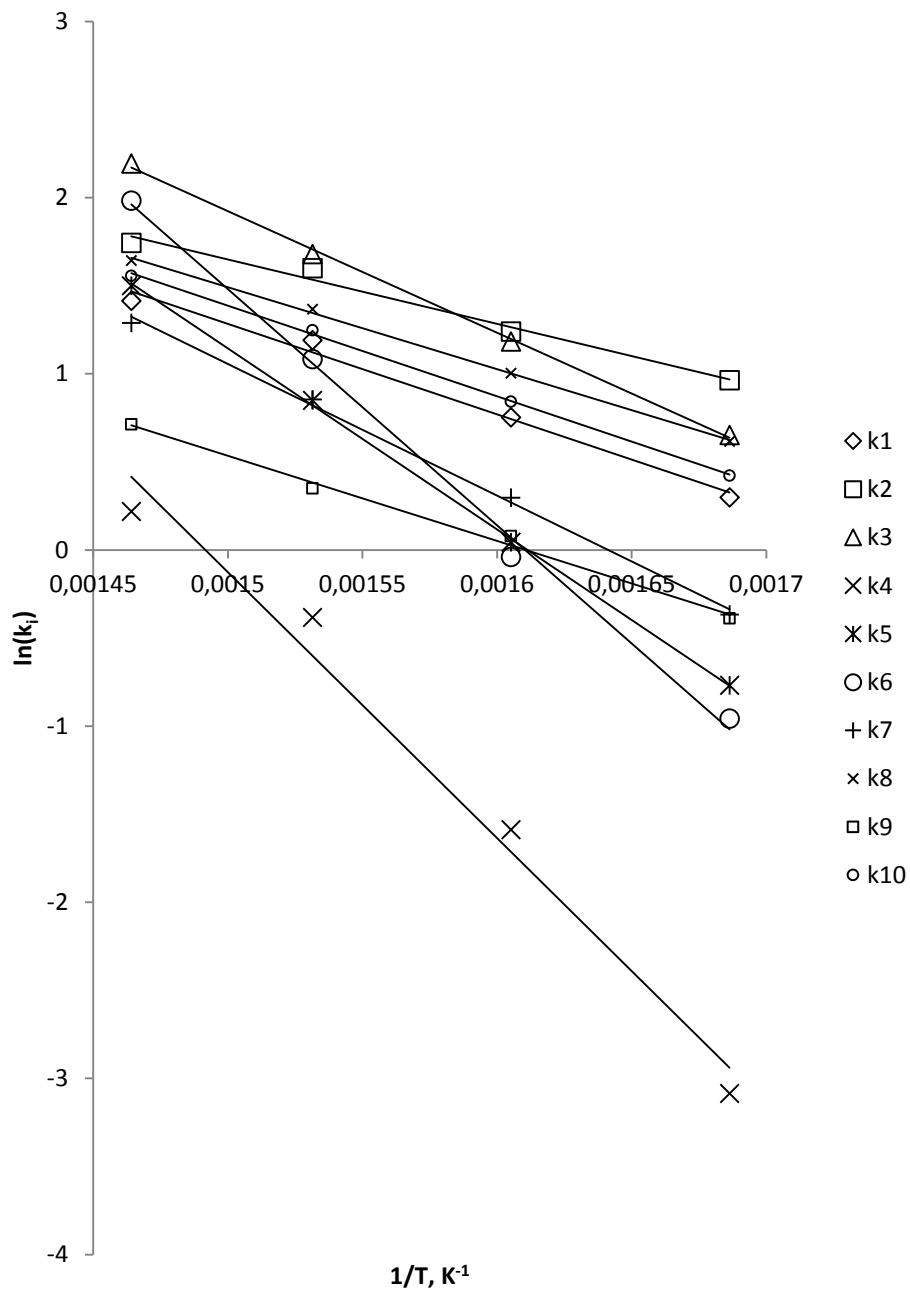


Рис. 5.15. Залежність $\ln k_i$ від $1/T$.

Таблиця 5.1

Константи швидкості кінетичних рівнянь та їхні енергії активації

T, K	$K_1^{\text{эф}} \cdot 10^{-2}, \frac{\text{ДМ}^3}{\text{МОЛЬ}}$	$K_2^{\text{эф}} \cdot 10^{-2}, \frac{\text{ДМ}^3}{\text{МОЛЬ}}$	$K_3^{\text{эф}} \cdot 10^6, \frac{\text{ДМ}^6}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$K_4^{\text{эф}} \cdot 10^5, \frac{\text{ДМ}^6}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$K_5^{\text{эф}} \cdot 10^5, \frac{\text{ДМ}^6}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$K_6^{\text{эф}} \cdot 10^{-2}, \frac{\text{ДМ}^3}{\text{МОЛЬ}}$	$K_7^{\text{эф}} \cdot 10^7, \frac{\text{ДМ}^9}{\text{МОЛЬ}^2 \cdot \text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$K_8^{\text{эф}} \cdot 10^{-3}, \frac{\text{ДМ}^3}{\text{МОЛЬ}}$	$K_9^{\text{эф}} \cdot 10^{-2}, \frac{\text{ДМ}^3}{\text{М}^2 \cdot \text{С}}$	$K_{10}^{\text{эф}} \cdot 10^{-3}, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$
593	1,348	2,624	1,924	0,0457	0,464	0,384	0,694	1,853	0,678	1,527
623	2,126	3,458	3,268	0,2044	1,045	0,962	1,347	2,729	1,082	2,321
653	3,294	4,955	5,371	0,6817	2,341	2,957	2,354	3,924	1,419	3,486
683	4,118	5,725	8,983	1,2452	4,487	7,276	3,629	5,172	2,041	4,743
$E_a,$ кДж/ МОЛЬ	42,7	30,4	57,4	125,6	85,5	111,5	62,1	38,7	40,2	42,8

Коефіцієнт кореляції між експериментальними даними та теоретично розрахованими з кінетичних рівнянь (5.10) – (5.16) становить 0,95-0,99. Таким чином, розроблена кінетична модель в повній мірі описує процес суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом з сумісним одержанням метилметакрилату та метакрилової кислоти у газовій фазі на каталізаторі $\text{В}_2\text{О}_3 - \text{Р}_2\text{О}_5 - \text{ZrO}_2 - \text{WO}_3/\text{SiO}_2$, та може бути використана для технологічного розрахунку.

РОЗДІЛ 6

ВИБІР ОПТИМАЛЬНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ СУМІЩЕНИХ РЕАКЦІЙ КОНДЕНСАЦІЇ ПРОПІОНОВОЇ КИСЛОТИ, МЕТИЛПРОПОНАТУ І ФОРМАЛЬДЕГІДУ ТА ЕСТЕРИФІКАЦІЇ МЕТАНОЛОМ НА $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3$ КАТАЛІЗАТОРІ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ

Для створення основ технології процесу одержання метилметакрилату та метакрилової кислоти методом суміщених реакцій гетерогенно-каталітичної конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом необхідно визначити оптимальні технологічні параметри здійснення процесу, а саме: температуру, час контакту та початкові концентрації реагентів МП, ПК, ФА і М. Для оптимізації досліджуваного процесу у присутності $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3$ каталізатора використано кінетичні закономірності, наведені в розділі 5.

6.1. Оптимізація процесу конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду без метанолу на каталітичній системі $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3/SiO_2$ з використанням кінетичної моделі

Продуктами реакції є ММА, МАК і ДЕК. Швидкість утворення продуктів реакції та швидкість витрати реагентів добре описуються виведеними кінетичними рівняннями 5.10 – 5.16. Оптимізацію процесу розраховано в інтервалі температур 603 – 653 К. Інтегрування рівнянь (5.10 – 5.16) проведено комп'ютерною програмою математичної обробки даних Mathcad 13.

З результатів оптимізації приймаємо наступні параметри технологічного режиму конденсації МП, ПК і ФА у газовій фазі на розробленому каталізаторі:

- температура – 623 К
- умовний час контакту – 13,2 с
- концентрація МП і ФА у вихідній реакційній суміші $9,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

В зазначених умовах конверсія МП і ПК становить 54,4 %, сумарний вихід ММА та МАК 51,1 % при сумарній селективності їх утворення 94,1 %.

З рис. 6.1 видно, що теоретично розраховані та експериментальні дані співпадають у межах похибки. На основі цього, одержані умови приймаємо за оптимальні для проектування технології одержання акрилатів: ММА та МАК методом конденсації МП, ПК і ФА без метанолу в газовій фазі на $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3/SiO_2$. Співвідношення реагентів: МП:ПК:ФА = 1:1:2

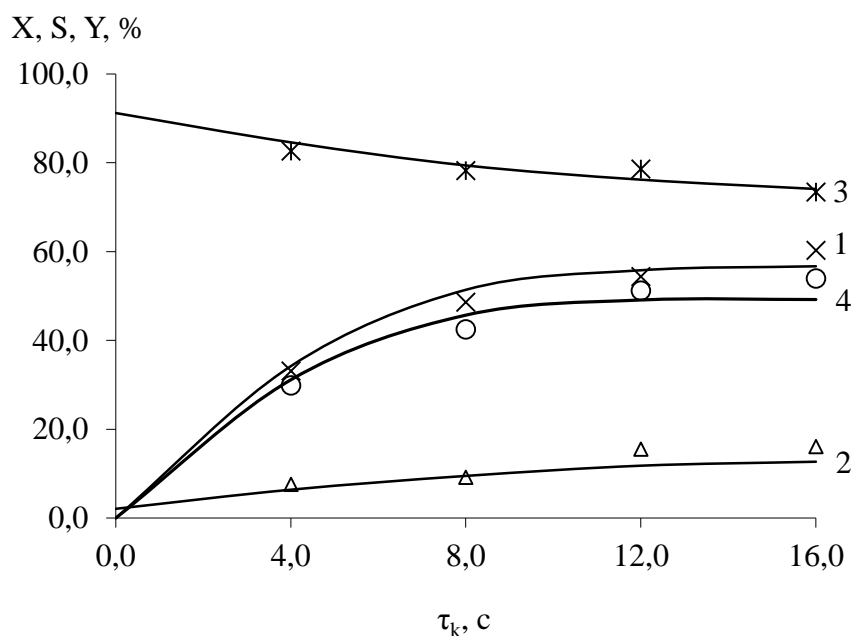


Рис 6.1. Експериментальні (точки) та розраховані теоретично (суцільні лінії) залежності конверсії МП та ПК (1), селективності утворення ММА (2), МАК (3) та сумарного виходу ММА і МАК (4) від часу контакту.

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

6.2. Оптимізація процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом на каталітичній системі $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3/SiO_2$ з використанням кінетичної моделі

Продуктами реакції є MMA, МАК і ДЕК. Швидкості утворення продуктів реакції та швидкості витрати реагентів добре описуються виведеними кінетичними рівняннями 5.10 – 5.16. Оптимізацію процесу розраховано в інтервалі температур 603 – 653 К. Інтегрування рівнянь (5.10 – 5.16) проведено комп'ютерною програмою математичної обробки даних Mathcad 13.

З результатів оптимізації приймаємо наступні параметри технологічного режиму суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом у газовій фазі на розробленому каталізаторі:

- температура – 613 К
- умовний час контакту – 11,2 с
- концентрація М, МП, ПК і ФА у вихідній реакційній суміші $9,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

В зазначених умовах конверсія МП і ПК становить 49,3 %, сумарний вихід MMA та МАК 47,5 % при сумарній селективності їх утворення 96,3 %.

З рис. 6.2 видно, що теоретично розраховані та експериментальні дані співпадають у межах похибки. На основі цього, одержані умови приймаємо за оптимальні для проектування технології одержання акрилатів: метилметакрилату та метакрилової кислоти методом суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом у газовій фазі на $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3/SiO_2$ каталізаторі. Співвідношення реагентів: МП:ПК:ФА:М = 1:1:2:1

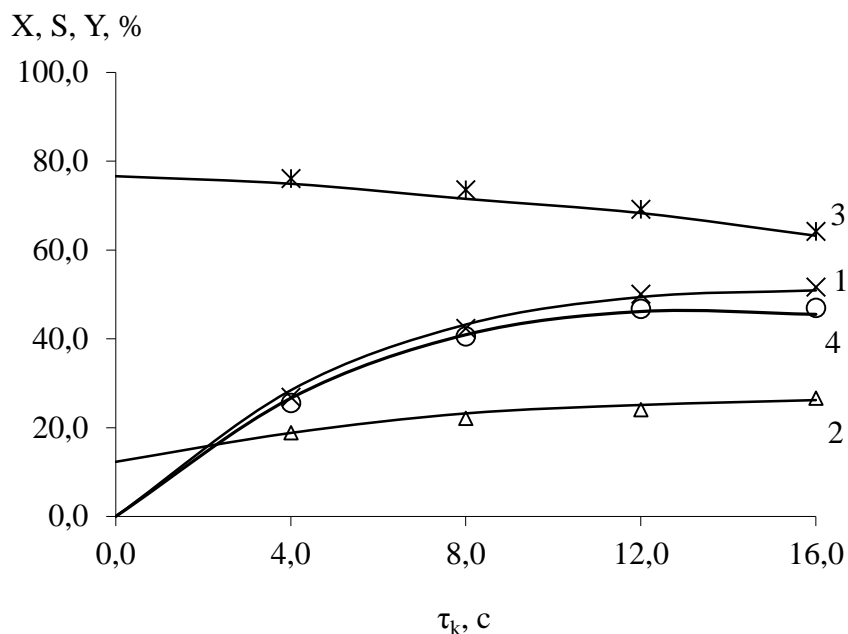


Рис. 6.2. Експериментальні (точки) та розраховані теоретично (суцільні лінії) залежності конверсії МП та ПК (1), селективності утворення ММА (2), МАК (3) та сумарного виходу ММА і МАК (4) від часу контакту.

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

Процес сумішених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом з утворенням ММА та МАК є слабо екзотермічним процесом, тому доцільно здійснювати процес з використанням пустотілого реактора із стаціонарним шаром каталізатора. Режим роботи реактора – адіабатичний. За рахунок вхідного потоку регулюватиметься температура у реакторі.

Матеріальний баланс процесу для газофазного одержання 100000 т/рік метилметакрилату і метакрилової кислоти на $B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3/SiO_2$ каталізаторі у оптимальних умовах здійснення наведено в таблиці 6.1.

Матеріальний баланс було розраховано з наступних рівнянь реакції:

- 1) МП + ФА = ММА + Н₂О
- 2) ПК + ФА + М = ММА + 2 Н₂О
- 3) ПК + ФА = МАК + Н₂О
- 4) 2 ПК = ДЕК + Н₂О + СО₂

Вихідні дані для розрахунку матеріального балансу МАК і ММА:

- продуктивність МАК і ММА 100000 т/рік;
- сумарна конверсія МП і ПК 49,3 %;
- сумарна селективність утворення ММА та МАК 96,3 %;
- селективність утворення ММА 25,4 %;
- селективність утворення МАК 70,9 %;
- селективність утворення ДЕК 3,7 %;
- конверсія ПК 83,0 %;
- конверсія МП 15,7 %;
- фонд робочого часу 8000 годин.

Таблиця 6.1

Матеріальний баланс процесу одержання акрилатів суміщеними реакціями конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом у газовій фазі (без урахування рециркуляції непрореагованих МП та ФА)

Прихід		Витрата	
Компонент	кг/с	Компонент	кг/с
МП	3,6237	МП	3,0584
ФА	2,4707	ФА	1,2977
H ₂ O	6,8631	H ₂ O	7,6504
ММА	–	ММА	1,0313
МАК	–	МАК	2,4757
ПК	3,0472	ПК	0,5180
М	1,3177	М	1,1933
ДЕК	–	ДЕК	0,0646
CO ₂	–	CO ₂	0,0330
Всього	17,3224	Всього	17,3224

6.3. Технологічна схема процесу сумісного одержання акрилатів: метакрилової кислоти і метилметакрилату

Основні завдання, котрі необхідно було вирішити під час створення принципової технологічної схеми процесу сумісного одержання акрилатів методом суміщених реакцій конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом в газовій фазі такі:

- 1) Виділяти МАК, ММА і ДЕК як товарні продукти;
- 2) Рециркулювати непрореаговані вихідні речовини, при цьому відбираючи надлишкову воду, котра накопичується у процесі.

Враховуючи те, що у потоці на виході з реактора є непрореаговані речовини, тоді для глибшого використання сировинних ресурсів необхідно виділяти та рециркулювати на стадію конденсації непрореаговані ПК, МП, М та ФА.

Звичайною ректифікацією забезпечити розділення вихідних речовин неможливо, тому що:

- 1) Продукти реакції (ММА, МАК, ДЕК та непрореагована ПК) утворюють з водою азеотропні суміші (табл. 6.2) [86, 87].

Таблиця 6.2.

Властивості азеотропних сумішей

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

Позначення: T_k^1 – температура кипіння першого компоненту; T_k^2 – температура кипіння другого компоненту; $T_k^{сум}$ – температура кипіння

азеотропної суміші; K^1 – масова концентрація першого компонента в азеотропній суміші.

2) ММА та МАК здатні полімеризуватися під час ректифікації при атмосферному тиску.

Виходячи з особливостей розділення суміші води, ненасичених та насичених карбонових кислот, кетонів і естерів, знайдено шляхи вирішення основних завдань [86, 87]. На основі описаних у літературних джерелах методах розділення, пропонуємо у технологічну схему включити такі основні вузли:

– виділення непрореагованого метилпропіонату методом ректифікації та повернення його у процес.

– відділення ММА від діетилкетону методом кристалізації.

– екстрагування МАК. У якості екстрагенту пропонуємо використати ксилол, оскільки азеотропна суміш о-, м-, п-ксилол – ПК містить найбільшу частку кислоти [85].

– розділення МАК від пропіонової кислоти ректифікацією. З метою запобігання полімеризації МАК пропонуємо здійснювати ректифікацію у присутності інгібітора полімеризації при дещо пониженому тиску.

Враховуючи зазначені вище особливості досліджуваної системи, наведено принципову технологічну схему одержання ММА і МАК суміщеними реакціями конденсації МП, ПК і ФА та естерифікації метанолом на $V_2O_5 - P_2O_5 - ZrO_2 - WO_3 / SiO_2$ каталізаторі (рис. 6.3).

Свіжі і рециркулюючі МП, ПК і М та свіжий формалін подаються у реактор поз. 1, які попередньо підігрівають у теплообміннику рекуперації поз. 2. Підігрів вихідних реагентів до необхідної оптимальної температури реакції (613 К) відбувається у теплообміннику поз. 3.

Реакція сумісної конденсації МП, ПК і ФА у присутності метанолу в ММА і МАК є слабо екзотермічним процесом. Зокрема і тепловий ефект реакції гідролізу МП у пропіонову кислоту та метанол близький до нуля. Таким

чином, конструкція реактора – представляє собою пустотілий циліндричний апарат із шаром каталізатора який є стаціонарним та режимом роботи апарату який є адіабатичний. Процес проходить з часом контакту 11 с, тиск в апараті атмосферний.

За шаром каталізатора є допустимий незначний перепад температури, тому що зміна селективності утворення продуктів реакції при коливанні температур у межах ± 15 К є незначна. За необхідності за допомогою теплообмінника поз. 3., можна регулювати температуру в реакторі поз. 1. З реактора продукти реакції надходять в теплообмінник рекуперації поз. 2, де вони охолоджуються і надходять у сепаратор поз. 4. У сепараторі відбувається відділення вуглекислого газу, а також розділення органічного шару у який входить ММА, МП і ДЕК, котрий подається у ректифікаційну колону поз. 5, що обладнана кип'ятильником поз. 6 та дефлегматором поз. 7. З верху ректифікаційної колони відбувається відгонка МП, котрий подають на рециркуляцію в реактор поз. 1.

Кубовий залишок колони поз. 5 розділяють на товарні продукти метилметакрилат і діетилкетон у кристалізаторі поз. 8., за рахунок значної різниці температур плавлення ММА 225 К та ДЕК 234 К [85]. Водний шар, містить метанол, ФА, ПК, МАК і воду із сепаратора поз. 4, подається у екстрактор поз. 9. Екстрагент, що використовується – п-ксилол або бензол. Під час екстрагування утворюється органічний шар, що містить п-ксилол, МАК і невелику кількість ПК та водний шар. Водний шар, до складу якого входить формалін, метанол та пропіонова кислота подається у кристалізатор поз. 16, де методом кристалізації відділяють надлишкову воду, що накопичується у процесі конденсації. Формалін, метанол і пропіонова кислота зверху кристалізатора відбирається і повертається на рециркуляцію у реактор синтезу поз. 1.

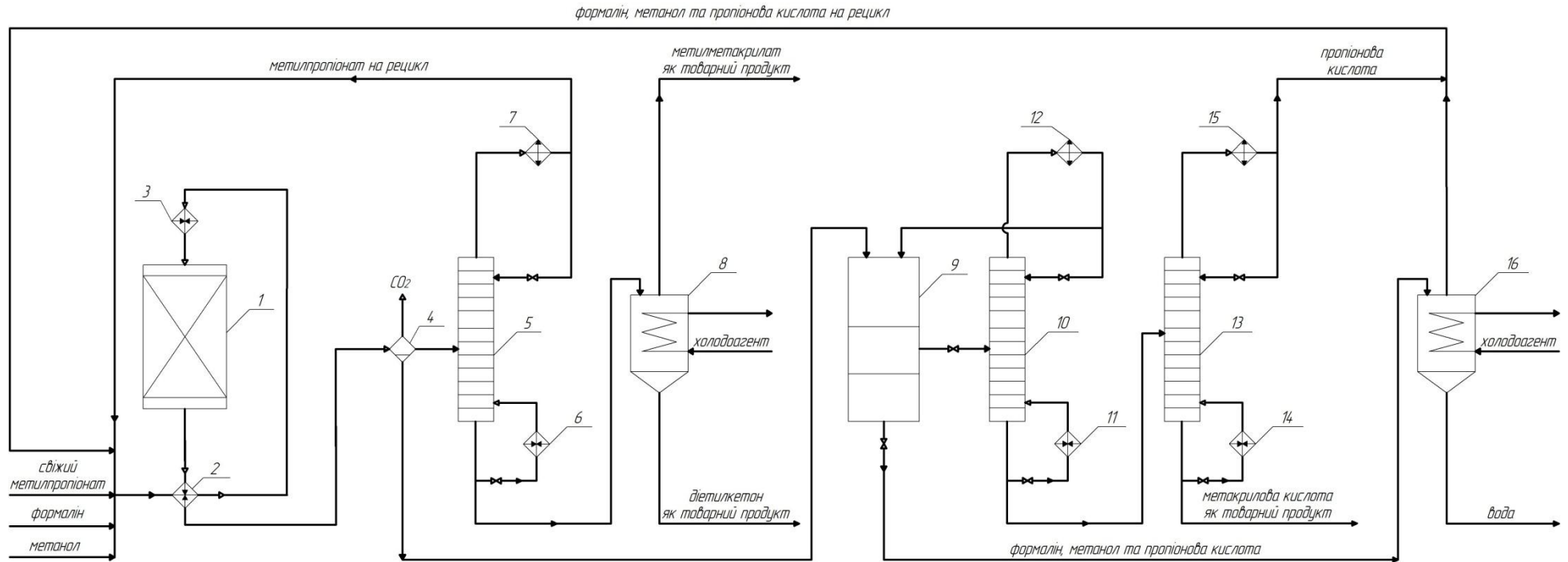


Рис. 6.3. Принципова технологічна схема сумісного одержання ММА та МАК газофазною конденсацією МП з ФА:
 1 – реактор; 2, 3 – теплообмінники; 4 – сепаратор; 5, 10, 13 – ректифікаційні колони; 6, 11, 14 – кип’ятильники; 7, 12, 15 – конденсатори; 8, 16 – кристалізатор; 9 – екстрактор.

Органічний шар екстрактора поз. 9 в подальшому направляється в ректифікаційну колону поз. 10, що обладнана кип'ятильником поз. 11 і дефлегматором поз. 12, де відбувається азеотропна ректифікація. З метою запобігання полімеризації МАК ректифікацію здійснюють при пониженому тиску – 200 мм. рт. ст., за температури в кубі колони 393 К та температури у конденсаторі 361 К. Азеотроп ксилол – ПК відганяють згори колони поз. 10 і повертають у екстрактор поз. 11.

Кубовий залишок, що містить МАК та пропіонову кислоту з ректифікаційної колони поз. 10, подається у ректифікаційну колону поз. 13, що є обладнаною кип'ятильником поз. 14, а також дефлегматором поз. 15 на розділення. Пропіонова кислота відганяється з верху колони та направляється назад у реактор поз. 1. Готовий товарний продукт МАК виділяють з низу колони. Ректифікація відбувається при пониженому тиску 100 мм рт. ст. за температур в кубі колони у межах 385 К – 388 К, та конденсаторі 359 К – 361 К.

З метою запобігання полімеризації метилметакрилату та метакрилової кислоти використовують інгібітори полімеризації – 250 ppm п-бензохінону і 100 ppm фенотіазину [86, 87].

ВИСНОВКИ

1. У дисертації сформовано нове рішення актуального наукового завдання, а саме розроблено основи технології сумісного одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату шляхом суміщених реакцій конденсації та естерифікації з високим виходом і селективністю утворення продуктів.

2. Розроблено нові високоефективні каталітичні системи для процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом на основі оксидів фосфору та бору, промотованих сумішшю оксидів перехідних металів. Встановлено оптимальний за складом і селективністю утворення метилметакрилату каталізатор $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$ з мольним співвідношенням компонентів 3:1:0,15:0,15. В оптимальних умовах процесу при температурі 623 К та часі контакту 12 с сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти становить 46,7 % за один прохід та 93,3 % з врахуванням рециркуляції, що на 9,5 % вище, ніж у процесі конденсації метилпропіонату і формальдегіду.

3. Встановлено високу ефективність і активність розробленого каталізатора і у процесі суміщеної конденсації пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації у присутності метанолу у газовій фазі з одержанням метакрилової кислоти і метилметакрилату. В оптимальних умовах здійснення процесу (температура 653 К та час контакту 12 с) сумарний вихід акрилатів становить 37,4 % за один прохід та 64,9 % з врахуванням рециркуляції непрореагованих речовин.

4. Встановлено та підтверджено, пряму залежність між активністю каталізаторів і кислотністю їх поверхні, та зворотну залежність між селективністю за акрилатами і силою кислотних активних центрів. Показано, що у запропонованому процесі сумісної конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації у присутності метанолу взаємодія компонентів найефективніше відбувається у порах, радіус яких

становить 3,6 – 6 нм, на слабких кислотних активних центрах, енергія активації десорбції аміаку котрих не перевищує 30 кДж/моль.

5. Експериментально встановлено закономірності та виведено кінетичні рівняння для процесу суміщених реакцій конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом у газовій фазі. Розраховано константи швидкості та енергії активації, та підтверджено експериментально, що розроблена кінетична модель у повній мірі описує досліджуваний процес в присутності $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-WO_3/SiO_2$ каталізатора.

6. Встановлено, що метод одержання акрилової кислоти є перспективний як такий, що не потребує використання сировини нафтового походження. Встановлено закономірності впливу зміни обробки носія на вихід акрилової кислоти та встановлено, що каталізатор промотований оксидом вольфраму є найбільш активним і ефективним для процесу конденсації етанової кислоти і формальдегіду з селективністю утворення акрилової кислоти понад 90 %.

7. Встановлено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату суміщеною конденсацією метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду: температура – 623 К, час контакту – 13,2 с, концентрація метилпропіонату і пропіонової кислоти в реакційній суміші становить 0,009 моль/дм³, при яких сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти становить 51,1 % за один прохід і 94,1 % з урахуванням рециркуляції непрореагованих реагентів.

8. Запропоновано принципову технологічну схему одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату методом суміщених реакцій гетерогенно-каталітичної конденсації метилпропіонату, пропіонової кислоти і формальдегіду та естерифікації метанолом. Розроблено кінетичну модель процесу на основі якої розраховано та експериментально підтверджено оптимальні технологічні параметри здійснення процесу у присутності метанолу, а саме температура – 613 К, час контакту – 11,3 с, концентрація метилпропіонату, пропіонової кислоти і метанолу в реакційній суміші 0,009 моль/дм³, за яких сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти

становить 47,5 % за один прохід і 96,3 % з врахуванням рециркуляції непрореагованих реагентів. Ефективність і активність створеної каталітичної системи для процесу одержання метакрилової кислоти і метилметакрилату було підтверджено результатами випробувань, що проводились на ТОВ "Карпатнафтохім".

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hiroharu Ajiro. Preparation of macroporous replica particles using stereocomplex of isotactic poly(methyl methacrylate) and syndiotactic poly(methacrylic acid) / Hiroharu Ajiro, Tatsuaki Ueyama, Mitsuru Akashi // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – Volume 506. – P. 338–343.
2. Watunyu Siripairoj. Synthesis of molecularly imprinted polymers for the separation of gamma-oryzanol by using methacrylic acid as functional monomer / Watunyu Siripairoj, Amarporn Kaewchada, Attasak Jaree // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2014. – Volume 45, Issue 2. – P. 338–346.
3. H. Basti. Surface modification of γ -Fe₂O₃ nanoparticles by grafting from poly-(hydroxyethylmethacrylate) and poly-(methacrylic acid): Qualitative and quantitative analysis of the polymeric coating / H. Basti, L. Ben Tahar, L.S. Smiri, F. Herbst, S. Nowak, C. Mangeney, S. Ammar // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – Volume 490. – P. 222–231.
4. George Wypych. PMAA poly(methacrylic acid) / George Wypych // *Handbook of Polymers (Second Edition)*. – 2016. – P. 460–462.
5. Kaihua Shen. Controlled emulsion polymerization of styrene and methylmethacrylate in the presence of amphiphilic tertiary amine *N*-oxides / Kaihua Shen, Debang Qi, Ying Li, Xinglin Zhao, Yang Li // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2015. – Volume 482. – P. 728–733.
6. Alexandra Lisovsky. Effect of methacrylic acid beads on the sonic hedgehog signaling pathway and macrophage polarization in a subcutaneous injection mouse model / Alexandra Lisovsky, David K.Y. Zhang, Michael V. Sefton // *Biomaterials*. – 2016. – Volume 98. – P. 203–214.
7. Yuuki Hida. Processing and formulation of drug nanoparticles by ternary cogrinding with methacrylic copolymer and sucrose fatty acid esters / Yuuki Hida, Toshiro Fukami, Naoto Suzuki, Toyofumi Suzuki, Kazuo Tomono //

- Advanced Powder Technology. – 2013. Volume 24, Issue 1. – P. 246–251.
8. Ecaterina Stela Dragan. Designing novel macroporous composite hydrogels based on methacrylic acid copolymers and chitosan and *in vitro* assessment of lysozyme controlled delivery/ Ecaterina Stela Dragan, Ana Irina Cocarta, Magdalena Gierszewska // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2016. – Volume 139. – P. 33–41.
 9. Maria-Andreea Lungu. Surface characterization and drug release from porous microparticles based on methacrylic monomers and xanthan / Maria-Andreea Lungu, Marcel Popa, Stefania Racovita, Gabriela Hitruc, Florica Doroftei, Jacques Desbrieres, Silvia Vasiliu // Carbohydrate Polymers. – 2015. – Volume 125. – P. 323–333.
 10. Samira Hosseini. Synthesis and characterization of methacrylic microspheres for biomolecular recognition: Ultrasensitive biosensor for Dengue virus detection / Samira Hosseini, Fatimah Ibrahim, Ivan Djordjevic, Hussin A. Rothan, Rohana Yusof, Cees van der Marel, Abderazak Benzina, Leo H. Koole // European Polymer Journal. – 2014. – Volume 60. – P. 14–21.
 11. C. Esposito Corcione. Sunlight curable boehmite/siloxane-modified methacrylic nano-composites: An innovative solution for the protection of carbonate stones / C. Esposito Corcione, R. Manno, M. Frigione // Progress in Organic Coatings. – 2016. – Volume 97. – P. 222–232.
 12. Giorgio Pia. Thermal conductivity of porous stones treated with UV light-cured hybrid organic–inorganic methacrylic-based coating. Experimental and fractal modeling procedure / Giorgio Pia, Carola Esposito Corcione, Raffaella Striani, Ludovica Casnedi, Ulrico Sanna // Progress in Organic Coatings. – 2016. – Volume 94. – P. 105–115.
 13. Riyan Su. Poly(methacrylic acid-co-ethylene glycol dimethacrylate) monolith microextraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of phthalate esters in cosmetics / Riyan Su, Xiaowei Zhao, Zhiying Li, Qiong Jia, Ping Liu, Jianbo Jia // Analytica Chimica Acta. – 2010. – Volume

- 676, Issues 1–2. – P. 103–108.
14. Ederson dos Santos Moretti. Synthesis of Surface Molecularly Imprinted Poly(methacrylic acid-hemin) on Carbon Nanotubes for the Voltammetric Simultaneous Determination of Antioxidants from Lipid Matrices and Biodiesel /Ederson dos Santos Moretti,Fernanda Midori de Oliveira,Guilherme Luiz Scheel,Luiz Henrique Dall'Antônia,Dionísio Borsato,Lauro Tatsuo Kubota,Mariana Gava Segatelli,César Ricardo Teixeira Tarley // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Volume 212. – P. 322–332.
 15. Raquel Justo da Fonseca. Synthesis and evaluation of different adsorbents based on poly(methacrylic acid–trimethylolpropane trimethacrylate) and poly(vinylimidazole–trimethylolpropane trimethacrylate) for the adsorption of tebutiuron from aqueous medium / Raquel Justo da Fonseca,Mariana Gava Segatelli,Keyller Bastos Borges,César Ricardo Teixeira Tarley // *Reactive and Functional Polymers*. – 2015. – Volume 93.– P. 1–9.
 16. Marcela Zanetti Corazza. Study of cross-linked poly(methacrylic acid) and polyvinylimidazole as selective adsorbents for on-line preconcentration and redox speciation of chromium with flame atomic absorption spectrometry determination / Marcela Zanetti Corazza,Emerson Schwingel Ribeiro,Mariana Gava Segatelli,Cesar Ricardo Teixeira Tarley // *Microchemical Journal*. – 2014. – Volume 117. – P. 18–26.
 17. Patent 7135225 US, Acrylic synthetic fiber improved in styleability / S. Yoshimura, K. Fujiwara; assignee: Kaneka Corporation. – № 522759; filing date: 14.07.2003; publication date: 14.11.2006.
 18. Patent 8957127 US, Liquid glue formulated with acrylic emulsions / Y. B. Patel, V. R. Foster; assignee: Elmer's Products, Inc. – № 653764; filing date: 17.10.2012; publication date: 17.02.2015.
 19. Patent Application 20150166695 US, Methacrylic resin composition, its molded product, and method of producing the composition / Torsten Balduf; assignee: Kuraray Co., Ltd. – № 411588; filing date: 28.06.2013; publication date:

- 18.06.2015.
20. Patent 8258021 US, Protecting semiconducting oxides / T. N. Ng, M. L. Chabinye; assignee: Palo Alto Research Center Incorporated. – № 924678; filing date: 26.10.2007; publication date: 04.09.2012.
 21. Jiyoun Chang. Polymeric gate dielectric interlayer of cross-linkable poly(styrene-*r*-methylmethacrylate) copolymer for ferroelectric PVDF-TrFE field effect transistor memory/ Jiyoun Chang, Chang Hak Shin, Youn Jung Park, Seok Ju Kang, Hee June Jeong, Kap Jin Kim, Craig J. Hawker, Thomas P. Russell, Du Yeol Ryu, Cheolmin Park // *Organic Electronics*. – 2009. – Volume 10, Issue 5. – P. 849–856.
 22. J. Zaharieva. Poly(methylmethacrylate) as immobilization matrix for europium β -diketonates—Morphology and fluorescent properties // J. Zaharieva, M. Milanova, D. Todorovsky // *Applied Surface Science*. – 2011. – Volume 257, Issue 15. – P. 6858–6866.
 23. T.V. Usha Gangan. Visible-light excitable highly luminescent molecular plastic materials derived from Eu^{3+} -biphenyl based β -diketonate ternary complex and poly(methylmethacrylate) / T.V. Usha Gangan, S. Sreenadh, M.L.P. Reddy // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2016. – Volume 328. – P. 171–181.
 24. Tsuyoshi Kanamori. Luminescence enhancement of ZnO-poly(methylmethacrylate) nanocomposite films by incorporation of crystalline BaTiO_3 nanoparticles / Tsuyoshi Kanamori, Yu Han, Daisuke Nagao, Nao Kamezawa, Haruyuki Ishii, Mikio Konno // *Materials Science and Engineering: B*. – 2016. – Volume 211. – P. 173–177.
 25. A.A. Ragab. Thermo-mechanical properties improvement of asphalt binder by using methylmethacrylate/ethylene glycol dimethacrylate /A.A. Ragab, Reem K. Farag, Usama F. Kandil, M. El-Shafie, A.M.M. Saleh, Ahmed F. El-Kafrawy // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2016. – available online.
 26. Adnan Çolak. Estimation of ultimate tension load of methylmethacrylate bonded

- steel rods into concrete / Adnan Çolak // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2007. – Volume 27, Issue 8. – P. 653–660.
27. V. Singh. Poly(methylmethacrylate) grafted chitosan: An efficient adsorbent for anionic azo dyes / V. Singh, A.K. Sharma, D.N. Tripathi, R. Sanghi // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Volume 161, Issues 2–3. – P. 955–966.
28. Todd H. Driver. Late-onset, snowstorm-like appearance of calcium deposits coating a poly(methyl methacrylate) posterior chamber intraocular lens/ Todd H. Driver, MD, He J. Li, Anushree Sharma, MD, Nicole Fram, MD, Ronald J. Smith, MD, Liliana Werner, MD, PhD, Nick Mamalis // Journal of Cataract & Refractive Surgery – 2016. – Volume 42, Issue 6. – P. 931–935.
29. Tod Mattis. Intracardiac Methylmethacrylate Embolism Resulting in Right Atrial Wall Perforation and Pericarditis following Percutaneous Vertebroplasty / Tod Mattis, MD, Michael Knox, MD, Leena Mammen, MD // Journal of Vascular and Interventional Radiology. – 2012. – Volume 23, Issue 5. – P. 719–720.
30. Taha, N. A. Fracture strength of root filled premolar teeth restored with silorane and methacrylate-based resin composite / N. A. Taha, G.A. Maghaireh, R. Bagheri, A. Abu Holy // Journal of Dentistry. – 2015. – Volume 43, Issue 6. – P. 735–741.
31. Nagai, K. New developments in the production of methyl methacrylate / Koichi Nagai // Applied Catalysis A: General. – Vol. 221. – 2001. – P. 367–377.
32. Harold A. Wittcoff. Industrial organic chemicals. Third edition / Harold A. Wittcoff, Bryan G. Reuben, Jeffrey S. Plotkin // John Wiley & Sons. – 2013. Chapter 6. – P. 227–250.
34. Patent Application 20140357890 US, Method for producing t-butanol from isobutanol, method for producing methacrolein and methacrylic acid from isobutanol, and apparatus for producing them / K. Ooyachi, T. Yasukawa, S. Akihara; assignee: Mitsubishi Rayon Co., Ltd. – № 356168; filing date: 06.11.2012; publication date: 04.12.2014.

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

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

- химической технологии. – 2002. – № 1. – С. 64–66.
52. Spivey, J. J. Novel catalysts for the environmentally friendly synthesis of methyl methacrylate / J. J. Spivey, M. R. Gogate, J. R. Zoeller, R. D. Colberg // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1997. – Volume 36. – P. 4600–4608.
53. Дмитрук, Ю. В. Альдольна конденсація метилпропіонату з формальдегідом на $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ каталізаторах / Ю. В. Дмитрук, Р. В. Небесний, В. В. Івасів, О. О. Мацьків // *Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут"*. – 2015. – № 39. – С. 98–102.
54. Roman Nebesnyi. 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 [Text] / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, V. Zhyznevskiy, Y. Dmytruk // *Chemistry & Chemical Technology*. – Lviv. – 2014. – V. 8. – № 1. – P. 29-34.
55. Небесний, Р. В. Конденсація оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом в акрилову та метакрилову кислоти у газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов // *Вопросы химии и химической технологии*. – Дніпропетровськ. – 2009. – №3. – С.35-36.
56. Mamoru Ai. Production of methacrylic acid by vapor-phase aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over silica-supported metal phosphate catalysts/ Mamoru Ai, Hideyuki F., Sanae H., Akiyo Y. // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 252. – P.185–191.
57. Mamoru Ai. Formation of methyl methacrylate by condensation of methyl propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts / Mamoru Ai // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 288. – P. 211–215.
58. Mamoru Ai. Formation of methyl methacrylate from methyl propionate and methanol / Mamoru Ai // *Catalysis Today*. – 2006. – Vol. – 111. – P. 398–402.
59. Junhui Li. Hydrocarbon oxidation and aldol condensation over basic zeolite catalysts / Junhui Li, Jianren Tai, Robert J. Davis // *Catalysis Today*. – 2006. –

Vol. – 116. – P. 226–233.

60. Patent 3089898 US. Preparation of methyl acrylate / J. P. Russell, J. F. Vitcha; assignee: Air Reduction. – № 120514; filing date: 29.06.1961; publication date: 14.05.1963.
61. Patent 3089899 US. Production of methyl methacrylate using zeolite catalyst / V. A. Sims, J. F. Vitcha; assignee: Air Reduction. – № 120516; filing date: 29.06.1961; publication date: 14.05.1963.
62. Patent 3089901 US. Production of methyl methacrylate using alkali metal borate catalyst / J. F. Vitcha, V. A. Sims; assignee: Air Reduction Comp. – № 120518; filing date: 29.06.1961; publication date: 14.05.1963.
63. Patent 3089902 US. Production of methyl methacrylate using alkali metal silicate catalyst / J. F. Vitcha, V. A. Sims; assignee: Air Reduction Comp. – № 120519; filing date: 29.06.1961; publication date: 14.05.1963.
64. Patent 4147718 US. Method for making methacrylic acid, its nitriles and its esters / W. Gaenzler, K. Kabs, G. Schroeder; assignee: Rohm GmbH. – № 869605; filing date: 16.01.1978; publication date: 03.04.1979.
65. Patent 4430252 US, Process for synthesizing a multicomponent acidic catalyst composition by an organic solution method / Ji-Yong Ryu; assignee: Exxon Research Engineering Co. – № 448697; filing date: 10.12.1982; publication date: 07.02.1984.
66. Небесна, Ю. В. Дослідження технологічних та кінетичних закономірностей сумісного одержання метакрилатів на цирконійвмісних каталізаторах / Ю. В. Небесна, В. В. Івасів, Р. В. Небесний // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 5, Т. 6 (77). – С. 49–52.
67. Jianren Tai . Synthesis of methacrylic acid by aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over acid–base bifunctional catalysts / Jianren Tai, Robert J. Davis // Catalysis Today. – 2007. – Vol. – 123. – P. 42–49.

68. Patent 3840588 US. Production of unsaturated esters / A. J. C. Pearson, M. Heights; assignee: Monsanto Comp. – № 277721; filing date: 03.08.1972; publication date: 08.10.1974.
69. 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.
70. Ai, M. Reaction of methyl propionate with methylal over V-Si-P ternary oxide catalysts / Mamoru Ai // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1990. – Vol. 63, No. 12. – P. 3722–3724.
71. Patent 5808148 US, Preparation of α -unsaturated carboxylic acids and esters / M. R. Gogate, J. J. Spivey, J. R. Zoeller; assignee: Eastman Chemical Company. – № 775935; filing date: 03.01.1997; publication date: 15.08.1998.
72. Roman Nebesniy. Complex oxide catalysts of acrylic acid obtaining by aldol condensation method / Roman Nebesniy // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. V. 1, N 6(73). – P. 13–16.
73. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии: Пер. с англ. – М.: Химия, 1991. – 448 с.
74. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. – К.: Наукова думка, 1987. – 832 с.
75. Bartholomew, C. H. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes. 2nd ed. / C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto // John Wiley and Sons. – 2006. – 954 p.
76. Chorkendorff, I. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics / I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet // John Wiley and Sons. – 2003. – 447 p.
77. Li, B. SBA-15 Supported cesium catalyst for methyl methacrylate synthesis via condensation of methyl propionate with formaldehyde / B. Li, R. Yan, L. Wang and others // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Volume 53. – P.1386–1394.
78. Li, B. Synthesis of methyl methacrylate by aldol condensation of methyl

- propionate with formaldehyde over acid–base bifunctional catalysts / B. Li, R. Yan, L. Wang and others // *Catalysis Letter*. – 2013. – Vol. 143, Issue 8. – P. 829–838.
79. Івасів, В. В. Фізико-хімічні властивості поверхні $B_2O_3 - P_2O_5 - MeO_x/SiO_2$ каталізаторів та їх вплив на параметри процесу альдольної конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом / В. В. Івасів, З. Г. Піх, В. М. Жизневський, Р. В. Небесний // *Доповіді НАН України*. – 2011. – № 11. – С. 126–130.
80. Patent 7053147 US, Production of unsaturated acids or esters thereof / S. D. Jackson, D. W. Johnson, J. D. Scott and others; assignee: Lucite International UK Limited. – № 346191; filing date: 17.01.2003; publication date: 30.05.2006.
81. Р.В. Небесний. Одержання акрилової кислоти методом альдольної конденсації $B_2O_3 - P_2O_5 - MoO_3 - V_2O_5 / SiO_2$ каталізаторі в газовій фазі / Р.В. Небесний, І.І. Шпирка, О. А. Петелька, В. В. Івасів, Ю. В. Дмитрук // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2013. – Vol.7. – No 3. – P.323–326.
82. Небесний Р.В. Конденсація оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом в акрилову та метакрилову кислоти у газовій фазі / Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, С. В. Шибанов // *Вопросы химии и химической технологии*. – Дніпропетровськ, 2009. – № 3. – С.35-36
83. Жизневський, В. М. Каталіз Теоретичні основи та практичне використання / В. М. Жизневський, З. Г. Піх // К.: ІЗМН. – 1997. – 192 с.
84. Томас, Дж. Гетерогенный катализ. Пер. с англ. / Дж. Томас, У. Томас // М.:МИР. – 1969. – 452 с.
85. Patent 4040913 US, Recovery of methacrylic acid from the effluent obtained from the condensation of formaldehyde and propionic acid / J. S. Clovis, J. Dohling, F. J. Nicastro; assignee: Rohm and Haas Company. – № 609337; filing date 02.09.1975; publication date: 09.08.1977.
86. Patent 6670501 US, Process for the production of methyl methacrylate / S. P.

- Harrison, W. D. Parten, J. Y. Stuart and others; assignee: Lucite International UK Limited. – № 462669; filing date: 10.07.1998; publication date: 30.12.2003.
87. Patent 5877344 US, Polymerization inhibition of acrylates using blends of nitroxides / M. E. Gande, G. T. Cunkle, L. R. Gatechair and others; assignee: Ciba Specialty Chemicals Corporation. – № 876017; filing date 13.06.1997; publication date 02.03.1999.
88. Patent 20100130778 US, Method for producing (meth)acrylic acid / K. Sakamoto, N. Serata, T. Sakai; assignee: Wenderoth, Lind & Ponack L.L.P. – № 451701; filing date 15.05.2008; publication date 27.05.2010.

Додаток А

Таблиця А. 1.

Вплив концентрації МП на швидкість утворення ММА, МАК і ДЕК

 $(\tau_k = 4 \text{ с}, C_{\text{ФА}} = 0,0249 \text{ моль/дм}^3, C_{\text{ПК}} = C_{\text{М}} = 0,0075 \text{ моль/дм}^3)$

Т, К	$C_{\text{МП}},$ моль/дм ³	$W_{\text{ММА}} \times 10^9,$ моль/(м ² ·с)	$W_{\text{МАК}} \times 10^9,$ моль/(м ² ·с)	$W_{\text{ДЕК}} \times 10^9,$ моль/(м ² ·с)
683	0,0037	0,5900	4,5989	0,5872
	0,0047	1,0866	8,9385	0,7282
	0,0062	2,1795	14,0454	0,9708
	0,0075	3,1207	17,0185	1,2878
653	0,0037	0,4252	3,7216	0,3520
	0,0047	0,6828	7,2980	0,4166
	0,0062	1,4860	12,1164	0,5515
	0,0075	2,2483	14,5685	0,6900
623	0,0037	0,2242	2,3499	0,0965
	0,0047	0,3532	4,4759	0,1225
	0,0062	0,5111	7,7153	0,1980
	0,0075	0,6736	9,7171	0,2961
593	0,0037	0,0864	0,8858	0,0279
	0,0047	0,1306	1,9897	0,0426
	0,0062	0,2135	3,5284	0,0783
	0,0075	0,2575	4,5302	0,1379

Примітка: W_i – швидкість реакції.

Таблиця А. 2.

Вплив концентрації ФА на швидкість утворення ММА, МАК і ДЕК

$$(\tau_k = 4 \text{ с}, C_{\text{МП}} = C_{\text{ПК}} = C_{\text{М}} = 0,0075 \text{ моль/дм}^3)$$

Т, К	$C_{\text{ФА}},$ моль/дм ³	$W_{\text{ММА}} \times 10^9,$ моль/(м ² ·с)	$W_{\text{МАК}} \times 10^9,$ моль/(м ² ·с)	$W_{\text{ДЕК}} \times 10^9,$ моль/(м ² ·с)
683	0,0125	0,0022	0,1155	0,0309
	0,0150	0,0037	0,1437	0,0256
	0,0187	0,0050	0,1731	0,0206
	0,0249	0,0066	0,2128	0,0153
653	0,0125	0,0012	0,0867	0,0102
	0,0150	0,0023	0,1017	0,0086
	0,0187	0,0035	0,1268	0,0070
	0,0249	0,0045	0,1584	0,0066
623	0,0125	0,0007	0,0811	0,0036
	0,0150	0,0011	0,0923	0,0021
	0,0187	0,0013	0,1090	0,0015
	0,0249	0,0017	0,1254	0,0011
593	0,0125	0,0005	0,0698	0,0017
	0,0150	0,0006	0,0769	0,0012
	0,0187	0,0008	0,0864	0,0009
	0,0249	0,0009	0,0977	0,0007

Примітка: W_i – швидкість реакції.

Таблиця А. 3.

Вплив концентрації ПК на швидкість утворення ММА, МАК і ДЕК

 $(\tau_k = 4 \text{ с}, C_{\text{ФА}} = 0,0249 \text{ моль/дм}^3, C_{\text{МП}} = C_{\text{М}} = 0,0075 \text{ моль/дм}^3)$

Т, К	$C_{\text{ПК}},$ моль/дм ³	$W_{\text{ММА}} \times 10^9,$ моль/(м ² ·с)	$W_{\text{МАК}} \times 10^9,$ моль/(м ² ·с)	$W_{\text{ДЕК}} \times 10^9,$ моль/(м ² ·с)
683	0,0037	0,0960	0,4489	0,0206
	0,0047	0,1055	0,5746	0,0243
	0,0062	0,1177	0,7278	0,0316
	0,0075	0,1228	0,8608	0,0383
653	0,0037	0,0670	0,3114	0,0032
	0,0047	0,0767	0,3827	0,0045
	0,0062	0,0897	0,4787	0,0085
	0,0075	0,0938	0,5685	0,0126
623	0,0037	0,0288	0,1643	0,0020
	0,0047	0,0324	0,2106	0,0025
	0,0062	0,0390	0,2613	0,0043
	0,0075	0,0419	0,3131	0,0065
593	0,0037	0,0021	0,0760	0,0008
	0,0047	0,0032	0,0869	0,0010
	0,0062	0,0045	0,1168	0,0015
	0,0075	0,0058	0,1428	0,0025

Примітка: W_i – швидкість реакції.

Таблиця А. 4.

Вплив концентрації М на швидкість утворення ММА, МАК і ДЕК

 $(\tau_k = 4 \text{ с}, C_{\text{ФА}} = 0,0249 \text{ моль/дм}^3, C_{\text{МП}} = C_{\text{ПК}} = 0,0075 \text{ моль/дм}^3)$

Т, К	$C_M,$ моль/дм ³	$W_{\text{ММА}} \times 10^9,$ моль/(м ² ·с)	$W_{\text{МАК}} \times 10^9,$ моль/(м ² ·с)	$W_{\text{ДЕК}} \times 10^9,$ моль/(м ² ·с)
683	0,0037	0,0263	0,1927	0,0218
	0,0047	0,0299	0,1607	0,0183
	0,0062	0,0344	0,1255	0,0135
	0,0075	0,0369	0,1118	0,0112
653	0,0037	0,0127	0,1500	0,0102
	0,0047	0,0151	0,1247	0,0077
	0,0062	0,0180	0,0968	0,0049
	0,0075	0,0197	0,0838	0,0035
623	0,0037	0,0040	0,1121	0,0013
	0,0047	0,0065	0,0849	0,0008
	0,0062	0,0091	0,0637	0,0003
	0,0075	0,0104	0,0542	0,0002
593	0,0037	0,0011	0,0646	0,0005
	0,0047	0,0020	0,0413	0,0004
	0,0062	0,0033	0,0282	0,0002
	0,0075	0,0038	0,0234	0,0001

Примітка: W_i – швидкість реакції.

Додаток Б