

УДК 541.128.13

doi:10.20998/2413-4295.2018.26.41

## ВПЛИВ ГІДРОТЕРМАЛЬНОЇ ОБРОБКИ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ЇХ ЕФЕКТИВНІСТЬ У ПРОЦЕСІ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА МЕТИЛАКРИЛАТУ ОКИСНЮВАЛЬНОЮ КОНДЕНСАЦІЄЮ МЕТАНОЛУ З ОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ

I. I. ШПИРКА<sup>1\*</sup>, P. B. НЕБЕСНИЙ<sup>1</sup>, O. M. ОРОБЧУК<sup>1</sup>, C. B. ХАЛАМЕЙДА<sup>2</sup>

<sup>1</sup>кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка»; м. Львів, УКРАЇНА

<sup>2</sup>Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, м. Київ, УКРАЇНА

\*email: iryna.i.shpyrka@lpnu.ua

**АНОТАЦІЯ** Досліджено процес одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою в газовій фазі на каталізаторі  $B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ , модифікованому гідротермальним методом в інтервалі температур 100-250 °С. Встановлено вплив температури гідротермальної обробки на селективність та вихід продуктів реакції. Встановлено, що збільшення температури гідротермальної обробки супроводжується збільшенням розміру пор каталізатора, зменшенням селективності утворення акрилової кислоти та збільшенням селективності утворення естерів (метилацетату та метилакрилату). Максимальний сумарний вихід акрилатів (52,9 % за акриловою кислотою та 1,7 % за метилакрилатом) отримано на каталізаторі модифікованому при 150 °С. Гідротермальна обробка каталізатора дозволяє підвищити його ефективність у процесі сумісного одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою.

**Ключові слова:** акрилова кислота; метилакрилат; гідротермальна обробка; гетерогенний каталіз; окиснювальна конденсація.

## INFLUENCE OF HYDROTHERMAL TREATMENT OF CATALYSTS ON THEIR EFFECTIVENESS IN THE PROCESS OF ACRYLIC ACID AND METHYL ACRYLATE SYNTHESIS via OXIDATIVE CONDENSATION OF METHANOL WITH ACETIC ACID

I. SHPYRKA<sup>1</sup>, R. NEBESNYI<sup>1</sup>, O. OROBCHUK<sup>1</sup>, S. KHALAMEIDA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Technology of organic products, Lviv Polytechnic National University, Lviv, UKRAINE

<sup>2</sup> Institute for Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine, Kyiv, UKRAINE

**ABSTRACT** The purpose of the work was to investigate the effect of modification of the catalyst of oxidative condensation of methanol with acetic acid on acrylic acid and methyl acrylate selectivity and yield. It was carried out hydrothermal treatment of the support - silica gel, in the temperature range of 100-250 °C in the range of 25 °C. It was investigated the effectiveness of the developed catalyst in the optimal conditions: temperature – 400 °C, reagents ratio  $CH_3OH: CH_3COOH = 1.2: 1$ , oxygen concentration in the oxidant stream is 90 % and contact time – 8 seconds. Physical and chemical properties of the catalysts for the process of acrylic acid and methyl acrylate synthesis by oxidative condensation of methanol with acetic acid were determined. Hydrothermal treatment of the silica gel, KSKG brand was performed and based on this treated silica gel catalytic system  $SiO_2 / B_2O_3-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$  with the atomic ratio of components B:P:W:V=3:1:0,18:0,12 were prepared. The catalysts were tested in the process of acrylic acid and methyl acrylate synthesis. It has been established that the best catalyst for the process of acrylic acid and methyl acrylate synthesis is the catalyst with a HTT temperature of 150 °C (under optimum conditions the temperature of the process is 400 °C and contact time 8 s). At this temperature, it was possible to obtain acrylic acid and methyl acrylate with 54.7 % yield, total selectivity of acrylic acid and methyl acrylate – 97.6 %, acetic acid conversion – 56.9 %. It was established that increasing of hydrothermal treatment temperature leads to increasing of pore size of the catalysts and decreasing the acrylic acid selectivity and increasing of esters (methyl acetate and methyl acrylate) selectivity.

**Keywords:** acrylic acid; methyl acrylate; hydrothermal treatment; heterogeneous catalysis; oxidation condensation.

### Вступ

Акрилова кислота та метилакрилат є цінними продуктами промисловості органічного синтезу [1]. Обсяг світового виробництва акрилової кислоти зростає з кожним роком, що зумовлено значним попитом на даний продукт. Сучасне виробництво акрилової кислоти на даний момент складає близько

5 млн т/рік, а метилакрилату – близько 500 тис. т/рік [2].

Акрилова кислота (АК), метилакрилат (МА) та їх похідні використовуються в різних галузях промисловості [3], побуті [4]. АК використовується як безпосередньо, так і для синтезу інших мономерів [5], зокрема, метилакрилату. З огляду на широку сферу застосування акрилатів та зростаючий попит на ці

продукти, актуальним є розроблення нових методів одержання акрилової кислоти та метилакрилату.

Одним із найбільш перспективних методів одержання АК є альдольна конденсація формальдегіду (ФА) з оцтової кислоти (ОК) [6]. ФА та ОК в промисловості отримують з метанолу [7]. Сировиною ж для виробництва метанолу є синтез-газ, який отримують з природного газу або вугілля. Проаналізувавши останні тенденції вдосконалення каталізаторів окиснення метанолу до формальдегіду, можна стверджувати про все частіше використання каталізаторів кислотного типу для здійснення даного процесу. Типовими ж каталізаторами реакції альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту є саме каталізатори кислотного типу. Тому доцільним є суміщення двох процесів, а саме окиснення метанолу до формальдегіду та альдольну конденсацію оцтової кислоти з формальдегідом у одному й тому ж реакторі з використанням каталізаторів кислотного типу.

Варто зазначити, що у процесі окиснювальної конденсації метанолу та оцтової кислоти утворюється не тільки акрилова кислота, а ще й інший цінний продукт органічного синтезу – метилакрилат [8]. Таким чином, реалізація запропонованого методу одержання акрилової кислоти та метилакрилату дозволить скоротити стадії окиснення метанолу до формальдегіду та естерифікації акрилової кислоти з метанолом до метилакрилату в окремих реакторах.

#### Аналіз останніх досліджень та постановка проблеми

Добре відомо, що питома поверхня й порувата структура твердих каталізаторів мають великий вплив на їх каталітичні властивості в процесах конденсації карбонільних сполук. Встановлено, що метод приготування каталізаторів має суттєвий вплив на його фізико-хімічні, а отже і на каталітичні властивості в хімічних перетвореннях [9]. Гідротермальну обробку застосовують для різноманітних кристалічних матеріалів для розширення розміру пор. Під час обробки відбувається досить значне збільшення середнього діаметра пор, збільшення об'єму пор і зменшення площі поверхні. При гідротермальній обробці товщина пористої стінки обробленого кремнезему значною мірою не змінюється, також не спостерігається жодної зміни сферичної морфології [10].

З попередніх досліджень відомо, що каталітична система складу  $B-P-W-V-O_x$  є ефективною у процесі одностадійного одержання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти. Застосування розробленого каталізатора дозволяє одержувати акрилову кислоту та метилакрилат з сумарним виходом 30,4 % при сумарній селективності їх утворення 93,9 %. При рециркуляції непрореагованих речовин (оцтової кислоти та

метилацетату) сумарний вихід акрилової кислоти та метилакрилату становитиме до 93,4 % [11].

Тому вирішено взяти дану каталітичну систему за основу, модифікувати її методом гідротермальної обробки та встановити її ефективність у процесі окиснювальної конденсації ОК з метанолом до АК та МА.

#### Мета та завдання досліджень

Мета роботи – встановити вплив гідротермальної обробки каталізаторів на їх каталітичні властивості в процесі окиснювальної конденсації оцтової кислоти з метанолом в акрилову кислоту та метилакрилат.

У роботі передбачається вирішення таких завдань:

- модифікувати каталітичну систему складу  $B-P-W-V-O_x$ ;
- визначити фізико-хімічні властивості каталізатора;
- дослідити ефективність гідротермальної обробки носія у процесі одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією оцтової кислоти з метанолом.

#### Матеріали та методи досліджень

Для дослідження процесу окиснювальної конденсації ОК з метанолом для одержання АК приготовано каталітичні системи на основі сумішей оксидів бору, фосфору, ванадію та вольфраму. Спочатку носій, а саме силікагель марки КСКГ (з питомою поверхнею 365  $m^2/g$ ), піддали гідротермальній обробці (ГТО) в газовій фазі в інтервалі температур 100-250 °C з кроком 25 °C. На приготований носій наносили активну фазу каталізатора методом просочування. Атомне співвідношення компонентів у каталізаторі  $B:P:W:V=3:1:0,18:0,12$ . Каталітичні властивості досліджували в реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром каталізатора, температура процесу 400 °C, час контакту 8с, мольне співвідношення  $M:OK=1,2:1$ , концентрація кисню 90 %.

#### Результати досліджень та їх обговорення

Першим етапом роботи було дослідити фізико-хімічні властивості каталізатора. Оскільки якісний та кількісний склад розроблених каталізаторів ( $K_1 - K_8$ ) є незмінним, то основними характеристиками, які змінювалися в результаті ГТО є параметри поруватої структури каталізаторів (розмір пор та питома поверхня каталізаторів). Фізико-хімічні властивості каталізатора наведено в таблиці 1.

Збільшення температури гідротермальної обробки каталізатора від 100 до 250°C супроводжується збільшенням середнього діаметру

пор і монотонного зменшення питомої площі поверхні від 245 до 62 м<sup>2</sup>/г для всіх каталізаторів (табл. 1).

Таблиця 1 – Параметри поруватої структури нанесених каталізаторів

№	Температура ГТО, °С	S, м <sup>2</sup> /г	d, нм
K <sub>1</sub>	Без ГТО	238	9.7
K <sub>2</sub>	100	245	9.7
K <sub>3</sub>	125	232	11.1
K <sub>4</sub>	150	193	12.6
K <sub>5</sub>	175	130	14.8
K <sub>6</sub>	200	107	17.8
K <sub>7</sub>	225	84	24.4
K <sub>8</sub>	250	62	31.8

Наступним етапом роботи було дослідити залежність впливу температури ГТО на селективності утворення Мац (1), АК (2), АЦ (3), МА (4) у присутності каталізатора K<sub>2-8</sub> (рис. 1). Як видно з рис. 1, при збільшенні температури ГТО селективність утворення АК та МА зменшується, так при температурі ГТО 100°С найвище значення селективності утворення АК становить 98,5 %. Варто зазначити, що селективність утворення Мац при збільшенні температури ГТО навпаки зростає і досягає найвищого значення 61,9 % при ГТО 250 °С. Селективність за МА та АЦ при збільшенні температури ГТО зростає, але не суттєво.

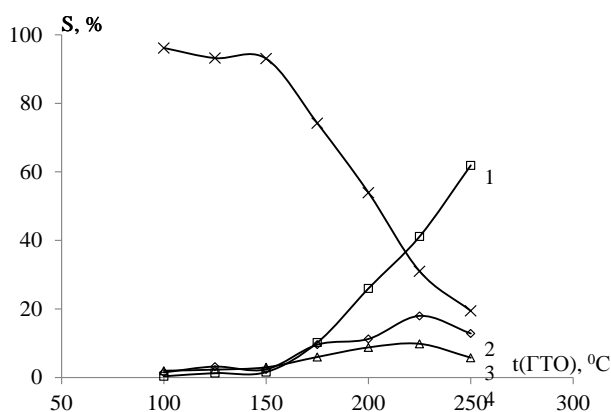


Рис. 1 – Вплив температури ГТО на селективності утворення Мац (1), АК (2), АЦ (3), МА (4) у присутності каталізатора K<sub>2-8</sub>. Час контакту 8 с; температура процесу 400 °С

При збільшенні температури ГТО від 100 до 150 °С вихід АК зростає (рис.2). Найбільше значення виходу АК спостерігається при температурі ГТО 150 °С і відповідно становить 52,9 %. Вихід Мац зростає зі збільшенням температури ГТО від 100-

250°С, проте вихід утворення МА та АЦ суттєво не змінюється в досліджуваному інтервалі температур ГТО. Найбільше значення виходу МАц становить 26,6 % при температурі ГТО 250 °С, а найменше значення виходу при цій же температурі ГТО становить 2,5 % для МА.

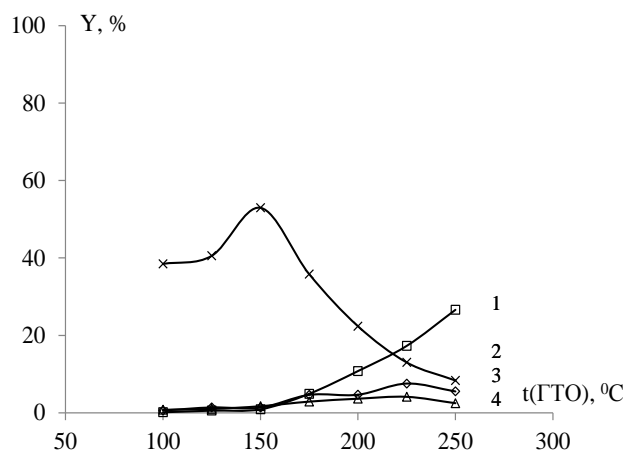


Рис. 2 – Вплив температури ГТО на вихід утворення Мац (1), АК (2), АЦ (3), МА (4) у присутності каталізатора K<sub>2-8</sub>. Час контакту 8 с; температура процесу 400 °С

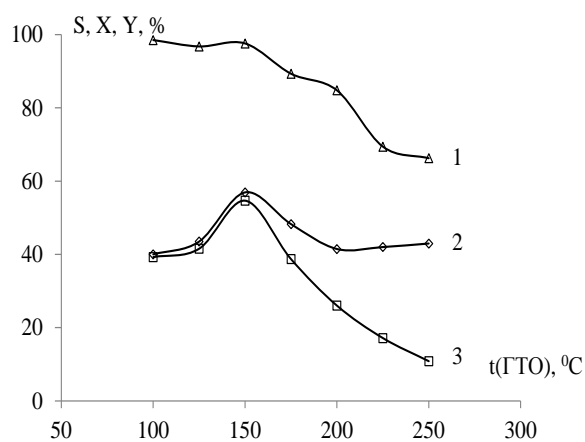


Рис. 3 – Вплив концентрації кисню на сумарну селективність утворення АК і МА (1), конверсію ОК (2) та сумарний вихід АК і МА (3) у присутності каталізатора K<sub>2-8</sub>. Час контакту 8 с; температура процесу 400 °С

Також визначено вплив температури ГТО на сумарну селективність утворення АК і МА, конверсію ОК та сумарний вихід АК і МА (рис.3). Як видно з рис. 3, сумарна селективність АК і МА зменшується при збільшенні температури ГТО, а сумарний вихід АК і МА збільшується до температури ГТО 150 °С, а наступне збільшення температури ГТО призводить до плавного зменшення сумарного виходу АК та МА, і становить відповідно сумарна селективність АК і МА

– 97,6 % при ГТО 150 °С, а вихід АК і МА – 54,7 % при тій же температурі ГТО.

Таким чином, кращим каталізатором для процесу одержання акрилової кислоти та метилакрилату є каталізатор з температурою ГТО 150 °С (в оптимальних умовах температура процесу 400 °С та час контакту 8 с). При цій температурі вдалося одержати АК та МА з виходом 54,7 %, сумарна селективність АК і МА – 97,6 % при конверсії ОК – 56,9 %.

Порівнюючи результати, одержані на каталізаторі, який пройшов гідротермальну обробку і звичайному каталізаторі без гідротермальної обробки видно, що ГТО носія каталізатора дозволяє суттєво покращити його каталітичні властивості в процесі окиснювальної конденсації ОК з метанолом в АК та МА (рис. 4). Так, на не модифікованому ГТО каталізаторі сумарний вихід акрилатів становить 34,9 % при сумарній селективності їх утворення 76,1 % та конверсії ОК 47,9 %. А на каталізаторі, який пройшов попередню гідротермальну обробку сумарний вихід акрилатів становить 54,7 % при сумарній селективності їх утворення 97,6 % та конверсії ОК 56,9 %.

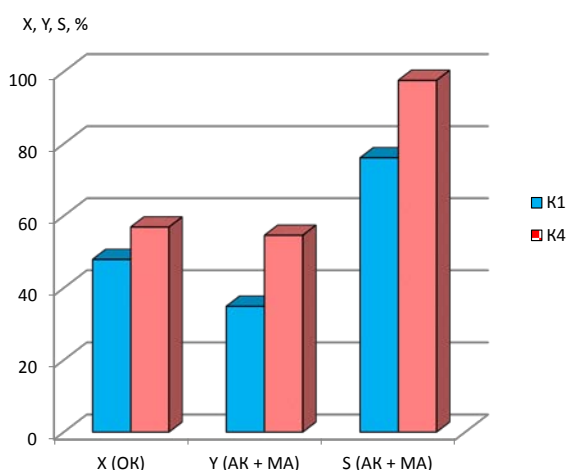


Рис. 4 – Порівняння каталітичної активності в оптимальних умовах на обробленому та необробленому носії в процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою

### Висновки

Встановлено, що гідротермальна обробка каталізатора є ефективною в процесі одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою.

Показано, що селективність утворення акрилової кислоти, метилацетату та метилакрилату корелює з температурою гідротермальної обробки каталізатора. Таким чином, гідротермальну обробку каталізатора можна розглядати як інструмент регулювання селективності утворення продуктів

процесу окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою.

Встановлено, що кращим каталізатором для процесу одержання акрилової кислоти та метилакрилату є каталізатор з температурою ГТО 150 °С (в оптимальних умовах температура процесу 400 °С та час контакту 8 с). При цій температурі вдалося одержати АК та МА з виходом 54,7 %, сумарна селективність АК і МА – 97,6 % при конверсії ОК – 56,9 %.

Гідротермальна обробка каталізатора дозволяє суттєво покращити його каталітичні властивості в процесі окиснювальної конденсації ОК з метанолом в АК та МА порівняно з немодифікованим каталізатором.

### Список літератури

1. **Tu, X.** Controlled silylation of MoVTeNb mixed oxide catalyst for the selective oxidation of propane to acrylic acid / **Tu X., Niwa M., Arano A., Kimata Y., Okazaki E., Nomura S.** // *Applied Catalysis A, General.* – 2018. – 549. – 152-160. – doi:10.1016/j.apcata.2017.09.013.
2. **Xiukai, Li.** Highly Efficient Process for the Conversion of Glycerol to Acrylic Acid via Gas Phase Catalytic Oxidation of an Allyl Alcohol Intermediate / **Xiukai Li, Yugen Zhang** // *ACS Catal.* – 2016. – 6(1). – 143–150. – doi: 10.1021/acscatal.5b01843.
3. **Bajpai, S. K.** Controlled release of Doxycycline from gum acacia/poly(sodium acrylate) microparticles for oral drug delivery / **S. K. Bajpai, Mamta Jadaun, M. Bajpai, Pooja Jyotishi, Farhan Ferooz Shaha, Seema Tiwar** // *International Journal of Biological Macromolecules.* – 2017. – 104. – 1064-1071. – doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.06.108.
4. Patent 7416783 US, Resin particles comprising a (meth)acrylate copolymer and a surfactant having a sulfonic-acid or sulfonate group / **Higashi Takashi, Kito Tetsuji, Sasaki Yasushi, Nambu Hiromi**; assignee: Kao Corporation (Tokyo, JP). – № 590998; filing date: 26.05.2005; publication date: 26.08.2008.
5. **Suo, X.** Design and control of an improved acrylic acid process / **X. Suo, H. Zhang, Q. Ye, X. Dai, H. Yu, R. Li** // *Chem. Eng. J.* – 2015. – 104. – 346. – doi:10.1016/j.chemd.2015.08.022.
6. Patent WO/2013/028356, Catalysts for producing acrylic acids and acrylates / **Weiner Heiko, Chapman Josefina T., Locke Alexandra S., Nagaki Dick, Peterson Craig J., Scates Mark O.**; assignee: Celanese International Corporation; filing date: 08.08.2012; publication date: 28.02.2013.
7. **Calzada, L. A.** Synergetic effect of bimetallic Au-Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts for complete oxidation of methanol / **Lina A. Calzada, Sebastian E. Collins, Chang W. Han, Volkan Ortalan, Rodolfo Zanella** // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2017. – 207. – 79-92. – doi: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.081.
8. Patent 20130245312 US, Catalyst for Producing Acrylic Acids and Acrylates / **Nagaki Dick, Pan Tianshu, Peterson Craig J., Bowden Elizabeth, Chapman Josefina T., Mueller Sean**; assignee: Celanese International

- Corporation; filing date: 10.31.2012; publication date: 09.19.2013.
9. **Skubiszewska-Zieba, J.** Comparison of surface properties of silica xero- and hydrogels hydrothermally modified using mechanochemical, microwave and classical methods / **J. Skubiszewska-Zieba, S. Khalameida, V. Sydorчук** // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – 504. – 139-153. – doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.05.066.
  10. Patent EP2615064, Mesoporous silica microparticles / **Justin Holmes**; assignee: University College Cork – National University of Ireland, Cork (College Road, Cork, IE); № EP20130154419; filing date: 07.14.2008; publication date: 07.17.2013.
  11. **Небесний, Р. В.** Одержання акрилової кислоти з метанолу та оцтової кислоти в присутності складних оксидних каталізаторів / **Р. В. Небесний, З. Г. Піх, І. І. Шпирка, В. В. Івасів, Ю. В. Небесна, У. В. Фуч** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2015. – № 62(1171). – С. 125-130.
  4. Patent 7416783 US, Resin particles comprising a (meth)acrylate copolymer and a surfactant having a sulfonic-acid or sulfonate group / **Higashi Takashi, Kito Tetsuji, Sasaki Yasushi, Nambu Hiromi**; assignee: Kao Corporation (Tokyo, JP). – №590998; filing date: 26.05.2005; publication date: 26.08.2008.
  5. **Suo, X. Zhang, Ye, H., Q., Dai, X., Yu, H., Li, R.** Design and control of an improved acrylic acid process. *Chem. Eng. J.*, 2015, **104**, 346, doi:10.1016/j.chem.2015.08.022.
  6. Patent WO/2013/028356, Catalysts for producing acrylic acids and acrylates / **Weiner Heiko, Chapman Josefina T., Locke Alexandra S., Nagaki Dick, Peterson Craig J., Scates Mark O.**; assignee: Celanese International Corporation; filing date: 08.08.2012; publication date: 28.02.2013.
  7. **Calzada, L. A., Collins, Sebastian, E., Han, Chang, W., Ortalan, Volkan, Zanella, Rodolfo.** Synergetic effect of bimetallic Au-Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts for complete oxidation of methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **207**, 79-92, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.01.081.
  8. Patent 20130245312 US, Catalysts for Producing Acrylic Acids and Acrylates / **Nagaki Dick, Pan Tianshu, Peterson Craig J., Bowden Elizabeth, Chapman Josefina T., Mueller Sean**; assignee: Celanese International Corporation; filing date: 10.31.2012; publication date: 09.19.2013.
  9. **Skubiszewska-Zieba, J., Khalameida, S. Sydorчук, V.** Comparison of surface properties of silica xero- and hydrogels hydrothermally modified using mechanochemical, microwave and classical methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, **504**, 139-153, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.05.066.
  10. Patent EP2615064, Mesoporous silica microparticles / **Justin Holmes**; assignee: University College Cork – National University of Ireland, Cork (College Road, Cork, IE); № EP20130154419; filing date: 07.14.2008; publication date: 07.17.2013.
  11. **Nebesnyi, R. V., Shpyrka, I. I. Ivasiv, V. V., Nebesna, Y. V., Fuch, U. V.** Acrylic acid obtaining from methanol and acetic acid in the presence of complex oxide catalysts. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: System analysis, control and information technology*, Kharkiv, NTU "KhPI", 2015, **62** (1171), 125-130.

#### Bibliography (transliterated)

1. **Tu, X., Niwa, M., Arano, A., Kimata, Y., Okazaki, E., Nomura, S.** Controlled silylation of MoVTenb mixed oxide catalyst for the selective oxidation of propane to acrylic acid. *Applied Catalysis A, General*, 2018, **549**, 152-160, doi:10.1016/j.apcata.2017.09.013.
2. **Xiukai, Li, Yugen, Zhang.** Highly Efficient Process for the Conversion of Glycerol to Acrylic Acid via Gas Phase Catalytic Oxidation of an Allyl Alcohol Intermediate. *ACS Catal.*, 2016, **6** (1), 143-150, doi: 10.1021/acscatal.5b01843.
3. **Vajpai, S. K., Mamta Jadaun, M. Vajpai, Pooja Jyotishi, Farhan Ferooz Shaha, Seema Tiwar.** Controlled release of Doxycycline from gum acacia/poly(sodium acrylate) microparticles for oral drug delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, **104**, 1064-1071, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.06.108.
9. **Skubiszewska-Zieba, J., Khalameida, S. Sydorчук, V.** Comparison of surface properties of silica xero- and hydrogels hydrothermally modified using mechanochemical, microwave and classical methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, **504**, 139-153, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.05.066.
10. Patent EP2615064, Mesoporous silica microparticles / **Justin Holmes**; assignee: University College Cork – National University of Ireland, Cork (College Road, Cork, IE); № EP20130154419; filing date: 07.14.2008; publication date: 07.17.2013.
11. **Nebesnyi, R. V., Shpyrka, I. I. Ivasiv, V. V., Nebesna, Y. V., Fuch, U. V.** Acrylic acid obtaining from methanol and acetic acid in the presence of complex oxide catalysts. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: System analysis, control and information technology*, Kharkiv, NTU "KhPI", 2015, **62** (1171), 125-130.

#### Відомості про авторів (About the Authors)

**Шпирка Ірина Іванівна** – аспірант кафедри технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка»; Львів, Україна; e-mail: iryna.i.shpyrka@lpnu.ua.

**Ірина Шпирка** – PhD student of Department of Technology of organic products, Lviv Polytechnic National University; Lviv, Ukraine; e-mail: iryna.i.shpyrka@lpnu.ua.

**Небесний Роман Володимирович** – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», провідний науковий співробітник кафедри технології органічних продуктів; Львів, Україна; e-mail: nebesnyi@lp.edu.ua.

**Roman Nebesnyi** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Lviv Polytechnic National University, Leading Researcher, Department of Technology of organic products; Lviv, Ukraine; e-mail: nebesnyi@lp.edu.ua.

**Оробчук Оксана Михайлівна** – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», асистент кафедри технології органічних продуктів; Львів, Україна; e-mail: or\_oksana@ukr.net.

**Orobchuk Oksana** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Lviv Polytechnic National University, Assistant, Department of Technology of organic products; Lviv, Ukraine; e-mail: or\_oksana@ukr.net.

**Халамейда Світлана В'ячеславівна** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ, Україна; e-mail: bilychi@ukr.net.

**Svitlana Khalameida** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Senior Research Fellow, Institute for Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, e-mail: bilychi@ukr.net.

*Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:*

**Шпирка, І. І.** Вплив гідротермальної обробки каталізаторів на їх ефективність у процесі одержання акрилової кислоти та метилакрилату окиснювальною конденсацією метанолу з оцтовою кислотою / **І. І. Шпирка, Р. В. Небесний, О. М. Оробчук, С. В. Халамейда** // *Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». – 2018. – № 26 (1302). – Т. 2. – С. 115-120. – doi:10.20998/2413-4295.2016.26.41.

*Please cite this article as:*

**Shpyrka, I. I., Nebesnyi, R. V., Orobchuk, O. M., Khalameida, S. V.** Influence of hydrothermal treatment of catalysts on their effectiveness in the process of acrylic acid and methyl acrylate synthesis via oxidative condensation of methanol with acetic acid. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2018, **26** (1302), 2, 115-120, doi:10.20998/2413-4295.2018.26.41.

*Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:*

**Шпирка, И. И.** Влияние гидротермальной обработки катализаторов на их эффективность в процессе получения акриловой кислоты и метилакрилата окислительной конденсацией метанола из уксусной кислотой / **И. И. Шпирка, Р. В. Небесный, О. М. Оробчук, С. В. Халамейда** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2018. – № 26 (1302). – Т. 2. – С. 115-120. – doi:10.20998/2413-4295.2018.26.41.

**АННОТАЦИЯ** Исследован процесс получения акриловой кислоты и метилакрилата окислительно конденсацией метанола с уксусной кислотой в газовой фазе на катализаторе  $V_2O_5-P_2O_5-WO_3-V_2O_5/SiO_2$ , модифицированном гидротермальным методом в интервале температур 100-250 °С. Установлено влияние температуры гидротермальной обработки на селективность и выход продуктов реакции. Установлено, что увеличение температуры гидротермальной обработки сопровождается увеличением размера пор катализатора, уменьшением селективности образования акриловой кислоты и увеличением селективности образования эфиров (метилацетата и метилакрилата). Максимальный суммарный выход акрилатов (52,9 % за акриловой кислотой и 1,7 % за метилакрилатом) получено на катализаторе, модифицированном при 150 °С. Гидротермальная обработка катализатора позволяет повысить его эффективность в процессе совместного получения акриловой кислоты и метилакрилата окислительно конденсацией метанола с уксусной кислотой.

**Ключевые слова:** акриловая кислота; метилакрилат; гидротермальная обработка; гетерогенный катализ; окислительная конденсация.

*Поступила (received) 01.07.2018*