

АЛЬДОЛЬНА КОНДЕНСАЦІЯ МЕТИЛПРОПОНАТУ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ НА B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2 КАТАЛІЗАТОРАХ

Ю. В. ДМИТРУК^{1*}, Р. В. НЕБЕСНИЙ¹, В. В. ІВАСІВ¹, О. О. МАЦЬКІВ²

¹Національний університет «Львівська політехніка», Львів, УКРАЇНА

²Львівський інститут економіки та туризму, Львів, УКРАЇНА

*email: yulia.nu.lp@gmail.com

АНОТАЦІЯ Стаття присвячена дослідженню процесу одержання метилметакрилату альдольною конденсацією метилпропionato з формальдегідом у газовій фазі у присутності каталізаторів на основі оксидів бору та фосфору, промотованих оксидом вольфраму. Визначено вплив вмісту WO_3 в каталізаторі та температури здійснення процесу на конверсію метилпропionato, селективність утворення та вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти; встановлено оптимальний за вмістом промотора каталізатор та оптимальну температуру здійснення досліджуваного процесу.

Ключові слова: метилпропionato, метилметакрилат, альдольна конденсація, каталізатор, формальдегід.

АННОТАЦИЯ Статья посвящена исследованию процесса получения метилметакрилата альдольной конденсацией метилпропионата с формальдегидом в газовой фазе в присутствии катализаторов на основе оксидов бора и фосфора, промотированных оксидом вольфрама. Определено влияние содержания WO_3 в катализаторе и температуры осуществления процесса на конверсию метилпропионата, селективность образования и выход метилметакрилата и метакриловой кислоты; установлен оптимальный по содержанию промотора катализатор и оптимальная температура осуществления исследуемого процесса.

Ключевые слова: метилпропионат, метилметакрилат, альдольная конденсация, катализатор, формальдегид.

ALDOL CONDENSATION OF METHYL PROPIONATE WITH FORMALDEHYDE OVER B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2 CATALYSTS

Y. DMYTRUK^{1*}, R. NEBESNYI¹, V. IVASIV¹, O. MATSKIV²

¹Lviv Polytechnic National University, Lviv, UKRAINE

²Lviv Institute of Economy and Tourism, Lviv, UKRAINE

ABSTRACT Aldol condensation of methyl propionate with formaldehyde in the gas phase is a perspective method of obtaining of methyl methacrylate, which is an important monomer in the chemicals industry. The development of this method, namely the search for effective catalysts for this process allows to significantly simplify the industrial production of methyl methacrylate. The aim of this paper is to study the activity of catalysts based on a mixture of boron and phosphorus oxides and promoted by tungsten oxide in the process of aldol condensation of methyl propionate with formaldehyde in the gas phase. B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2 catalysts containing different amounts of tungsten oxide were investigated. Methyl propionate condensation process with formaldehyde was performed at contact time of 12 s in the temperature range of 563 – 683 K. Methacrylic acid was also formed during the process. It was found that the catalyst with the atomic ratio W/P 0.3 was most effective in the process. In the presence of this catalyst at 653 K total methyl methacrylate and methacrylic acid yield was 48.8 %, while their total selectivity was 49.1 %. The optimum temperature for the process was determined to be 653 K.

Keywords: methyl propionate, methyl methacrylate, aldol condensation, catalyst, formaldehyde.

Вступ

Виробництво акрилатних мономерів є важливою галуззю промисловості органічного синтезу. Серед цінних сполук акрилового ряду – акрилова та метакрилова кислоти та їх естери: метилакрилат, етилакрилат, метилметакрилат, етилметакрилат та ін. Особливу цінність з-поміж цих мономерів має метилметакрилат (ММА), що використовується для виробництва органічного скла та інших полімерів і співполімерів [1-3]. З матеріалів на основі поліметилметакрилату виготовляють захисні екрани та звукові бар'єри, дисплеї мобільних

телефонів та ноутбуків, оптичні лінзи, кістковий цемент, зубні протези, лаки, фарби та інші покриття, освітлювальне обладнання тощо [4-8]. Попит на ММА та його похідні щороку зростає [9], а тому актуальним завданням є удосконалення існуючих та розроблення нових методів виробництва метилметакрилату.

Аналіз останніх досліджень та постановка проблеми

Ацетонціангідриновий метод був першим промислово впровадженим та на сьогодні залишається одним із найбільш поширених методів

одержання MMA. Цей метод, що полягає в синтезі ацетонціангідрину з ацетону та ціанідної кислоти, його подальшому гідролізі та естерифікації [9-10], в останні роки був значно модифікований, що дозволило зменшити використання токсичних кислот та утворення великої кількості побічного продукту (сульфату амонію) [11]. Однак велика кількість стадій цього методу зумовлює складне апаратне оформлення процесу, тому частка цього методу в промисловому виробництві MMA поступово знижується.

Серед інших методів одержання метилметакрилату комерціалізованими є окиснення ізобутилену та ізобутилового спирту через проміжне утворення метакролеїну чи метакрилової кислоти, конденсація пропіональдегіду з формальдегідом з подальшим окисненням та естерифікацією та ін. Однак ці методи не набули великого поширення через невисоку селективність процесу [9].

Найбільш перспективним щодо впровадження у промисловість методом одержання MMA є газова конденсація метилпропіонату з формальдегідом на твердих каталізаторах (т. зв. "альфа"-процес) [9, 12]. Активне розроблення цього методу розпочалось після налагодження виробництва метилпропіонату в промислових масштабах шляхом карбонілювання етилену в присутності метанолу. Таким чином, з'явилася можливість суттєво спростити виробництво MMA, зменшивши загальну кількість його стадій та використовуючи доступну сировину. Серед інших переваг "альфа"-процесу – відсутність необхідності використовувати токсичні реагенти та невелика кількість відходів та побічних продуктів, які можна переробляти або ж виділяти та використовувати самостійно як товарні продукти [9, 12-15]. Важливим для успішного впровадження виробництва MMA вказаним методом є наявність ефективних каталізаторів реакції конденсації метилпропіонату з формальдегідом. Тому актуальним є розроблення каталізаторів цього процесу.

У попередніх дослідженнях встановлено, що промотування каталізатора на основі оксидів бору та фосфору, нанесених на силікагель, оксидами перехідних металів дозволяє підвищити його активність у процесах одержання акрилової та метакрилової кислот конденсацією формальдегіду з оцтовою та пропіоновою кислотами відповідно [16-19]. Серед досліджених промоторів (V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , ZnO) у процесі одержання метакрилової кислоти альдольною конденсацією найбільш ефективним був оксид вольфраму [19-20]. Тому ці каталізатори було вирішено випробувати в процесі газозфазної конденсації метилпропіонату з формальдегідом.

Мета та завдання досліджень

Мета роботи – дослідити ефективність каталізаторів на основі суміші оксидів бору, фосфору

та вольфраму з різним його вмістом у процесі одержання метилметакрилату газозфазною конденсацією метилпропіонату з формальдегідом.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі завдання:

- визначити вплив вмісту оксиду вольфраму на конверсію метилпропіонату, селективність утворення та вихід метилметакрилату;
- встановити оптимальний за вмістом оксиду вольфраму каталізатор досліджуваного процесу;
- встановити оптимальну температуру здійснення процесу конденсації метилпропіонату з формальдегідом.

Матеріали та методи досліджень

Дослідження активності каталізаторів V_2O_5 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2 здійснювали в проточній установці з імпульсною подачею реагентів та стаціонарним шаром каталізатора. Вміст оксиду вольфраму змінювали таким чином, щоб атомне співвідношення W/P становило 0,1; 0,3; 0,6; 1,0. Каталізатори готували методом просочування.

Для дослідження процесу конденсації метилпропіонату з формальдегідом використовували реакційну суміш з еквімолярним співвідношенням вихідних реагентів. Як джерело формальдегіду використовували формалін. Температуру змінювали в межах 563 – 683 K, час контакту становив 12 с. Продукти реакції аналізували хроматографічним методом.

В ході процесу, крім MMA, утворювалися також діетилкетон, пропіонова кислота та метанол (продукти гідролізу метилпропіонату). Крім того, утворювалася значна кількість метакрилової кислоти (як внаслідок гідролізу метилметакрилату, так і внаслідок конденсації утвореної пропіонової кислоти з формальдегідом). Метакрилову кислоту можна піддавати подальшій естерифікації метанолом з утворенням MMA або виділяти та використовувати як окремий товарний продукт.

Результати досліджень та їх обговорення

У результаті досліджень встановлено, що збільшення вмісту оксиду вольфраму в каталізаторі мало впливає на конверсію метилпропіонату (рис. 1). Проте конверсія насиченого естеру суттєво зростає зі збільшенням температури здійснення реакції. Так, максимальне значення конверсії метилпропіонату становило 99,9 % при температурі 683 K в присутності каталізатора з атомним співвідношенням W/P 1,0. Найнижчою конверсією насиченого естеру була зафіксована при температурі 563 K в присутності цього ж каталізатора.

Залежність селективності утворення цільових продуктів (метилметакрилату та метакрилової кислоти) від температури на каталізаторах з різним вмістом оксидом вольфраму має максимум (рис. 2).

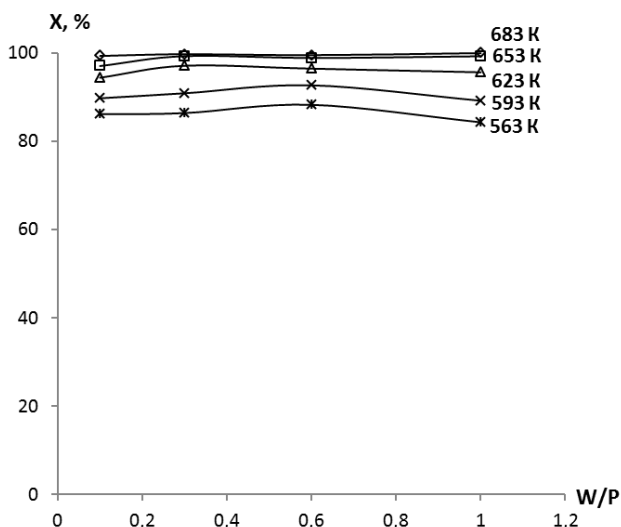


Рис. 1 – Залежність конверсії метилпропіонату (X, %) від вмісту оксиду вольфраму в каталізаторі (W/P) в інтервалі температур 563 – 683 K

Так, найвище значення сумарної селективності утворення метилметакрилату та метакрилової кислоти одержано при температурі 653 K в присутності каталізатора з атомним співвідношенням W/P 0,3 – 49,1 %, а найнижче – при температурі 563 K в присутності каталізатора з атомним співвідношенням W/P 0,1 – 2,0 %.

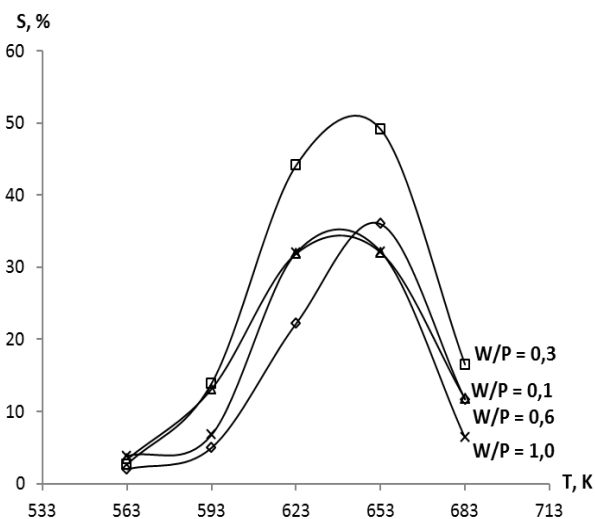


Рис. 2 – Залежність сумарної селективності утворення метилметакрилату та метакрилової кислоти (S, %) від температури (T, K) в присутності каталізаторів із різним атомним співвідношенням W/P

Також добре помітно, що каталізатор з атомним співвідношенням W/P 0,3 забезпечує суттєво вищу, порівняно з рештою досліджених каталізаторів, селективність утворення ненасичених продуктів за тих самих умов здійснення процесу.

Залежність виходу метилметакрилату та метакрилової кислоти від вмісту промотора в каталізаторі також має максимум (рис. 3).

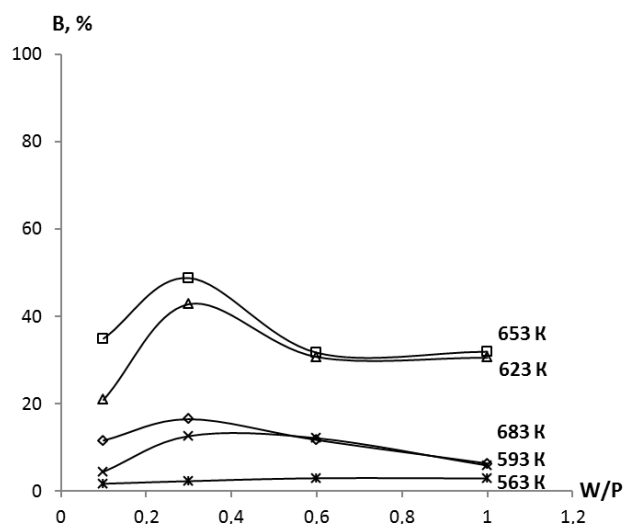


Рис. 3 – Залежність сумарного виходу метилметакрилату та метакрилової кислоти (B, %) від вмісту оксиду вольфраму в каталізаторі (W/P) в інтервалі температур 563 – 683 K

Видно, що найвищий вихід цільових продуктів – 48,8 % – забезпечує каталізатор з атомним співвідношенням W/P 0,3 при температурі 653 K. Мінімальне значення сумарного виходу метилметакрилату та метакрилової кислоти (всього 1,7 %) одержано при температурі 563 K в присутності каталізатора з атомним співвідношенням W/P 1,0.

Таким чином, найвищу ефективність у процесі альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом проявив каталізатор, в якому атомне співвідношення W/P становить 0,3. Отже, такий вміст промотора (оксиду вольфраму) в каталітичній системі $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ є оптимальним для досліджуваного процесу. При температурі 653 K та часі контакту 12 с цей каталізатор забезпечує сумарний вихід метилметакрилату та метакрилової кислоти 48,8 % при селективності їх утворення 49,1 %. Цей каталізатор із дослідженої серії проявив найвищу активність і в процесі конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом з утворенням метакрилової кислоти. Так, вихід метакрилової кислоти в присутності цього каталізатора становив 44,1 % [18].

Висновки

Встановлено, що каталітичні системи на основі оксидів бору та фосфору, промотовані оксидом вольфраму, є активними в процесі газофазної альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом з утворенням метилметакрилату та метакрилової кислоти. Визначено, що збільшення вмісту WO_3 в каталізаторі практично не впливає на конверсію вихідних реагентів, проте зумовлює підвищення селективності утворення цільових продуктів.

Встановлено оптимальний за вмістом оксиду вольфраму каталізатор (із атомним співвідношенням W/P 0,3), який забезпечує вихід ненасичених продуктів за один прохід 48,8 % при селективності їх утворення 49,1 %. Утворену внаслідок гідролізу метилпропіонату пропіонову кислоту необхідно подавати на естерифікацію метанолом, після чого направляти на стадію альдольної конденсації метилпропіонату з формальдегідом.

Список літератури

- 1 Patent** 6462157 US, Methylmethacrylate/acrylic acid copolymer antinoise sheets / *Stasi, Alberto Luca* (Milan, IT), *Giberti, Fabio* (Milan, IT), *De Marco, Cristiano* (Varese, IT); assignee: Atofina (Paris, FR). – № 037678; filing date: 10.03.1998; publication date: 08.10.2002.
- 2 Patent** 4231905 US, Polymethylmethacrylate cellulosic copolymer lens material / *Neeffe, Charles W.* (Big Spring, TX); assignee: Neeffe, Optical Laboratory (Big Spring, TX). – № 051345; filing date: 25.06.1979; publication date: 04.11.1980.
- 3 Patent** JP09302191 JP, Methacrylic resin composition / *Sawano Tetsuya, Nakauchi Jun*; assignee: Mitsubishi Rayon Co Ltd. – № JP1996000142346; filing date: 14.05.1996; publication date: 25.11.1997.
- 4 Patent** 7579406 US, Transparent thermoplastic resin compositions and process for preparing the same / *Choi, Jeong-su* (Daejeon, KR), *Lee, Mi-young* (Seoul, KR), *Bahn, Hyong-min* (Yeosu-si, KR) and others; assignee LG Chem, Ltd. (KR). – № 206581; filing date: 18.08.2005; publication date: 25.08.2009.
- 5 Patent** JP2009144009 JP, (Meth)acrylic coating material and coated material coated with the same / *Sakamoto Yoshiko, Tsuchiya Nobuyuki, Makino Tomonori, Narimatsu Hiroshi*; assignee: NISSHIN STEEL CO LTD. – № JP2007000321315; filing date: 12.12.2007; publication date: 02.07.2009.
- 6 Patent** 7416783 US, Resin particles comprising a (meth)acrylate copolymer and a surfactant having a sulfonic-acid or sulfonate group / *Higashi, Takashi* (Wakayama, JP), *Kito, Tetsuji* (Wakayama, JP), *Sasaki, Yasushi* (Wakayama, JP), *Nambu, Hiromi* (Wakayama, JP); assignee: Kao Corporation (Tokyo, JP). – № 590998; filing date: 26.05.2005; publication date: 26.08.2008.
- 7 Patent** 7655706 US, Polymethylmethacrylate bone cement / *Kühn, Klaus-dieter* (Marburg, DE), *Vogi, Sebastian* (Erfurt, DE); assignee: Heraeus Kulzer GmbH (Hanau, DE). – № 447807; filing date: 06.06.2006; publication date: 02.02.2010.
- 8 Patent** 5718830 US, Method for making microlenses / *Hlinka, Charles George* (Lebanon, NJ), *Markham, Janet Louise* (Middlesex, NJ), *Nijander, Casimir Roman* (Lawrenceville, NJ) and others; assignee: Lucent Technologies Inc. (Murray Hill, NJ). – № 601805; filing date: 15.02.1996. publication date: 17.02.1998.
- 9 Nagai, K.** New developments in the production of methyl methacrylate / **Koichi Nagai** // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – Vol. 221 (1-2). – P. 367-377.
- 10 Wittcoff, H. A.** Industrial organic chemicals. Second edition / **H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin** // John Wiley & Sons, 2004. – P. 188–193.
- 11 Patent** EP0941984A2 EP, Method of producing a methyl methacrylate / *Kida, K.*; assignee: Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. (Tokyo, JP). – № 99103069.3; filing date: 17.02.1999; publication date: 15.09.1999.
- 12 Methyl Methacrylate.** PERP 08/09-7. Report Abstract. / Nexant ChemSystems, 2010.
- 13 Gogate, M. R.** Synthesis of methyl methacrylate by vapor phase condensation of formaldehyde with propionate derivatives / **M. R. Gogate, J. J. Spivey, J. R. Zoeller** // *Catalysis Today*. – 1997. Vol. 36. – P. 243-254.
- 14 Ai, M.** Formation of methyl methacrylate by condensation of methyl propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts / **Mamoru Ai** // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 288. – P. 211–215.
- 15 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, Y. Diao, Z. Li, S. Zhang** // *Catalysis Letter*. – 2013. – Vol. 143, Issue 8. – P. 829-838.
- 16 Небесний, Р. В.** Конденсація оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом в акрилової та метакрилової 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.
- 17 Nebesnyi, R.** Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde. / **R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak** // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2013. – Vol. 6/6(66). – P. 40-42.
- 18 Небесний, Р.В.** Одержання метакрилової кислоти в присутності $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ каталізаторів / **Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, Ю. В. Дмитрук, С. В. Шибанов** // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка", "Хімія, технологія речовин та їх застосування"*. – 2011. – № 700. – С. 205-207.
- 19 Небесний, Р. В.** Метакрилової кислота. Одержання конденсацією пропіонової кислоти з формальдегідом у газовій фазі / **Р. В. Небесний, В. В. Івасів, В. М. Жизневський, З. Г. Піх** // *Хімічна промисловість України*. – 2012. – № 1. – С. 3-6.
- 20 Nebesnyi, R.** The kinetic of the gas phase aldol condensation reaction of propionic acid with formaldehyde on $B_2O_3 - P_2O_5 - WO_3/SiO_2$ catalyst. / **Nebesnyi, R., Ivasiv, V., Pikh, Z., Zhyznevskiy, V., Dmytruk, Y.** *Chemistry & Chemical Technology*. – 2014. – № 8(1). – С. 29-34.

Bibliography (transliterated)

- 1 **Patent** 6462157 US, Methylmethacrylate/acrylic acid copolymer antinoise sheets / *Stasi, Alberto Luca* (Milan, IT), *Giberti, Fabio* (Milan, IT), *De Marco, Cristiano* (Varese, IT); assignee: Atofina (Paris, FR). – № 037678; filing date: 10.03.1998; publication date: 08.10.2002.
- 2 **Patent** 4231905 US, Polymethylmethacrylate cellulosic copolymer lens material / *Neefe, Charles W.* (Big Spring, TX); assignee: Neefe, Optical Laboratory (Big Spring, TX). – № 051345; filing date: 25.06.1979; publication date: 04.11.1980.
- 3 **Patent** JP09302191 JP, Methacrylic resin composition / *Sawano Tetsuya, Nakauchi Jun*; assignee: Mitsubishi Rayon Co Ltd. – № JP1996000142346; filing date: 14.05.1996; publication date: 25.11.1997.
- 4 **Patent** 7579406 US, Transparent thermoplastic resin compositions and process for preparing the same / *Choi, Jeong-su* (Daejeon, KR), *Lee, Mi-young* (Seoul, KR), *Bahn, Hyong-min* (Yeosu-si, KR) and others; assignee LG Chem, Ltd. (KR). – № 206581; filing date: 18.08.2005; publication date: 25.08.2009.
- 5 **Patent** JP2009144009 JP, (Meth)acrylic coating material and coated material coated with the same / *Sakamoto Yoshiko, Tsuchiya Nobuyuki, Makino Tomonori, Narimatsu Hiroshi*; assignee: NISSHIN STEEL CO LTD. – № JP2007000321315; filing date: 12.12.2007; publication date: 02.07.2009.
- 6 **Patent** 7416783 US, Resin particles comprising a (meth)acrylate copolymer and a surfactant having a sulfonic-acid or sulfonate group / *Higashi, Takashi* (Wakayama, JP), *Kito, Tetsuji* (Wakayama, JP), *Sasaki, Yasushi* (Wakayama, JP), *Nambu, Hiromi* (Wakayama, JP); assignee: Kao Corporation (Tokyo, JP). – № 590998; filing date: 26.05.2005; publication date: 26.08.2008.
- 7 **Patent** 7655706 US, Polymethylmethacrylate bone cement / *Kühn, Klaus-dieter* (Marburg, DE), *Vogt, Sebastian* (Erfurt, DE); assignee: Heraeus Kulzer GmbH (Hanau, DE). – № 447807; filing date: 06.06.2006; publication date: 02.02.2010.
- 8 **Patent** 5718830 US, Method for making microlenses / *Hlinka, Charles George* (Lebanon, NJ), *Markham, Janet Louise* (Middlesex, NJ), *Nijander, Casimir Roman* (Lawrenceville, NJ) and others; assignee: Lucent Technologies Inc. (Murray Hill, NJ). – № 601805; filing date: 15.02.1996. publication date: 17.02.1998.
- 9 **Nagai, K.** New developments in the production of methyl methacrylate. *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – № 221 (1-2). – P. 367-377.
- 10 **Wittcoff, H. A., Reuben, B. G., Plotkin, J. S.** Industrial organic chemicals / *Second edition*. John Wiley & Sons. – 2004. – P. 188-193.
- 11 **Patent** EP0941984A2 EP, Method of producing a methyl methacrylate / *Kida, K.*; assignee: Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. (Tokyo, JP). – № 99103069.3; filing date: 17.02.1999; publication date: 15.09.1999.
- 12 Methyl Methacrylate. PERP 08/09-7. Report Abstract. / *Nexant ChemSystems*, 2010.
- 13 **Gogate, M. R., Spivey, J. J., Zoeller, J. R.** Synthesis of methyl methacrylate by vapor phase condensation of formaldehyde with propionate derivatives // *Catalysis Today*, 1997, № 36, P. 243-254.
- 14 **Ai, M.** Formation of methyl methacrylate by condensation of methyl propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – № 288. – P. 211-215.
- 15 **Li, B., Yan, R., Wang, L., Diao, Y., Li, Z., Zhang, S.** Synthesis of methyl methacrylate by aldol condensation of methyl propionate with formaldehyde over acid-base bifunctional catalysts / *Catalysis Letter*. – 2013. – № 143 (8). – P. 829-838.
- 16 **Nebesnyi, R. V., Ivasiv, V. V., Zhyznevsykyi, V. M., Dmytruk, Y. V., Shybanov, S. V.** Condensation of acetic and propionic acids with formaldehyde yielding acrylic and methacrylic acids in the gas phase. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*. – 2009. – № 3. – P. 35-36.
- 17 **Nebesnyi, R., Ivasiv, V., Dmytruk, Y., Lapychak, N.** Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde / *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2013. – № 6/6(66). – P. 40-42.
- 18 **Nebesnyi, R. V., Ivasiv, V. V., Zhyznevsykyi, V. M., Dmytruk, Y. V., Shybanov, S. V.** Methacrylic acid obtaining over B₂O₃-P₂O₅-WO₃/SiO₂ catalysts / *Visnyk Natsionalnoho universytetu "L'vivs'ka politechnica", "Khimiya, tekhnolohiya rehovyn ta yikh zastosuvannya"*. – 2011. – № 700. – P. 205-207.
- 19 **Nebesnyi, R. V., Ivasiv, V. V., Zhyznevsykyi, V. M., Pikh, Z. G.** Methacrylic acid. Obtaining by condensation of propionic acid with formaldehyde in the gas phase / *Khimichna promyslovist' Ukrainy*. – 2012. – № 1. – P. 3-6.
- 20 **Nebesnyi, R., Ivasiv, V., Pikh, Z., Zhyznevsykyi, V., Dmytruk, Y.** The kinetic of the gas phase aldol condensation reaction of propionic acid with formaldehyde on B₂O₃ – P₂O₅ – WO₃/SiO₂ catalyst / *Chemistry & Chemical Technology*. – 2014. – № 8 (1). – P. 29-34.

Надійшла (received) 20.05.2015