

УДК 541.128.13

doi:10.20998/2413-4295.2018.26.34

СИНТЕЗ АКРИЛАТІВ З МЕТИЛПРОПІОНАТУ ТА ПРОПІОНОВОЇ КИСЛОТИ НА B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2/SiO_2 КАТАЛІЗАТОРІ, ПРОМОТОВАНОМУ ОСНОВНИМИ ОКСИДАМИ

В. В. ІВАСІВ^{1*}, З. Г. ПІХ¹, Н. І. ЛАПІЧАК²¹кафедра технології органічних продуктів, НУ «Львівська політехніка», Львів, УКРАЇНА²Центральна лабораторія, ТОВ "Нестле Україна", Львів, УКРАЇНА

*email: volodymyr.v.ivasiv@lpnu.ua

АНОТАЦІЯ Досліджено процес газофазної конденсації метилпропіонату та пропіонової кислоти з формальдегідом із утворенням метакрилової кислоти та метилметакрилату в присутності каталізаторів на основі оксидів бору і фосфору, промотованих сумішшю оксиду цирконію та основного оксиду. Встановлено вплив температури на конверсію, селективність і вихід цільових продуктів. Встановлено, що додавання метанолу підвищує селективність утворення метилметакрилату та сумарний вихід акрилатів.

Ключові слова: метакрилова кислота; метилметакрилат; пропіонова кислота; альдольна конденсація; каталізатор; метилпропіонат; формальдегід.

SYNTHESIS OF ACRYLATES FROM METHYL PROPIONATE AND PROPIONIC ACID ON B_2O_3 - P_2O_5 - ZrO_2/SiO_2 CATALYST PROMOTED BY BASIC OXIDES

V. IVASIV¹, Z. PIKH¹, N. LAPYCHAK²¹Department of Technology of organic products, Lviv Polytechnic National University, Lviv, UKRAINE²Central Laboratory, Nestle Ukraine LLC, Lviv, UKRAINE

ABSTRACT This work is devoted to development of the efficient catalysts for the synthesis of methacrylic acid and methyl methacrylate from methyl propionate, propionic acid and formaldehyde, which is one of the important stages of the industrial production of acrylates. The catalysts was developed based on oxides of boron and phosphorus, that were promoted by mixture of zirconium oxide and basic oxide selected from oxides of sodium, potassium, cesium and calcium. The effect of temperature on the conversion of reactants, selectivity and yield of methyl methacrylate and methacrylic acid in the presence of the developed catalysts was determined. It was found that reactants conversion increases with temperature increase, while total acrylates selectivity decreases and total acrylates yield has maximum value at 623–653 K. It was established that the catalyst promoted by sodium oxide has highest total acrylates selectivity, while the catalyst promoted by calcium oxide has highest total acrylates yield. Maximum methyl methacrylate selectivity was obtained on the catalyst promoted by cesium oxide, hence this catalyst was chosen as the best. Also the effect of adding methanol to reactants was determined on this catalyst. It was found that adding methanol increases methyl methacrylate selectivity and total acrylates yield. Optimum conditions were determined to be temperature 623 K and residence time 12 s at which total acrylates yield is 41.0 %.

Keywords: methacrylic acid; methyl methacrylate; propionic acid; aldol condensation; catalyst; methyl propionate; formaldehyde.

Вступ

Акрилати посідають чільне місце в промисловості органічного синтезу. Основна сфера їх використання це виробництво акрилатних полімерів, які завдяки своїм цінними технічним властивостям, таким як прозорість, механічна міцність, пластичність, теплостійкість знайшли застосування в найрізноманітніших сферах людської діяльності. Особливу цінність становлять метилметакрилат (ММА) і метакрилова кислота (МАК), з яких одержують ряд важливих продуктів та напівпродуктів – полімерів, розчинників, пластифікаторів. Співполімери ММА з МАК або акриловою кислотою використовують для виробництва шумоізоляційних та вогнестійких полімерних матеріалів, у косметології. Також акрилати з кожним роком отримують все більше застосування в медицині, у виробництві

пігментних матеріалів та інших галузях. Прогнозоване щорічне зростання виробництва акрилатів і загального обсягу їх споживання на 6,3 %, тому актуальним завданням є розробка і вдосконалення методів одержання акрилатних мономерів для впровадження технології їх виробництва в Україні.

Аналіз останніх досліджень та постановка проблеми

Наявні методи синтезу акрилатів мають ряд недоліків, зокрема, утворення значної кількості побічних продуктів та утворення токсичних відходів виробництва, а також велика кількість стадій процесу [1, 2]. Перспективним є одержання акрилатів методом конденсації карбонільних сполук у газовій фазі, який характеризується малою кількістю побічних

продуктів, відсутністю токсичних відходів та доступністю сировини [3]. Зокрема, конденсацією пропіонової кислоти (ПК) з формальдегідом (ФА) у газовій фазі на твердих каталізаторах можна одержати МАК, а конденсацією метилпропіонату (МП) з ФА – ММА та МАК. Сировиною для одержання ПК і МП є етилен, виробництво якого є і в Україні.

Однак більшість каталізаторів, що використовуються в процесах конденсації ПК або МП з ФА характеризуються низькою конверсією вихідних реагентів при відносно високій селективності, або р-фосфор-оксидний каталізатор, промотований оксидом цирконію ($B_2O_3:P_2O_5:ZrO_2=3:1:0,3$), однак внаслідок гідролізу частини МП в ПК та метанол сумарна селективність утворення акрилатів є невисокою – 65,4 % [9–10].

Відомо, що каталізатори основного типу, що містять сполуки лужних та лужноземельних металів, є активними у процесах альдольної конденсації, зокрема це оксиди натрію та калію, оксид або гідроксид цезію, нанесені на силікагель [4]. 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 у процесі конденсації з формальдегідом без метанолу, було вирішено додати ще один промотор – основний оксид, а саме оксид натрію, калію, цезію або кальцію. Також доцільним є дослідити процес сумісної конденсації МП та ПК з ФА, що з однієї сторони повинно зменшити гідроліз МП за рахунок наявності ПК в реакційній суміші, та з іншого боку дозволить рециркулювати ПК, утворену в процесі гідролізу МП. Іншим шляхом зменшення гідролізу МП є здійснення реакції в присутності метанолу.

Мета роботи

Метою роботи є створення каталізаторів на основі оксидів бору та фосфору, промотованих сумішшю оксиду цирконію та основного оксиду для процесу гетерогенно-каталітичного одержання метакрилової кислоти та метилметакрилату методом альдольної конденсації пропіонової кислоти і метилпропіонату з формальдегідом у газовій фазі.

Матеріали та методи досліджень

Дослідження здійснювали з використанням каталізаторів на основі суміші оксидів бору та фосфору з оксидом цирконію та основним оксидом, нанесених на силікагель. В якості основних оксидів використовували оксиди натрію, калію, цезію та кальцію. Загальна кількість активних компонентів у каталізаторі становило 20 % мас. Мольне

низькою селективністю утворення цільового продукту при високій конверсії [4–7]. Також відомі на сьогодні каталізатори забезпечують високий вихід цільового продукту лише при значних надлишках ПК або МП [8]. Тому розробка нових активних каталітичних систем та встановлення оптимальних параметрів здійснення процесу є важливим науковим та практичним завданням.

Попередніми дослідженнями встановлено, що для процесу альдольної конденсації МП з ФА активним є нанесений на силікагель бо співвідношення оксидів $B_2O_3:P_2O_5$ у каталізаторах становило 3:1. Вміст оксиду цирконію і основного оксиду змінювали так, щоб мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:ZrO_2:Me_xO$ становило 3:1:0,15:0,15 (тут і далі в тексті статті всі співвідношення вказані відносно вмісту оксиду фосфору, Me_xO – основний оксид). Усі каталізатори були приготовані методом просочування [11]. Склад досліджених каталізаторів наведено в табл. 1.

Каталітичні системи досліджували в проточній установці зі стаціонарним шаром каталізатора. Для досліджень використовували суміш із співвідношенням реагентів МП : ПК : ФА = 1:1:2. Дві молекули ФА було обрано з розрахунку по одній на кожен молекулу ПК і МП. Для досліджень процесу в присутності метанолу співвідношення реагентів становило МП : ПК : метанол : ФА = 1:1:1:2. Як джерело ФА використовували формалін 37 %, який готували з параформу безпосередньо перед проведенням експериментів. Температуру здійснення процесу змінювали у межах 563–683 К, час контакту становив 12 с, оскільки попередньо було встановлено, що ці умови є оптимальними для процесу конденсації МП з ФА [9–11]. Продукти реакції аналізували методом газової хроматографії.

Таблиця 1 – Склад досліджених каталізаторів

Позначення	Компоненти	Мольне співвідношення $B_2O_3:P_2O_5:ZrO_2:Me_xO$
K ₁	$B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-Cs_2O$	3:1:0.15:0.15
K ₂	$B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-Na_2O$	3:1:0.15:0.15
K ₃	$B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-K_2O$	3:1:0.15:0.15
K ₄	$B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-CaO$	3:1:0.15:0.15

Виклад основного матеріалу

Дослідження каталітичної активності розроблених каталізаторів у процесі конденсації МП, ПК і ФА показали, що конверсія вихідних реагентів зростає з ростом температури на всіх каталізаторах. Максимального значення конверсії досягнуто за температури 683 К на каталізаторі промотованому сумішшю оксидів цирконію та натрію (рис. 1), яке становить 75,2 %. Порівняно з каталізатором, промотованим індивідуальним оксидом цирконію, відбулося зменшення сумарної конверсії процесу на

уському інтервалі досліджуваних температур, що підтверджує літературні дані проте що у разі використання основних оксидів у складі каталітичної системи конверсія реагентів є низькою. Так, у присутності каталізатора K_3 , 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.

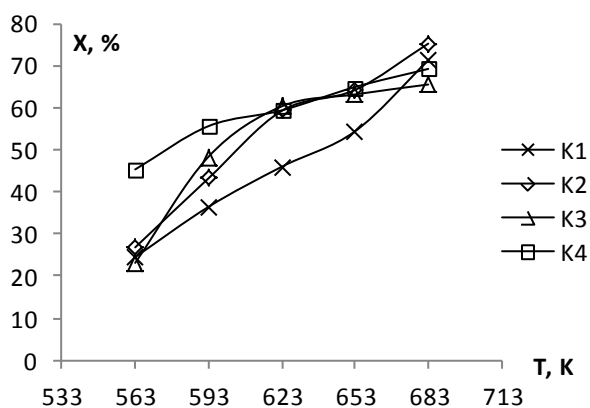


Рис. 1 – Залежність сумарної конверсії метилпропіонату та пропіонової кислоти від температури

Залежність сумарної селективності утворення ММА і МАК зображено на рис 2. Найвищі значення селективності утворення цільових продуктів досягнуто в інтервалі температур 563-623 К і становлять понад 90 % на усіх каталітичних системах.

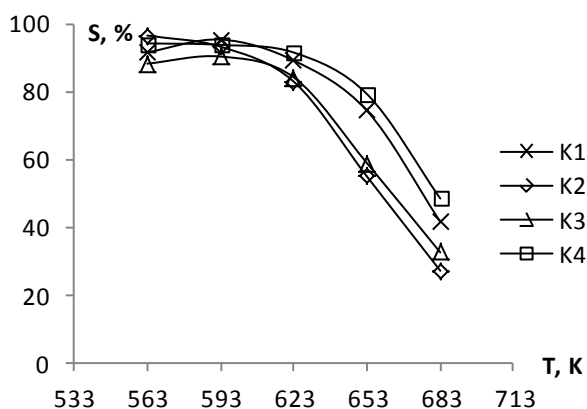


Рис. 2 – Залежність сумарної селективності метилметакрилату і метакрилової кислоти від температури

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

Порівнюючи з каталізаторами, промотованими індивідуальними оксидами перехідних металів, зокрема оксидом цирконію вдалось досягнути

збільшення селективності утворення ММА у процесі без додавання метанолу у реакційну суміш лише на каталізаторі K_1 . На усіх інших каталізаторах очікуваного збільшення селективності не відбулось.

Сумарний вихід ММА і МАК має максимум (рис. 3), який досягнуто за температури 623 К на усіх каталітичних системах. Найбільше значення 54,3 % досягнуто на каталізаторі K_4 , промотованому сумішшю оксидів цирконію і кальцію, проте селективність утворення більш цінного продукту ММА на даному каталізаторі є дуже малою.

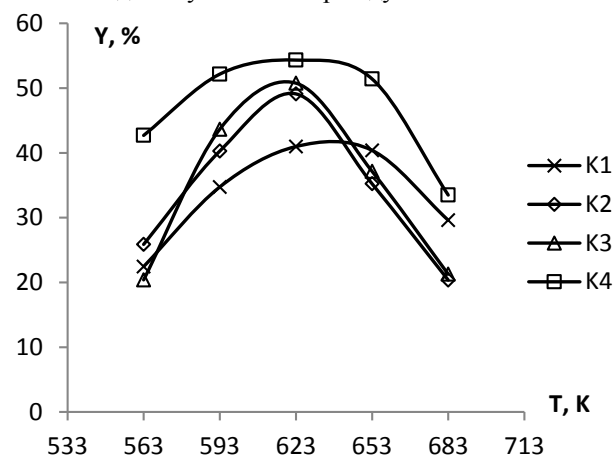


Рис. 3 – Залежність сумарного виходу метилметакрилату і метакрилової кислоти від температури

Як видно з табл. 2, незважаючи на те, що найвищу сумарну селективність одержано на каталізаторі K_2 , промотованому сумішшю оксидів цирконію і натрію, а вихід найвищий на каталізаторі K_4 , промотованому сумішшю оксидів цирконію і кальцію, найвищу селективність утворення ММА має каталізатор K_1 , промотований сумішшю оксидів цирконію і цезію.

Таблиця 2 – Вплив температури на селективність метилметакрилату і метакрилової кислоти

K_T	T, К	S_{MMA} , %	S_{MAK} , %	K_T	T, К	S_{MMA} , %	S_{MAK} , %
K_1	683	4,1	37,4	K_3	683	0,7	31,8
	653	9,0	65,3		653	2,3	56,5
	623	10,4	78,7		623	4,5	79,6
	593	6,3	89,0		593	4,9	85,4
	563	5,5	86,1		563	2,9	85,3
K_2	683	0,4	26,7	K_4	683	1,5	46,9
	653	1,7	53,2		653	2,1	77,2
	623	3,3	79,6		623	3,8	87,7
	593	4,3	88,9		593	4,7	89,1
	563	1,1	95,4		563	3,7	90,5

Таким чином цей каталізатор є оптимальним 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 $B_2O_3-P_2O_5-ZrO_2-Cs_2O$, було вирішено перевірити саме її у процесі конденсації метилпропіонату та пропіонової кислоти з формальдегідом в присутності метанолу.

Додавання метанолу (рис. 4) у реакційну суміш не тільки збільшує 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, 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.

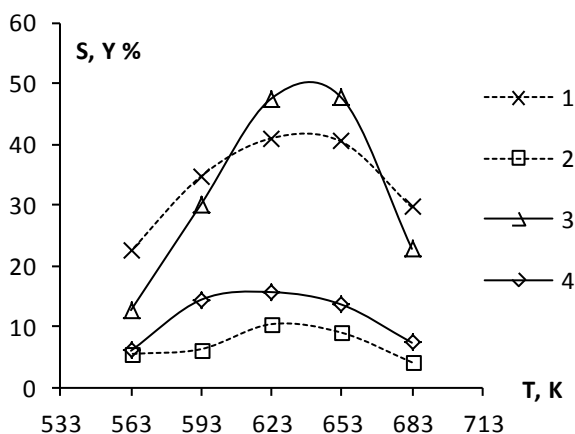


Рис. 4 – Залежність селективності ММА (1, 3) і сумарного виходу ММА і МАК (2, 4) від температури без додавання метанолу (1, 2) та в присутності метанолу (3, 4), промотор – суміш оксидів цирконію і цезію

Висновки

Отже, розроблені каталітичні системи, промотовані сумішшю основного оксиду і оксиду цирконію, є активними в процесі конденсації МП, ПК і ФА як в присутності метанолу, 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 ММА (на 4 %) було досягнуто лише у процесі без метанолу, в той час як у процесі з метанолом відбулось навпаки зниження на 2,2 %. Оптимальною є каталітична система, промотована сумішшю оксиду цирконію та

оксиду цезію, на якій одержано сумарний вихід акрилатів 41,0 %.

Список літератури

1. Inoue, G. Process for producing methyl methacrylate [Text] / Inoue G., Baba K., Moritou T. – United States Patent Application 20020188151, published: 12.12.2002, number US 2002/0188151 A1.
2. Higuchi, H. Process for producing methyl methacrylate [Text] / Higuchi H., Kida K. – European Patent Application EP0407811, published: 16.01.1991, number 0407811 A2.
3. Nagai, K. New developments in the production of methyl methacrylate [Text] / K. Nagai // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – Vol. 221, Issue 1-2. – P. 367–377. – doi: 10.1016/S0926-860X(01)00810-9.
4. Ai, M. Formation of methyl methacrylate by condensation of methyl propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts [Text] / M. Ai // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 288, Issue 1-2. – P. 211–215. – doi: 10.1016/j.apcata.2005.04.027.
5. Li, J. Hydrocarbon oxidation and aldol condensation over basic zeolite catalysts [Text] / J. Li, J. Tai, R. J. Davis // *Catalysis Today*. – 2006. – Vol. 116, Issue 2. – P. 226–233. – doi: 10.1016/j.cattod.2006.01.032.
6. Ai, M. Formation of methyl methacrylate from methyl propionate and methanol [Text] / M. Ai // *Catalysis Today*. – 2006. – Vol. 111, Issue 3-4. – P. 398–402. – doi: 10.1016/j.cattod.2005.10.053.
7. Tai, J. Synthesis of methacrylic acid by aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over acid–base bifunctional catalysts [Text] / J. Tai, R. J. Davis // *Catalysis Today*. – 2007. – Vol. 123, Issue 1-4. – P. 42–49. – doi: 10.1016/j.cattod.2007.02.004.
8. Dmytruk, Yu. Optimum conditions determination of methyl methacrylate obtaining over tungsten-containing catalyst [Text] / Yu. Dmytruk, V. Ivasiv, R. Nebesnyi, S. Maykova // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2015. – Vol. 4, Issue 6(76). – P. 4–7. – doi: 10.15587/1729-4061.2015.47955.
9. Nebesna, Yu. V. The study of technological and kinetic regularities of simultaneous methacrylates obtaining over zirconium-containing catalysts [Text] / Yu. V. Nebesna, V. V. Ivasiv, R. V. Nebesnyi // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2015. – Vol. 5, Issue 6 (77). – P. 4–52. – doi: 10.15587/1729-4061.2015.51348.
10. Nebesnyi, R. Complex oxide catalysts of acrylic acid obtaining by aldol condensation method [Text] / R. Nebesnyi // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2015. – Vol. 1, Issue 6 (73). – P. 13–16. – doi: 10.15587/1729-4061.2015.37405.
11. Ding, S. Condensation of Methyl Propionate with Formaldehyde to Methyl Methacrylate over Cs-Zr-Mg/SiO₂ Catalysts [Text] / S. Ding, L. Wang, R. Y. Yan, Y. Y. Diao, Z. X. Li, S. J. Zhang, S. J. Wang // *Advanced Materials Research*. – 2012. – Vol. 396–398. – P. 719–723. – doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.396-398.719.

Bibliography (transliterated)

1. Inoue, G., Baba, K., Moritou, T. Process for producing methyl methacrylate / United States Patent Application 20020188151, published: 12.12.2002, number US 2002/0188151 A1.
2. Higuchi, H., Kida, K. Process for producing methyl

- methacrylate / European Patent Application EP0407811, published: 16.01.1991, number 0407811 A2.
3. **Nagai, K.** New developments in the production of methyl methacrylate. *Applied Catalysis A: General*, 2001, Vol. 221, 1-2, 367-377, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00810-9.
 4. **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, 1-2, 211-215, doi: 10.1016/j.apcata.2005.04.027.
 5. **Li, J., Tai, J., Davis, R. J.** Hydrocarbon oxidation and aldol condensation over basic zeolite catalysts. *Catalysis Today*, 2006, 116, 2, 226-233, doi: 10.1016/j.cattod.2006.01.032.
 6. **Ai, M.** Formation of methyl methacrylate from methyl propionate and methanol. *Catalysis Today*, 2006, 111, 3-4, 398-402, doi: 10.1016/j.cattod.2005.10.053.
 7. **Tai, J., Davis, R. J.** Synthesis of methacrylic acid by aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over acid-base bifunctional catalysts. *Catalysis Today*, 2007, 123, 1-4, 42-49, doi: 10.1016/j.cattod.2007.02.004.
 8. **Dmytruk, Yu., Ivasiv, V., Nebesnyi, R., Maykova, S.** Optimum conditions determination of methyl methacrylate obtaining over tungsten-containing catalyst. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2015, 4, 6(76), 4-7, doi: 10.15587/1729-4061.2015.47955.
 9. **Nebesna, Yu. V., Ivasiv, V. V., Nebesnyi, R. V.** The study of technological and kinetic regularities of simultaneous methacrylates obtaining over zirconium-containing catalysts. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2015, 5, 6 (77), 4-52, doi: 10.15587/1729-4061.2015.51348.
 10. **Nebesnyi R.** Complex oxide catalysts of acrylic acid obtaining by aldol condensation method. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2015, 1, 6 (73), 13-16, doi: 10.15587/1729-4061.2015.37405.
 11. **Ding, S., Wang, L., Yan, R. Y., Diao, Y. Y., Li, Z. X., Zhang, S. J., Wang, S. J.** Condensation of Methyl Propionate with Formaldehyde to Methyl Methacrylate over Cs-Zr-Mg/SiO₂ Catalysts. *Advanced Materials Research*, 2012, 396-398, 719-723, doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.396-398.719.

Відомості про авторів (About Authors)

Івасів Володимир Васильович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Національний університет «Львівська політехніка», провідний науковий співробітник кафедри технології органічних продуктів; м. Львів, Україна; e-mail: volodymyr.v.ivasiv@lpnu.ua.

Volodymyr Ivasiv – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Senior Research Fellow, Lviv Polytechnic National University, Leading Research Fellow of Department of Technology of organic products; Lviv, Ukraine; e-mail: volodymyr.v.ivasiv@lpnu.ua.

Піх Зорян Григорович – доктор хімічних наук, професор, Національний університет «Львівська політехніка», завідувач кафедри технології органічних продуктів; м. Львів, Україна; e-mail: pikh50@lp.edu.ua.

Zoryan Pikh – Doctor of Chemical Sciences (Ph. D.), professor, Lviv Polytechnic National University, Head of Department of Technology of organic products; Lviv, Ukraine; e-mail: pikh50@lp.edu.ua.

Липичак Назарій Ігорович – кандидат технічних наук, Центральна лабораторія ТОВ "Нестле Україна", хімік; м. Львів, Україна, e-mail: glominik@gmail.com.

Nazariy Lapychak – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Central Laboratory of Nestle Ukraine LLC, chemist; Lviv, Ukraine; e-mail: glominik@gmail.com.

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

Івасів, В. В. Синтез акрилатів з метилпропіонату та пропіонової кислоти на B₂O₃-P₂O₅-ZrO₂/SiO₂ каталізаторі, промотованому основними оксидами / **В. В. Івасів, З. Г. Піх, Н. І. Липичак** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2018. – № 26 (1302). – Т. 2. – С. 66-70. – doi:10.20998/2413-4295.2018.26.34.

Please cite this article as:

Ivasiv, V., Pikh, Z., Lapychak, N. Synthesis of acrylates from methyl propionate and propionic acid on B₂O₃-P₂O₅-ZrO₂/SiO₂ catalyst promoted by basic oxides. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2018, 26 (1302), 2, 66-70, doi:10.20998/2413-4295.2018.26.34.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Ивасив, В. В. Синтез акрилатов из метилпропионата и пропионовой кислоты на B₂O₃-P₂O₅-ZrO₂/SiO₂ катализаторе, промотированном основными оксидами / **В. В. Ивасив, З. Г. Пих, Н. И. Липичак** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2018. – № 26 (1302). – Т. 2. – С. 66-70. – doi:10.20998/2413-4295.2018.26.34.

АННОТАЦІЯ Исследован процесс газофазной конденсации метилпропионата и пропионовой кислоты с формальдегидом с образованием метакриловой кислоты и метилметакрилата в присутствии катализаторов на основе оксидов бора и фосфора, промотированных смесью оксида циркония и основного оксида. Установлено влияние температуры на конверсию, селективность и выход целевых продуктов. Установлено, что добавление метанола увеличивает селективность образования метилметакрилата и суммарный выход акрилатов.

Ключевые слова: метакриловая кислота; метилметакрилат; пропионовая кислота; альдольная конденсация; катализатор; метилпропионат; формальдегид.

Поступила (received) 21.06.2018