

А.М. Варварін, А.М. Милін, В.В. Брей

## СЕЛЕКТИВНА ДЕГІДРАТАЦІЯ ЕТИЛЛАКТАТУ ДО ЕТИЛАКРИЛАТУ НА NaY-ФОЖАЗИТІ

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, E-mail: brei@ukr.net*

*Досліджено конверсію 10 % етанольних розчинів етиллактату в етилакрилат на NaY, NaX, NaA та L цеолітах. Встановлено, що найбільш стабільним каталізатором є NaY-фожазит, який забезпечує 100 % конверсію етиллактату з 80–90 % селективністю за етилакрилатом при 350 °C протягом 3 год. Показано, що застосування CO<sub>2</sub> як газу-носія та проведення реакції в потоці пару етанолу дозволяє подовжити час стабільної роботи каталізатора.*

**Ключові слова:** етиллактат, етилакрилат, фожазит, цеолітний каталіз

### ВСТУП

Акрилова кислота та її естери є мономерами для одержання важливого класу полімерів – поліакрилатів, що широко використовують, зокрема у виробництві фарб, адгезивів, синтетичних волокон [1, 2]. Основним промисловим способом одержання акрилової кислоти є двохстадійне парофазне каталітичне окиснення пропілену з проміжним утворенням акролеїну [1, 2]. Акрилати переважно одержують естерифікацією акрилової кислоти спиртами або алкілуванням олефінами в присутності кислотних каталізаторів [1, 2]. Світове виробництво акрилової кислоти складає ~ 7 млн. тон/рік, з яких ~ 60 % витрачається на одержання акрилатів [3].

В останні роки каталітичну дегідратацію молочної кислоти та її естерів розглядають [4–7] як альтернативу традиційному синтезу акрилових мономерів. Це відповідає сучасній тенденції розширення використання поновлювальної сировини, до якої належить молочна кислота, для одержання хімічних продуктів широкого застосування [6].

В патенті 1958 року [8] вперше описано дегідратацію молочної кислоти до акрилової кислоти на сульфаті CaSO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 400 °C. В подальшому, як каталізатори цієї реакції, були застосовані переважно фосфати та NaX і NaY цеоліти [7, 9–12]. Зазвичай водні розчини молочної кислоти або лактатів (до 50 мас. %) застосовують для проведення парофазного процесу при 340–390 °C [7]. Основною побічною реакцією є

декарбонілювання/декарбоксілювання молочної кислоти з утворенням оцтового альдегіду, також спостерігається утворення поліакрилатів на поверхні каталізатора, що призводить до його дезактивації [7, 10]. Використання більш стабільного за молочну кислоту метиллактату обмежує перебіг реакцій деструкції з виділенням CO і CO<sub>2</sub> та утворення полімерних сполук [13–14].

Мета цієї роботи полягала у пошуку стабільного каталізатора конверсії етиллактату (ЕЛ) до етилакрилату та встановлення оптимальних умов цього процесу. Зокрема, це пов'язано з тим, що нещодавно було запропоновано селективний CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатор для одержання етиллактату з доступного гліцерину [15]. Основна увага приділялась визначенню умов проведення реакції для одержання високого виходу етилакрилату на NaY фожазиті.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У дослідах використовували промислові NaY, NaX та NaA цеоліти (Ішімбайський завод каталізаторів). Структурні типи зазначених цеолітів було підтверджено їх рентгенофазовим аналізом (ДРОН-4-07, Cu K<sub>α</sub>) на підставі порівняння міжплощинних відстаней, розрахованих з відповідних рентгенограм, з табличними даними [16].

Зразок Y-фожазиту, збагаченого іонами калію (KNaY), було одержано іонним обміном. Спочатку NaY переводили в амонійну форму шляхом двократної обробки 2 М розчином хлориду амонію при 90 °C

протягом 8 год, фільтрували, промивали водою, а потім обробляли 2 М розчином хлориду калію при 40 °С також впродовж 8 год з подальшою відмивкою, сушкою та прожарюванням при 550 °С. При цьому співвідношення К/Na в структурі зразка за даними рентгенофлюоресцентного аналізу (спектрометр ElvaX) збільшилося у 5 разів.

Було протестовано також зразок L цеоліту зі складом  $0.03\text{Na}_2\text{O}:1.01\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:5.71\text{SiO}_2:4.88\text{H}_2\text{O}$ , синтезований за методикою [17].

В табл. 1 наведено текстурні параметри зразків цеолітів, які було визначено з ізотерм адсорбції-десорбції азоту (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser).

**Таблиця 1.** Текстурні параметри досліджених цеолітів

Цеоліт	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Об'єм пор, см <sup>3</sup> /г
NaY	560	0.293
NaX	404	0.250
NaA	652	0.282
L	300	0.197

Температурно-програмовані (ТПР) профілі утворення етилакрилату з етиллактату, адсорбованому на цеолітах, реєстрували на монопольному мас-спектрометрі MX-7304A. Попередньо зразок каталізатора (4–6 мг) вакуумували при 300 °С, охолоджували до 30 °С, проводили адсорбцію етиллактату і в режимі лінійного підвищення температури (15 °С/хв) каталізатора реєстрували мас-спектри, як правило, в діапазоні 26–58 а.о.м. при швидкості сканування 2 а.о.м./с. Для ідентифікації утворених сполук використовували мас-спектрометричну базу даних webbook.nist.gov.

Експерименти по дегідратації етиллактату (Sigma-Aldrich, ≥98 %) здійснювали в проточному сталевому реакторі діаметром 8 мм з нерухомим шаром каталізатора масою 1 г (2 мл) з розміром частинок 1–2 мм за температур 280–350 °С та атмосферному тиску. Як газ-носії використовували аргон та СО<sub>2</sub>. Перед реакцією цеоліти активували при 400 °С 1 год в потоці аргону (25–30 мл/хв). Зазвичай 10 мас. % розчин етиллактату в етанолі подавали в реактор за допомогою шприцевого дозатора Orion Model 361 з об'ємною швидкістю LHSV = 3.4 год<sup>-1</sup>, що відповідало навантаженню на каталізатор 5 ммоль ЕЛ/г<sub>кат</sub>/год. Продукти реакції збирали в охолоджуваному льодом уловлювачі і аналізували на хроматографі Chrom-5 з 30-м капілярною колонкою та ідентифікували за <sup>13</sup>С ЯМР-спектрами, зареєстрованими на спектрометрі

Bruker Avance-400, з використанням бази даних органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp). Конверсію етиллактату та селективність за продуктами в моль % розраховували з <sup>13</sup>С ЯМР спектрів по відповідним відношенням площин сигналів етиллактату при 176 м.ч., етилакрилату 170 м.ч., акрилової кислоти 166 м.ч. та інших продуктів. При цьому не враховувався діетиловий етер, який утворюється з етанолу. Попередньо реєстрували калібрувальний <sup>13</sup>С ЯМР спектр суміші етиллактат : етилакрилат : акрилова кислота з заданим мольним співвідношенням компонентів 1:1:1.

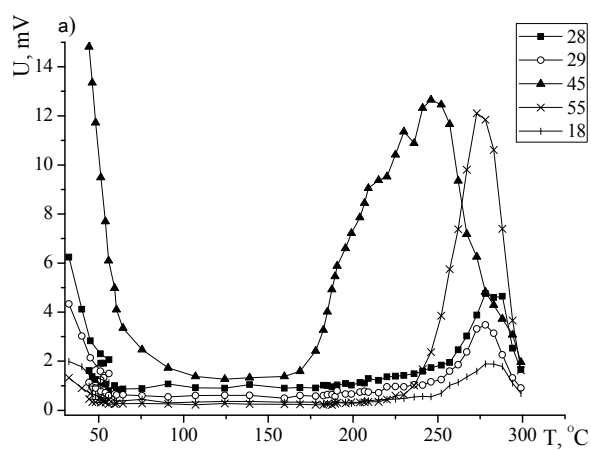
#### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

ТПР спектр трансформації етиллактату (45 а.о.м.), адсорбованого на NaY-фожазиті, підтверджує утворення етилакрилату (55 а.о.м.) з виділенням води (18 а.о.м.) при 270 °С (рис. 1 а). Подібні ТПР спектри реєструються також для ЕЛ, адсорбованого на NaX і NaA цеолітах.

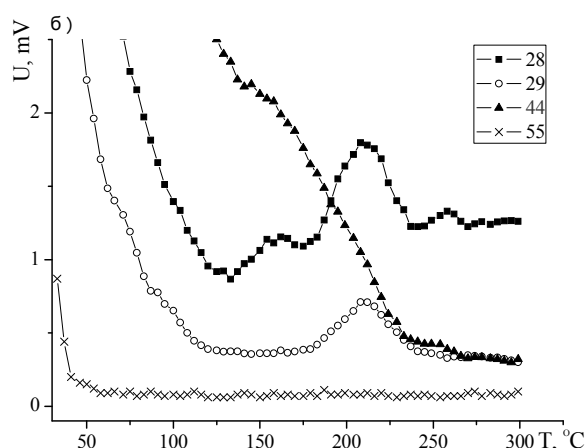
Слід зазначити, що досліджувана каталітична реакція дегідратації не є типовою, оскільки зазвичай втрата води сполуками з гідроксильними групами, наприклад спиртами [18], каталізується кислотами, а цеоліти в Na формі не є твердими кислотами. Про це свідчить їхня поведінка в тестовій ТПР реакції перетворення 2-метил-3-бутин-2-ола (МВОН). Цей ненасичений спирт застосовують для

визначення кислотно-основних властивостей оксидних матеріалів [19]. На кислотних оксидах він дегідратується до 3-метил-3-бутен-1-іну (Mbyne), а на основних – розкладається на ацетон та ацетилен. На відміну від ТПР спектру МВОН (69 а.о.м.) на кислотному HY-фожазиті, де спостерігається

утворення Mbyne (66 а.о.м.) при 60 °C (рис. 2 а), на NaY спостерігається виділення ацетону (58 а.о.м.) та ацетилену (26 а.о.м.) за досить високих температур (> 150 °C, рис. 2 б). Це свідчить про те, що NaY є не кислотою, а слабкою основою по відношенню до МВОН.

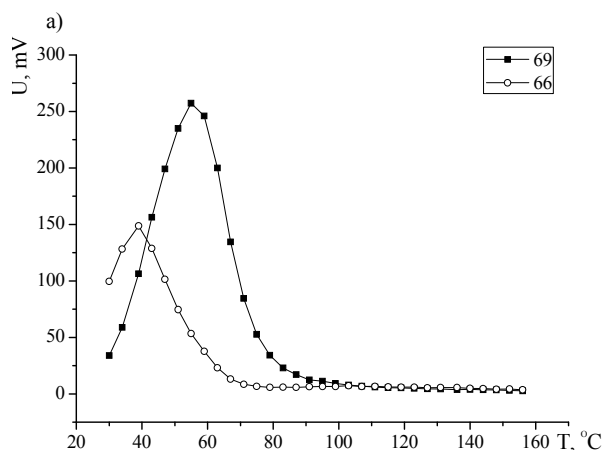


а

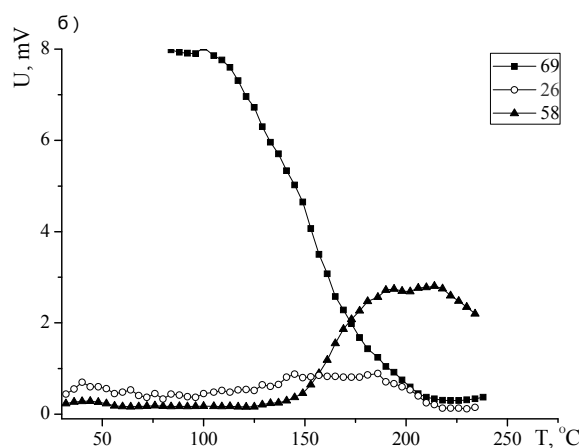


б

Рис. 1. ТПР-спектри перетворення етиллактату, адсорбованого на NaY (а) та HY (б) фожазиті



а



б

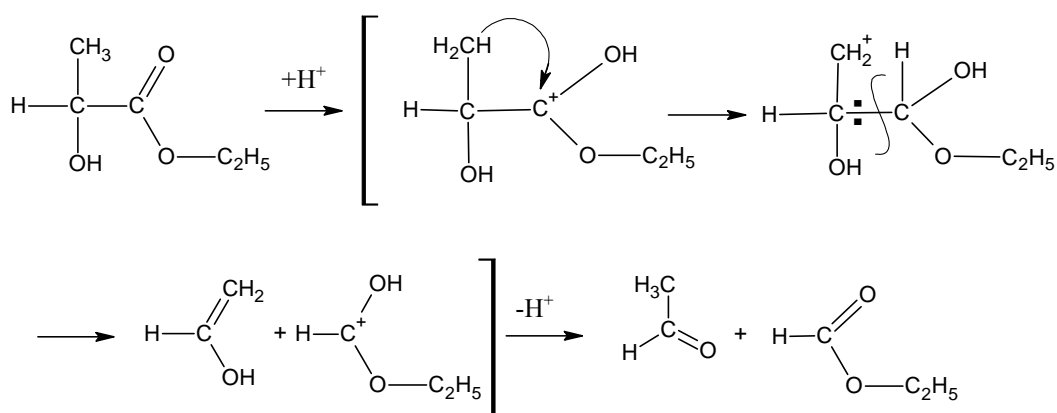
Рис. 2. ТПР-спектри трансформації 2-метил-3-бутин-2-олу, адсорбованого на HY (а) та NaY (б) фожазиті

ТПР спектр етиллактату, адсорбованого на HY-фожазиті (рис. 1 б), кардинально відрізняється від спектра для NaY (рис. 1 а). По перше, на HY не спостерігається утворення етилакрилату (55 а.о.м.), по друге спостерігається розщеплення ЕЛ на

ацетальдегід (29, 44 а.о.м.) та етилформіат (28, 31 а.е.м.) за нижчих температур з максимумом при 210 °C (рис. 1 б). Це відповідає відомому факту розщеплення молочної кислоти кислотами до ацетальдегіду і мурашиної кислоти [20].

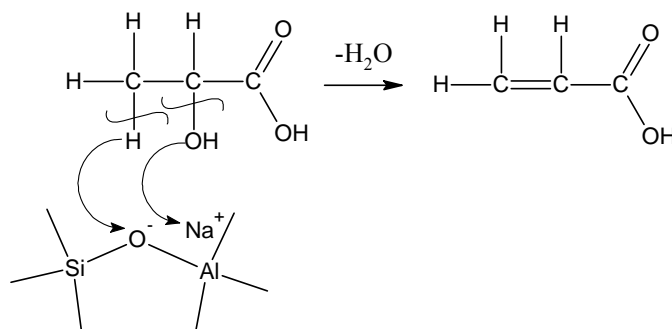
Очевидно, ця реакція ініціюється приєднанням протону до карбоксильної

групи з подальшим переносом гідрид-іона, як це показано на схемі:



Слід зазначити, що побічне утворення етилформиату (28, 31 а.о.м.) та ацетальдегіду (29, 44 а.о.м.) спостерігається також на NaY фожазиті при 270 °С паралельно з виділенням етилакрилату (55 а.о.м) (рис. 1 а). Перебіг дегідратації молочної кислоти в цеолітній

мікропорі пов'язують [12] з попередньою координацією гідроксильної та метильної груп молекули кислоти по іонах Na<sup>+</sup> та O<sup>2-</sup> цеолітної матриці відповідно, як це показано на схемі:



Враховуючи такий механізм, можна припустити, що дегідратація етиллактату могла б відбуватись і на інших оксидних матеріалах, які містять іони лужних металів. За результатами нашого тестування, утворення етилакрилату спостерігалось в ТПР спектрах ЕЛ, адсорбованого на цеолітах NaY, NaX, L, NaA і не спостерігалось на цеолітах Na-ZSM-5, Naβ, CaY, а також на Na-ММС силікаті та змішаному K<sub>2</sub>O-MgO-ZrO<sub>2</sub> оксиді.

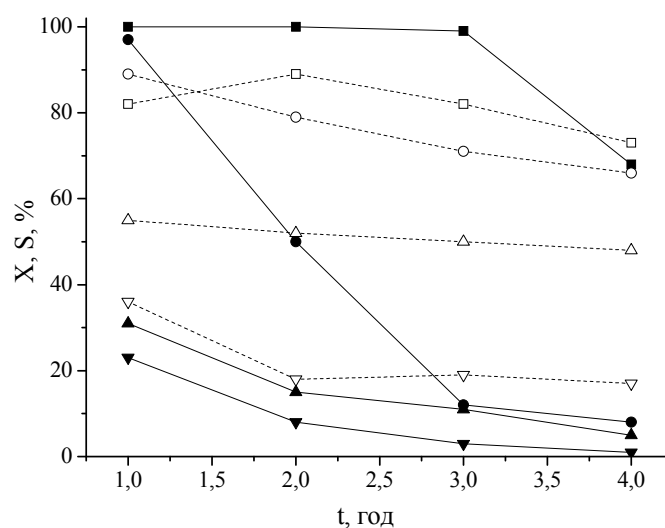
На першому етапі роботи каталітичні експерименти було проведено з метою визначення оптимальних умов дегідратації

етиллактату на NaY-фожазиті. А саме, як реакційні суміші були застосовані розчини ЕЛ різної концентрації від 10 до 70 % в толуолі, циклогексані та 96 % етанолі, а також чистий ЕЛ. Результати проведених експериментів за температур 280–350 °С показали, що 100 % конверсія ЕЛ досягається при використанні 10 мас. % розчину ЕЛ в етанолі з навантаженням на каталізатор у 5 ммоль ЕЛ/Г<sub>кат</sub>/год при 350 °С (рис. 3). Підвищення конверсії молочної кислоти від 76 до 100 % на NaY при зменшенні концентрації її водного розчину з 40 до 15 % спостерігали також автори [11].

Слід зазначити, що відповідно до термодинамічних розрахунків за програмою «Сатрапис», 100 % конверсія молочної кислоти до акрилової може досягатись за температур  $T \geq 270$  °С, незважаючи на значний ендотермічний ефект ( $\Delta H_R^{350^\circ\text{C}} = 315$  кДж/моль) цієї реакції дегідратації.

Збільшення концентрації етиллактату в етанолі призводить до дезактивації цеолітного катализатора. Так, при використанні 20 % розчину конверсія ЕЛ

зменшується вдвічі – від 100 до 50 % на другій годині роботи катализатора (рис. 3). Це пов'язано з полімеризацією утвореного етилакрилату в цеолітних мікропорах. Дійсно, у разі використання чистого ЕЛ, після 2.5 год роботи питома поверхня NaY катализатора зменшилась від 590 до 10 м<sup>2</sup>/г, а об'єм пор з 0.29 до 0.07 см<sup>3</sup>/г. При цьому, за даними дериватографічного аналізу, втрата маси відпрацьованого катализатора склала 17.5 % в інтервалі 300–600 °С зі значним екзотермічним ефектом.



**Рис. 3.** Зміна конверсії ( $X$ ) етиллактату (—) та селективності ( $S$ ) за етилакрилатом (---) на NaY від часу проведення реакції при різних концентраціях етиллактату в етанолі: 10 % (■, □); 20 % (●, ○); 70 % (▲, Δ) та чистого ЕЛ (▼, ▽) (350 °С, 5 ммоль ЕЛ/Г<sub>кат</sub>/год)

Підвищення температури реакції дегідратації етиллактату від 300 до 350 °С для гальмування процесу полімеризації та застосування 10 % етанольних розчинів ЕЛ дозволило нам подовжити час стабільної роботи катализатора до 3 год (рис. 3, 4). Таким чином, основною проблемою досліджуваного процесу слід визнати досить швидко дезактивацію цеолітного катализатора. Тому подальші наші експерименти стосувались визначення активності цеолітів NaY, NaX та NaA в дегідратації ЕЛ від часу їх роботи та пошуку умов для подовження часу стабільної роботи катализатора.

На рис. 4 представлено результати щодо зміни конверсії 10 % етанольного розчину етиллактату на різних цеолітах та

селективності утворення етилакрилату в залежності від часу роботи катализатора. Видно, що NaY-фожазит забезпечує 100 % конверсію ЕЛ протягом трьох годин, тоді як на NaA вона спадає на другому часі роботи. NaX займає проміжне положення. Після 6 год роботи всіх зразків цеолітів конверсія етиллактату знижується від 100 до 10–15 % (рис. 4). Проте, дезактивований NaY практично повністю відновлює свою активність після прожарювання його на повітрі при 500 °С протягом двох год.

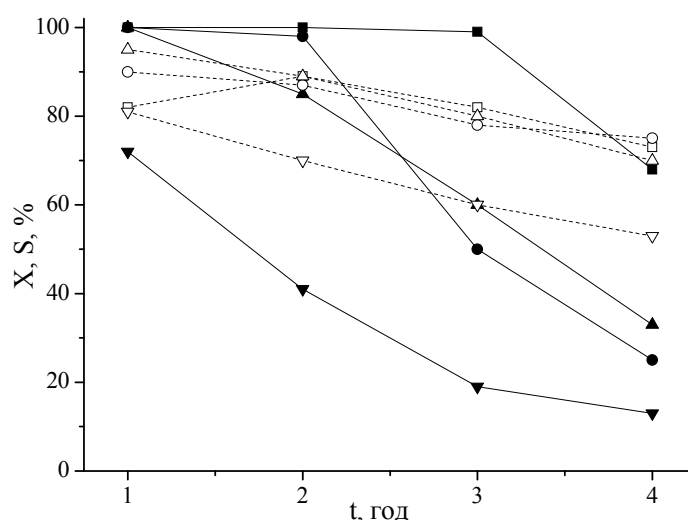
На NaY та NaX цеолітах спостерігається практично однакова початкова селективність за етилакрилатом на рівні 85–90 %, однак вона знижується з часом роботи катализатора (рис. 4). Найнижча конверсія ЕЛ та

селективність за етилакрилатом спостерігалась на L цеоліті (рис. 4).

Основним продуктом трансформації етиллактату на NaY-фожазиті є етилакрилат, який утворюється із селективністю 70–90 % (рис. 4–5, табл. 2). Побічними продуктами є діетиловий етер, який утворюється при дегідратації етанолу, та напів- та повна ацетацеталь як продукти взаємодії етанолу з ацетальдегідом, який продукується при розкладі етиллактату. Також спостерігається виділення акрилової кислоти, як продукту

дегідратації молочної кислоти, що утворилась при гідролізі етиллактату у 96 % етанолі (табл. 2). Значне зниження конверсії ЕЛ і селективності утворення етилакрилату на 5 год роботи каталізатора, а також зниження вмісту діетилового етеру в продуктах реакції, вказує на його дезактивацію (табл. 2).

Частковий іонний обмін катіонів Na<sup>+</sup> на K<sup>+</sup> в гратці NaY не призвів до подовження часу стабільної роботи цього зразка. Його активність спадає у часі раніше за вихідний NaY-фожазит.



**Рис. 4.** Зміна конверсії (X) 10 % етанольного розчину етиллактату (—) та селективності (S) за етилакрилатом (---) від часу проведення реакції на NaY (■, □), NaX (●, ○), NaA (▲, Δ) та L цеолітах (▼, ▽) (350 °C, 5 ммоль ЕЛ/Г<sub>кат</sub>/Год)

**Таблиця 2.** Розподіл продуктів конверсії 10 % розчину етиллактату в етанолі на NaY-фожазиті в залежності від часу проведення реакції при 350 °C

Час, год	X, % <sup>1</sup>	Селективність, моль% <sup>2</sup>					ДЕ, моль% <sup>3</sup>
		ЕА	АК	НАц	Ац	АО	
1	100	82	5	11	2	0	50
2	100	89	4	5	2	0	43
3	99	82	4	4	4	6	30
4	68	73	9	2	4	12	24
5	20	63	9	3	5	20	20
6	15	60	6	4	7	23	9

<sup>1</sup> Конверсія етиллактату; <sup>2</sup> ЕА – етилакрилат; АК – акрилова кислота; НАц – напівацетацеталь; Ац – повна ацетацеталь; АО- акрилові олігомери; <sup>3</sup> вміст діетилового етеру в продуктах

Позитивний ефект дало застосування CO<sub>2</sub> як газу-носія замість аргону. В цьому разі NaY забезпечує 100 % конверсію 10 % етанольного розчину ЕЛ протягом 4 год

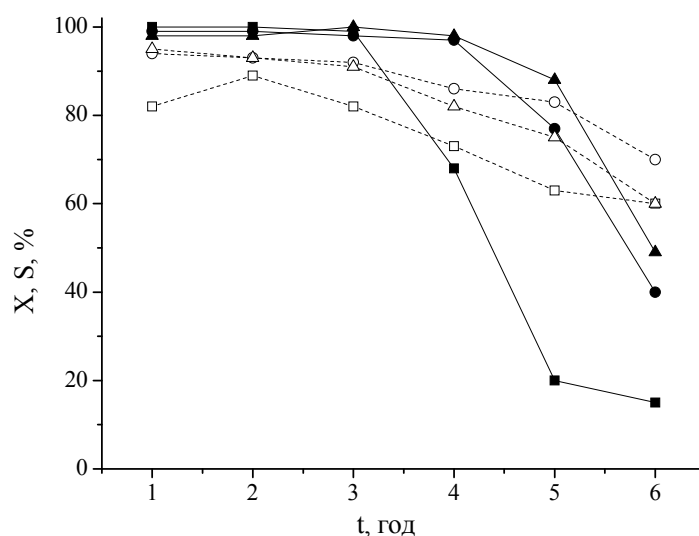
(рис. 5). Слід зазначити, що використання вуглецевого газу замість азоту при дегідратації молочної кислоти також сприяло більш високому виходу акрилової кислоти

[21]. Автори цієї роботи пояснили це гальмуванням побічної реакції декарбокислування молочної кислоти у надлишку CO<sub>2</sub>.

Дещо несподіваним виявився факт подовження часу роботи каталізатора до 4 год при конверсії 10 % етанольного розчину етиллактату без будь-якого газу-носія (рис. 5). При цьому час контакту пари реакційної суміші з каталізатором підвищився з двох до трьох секунд. Очевидно, у відсутності потоку інертного газу, більш

високий парціальний тиск пару етанолу сприяє стабільній роботі каталізатора.

Таким чином встановлено, що найбільш стабільним каталізатором є NaY-фожазит, який забезпечує 100 % конверсію етиллактату з 80–90 % селективністю за етилакрилатом при 350 °С протягом 3 годин. Показано, що застосування CO<sub>2</sub> як газу-носія та проведення реакції в потоці пари етанолу дозволяє подовжити час стабільної роботи каталізатора.



**Рис. 5.** Зміна конверсії ( $X$ ) 10 % етанольного розчину етиллактату (—) та селективності ( $S$ ) за етилакрилатом (---) від часу проведення реакції на NaY: газ-носії аргон (■, □), CO<sub>2</sub> (●, ○) та без газу-носія, (▲, Δ) (350 °С, 5 ммоль ЕЛ/Г<sub>кат</sub>/год)

В промисловості проблему швидкої дезактивації каталізаторів вирішують шляхом їх регенерації і повернення у процес. Особливо типовим це є для кислотних каталізаторів, зокрема для алюмосилікатів у крекінгу вакуумного газойлю в потоці [22]. При цьому важливим є те, що розігрітий до 600–700 °С після регенерації каталізатор, який повертають

до ліфт-реактора, забезпечує нагрівання вихідного газойлю від 50 до 500 °С, що знижує енергозатрати виробництва. Можливо, практичне використання доступного NaY-фожазиту для продукування акрилатів з відновлювальних лактатів слід організувати в режимі постійного відбору каталізатора на регенерацію і повернення його до реактора.

## Селективная дегидратация этиллактата в этилакрилат на NaY-фожазите

А.М. Варварин, А.Н. Мылин, В.В. Брей

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, brei@ukr.net*

*Исследована конверсия 10 % этанольных растворов этиллактата в этилакрилат на NaY, NaX, NaA и L цеолитах. Установлено, что наиболее стабильным катализатором является NaY-фожазит, который обеспечивает 100 % конверсию этиллактата с 80–90 % селективностью по этилакрилату при 350 °C в течение 3 час. Показано, что применение CO<sub>2</sub> в качестве газа-носителя и проведение реакции в потоке пара этанола позволяет продлить время стабильной работы катализатора.*

**Ключевые слова:** этиллактат, этилакрилат, фожазит, цеолитный катализ

## Selective dehydration of ethyl lactate into ethyl acrylate over NaY-faujasite

A.M. Varvarin, A.M. Mylin, V.V. Brei

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine  
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, brei@ukr.net*

*Dehydration of lactic acid and its esters is a promising way for obtaining acrylate monomers. The transformation of 10 % ethyl lactate solution in ethanol into ethyl acrylate over NaY, NaX, NaA and L zeolites has been studied. It has been shown that NaY-faujasite is the most stable catalyst, which provides 100 % conversion of ethyl lactate with 80–90 % selectivity towards ethyl acrylate at 350 °C and 0.1 MPa under LHSV= 3.4 h<sup>-1</sup> for 3 h. It has been found that use of CO<sub>2</sub> as carrier-gas and carrying out the reaction in ethanol steam allows prolonging time of stable work of the catalyst. Possible schemes of ethyl lactate transformations are discussed.*

**Keywords:** ethyl lactate, ethyl acrylate, faujasite, zeolite catalysis

### ЛІТЕРАТУРА

1. Ohara T., Sato T., Shimizu N. et al. Acrylic acid and derivatives // *Ulmann's encyclopedia of industrial chemistry*. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2012. – P. 1–18.
2. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. – Москва: Наука, 2002. – 696 с.
3. [http://www.apic2015.com/contents/downloads/2-3/4\\_APIC\\_2015\\_Nexant\\_Acrylic\\_Acid.pdf](http://www.apic2015.com/contents/downloads/2-3/4_APIC_2015_Nexant_Acrylic_Acid.pdf)
4. Datta R., Henry M. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies – a review // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2006. – V. 81, N 7. – P. 1119–1129.
5. Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107, N 6. – P. 2411–2502.
6. Bozell J.J., Petersen G.R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US Department of Energy's "Top 10" revisited // *Green Chem.* – 2010. – V. 12, N 4. – P. 539–554.
7. Mañi-Arvela P., Simakova I.L., Salmi T. et al. Production of lactic acid/lactates from biomass and their catalytic transformations to commodities // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114, N 3. – P. 1909–1971.
8. U.S. Patent 2859240. Production of acrylates by catalytic dehydration of lactic acid and alkyl lactates / Holmen R.E. – Опубл. 1958.
9. Wang H., Yu D., Sun P. et al. Rare earth metal modified NaY: structure and catalytic performance for lactic acid dehydration to acrylic acid // *Catal. Commun.* – 2008. – V. 9, N 9. – P. 1799–1803.
10. Sun P., Yu D., Fu K. et al. Potassium modified NaY: A selective and durable catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid // *Catal. Commun.* – 2009. – V. 10, N 9. – P. 1345–1349.



11. Zhang J., Zhao Y., Pan M. et al. Efficient acrylic acid production through bio lactic acid dehydration over NaY zeolite modified by alkali phosphates // *ACS Catal.* – 2011. – V. 1, N 1. – P. 32–41.
12. Sun P., Yu D., Tang Z. et al. NaY zeolites catalyze dehydration of lactic acid to acrylic acid: studies on the effects of anions in potassium salts // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – V. 49, N 19. – P. 9082–9087.
13. Zhang Z., Qu Y., Wang S. et al. Catalytic performance and characterization of silica supported sodium phosphates for the dehydration of methyl lactate to methyl acrylate and acrylic acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – V. 48, N 20. – P. 9083–9089.
14. Blanco E., Lorentz C., Delichere P. et al. Dehydration of ethyl lactate over alkaline earth phosphates: performances, effect of water on reaction pathways and active sites // *Appl. Catal. B.* – 2016. – V. 180. – P. 596–606.
15. Милін А.М., Брей В.В. Селективна конверсія етанольного розчину гліцерину у етиллактат на  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі // *Укр. хім. журнал.* – 2016. – Т. 82, № 2. – С. 79–83.
16. База даних JCPDS-ICDD PDF-2. – 2002.
17. U.S. Patent 3216789. Crystalline zeolite L / Breck D.W., Acara N.A. – Опубл. 1965.
18. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов. – Москва: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
19. Lauron-Pernot H., Luck F., Popa J.M. Methylbutynol: a new and simple diagnostic tool for acidic and basic sites of solids // *Appl. Catal.* – 1991. – V. 78, N 2. – P. 213–225.
20. Неницеску К.Д. Органическая химия. Т. 2. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1963. – 1047 с.
21. Zhang J., Lin J., Cen P. Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid over sulfate catalysts // *Can. J. Chem. Eng.* – 2008. – V. 86, N 6. – P. 1047–1053.
22. Cheng Wu-C., Habib E.T., Rajagopalan K. et al. Fluid catalytic cracking // *Handbook of heterogeneous catalysis*. V. 1. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – P. 2741–2778.

#### REFERENCES

1. Ohara T., Sato T., Shimizu N., Prescher G., Schwind H., Weiberg O., Marten K., Greim H. Acrylic acid and derivatives. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012).
2. Plate N.A., Slivinskii E.V. *Fundamentals of chemistry and technology of monomers*. (Moscow: Nauka, 2002). [in Russian].
3. [http://www.apic2015.com/contents/downloads/2-3/4\\_APIIC\\_2015\\_Nexant\\_Acrylic\\_Acid.pdf](http://www.apic2015.com/contents/downloads/2-3/4_APIIC_2015_Nexant_Acrylic_Acid.pdf)
4. Datta R., Henry M. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies – a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2006. **81**(7): 1119.
5. Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem. Rev.* 2007. **107**(6): 2411.
6. Bozell J.J., Petersen G.R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chem.* 2010. **12**(4): 539.
7. Mäki-Arvela P., Simakova I.L., Salmi T., Murzin D.Yu. Production of lactic acid/lactates from biomass and their catalytic transformations to commodities. *Chem. Rev.* 2014. **114**(3): 1909.
8. Patent US 2859240. Holmen R.E. Production of acrylates by catalytic dehydration of lactic acid and alkyl lactates. 1958.
9. Wang H., Yu D., Sun P., Yan J., Wang Y., Huang Y. Rare earth metal modified NaY: structure and catalytic performance for lactic acid dehydration to acrylic acid. *Catal. Commun.* 2008. **9**(9): 1799.
10. Sun P., Yu D., Fu K., Gu M., Wang Y., Huang H., Ying H. Potassium modified NaY: A selective and durable catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid. *Catal. Commun.* 2009. **10**(9): 1345.
11. Zhang J., Zhao Y., Pan M., Feng X., Ji W., Au C.-T. Efficient acrylic acid production through bio lactic acid dehydration over NaY zeolite modified by alkali phosphates. *ACS Catal.* 2011. **1**(1): 32.
12. Sun P., Yu D., Tang Z., Li H., Huang H. NaY zeolites catalyze dehydration of lactic acid to acrylic acid: studies on the effects of anions in potassium salts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. **49**(19): 9082.
13. Zhang Z., Qu Y., Wang S., Wang J. Catalytic performance and characterization of silica supported sodium phosphates for the dehydration of methyl lactate to methyl acrylate and acrylic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. **48**(20): 9083.
14. Blanco E., Lorentz C., Delichere P., Burel L., Vrinat M., Millet J.M.M., Loridant S. Dehydration of ethyl lactate over alkaline earth phosphates: performances, effect of water on reaction pathways and active sites. *Appl. Catal. B.* 2016. **180**: 596.

15. Mylin A.M., Brei V.V. Selective conversion glycerol in ethanol solution into ethyl lactate over CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Ukr. Chem. J.* 2016. **82**(2): 79. [in Ukrainian].
16. Data base JCPDS-ICDD PDF-2. (2002).
17. Patent US 3216789. Breck D.W., Acara N.A. Crystalline zeolite L. 1965.
18. Krylov O.V. *Heterogeneous Catalysis: Textbook for high schools*. (Moscow: IKC «Akademkniga», 2004). [in Russian].
19. Lauron-Pernot H., Luck F., Popa J.M. Methylbutynol: a new and simple diagnostic tool for acidic and basic sites of solids. *Appl. Catal.* 1991. **78**(2): 213.
20. Nenişescu K.D. *Chimie organică*. Volumul II. (Bucureşti: Editura tehnica, 1963).
21. Zhang J., Lin J., Cen P. Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid over sulfate catalysts. *Can. J. Chem. Eng.* 2008. **86**(6): 1047.
22. Cheng Wu-C., Habib E.T., Rajagopalan K., Roberie T.G., Wormsbecher R.F., Ziebarth M.S. Fluid catalytic cracking. *Handbook of heterogeneous catalysis*. V. 1. (Weinheim: Wiley-VCH, 2010).

Надійшла 13.06.2016, прийнята 18.04.2017