

KATARZYNA MARESZ, AGNIESZKA KORENIUK, JANUSZ J. MALINOWSKI, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ

BADANIA PORÓWNAWCZE PRZEPIYWOWYCH MONOLITYCZNYCH MIKROREAKTORÓW I REAKTORÓW ZE ZŁOŻEM STAŁYM W REAKCJI ESTRYFIKACJI

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Otrzymano przepływowe monolityczne mikroreaktory krzemionkowe z centrami kwasowymi, różniące się parametrami strukturalnymi, a w szczególności wielkością przelotowych makroporów. Porównano właściwości katalityczne mikroreaktorów i przepływowych reaktorów ze złożem stałym w reakcji estryfikacji kwasu octowego butanolem. Jako złożę stosowano żywicę jonowymienną Amberlyst 15 i żel krzemionkowy sfunkcjonalizowany grupami kwasowymi.

Continuous-flow silica monolithic microreactors functionalized with acidic centers were obtained. The monoliths exhibited different structural parameters; in particular the size of flow-through macropores. The performance of microreactors and packed bed reactors with Amberlyst 15 and silica gel with acidic centers was compared in esterification of acetic acid with butanol.

1. WPROWADZENIE

Zastosowanie reaktorów przepływowych, ze złożem stałego katalizatora, niesie wiele korzyści, w porównaniu z reaktorami okresowymi: ciągłą produkcję, uproszczenie procesu, łatwiejszą jego automatyzację oraz kontrolę parametrów procesowych i zmniejszenie kosztów [1]. Często w procesie przepływowym uzyskuje się większe wydajności, większą selektywność, brak jest etapu rozdziału katalizatora od mediów reakcyjnych. Ciągłe przepływowe mikroreaktory pozwalają na miniaturyzację aparatury, co ma szczególne znaczenie w produkcjach małotonazowych, w przemyśle farmaceutycznym i chemicznym [2]. Duży stosunek powierzchni właściwej do objętości reaktora umożliwia osiągnięcie wysokiego stężenia centrów aktywnych w jednostce objętości oraz zapewnia lepszą wymianę

ciepła i masy. Ponadto, precyzyjna kontrola temperatury reakcji i czasu przebywania ma korzystny wpływ na wydajność i selektywność procesu.

Wśród różnych typów mikroreaktorów [3] w ostatnich latach sporo uwagi poświęcono reaktorom, w których reaktywne rdzenie wykonane zostały z monolitycznych materiałów krzemionkowych o bimodalnej strukturze porów. W monolitach tych obecne są makropory, o rozmiarach od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów, tworzące ciągłą, przelotową strukturę, oraz dyfuzyjne mezopory. Wielkość porów oraz porowatość materiałów silnie zależą od warunków syntezy: składu mieszaniny reakcyjnej oraz parametrów procesu. W literaturze opisano różne sposoby otrzymywania monolitów oraz ich aktywacji za pomocą grup organicznych [4, 5], enzymów [6] i kompleksów metali [7].

W prezentowanej pracy krzemionkowe monolity zsyntetyzowano z wykorzystaniem odmiennych procedur, co pozwoliło na otrzymanie nośników o istotnie różnych parametrach strukturalnych. Materiały sfunkcjonalizowano grupami kwasowymi i zbadano ich efektywność w procesie estryfikacji kwasu octowego butanolem. Porównano właściwości monolitycznych mikroreaktorów i reaktorów przepływowych ze złożem stałym, którym była żywica jonowymienna Amberlyst 15 oraz komercyjny, mezoporowaty żel krzemionkowy MN Kieselgel 60, aktywowany grupami kwasowymi w taki sam sposób jak monolity krzemionkowe.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1 SYNTEZA MONOLITÓW

Monolity krzemionkowe oznaczone symbolami M1 i M2, charakteryzujące się różnymi parametrami strukturalnymi, otrzymano stosując odmienne procedury syntezy. Stosunki molowe substratów oraz warunki syntezy zestawiono w tabeli 1. Proces otrzymywania monolitów składał się z kilku etapów. W pierwszym etapie przygotowywano mezofazę, dodając kolejno do roztworu kwasu azotowego odpowiednie ilości glikolu polietylenowego (PEG 35000), tetraetoksyilanu (TEOS) oraz związku powierzchniowo-czynnego – bromku cetylotrimetyloamoniowego (CTAB), intensywnie mieszając aż do uzyskania klarownego roztworu. Roztwór przelewano do polipropylenowych naczyń w kształcie walców. Po zżelowaniu i starzeniu w temperaturze 40°C otrzymane monolity przemywano wodą destylowaną i poddawano obróbce w 1 M roztworze amoniaku. Po przemyciu wodą i wysuszeniu próbki kalcynowano w temperaturze 550°C.

Tabela 1. Parametry syntezy monolitów
Table 1. Synthesis parameters of monoliths

Stosunki molowe substratów						Warunki syntezy				
Monolit	TEOS	PEG	HNO ₃	H ₂ O	CTAB	$\tau_{\text{starzenia}}$ [godz]	$T_{\text{starzenia}}$ [°C]	C_{amoniaku} [M]	$\tau_{\text{obróbki}}$ [godz]	$T_{\text{obróbki}}$ [°C]
M1	1	0,52	0,26	14,25	0,027	180	40	1	9	90
M2	1	0,63	0,25	14,92	-	72	40	1	24	80

2.2 FUNKCJONALIZACJA MATERIAŁÓW

Materiały monolityczne oraz mezoporowaty żel krzemionkowy MN Kieselgel (KG) sfunkcjonalizowano grupami sulfonowymi, metodą impregnacji. Prekursorem centrów kwasowych był 2-(4-chlorosulfonylofenylo)etylotrimetoksylan. Nośniki impregnowano roztworem prekursora w etanolu w temperaturze 60°C przez 48 godzin. Nominalna ilość wprowadzanych grup funkcyjnych wynosiła 1,5 mmol/g_{nośnika}. Po funkcjonalizacji materiały przemywano obficie etanolem, celem usunięcia niezwiązanych chemicznie grup.

2.3 CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW

Właściwości fizykochemiczne nośników oraz katalizatorów zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem szeregu technik instrumentalnych. Do określenia parametrów strukturalnych materiałów zastosowano: skaningową mikroskopię elektronową i niskotemperaturową adsorpcję azotu. Powierzchnia właściwa materiałów została wyznaczona za pomocą standardowej metody zaproponowanej przez Braunauera, Emmeta, Tellera (BET) [8], a rozkład objętości porów metodą Barreta, Joynera, Hallendy (BJH) [9]. Całkowita objętość porów w monolitach została wyznaczona za pomocą porozymetrii rтעיowej. Badania właściwości kwasowych centrów aktywnych, wbudowanych w szkielet krzemionkowy nośnika przeprowadzono z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni FT-IR oraz analizy termogravimetrycznej.

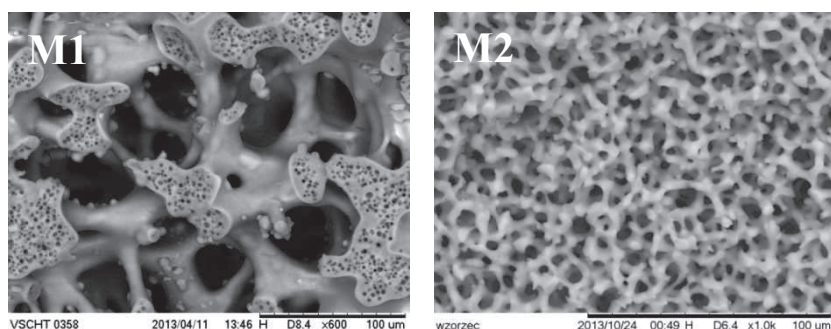
2.4 BADANIA KATALITYCZNE

Aktywność katalityczna została zbadana w reakcji estryfikacji kwasu octowego butanolem w dwóch układach reakcyjnych: ciągłym monolitycznym mikroreaktorze oraz w reaktorze ze złożem stałym. Rdzenie aktywne mikroreaktorów, o wymiarach 40 x 4,5 mm, stanowiły monolity M1 i M2 z przyłączonymi grupami sulfonowymi. Jako złożo zastosowano żywicę jonowymienną Amberlyst 15 (wielkości ziaren 0,7 ± 0,1 mm) oraz sfunkcjonalizowany żel krzemionkowy, KG (wielkości ziaren 0,35 ± 0,1 mm). Ziarna

katalizatora, w ilości odpowiadającej masie monolitu M1, umieszczono w reaktorze rurowym o średnicy 4,5 mm. Badania prowadzono w temperaturze 75°C przez 6 godzin, dla stosunku molowego substratów 1:1, stosując natężenie przepływu 0,03 ml·min⁻¹. Postęp reakcji śledzono za pomocą chromatografii gazowej.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Zsyntetyzowano dwa rodzaje monolitów krzemionkowych M1 i M2, różniących się właściwościami strukturalnymi. Na podstawie obrazów, otrzymanych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (rys. 1) scharakteryzowano strukturę makroporowatą monolitów. Potwierdzono obecność ciągłej struktury makroporów w obu typach monolitów. Stwierdzono, że w monolicie M1, syntetyzowanym w obecności związku powierzchniowo-czynnego oraz poddanego obróbce w roztworze amoniaku w wyższej temperaturze (tabela 1), obecne są makropory o średnicach w zakresie 30-50 µm. Natomiast w monolicie M2 średnice makroporów wynoszą około 10 µm. Oba monolity różnią się również budową krzemionkowego szkieletu. Monolit M2 charakteryzuje się zdecydowanie większą jednorodnością grubości ścian (około 5 µm), podczas gdy w monolicie M1 dobrze widoczne są elementy struktury o różnej grubości, w zakresie od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów.



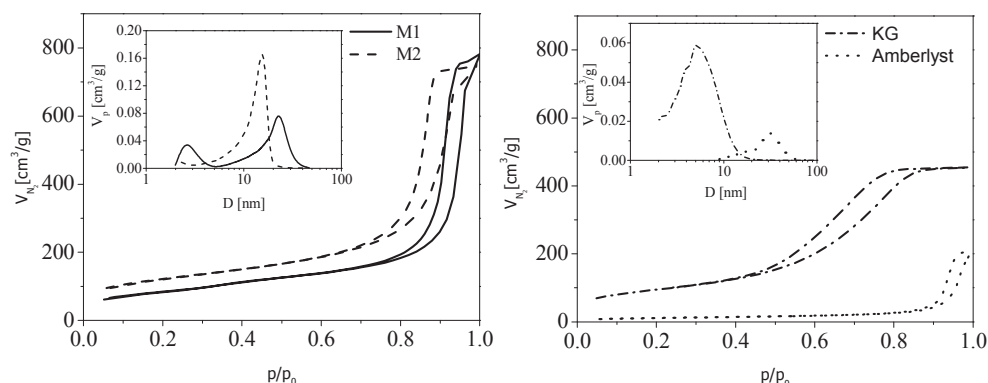
Rys. 1. Obrazy SEM monolitów M1 i M2
Fig. 1. SEM images of M1 and M2 monoliths

Właściwości mezostrukturalne materiałów określono na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze -196°C (rys. 2), a parametry tekstury zestawiono w tabeli 2.

W przypadku monolitów kształt izoterm, ze stromą pętlą histerezy w zakresie wysokich ciśnień względnych jest charakterystyczny dla materiałów mezoporowatych, o jednorodnych porach. W próbce M1 obserwowano bimodalny rozkład mezoporów z małymi porami o średnicach w zakresie 2 - 4 nm oraz dużymi o wielkości 10 - 35 nm. W monolicie M2 obecne były jednorodne mezopory o średnicach

w zakresie 10 - 20 nm. W obu materiałach objętość mezoporów była porównywalna, natomiast monolit M2 charakteryzował się o 40% większą powierzchnią właściwą, co jest związane z obecnością mniejszych mezoporów.

Materiały komercyjne: Amberlyst 15 oraz KG również należą do grupy materiałów mezoporowatych. Objętość mezoporów w obu materiałach jest podobna, jednakże jest ona cztery razy mniejsza niż w monolitach. Materiały te różnią się także wielkością mezoporów. Amberlyst 15 posiada pory o średnicach w zakresie 20-50 nm, natomiast Kieselgel od 2-10 nm.



Rys. 2. Izotermi adsorpcji/desorpcji azotu oraz rozkłady wielkości porów próbek M1, M2, KG, Amberlyst 15

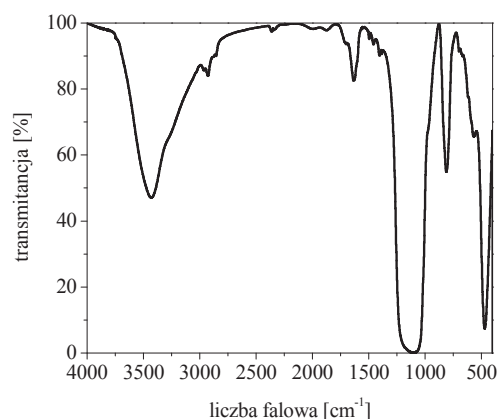
Fig. 2. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of M1, M2, KG, Amberlyst 15 samples

Tabela 2. Właściwości materiałów
Table 2. Properties of the materials

	S_{BET} [$m^2 \cdot g^{-1}$]	$V_{p_{mezo}}$ [$cm^3 \cdot g^{-1}$]	V_T [$cm^3 \cdot g^{-1}$]	D_{makro} [μm]	D_{mezo}^* [nm]	H^+ [$mmol \cdot g^{-1}$]
M1	295	1,20	3,5	30-50	2,5/23	0,75
M2	413	1,12	3,2	5-15	16	0,85
Amberlyst 15	40	0,33	-	-	31	4,7**
KG	212	0,30	-	-	5	0,47

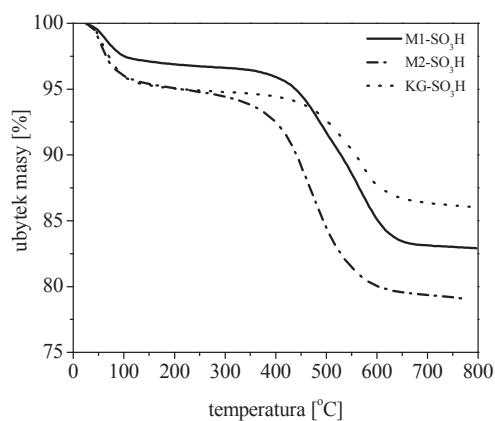
* maksimum na krzywej rozkładu wielkości porów

** dane producenta



Rys. 3. Widmo w podczerwieni próbki M1
 Fig. 3. Infrared spectra of M1 sample

Rys. 3 przedstawia przykładowe widmo IR, zarejestrowane dla próbki M1, w której grupy sulfonowe przyłączono do nośnika krzemionkowego poprzez grupy etylofenylowe. Widmo to jest reprezentatywne dla wszystkich materiałów poddanych modyfikacji. Potwierdzeniem funkcjonalizacji nośnika są piki charakterystyczne dla drgań w pierścieniu aromatycznym przy długościach fal 696 oraz 736 cm^{-1} oraz piki w zakresie 1400 – 1600 cm^{-1} odpowiadające drganiom deformacyjnym grup C-H [10]. Absorbancja promieniowania w zakresie 2850 - 3000 cm^{-1} jest związana z występowaniem asymetrycznych, rozciągających drgań wiązań grup metylowych, łączących pierścień aromatyczny z nośnikiem. Pozostałe pasma są charakterystyczne dla materiałów krzemionkowych [11].



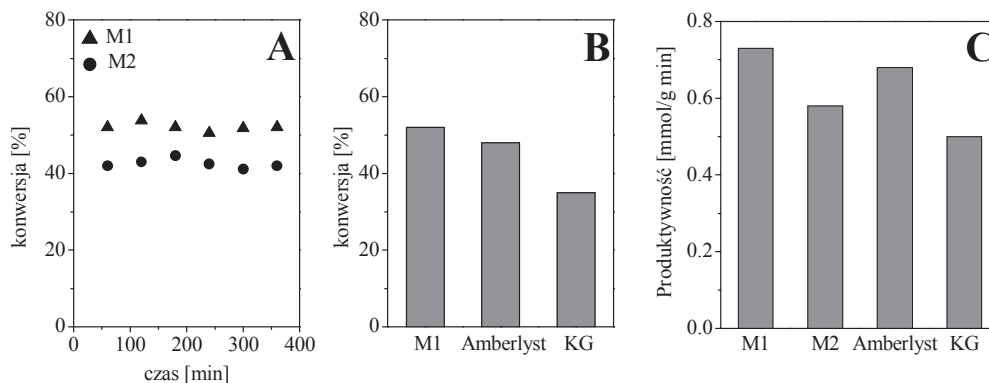
Rys. 4. Krzywe TG sfunkcjonalizowanych materiałów
 Fig. 4. TG curves of functionalized materials

Stabilność temperaturową oraz ilość przyłączonych grup organicznych otrzymanych materiałów wyznaczono metodą termogravimetryczną. Wyniki zaprezentowano na rys. 4 oraz w tabeli 2. Wszystkie otrzymane próbki charakteryzowały się stabilnością do temperatury 350°C, powyżej której następował termiczny rozkład grup funkcyjnych. Stwierdzono wyraźną zależność pomiędzy wielkością powierzchni właściwej S_{BET} , a ilością trwale przyłączonych grup. W monolicie M2, który cechował się powierzchnią 413 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ilość związanych grup była największa (0,75 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), zaś w żelu krzemionkowym, którego powierzchnia wynosiła 212 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ stężenie H^+ wynosiło tylko 0,47 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Biorąc pod uwagę fakt, że próbki krzemionkowe były przygotowane w identyczny sposób i nominalna ilość wprowadzanych grup wynosiła 1,5 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, obserwowane różnice wynikały wyłącznie z parametrów tekstury nośników.

Tabela 3. Charakterystyka przepływowych mikroreaktorów
Table 3. Properties of flow microreactors

Reaktor	Masa [g]	Długość [cm]	Wolna objętość [cm ³]	Czas kontaktu [min]	H ⁺ [mmol]
M1	0,1444	4	0,51	16,9	0,11
M2	0,1513	4	0,48	16,1	0,13
KG	0,1444	1,9	0,21	6,8	0,07
Amberlyst	0,1444	1,7	0,24	8	0,68

Badania katalityczne przeprowadzono w reakcji estryfikacji kwasu octowego butanolem w czterech przepływowych układach reakcyjnych. Wyniki badań w mikroreaktorach, w których rdzeniem aktywnym były monolity M1 i M2, przedstawiono na rys. 5A. W procesie użyto monolitów o identycznych wymiarach geometrycznych, ale ze względu na różną porowatość obu materiałów ich masy były różne i wynosiły 0,1444 g oraz 0,1513 g, odpowiednio dla M1 i M2.

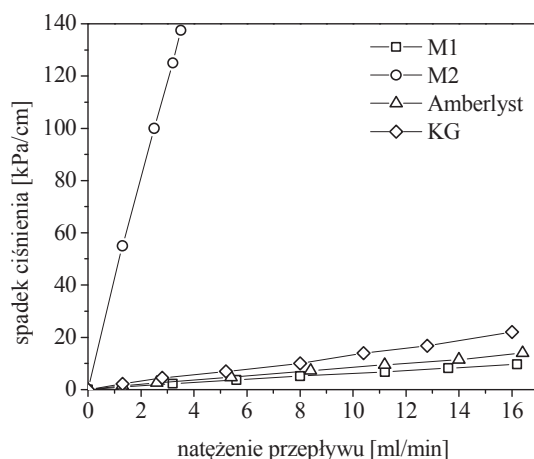


Rys. 5. Zależność konwersji od czasu w mikroreaktorach M1 i M2 (A), średnia wielkość konwersji uzyskana w mikroreaktorze M1 i reaktorach ze złożem stałym (B), produktywność reaktorów (C)

Fig. 5. Conversion vs. time in monolithic microreactors M1 and M2 (A), average conversion obtained in M1 microreactor and packed-bed reactors (B), productivity (C)

Oba mikroreaktory wykazywały dobrą stabilność właściwości katalitycznych w badaniach prowadzonych przez 6 godzin. Większą konwersję (52%) oraz większą produktywność ($0,73 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{reaktor}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, rys. 5C) uzyskano w mikroreaktorze M1, pomimo mniejszego stężenia grup aktywnych, w porównaniu z monolitem M2. Zdecydowanie lepsza efektywność procesu związana była z ułatwionym transportem substratów i produktów reakcji do/z centrów aktywnych katalizatora w większych mezoporach oraz nieco dłuższym czasem przebywania, wynikającym z większej porowatości monolitu.

Mikroreaktor, w którym uzyskano wyższą konwersję porównano z reaktorami ze złożem stałym. Reaktory rurowe o średnicy wewnętrznej równej 4,5 mm (odpowiadającej średnicy monolitów) wypełniono złożem aktywowanego żelu krzemionkowego lub żywicy jonowymiennej (Amberlyst 15), o masie równej masie monolitu M1. Reaktor M2 nie został uwzględniony w badaniach porównawczych ze względu na różną masę monolitu stanowiącego rdzeń aktywny. Wysokość złoża była niejednakowa i wynikała z różnej gęstości katalizatorów stosowanych w badaniach. Średnie wielkości konwersji uzyskane w reaktorach przedstawiono na rys. 5B. W obu przepływowych reaktorach ze stałym złożem uzyskano mniejsze konwersje kwasu octowego niż w mikroreaktorze przepływowym M1. Zastosowane dwa złoża różniły się zdecydowanie ilością aktywnych grup kwasowych. W żywicy jonowymiennej ich ilość była kilkakrotnie większa niż w pozostałych materiałach (tabela 1), jednakże, ze względu na budowę chemiczną polimeru, tylko powierzchniowe grupy funkcyjne biorą udział w reakcji.



Rys. 6. Opory przepływu cieczy w badanych reaktorach
 Fig. 6. Pressure drop in investigated flow reactors

Dla wszystkich badanych reaktorów przepływowych zbadano opory przepływu cieczy (woda, 20°C) przez monolit/złoże. Wyniki zamieszczono na rys. 6. Zdecydowanie największe spadki ciśnienia odnotowano w monolicie M2, najmniejsze w M1. Zaobserwowano, że zmniejszenie w monolitach wielkości przelotowych makroporów z 40 μm na 10 μm skutkowało prawie 55-krotnym wzrostem oporu przepływu. Spadek ciśnienia w reaktorze wypełnionym żywicą jonowymienną był nieznacznie większy niż w mikroreaktorze M1, a w reaktorze z żelazem krzemionkowym był dwukrotnie większy. Różnice te wynikają z wielkości średnic kanałów między ziarnami katalizatorów, wynoszących około 116 μm i 60 μm , odpowiednio dla żywicy jonowymiennej i żelu krzemionkowego.

4. WNIOSKI

- Struktura monolitów krzemionkowych silnie zależy od składu mieszaniny reakcyjnej oraz parametrów procesu ich otrzymywania.
- Ilość trwale przyłączonych do powierzchni materiału krzemionkowego grup kwasowych zależała od powierzchni właściwej nośnika.
- Wszystkie reaktory wykazały aktywność w procesie estryfikacji kwasu octowego butanolem.
- Najwyższą konwersję i produktywność oraz najmniejszy spadek ciśnienia uzyskano w mikroreaktorze monolitycznym M1, charakteryzującym się najkorzystniejszymi parametrami strukturalnymi i przepływowymi.

Oznaczenia-Symbols

$\tau_{starzenia}$	– czas starzenia [godz.] aging time
$T_{starzenia}$	– temperatura starzenia [°C] aging temperature
$C_{amoniaku}$	– stężenie roztworu amoniaku [M] ammonia solution concentration
$\tau_{obróbki}$	– czas obróbki w roztworze amoniaku [godz.] time of ammonia treatment
$T_{obróbki}$	– temperatura obróbki w roztworze amoniaku [°C] temperature of ammonia treatment
S_{BET}	– powierzchnia właściwa [m ² ·g ⁻¹] specific surface area
$V_{p\ mezo}$	– objętość mezoporów [cm ³ ·g ⁻¹] mesopore volume
V_T	– całkowita objętość porów [cm ³ ·g ⁻¹] total pore volume
D_{makro}	– średnica makroporów [μm] micropore diameter
D_{mezo}	– średnica mezoporów [nm] mesopore diameter
H^+	– stężenie grup kwasowych [mmol·g ⁻¹] acidic groups concentration

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] *Microreactors in Organic Chemistry and Catalysis*. Second Edition Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2013.
- [2] Malet-Sanz L., Susanne F., *Continuous Flow Synthesis. A Pharma perspective*, J. Med. Chem., 2012, 55, 4062.
- [3] Kirchning A., Altwicker C., Dräger G., Harders J., Hoffmann N., Hoffmann U., Shonfeld H., Sodolenko W., Kunz U., *PASSFlow synthesis using functionalized monolithic polymer/glass composites in flow-through microreactors*, Angew. Chem. Int.Ed, 2001, 40, 3995.
- [4] Koreniuk A., Maresz K., Odrozek K., Jarzębski A.B, Mrowiec-Białoń J., *Highly effective continuous-flow monolithic silica microreactor for acid catalyzed processes*, Appl. Catal. A:Gen., 2015, 489, 203.
- [5] Sachse A., Galarnau A., Fajula F., Di Renzo F., Creux P., Coq B., *Functional silica monoliths with hierarchical uniform porosity as a continuous flow catalytic reactors*, Appl. Catal. A:Gen., 2011, 140, 58.
- [6] Szymańska K., Pudło W., Mrowiec-Białoń J., Czardybon A., Kocurek J., *Immobilization of invertase on silica monoliths with hierarchical pore structure to obtain continuous flow enzymatic microreactors of high performance*, Microporous Mesoporous Mater., 2013, 170, 75.
- [7] Koreniuk A., Maresz K., Mrowiec-Białoń J., *Supported zirconium-based continuous-flow microreactor for effective Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of cyclohexanone*, Catal. Commun., 2015, 64, 48.
- [8] Braunauer S., Emmet P. H, Teller E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Chem. Soc. 1938, 60, 309.

- [9] Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 373.
- [10] Ou D.L., Seddon A.B., *Near and mid-infrared spectroscopy of sol-gel derived ormosils: vinyl and phenyl silicates*, J. Non-Cryst. Solids., 1997, 210, 187.
- [11] Wouters B. H, Chen T., Dewilde M., Grobet P. J., *Reactivity of the surface hydroxyl groups of MCM-41 towards silylation with trimethylchlorosilane.*, Microporous Mesoporous Mater., 2001, 453, 44.

KATARZYNA MARESZ, AGNIESZKA KORENIUK, JANUSZ J. MALINOWSKI, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ

COMPARATIVE STUDIES OF MONOLITHIC CONTINUOUS-FLOW MICROREACTORS AND PACKED BED REACTORS IN THE ESTERIFICATION REACTION

The continuous flow reactors have many advantages over the batch reactors: continuous production, easier automation and control of the process parameters, and reduced cost of operation. Continuous-flow process offers higher selectivity, productivity, and elimination of costly catalyst separation from the reaction mixture. The replacement of continuous flow reactor by monolithic microreactor-based technology appeared to be promising for the effective production of fine chemicals. Most recently, monolithic silica microreactors with a bimodal pore structure have been developed. This type of microreactors, with a high ratio of specific surface area to the reactor volume, enables high concentrations of active sites per unit volume and provides better heat and mass transfer.

In the present work, silica monoliths with different porous structure parameters, in particular the size of flow-through macropores, were obtained. The performance of monolithic microreactors and the continuously operated packed bed reactors with Amberlyst 15 resin or commercial silica gel functionalized with arenesulfonic acid groups was compared, in esterification of acetic acid with n-butanol.

Two silica monoliths (M1 and M2) with different pore structure were synthesized. Functionalized monoliths formed active cores of microreactors. Macropore structure of monoliths was investigated by scanning electron microscopy and low temperature nitrogen sorption was applied to determine textural properties of materials. Incorporation of acidic centers was confirmed by FT-IR analysis. Thermal properties and an amount of arenesulfonic groups anchored to the silica surface were determined by thermogravimetric method.

The bi-continuous structure of macropores in both monoliths was observed. Monolith structure strongly depends on the composition of the reaction mixture and the process parameters synthesis thereof. Monolith M1 synthesized in presence of surfactant and hydrothermally treated in ammonia solution at 90°C, featured bimodal mesopore structure (small mesopores with diameters of 2-4 nm and larger ones with diameters of 10-35 nm) and large macropores with diameters in the range of 30-50 µm. Monolith M2 hydrothermally treated in ammonia solution at 80°C owned uniform mesopore structure in the range of 10-20 nm and macropores with diameters ca. 10 µm. Monoliths exhibited specific surface area of about 295 m²·g⁻¹ (M1) and 413 m²·g⁻¹ (M2), and comparable mesopore volume 1.20 cm³·g⁻¹ for M1 and 1.12 cm³·g⁻¹ for M2. A strong relationship between specific surface area of silica skeleton and the amount of permanently attached acidic groups was observed. The monolith M2, which was characterized by the largest specific surface area, had the greatest amount of anchored acidic groups.

Four continuous flow reaction systems, two monolithic microreactors and two packed bed reactors, were evaluated in esterification of acetic acid and n-butanol. Catalytic experiments were performed for the molar ratio of substrates 1:1, at 75°C using flow rate 0.03 ml·min⁻¹ in all reactors. The performance of reactors was compared under identical condition: the same catalyst load in the form of monolith or powder, reaction time of 6 h. All tested reactors have proved active in the continuous esterification reaction. The highest conversion of acid (52%), productivity of ester (0.73 mmol·g⁻¹·min⁻¹) and the smallest pressure drop were achieved in microreactor M1. Good efficiency of the esterification process

was associated with the most favorable structural and flow parameters of this monolith. Silica monolithic microreactors proved more effective than the packed bed reactors in a test reaction.