

УДК 541.128.13

О.О. Мацьків, В.М. Жизневський, В.В. Івасів

ІЗОБУТИЛОВИЙ СПИРТ – СИРОВИНА ДЛЯ ОТРИМАННЯ МЕТАКРИЛАТІВ

Національний університет “Львівська політехніка”

Показано, що ізобутиловий спирт можна перетворити до метилметакрилату за кількома схемами і встановлено, що найефективнішою з них є окиснювальний амоноліз ізобутанолу до метакрилонітрилу з наступним його метанолізом до метилметакрилату, що підтверджує альтернативність ізобутилового спирту до ізобутилену, як сировини для одержання метакрилатів.

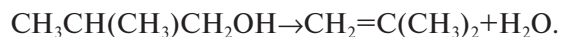
Як відомо, метакрилатні мономерні матеріали на їх основі широко застосовуються у різних галузях народного господарства, тому виробництво їх займає одне з головних місць у хімічній промисловості практично в усіх розвинених країнах світу. Основною сировиною для одержання метакрилатів є ізобутилен (ІБ) та *трет*-бутиловий спирт (ТБС), але їх дефіцит, зокрема, ізобутилену, який використовується для одержання високооктанових домішок для бензинів та висока вартість (*трет*-бутилового спирту) спонукають до пошуку нових джерел сировини. Такою сировиною може бути ізобутиловий спирт (ІБС), який міститься в «сивушній олії» – відпадку виробництва етанолу, оскільки, в присутності відповідного каталізатора він може дегідратуватися до ізобутилену з наступним його окисненням до метакролеїну (МА) і метакрилової кислоти (МАК).

Як показують літературні джерела, добрим

© О.О. Мацьків, В.М. Жизневський, В.В. Івасів, 2013

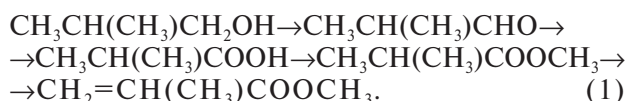
каталізатором для процесу окиснення ізобутилену до МА є Fe:Te:Mo (1:0,85:1) оксидний контакт [1], тому було вирішено дослідити цей каталізатор для процесів окиснення ізобутилового спирту.

Одним із проміжних продуктів перетворення ізобутилового спирту є ізобутилен, який утворюється в результаті реакції дегідратації ІБС на кислотних активних центрах каталізатора:



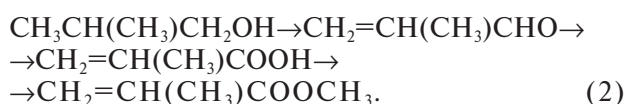
При окисненні ізобутилового спирту за помірних температур реакції утворюється також ізомасляний альдегід (ІМА). Окисненням ізомасляного альдегіду на певних оксидних каталізаторах одержують ізомасляну кислоту (ІМК), яку естерифікацією метанолом можна перетворити в метилізобутират (МІБ) і з якого окиснювальним дегідруванням одержують метилметакрилат (ММА) – найбільш високотоннажний промис-

ловий продукт з метакрилатів. Схема цих процесів включає такі стадії:



Ізомаляну кислоту можна також окиснювальним дегідуванням перетворити до метакрилової кислоти, але селективність цього процесу знаходиться в межах 50–55%, більший вихід одержують при окиснювальному дегідуванні метилізобутирату до метилметакрилату, тому доцільніше розглядати перетворення ізобутилового спирту до метилметакрилату за першою схемою.

Окисненням ізобутилового спирту за вищих температур або окиснювальним дегідуванням ізомаляного альдегіду на змішаних оксидних каталізаторах одержують МА, який можна окиснити до метакрилової кислоти і одержати метилметакрилат, а, отже, в цьому випадку перетворити ізобутиловий спирт до метилметакрилату можна і за такою схемою:



Також, одержати метакрилати можна і внаслідок реакції окиснювального амонілізу (ОАМ) ізобутилену або *трет*-бутилового спирту, тому було вирішено вивчити таку реакцію і для ізобутилового спирту з метою одержання метакрилонітрилу (МАН) – проміжного продукту синтезу метилметакрилату:



Бачимо, що перетворити ізобутиловий спирт до метакрилатів можна різними способами, тому для його переробки було вирішено вивчити ці схеми і для порівняння виходу метилметакрилату дослідити їх стадії, визначити вихід проміжних продуктів на кожній з них та кінцевий вихід метилметакрилату.

Вивчаючи окиснення ізобутилового спирту повітрям у присутності Fe–Te–Mo–O_x каталізатора за τ_к=1,2 с і концентрації спирту 5 мол.% в повітрі було встановлено, що повне перетворення ізобутилового спирту одержано за температури 553 К [2]. Максимальна селективність за ізобутиленом (39,4%) спостерігається при 583 К. Метакролеїн починає утворюватися за 523 К, до цієї температури основним продуктом реакції є ізомаляний альдегід. У наведених умовах максимальна селективність за метакролеїном (65,4%) одержана при 643 К, і його вихід на поданий ізобутиловий спирт складає 65,4%, ізобутилен – 15%, ізо-

маляний альдегід – 10%, CO+CO₂ – 9,6%, а з рециркуляцією ізобутилену та ізомаляного альдегіду вихід метакролеїну може складати 81,7%. Отже, результати досліджень показують, що за низьких температур ізомаляний альдегід та ізобутилен є проміжними продуктами утворення метакролеїну в процесі окиснення ізобутилового спирту і на вихідному Fe–Te–Mo–O_x каталізаторі максимальний вихід ізомаляного альдегіду становить 53% за T=553 К, τ_к=2,4 с і концентрації ізобутилового спирту 5 мол.% в повітрі. За цих умов конверсія спирту становить 100%, а максимальний вихід метакролеїну дорівнює 82,7% при 643 К і τ_к=3,6 с з врахуванням рециркуляції ізобутилену та ізомаляного альдегіду.

Для вивчення окиснення ізомаляного альдегіду до ізомаляної кислоти було використано Mo₁₂As_{0,6}Pc_{0,25}O_x каталізатор, який, згідно попередніх даних [3], має високу ефективність в реакції окиснення метакролеїну до метакрилової кислоти. За результатами наших досліджень, оптимальними умовами процесу є: T=613 К, τ_к=2,4 с, у яких вихід ізомаляної кислоти дорівнює 84,6%, конверсія альдегіду – 92%, селективність – 92%.

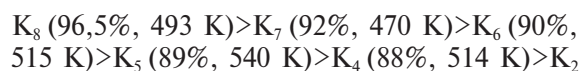
Одержати метилізобутират естерифікацією ізомаляної кислоти метанолом можна як в рідкій, так і в газовій фазах. У першому випадку – на толуолсульфатному каталізаторі, а у другому – на катіоніті Ку 2/8. Згідно з [4], естерифікацію кислот спиртами на Ку 2/8 здійснюють за температур 383–433 К, і при надлишку спирту та його рециркуляції селективність за естером становить ≈100%, а вихід метилізобутирату на подану ізомаляну кислоту – 90%.

Для процесу окиснювального дегідування метилізобутирату до метилметакрилату було взято для досліджень каталітичні системи на основі CsPmOcrPbO_x та MoPAsCuO_x, які, як показано в роботах [3,5], проявляють ефективність при окисненні метакролеїну до метакрилової кислоти. Склад досліджених каталізаторів та селективність за метилметакрилатом при конверсії метилізобутирату (X_{МІБ}) 80% наведені в табл. 1.

З одержаних результатів видно, що каталізатори K₆–K₈ більш активні та селективні порівняно з K₁–K₅. За максимальною селективністю вони розташовуються в ряд: K₈>K₇>K₆. За температурою досягнення X_{МІБ}=80% каталізатори утворюють ряд:



Бачимо, що найвищу активність має K₇, а найменшу – K₂. Селективність за метилметакрилатом при X_{МІБ}=80% зменшується в ряді (в дужках наведена селективність та температура досягнення 80%-ї конверсії):



Температура досягнення 80% конверсії метилізобутирату та селективність за метилметакрилатом. Умови процесу: $m_{\text{кат}}=2$ г, $V_{\text{п}}=0,56$ см³/с, $V_{\text{ин}}=9$ см³, 5 мол.% МІВ у повітрі, $\tau_{\text{к}}=2,4$ с. Проточна установка з імпульсною подачею реакційної суміші та повним хроматографічним аналізом продуктів реакції

Кт	Склад каталізатора	$T_{\text{р}}, \text{K}$	$S_{\text{ММА}}, \%$	$V_{\text{ММА}}$ (при $T_{\text{опт}}), \%$
K ₁	Cs ₂ P ₁ Mo ₁₂ Pb _{0,2} O _x	573	38,0	31,5 (563 K)
K ₂	Cs ₂ P ₁ Mo ₁₂ Pb _{0,2} V ₁ O _x	597	78,0	66,3 (603 K)
K ₃	Cs ₂ P ₁ Mo ₁₂ Pb _{0,2} W ₁ O _x	563	60,0	48,0 (563 K)
K ₄	Cs ₂ P ₁ Mo ₁₂ Pb _{0,2} Cr ₁ O _x	514	88,0	84,3 (523 K)
K ₅	Cs ₂ P ₁ Mo ₁₂ Pb _{0,2} V ₁ Sn ₁ O _x	540	89,0	82,6 (573 K)
K ₆	Mo ₁₂ P ₁ As _{0,6} Cu _{0,25} O _x	515	90,0	90,0 (523 K)
K ₇	Mo ₁₂ P ₁ As _{0,6} Cr ₁ Cu _{0,25} O _x	470	92,0	90,0 (483 K)
K ₈	Mo ₁₂ P _{1,2} Sb _{0,5} W _{0,6} K _{0,7}	493	96,5	95,0 (513 K)

Примітка: $S_{\text{ММА}}$ – селективність метилметакрилату; $V_{\text{ММА}}$ – вихід метилметакрилату.

(78%, 597 K) > K₃ (60%, 563 K) > K₁ (38%, 573 K),

який практично співпадає з рядом виходу метилметакрилату за оптимальних температур. Отже, найселективнішими за метилметакрилатом є каталізатори K₈ та K₇, причому останній є дещо активнішим: $X_{\text{МІВ}}=80\%$ на K₇ одержана за 470 K, а на K₈ за 493 K. Найбільший вихід метилметакрилату (95%) при повному ступені перетворення метилізобутирату одержаний на каталізаторі K₈ за 513 K і $\tau_{\text{к}}=2,4$ с, який ми можемо рекомендувати для використання в промисловому процесі.

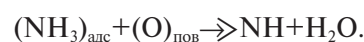
Розглядаючи перетворення ізобутилового спирту до метилметакрилату за другою схемою, було вивчено окиснення цього спирту до метакролеїну, і для збільшення виходу метакролеїну у цьому процесі досліджено вплив промотуючих домішок Mg(NO₃)₂ та Ba(NO₃)₂, BaCl₂ на каталітичні властивості Fe–Te–Mo–O_x каталізатора. Дослідження показали, що в реакції окиснення ізобутилового спирту кращим за виходом МА серед досліджених каталізаторів є контакт, промотований BaCl₂ з відношенням Ba/Mo=0,1. Оптимальними умовами процесу є T=643 K і $\tau_{\text{к}}=3,6$ с, за яких конверсія спирту становить 100%, вихід метакролеїну на поданий спирт – 76,6%, селективність за ізомасляним альдегідом – 8,1%, за ізобутиленом – 5,2%, за CO+CO₂ – 10,1%, а з врахуванням рециркуляції ізобутилену та ізомасляного альдегіду вихід метакролеїну може становити 86,1%.

Досліджено також реакцію окиснення метакролеїну до метакрилової кислоти і, як показують літературні джерела [3], хороші результати в цьому процесі одержано на Mo₁₂PA_sCuO_x каталізаторі. Ми дослідили вплив атомного співвідношення As та Cu до інших компонентів каталізатора на його каталітичні властивості. Максимальний вихід метакрилової кислоти одержано на Mo₁₂PA_s0,6Cu_{0,25}O_x контакті, який ми вважаємо оптимальним в даному процесі. На цьому каталізаторі за температури 583 K і $\tau_{\text{к}}=2,5$ с конверсія метакролеїну складає 85%, селективність за метакриловою кислотою – 87,3%,

вихід останнього на поданий метакролеїн – 74,2%. У цих умовах утворюється 3% оцтової кислоти, решту до 100% CO+CO₂.

Далі, естерифікацією метакрилової кислоти метанолом у присутності кислотних катіонітів Ку 2/8 можна одержати метилметакрилат з виходом »90% [6], який є цінним мономером синтезу різних полімерних продуктів.

Ще одним із шляхів перетворення ізобутилового спирту є його окиснювальний амоніліз (ОАМ) до метакрилонітрилу (МАН) (схема (3)), який можна здійснити на каталізаторах, що використовуються для окиснювального амонілізу ізобутилену, наприклад, Fe–Te–Mo–O_x контакті, причому, можна використати каталізатори, промотовані лужними або лужноземельними елементами з метою підвищення селективності процесу. Очевидно, що наявність у реакційній суміші NH₃, який адсорбується на кислотних центрах каталізатора, частково окиснюючись з виділенням води і утворенням адсорбованої іміногрупи =NH, буде сприяти блокуванню сильних кислотних центрів поверхні, на яких відбуваються процеси деструкції та повного окиснення органічних речовин:



Відомо, також, [7], що лужні та лужноземельні елементи покращують каталітичні властивості Fe–Te–Mo–O_x каталізатора в реакції окиснювального амонілізу ізобутилену. Причому, максимальний вихід метакрилонітрилу (77,8%) з каталізаторів, промотованих лужними елементами дає контакт з домішкою калію. Результати окиснювального амонілізу ізобутилену на Fe–Te–Mo–O_x каталізаторі, промотованому нітратами лужноземельних елементів наведені в роботі [8]. Показано, що за максимальним виходом метакрилонітрилу промотори утворюють ряд:



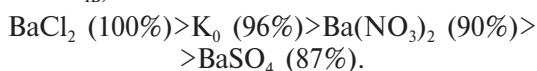
тому ми дослідили вплив промотування солями

барію (Ba(NO₃)₂, BaSO₄ і BaCl₂) на каталітичні властивості Fe–Te–Mo–O_x каталізатора в реакції окиснювального амонілізу ізобутилового спирту. Також показано, що, у випадку промотування каталізатора стабільними в умовах каталізу солями мінеральних кислот, на каталітичні властивості впливає і аніон солі. Тому, в наших дослідженнях як промотуючі домішки, ми використовували як нестабільні солі (нітрати), так і стабільні в умовах каталізу сульфати і хлориди.

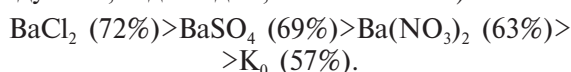
Результати досліджень каталізаторів окиснювального амонілізу ізобутилового спирту до метакрилонітрилу, промотованих солями Ва, узагальнені у табл. 2.

Видно, що введений промотор дещо зменшує активність каталізатора (за конверсією ізобутилену). Оптимальним для всіх промоторів є відношення Ва/Мо=0,1.

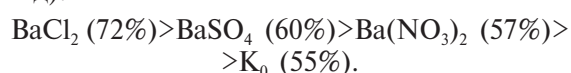
За активністю (конверсія ізобутилену) оптимальні каталізатори за складом та за оптимальних для кожного з них умов утворюють ряд (в дужках X_{ІБ}):



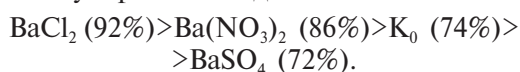
За максимальною селективністю утворення метакрилонітрилу, в оптимальних для кожного каталізатора умовах, вони утворюють ряд (в дужках, відповідно, селективність):



За максимальним виходом метакрилонітрилу вони утворюють ряд (в дужках, відповідно, вихід):



За сумарним виходом МА+МАН:



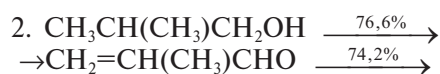
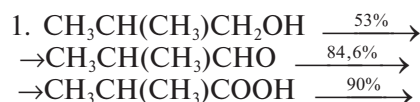
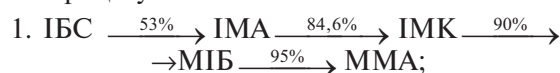
Отже, кращим за виходом метакрилонітрилу

і сумарним виходом МА+МАН є каталізатор, промотований ВаCl₂ (Ва/Мо=0,1). Оптимальними умовами процесу слід вважати: T=673 K, τ_к=3,6 с, за яких X_{ІБС} та X_{ІБ}=100%, S_{МАН} і V_{МАН}=72%. Якщо врахувати рециркуляцію непрореагованого метакролеїну, при окиснювальному амонілізі якого селективність за метакрилонітрилом складає 95% [2], то з 20% непрореагованого метакролеїну, які утворюються за цих умов вихід, МАН буде дорівнювати 20·0,95=19%. Тоді сумарно вихід метакрилонітрилу може складати: 72+19=91%.

Далі, метанолізом МАН в присутності H₂SO₄ як каталізатора, за T=373–383 K і τ_к=2 год, можна одержати метилметакрилат з виходом 90% [9].

Видно, що і при окиснювальному амонілізі ізобутилового спирту можна одержати високий вихід метакрилонітрилу, що підтверджує доцільність використання цього спирту як альтернативної сировини для одержання метакрилатів.

Результати досліджень перетворення ізобутилового спирту за наведеними схемами дало можливість порівняти їх ефективність, поразивавши сумарні виходи на ІБС за кожною схемою процесу:

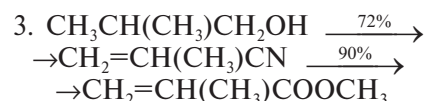


Таблиця 2

Каталітичні властивості Fe:Te:Mo (1:0,85:1) оксидного каталізатора, промотованого солями барію (Ba(NO₃)₂, BaSO₄ та BaCl₂) в реакції окиснювального амонілізу ізобутилового спирту до метакрилонітрилу за температури 673 K і τ_к=2,4с. Проточна установка з імпульсною подачею реакційної суміші, мол.-%: ІБС – 4, NH₃ – 6 у повітрі, V_{ім}=12,5 см³, V_п=0,56 см³/с

Ва/Мо, ат.	Кт, промотований Ba(NO ₃) ₂					Кт, промотований BaSO ₄					Кт, промотований BaCl ₂				
	X, %	Селективність (S), %			ΣB	X, %	Селективність (S), %			ΣB	X, %	Селективність (S), %			ΣB
		ІМА	МА	МАН			ІМА	МА	МАН			ІМА	МА	МАН	
0	90	4,0	24,0	58	74										
0,05	83	5,0	18,0	60	65	96	6,0	29,7	55,0	82	95	–	36,0	56,0	87
0,1	86	6,0	19,0	65	72	87	5,8	13,5	68,9	72	98	–	22,9	70,1	91
0,2	82	7,0	22,0	57	65	88	11,9	33,9	43,5	68	97	20,8	23,0	47,9	69
0,5	80	6,0	23,5	55	63	80	7,3	18,6	50,4	55	97	5,3	28,3	53,6	79

Примітка: X – конверсія ізобутилену (конверсія ізобутилового спирту=100%); ΣB – вихід МА+МАН. Решту до 100% – СО+СО₂.



За першою схемою

Перша стадія: $V_{\text{МА}}=53,0\%$.

Друга стадія: $V_{\text{МК}}=84,6\%$.

Третя стадія: естерифікація ізомасляної кислоти метанолом до метилізобутирату в присутності сульфокатіоніту Ку 2/8 як каталізатора: $T=383 \text{ K}$, $\tau_k=3,6 \text{ с}$; $V_{\text{МІВ}}=90\%$.

Четверта стадія: на $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,2}\text{Sb}_{0,5}\text{W}_{0,6}\text{K}_{0,7}$ каталізаторі: $T=513 \text{ K}$, $\tau_k=2,4 \text{ с}$; $X_{\text{МІВ}}=100\%$, $S_{\text{ММА}}$ і $V_{\text{ММА}}=95\%$. Сумарний вихід на ізобутиловий спирт становить 38,3%.

За другою схемою

Перша стадія: на $\text{FeTe}_{0,85}\text{MoBa}_{0,1}\text{O}_x$ каталізаторі: $T=643 \text{ K}$, $\tau_k=3,6 \text{ с}$; $X_{\text{ІБС}}=100\%$, $S_{\text{МА}}$ і $V_{\text{МА}}=76,6\%$. При рециркуляції ізобутилену та ізомасляного альдегіду $V_{\text{МА}}=86,1\%$.

Друга стадія: на $\text{Mo}_{12}\text{PAs}_{0,6}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_x$ каталізаторі: $T=583 \text{ K}$, $\tau_k=2,5 \text{ с}$; $X_{\text{МА}}=85\%$, $S_{\text{МАК}}=87,3\%$, $V_{\text{МАК}}=74,2\%$.

Третя стадія: $V_{\text{ММА}}=90\%$. Сумарний вихід на ізобутиловий спирт становить 51,2% або 56,5%, враховуючи рециркуляцію ізобутилену та ізомасляного альдегіду.

За третьою схемою

На першій стадії процесу за $T=673 \text{ K}$, $\tau_k=3,6 \text{ с}$, концентрації у повітрі, мол. %: ІБС – 4, NH_3 – 6, на $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ каталізаторі, промотованому BaCl_2 ($\text{Ba}/\text{Mo}=0,1$) $X_{\text{ІБС}}=100\%$, $X_{\text{ІВ}}=100\%$, селективність за метакрилонітрилом і вихід його =72%, а з рециркуляцією метакролеїну – 91%. Сумарний вихід метилметакрилату на поданий ізобутиловий спирт за двома стадіями процесу – окиснювальному амонілізі ізобутилового спирту та метанолізі метакрилонітрилу з виходом метилметакрилату 90% становить: $72 \cdot 0,9=64,8\%$ або $91 \cdot 0,9=81,9\%$, враховуючи рециркуляцію метакролеїну.

Отже, бачимо, що схема (3) за виходом метилметакрилату – окиснювальний амоніліз ізобутилового спирту до метакрилонітрилу з наступним метанолізом його до метилметакрилату – є кращою за попередні, оскільки, крім найвищого виходу за метакрилонітрилом, вона має найменше стадій – всього дві, тому пропонуємо її реалізувати в промисловості.

У роботі [10] при окиснювальному амонілізі ізобутилену максимальний вихід МАН становить 91,5% при конверсії ізобутилену 99,7% на $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ каталізаторі, промотованому $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{Ba}/\text{Mo}=0,1$):



тоді сумарний вихід метилметакрилату на поданий ізобутилен =82,3%. Видно, що ізобутилен є кращою за ізобутиловий спирт сировиною для одержання метилметакрилату, але вихід його всього на 0,4% перевищує вихід ММА, одержаного при окиснювальному амонілізі ізобутилового спирту з рециркуляцією МА, що показує доцільність використання ізобутилового спирту як альтернативної сировини для одержання метакрилатів, який є побічним продуктом одержання етанолу зброджуванням крохмалистої сировини і на даний час використовується як розчинник.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Жизневский В.М. Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов: Автореф. дисс...д-ра хим. наук: 02.00.15. – М., 1982. – 33 с.
2. Мацьків О.О. Основи технології одержання метакрилатів газозфазним каталітичним окисненням ізобутилового спирту: Дис...канд. тех. наук: 05.17.04. – Львів, 2010. – 200 с.
3. Бажан Л.В. Розробка основ технології процесу одержання метакрилової кислоти двостадійним окисненням ізобутилену на промотованих окисних каталізаторах: Автореф. дис...канд. техн. наук: 05.17.04. – Львів, 1998. – 17 с.
4. Kirby A.J. Hydrolysis and Formation of Esters of Organic Acids // Comprehensive Chemical Kinetics. – 1972. – Vol.10. – P.57-207.
5. Грималюк Б.Т. Окисление метакролеина в газовой фазе на гетерогенных катализаторах: Автореф. дисс...канд. хим. наук: 05.17.04. – Львов, 1984. – 25 с.
6. Логутов В.И. Физико-химические закономерности процессов получения метилакрилата: Автореф. дисс...канд. хим. наук: 05.17.04. – Горький, 1982. – 23 с.
7. Влияние добавок щелочных и щелочноземельных катионов на физико-химические свойства Fe-Te-Mo-O катализатора в реакции окислительного амоніліза ізобутилена / В.М. Жизневский, М.И. Роксана, В.А. Кожарский, Р.В. Кучер // ДАН УССР. Сер. Б. – 1991. – № 3. – С.118-121.
8. Порівняння ефективності Fe-Te-Mo-Ox каталізатора окиснення олефінів, промотованого різними солями Ва / В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, Л.В. Бажан, С.В. Майкова // Праці наук. тов-ва ім. Т. Шевченка. Сер. Хемія і біохемія. – 2003. – Т.Х. – С.103-110.
9. Новые процессы органического синтеза / Ред. Черных С.П. – М.: Химия, 1989. – 400 с.
10. Роксана Мохаммед Исмаил. Окислительный амоніліз ізобутилена и пропилена на Fe-Te-Mo-O катализаторе: Автореф. дисс...канд. хим. наук: 05.17.04. – Львов, 1991. – 16 с.

Надійшла до редакції 1.10.2011