

УДК 541.128.13

*Євгеній ФЕДЕВИЧ<sup>1</sup>, В'ячеслав ЖИЗНЕВСЬКИЙ<sup>2</sup>*

**РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ  
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ  
(ДО 100-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ ПРОФ. Д. ТОЛОПКА)**

<sup>1</sup>*Львівський національний аграрний університет,  
вул. В. Великого, 1, 80381 Дубляни Львівської обл., Україна  
e-mail: lnau@mail.lviv.ua*

<sup>2</sup>*Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери 12, 79013 Львів, Україна.*

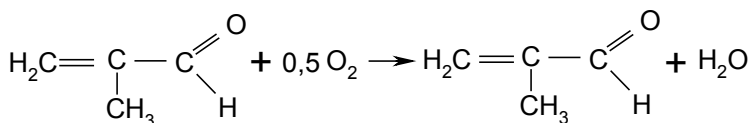
*Проаналізовано результати п'ятдесятирічних досліджень наукової школи професора Дмитра Толопка в галузі розробки методів синтезу метакрилатних мономерів, проведених у Львівській політехніці. Виявлено, як з плином часу змінювались підходи та методи досягнення заповітної мети, яка, здавалось, ось-ось буде досягнута.*

*Ключові слова: метакрилат, каталіз, окиснення.*

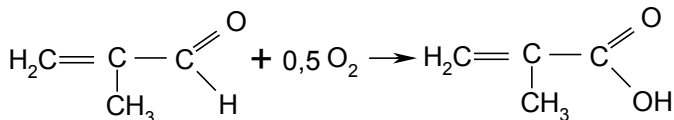
У 1962 р. Д. Толопка – п'ятдесятирічний вчений, відомий оригінальними дослідженнями реакцій рідинно-фазового окиснення алкілароматичних вуглеводнів [1], докорінно змінив напрям наукових зацікавлень. Враховуючи тодішні світові тенденції розвитку промислового органічного синтезу на базі нафтогазової сировини та сприятливу атмосферу так званої хімізації народного господарства, він зумів сформулювати у Львівській політехніці новий науковий напрям “Синтез акрилатних мономерів на основі олефінів”. Зосередили увагу на розробленні ефективного методу одержання метакрилатів – мономерів для виробництва метакрилатних полімерів, які мають комплекс цінних механічних, термічних, електроізоляційних, оптичних та інших властивостей [2], які активно використовують. Зокрема, поліметилметакрилат застосовують для виробництва органічного скла, оптичних приладів, лакофарбових покриттів, спецаучуків і т.п. Потреби в метакрилатних матеріалах постійно зростали і вже в кінці 80-х років минулого століття світове виробництво перевершило 1,2 млн тон, а середньорічний приріст становив 6–8%.

За основу прийняли двостадійну схему одержання метакрилової кислоти (МАК):

1) окиснення ізобутилену (ІБ) до метакролеїну (МА):



2) окиснення МА в МАК:



Треба було розробити промисловий спосіб, який би замінив застарілий, нееконлогічний ацетонціангідриновий метод.

Сміливість задумів полягала в тому, що основою запланованої схеми стали процеси неповного гетерогенно-каталітичного окиснення олефінів, досвіду дослідження яких у нас не було. Проте одержимість ідеєю, віра в успіх допомогли Дмитру Костянтиновичу згуртувати колектив молодих однодумців. Ентузіазм закріпили перші успіхи. Першу стадію процесу вдалося реалізувати досить швидко. Вже в 1966 р. була опублікована перша наукова стаття [3] щодо окиснення ізобутилену в метакролеїн на Ві–Мо–Р–О каталізаторі, нанесеному на пористе скло, на якому при 460 °С конверсія ІБ досягала 40–48%, селективність утворення МА – 70–80%, а продуктивність каталізатора – 500 г/л·год. Тоді ж одержали декілька авторських свідоцтв на методи каталітичного окиснення ізобутилену в метакролаїн [4–6], серед яких найефективнішим виявився залізо-телур-молібден-оксидний каталізатор з атомним співвідношенням активних компонентів Fe:Te:Mo = 1:0,85:1 [5]. Цей каталізатор ґрунтовно вивчили [2]. Проведені в 1978 р. напівпромислові випробування контактів цього процесу, розроблених провідними каталітичними школами Радянського Союзу, засвідчили переваги запропонованого нами каталізатора. Результати проведених випробувань в апараті, який моделює промисловий реактор, подано в таблиці.

В оптимальних умовах конверсія ізобутилену досягає 90%, селективність за МА – 92%, а вихід МА – 83,5% [7].

Незважаючи на непередбачені перегрівання до 550–600 °С, каталізатор зберігав каталітичну стабільність при роботі в напівпромисловому реакторі протягом 600 годин.

На підставі результатів проведених випробувань розроблений каталізатор взяли за основу для промислової реалізації першої стадії одержання МАК з ізобутилену.

Паралельно співробітники Д. Толопка проводили широкомасштабні дослідження реакції окиснення МА в МАК. Проте досягнути результатів, придатних для промислової реалізації процесу, не вдалось. Виявилось, що окиснення олефінів до відповідних ненасичених кислот відбувається здебільшого за послідовною схемою через проміжне утворення відповідного ненасиченого альдегіду. Проте перша стадія процесу окиснення ІБ в МА відбувається при температурі на 30–40 °С більшій, ніж друга – окиснення МА в МАК [8]. Тому вищого виходу МАК можна досягнути, проводячи процес як двостадійний. Проте в будь-якому випадку максимальний вихід МАК при парофазному окисненні МА не перевершував 70%.

## Результати випробувань Fe–Ge–Mo–O в напівпромисловому реакторі

| Швидкість подачі реакційної суміші, м <sup>3</sup> /год | Вміст реагентів в реакційній суміші, % об. |        | t, °C | Конверсія і-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , % | Селективність, % |         |                 |     | Вихід МА, % |
|---|--|--------|-------|---|------------------|---------|-----------------|-----|-------------|
|   | іC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>             | кисень |       |   | МА               | кислоти | CO <sub>2</sub> | CO  |             |
| Зразок № 1  |  |        |       |   |                  |         |                 |     |             |
| 5,52  | 1,48                                       | 20,7   | 320   | 77,4  | 76,0             | 0,9     | 15,0            | 8,0 | 58,5        |
| 2,68  | 1,78                                       | 20,6   | 370   | 97,8  | 81,6             | 0,5     | 12,8            | 5,4 | 80,0        |
| 2,63  | 1,70                                       | 20,7   | 370   | 98,2  | 77,8             | 0,5     | 16,3            | 5,3 | 76,5        |
| 2,84  | 1,63                                       | 20,6   | 370   | 97,5  | 81,0             | 0,6     | 12,0            | 6,2 | 79,0        |
| 2,49  | 1,79                                       | 20,6   | 370   | 97,8  | 77,0             | 0,5     | 16,0            | 6,5 | 75,5        |
| 6,25  | 3,62*                                      | 20,5   | 320   | 57,7  | 77,0             | 2,9     | 13,4            | 6,3 | 44,7        |
| 6,00  | 4,90*                                      | 20,2   | 360   | 77,0  | 77,5             | -       | 15,5            | 6,6 | 59,6        |
| 6,00  | 4,90*                                      | 19,8   | 380   | 83,0  | 76,6             | -       | 15,2            | 8,3 | 63,5        |
| 6,00  | 5,50*                                      | 20,5   | 390   | 87,0  | 76,0             | -       | 15,9            | 8,1 | 66,0        |
| 2,85  | 4,85*                                      | 20,2   | 380   | 85,2  | 78,0             | -       | 15,7            | 6,3 | 68,0        |
| 2,76  | 4,95*                                      | 20,6   | 390   | 90,0  | 80,0             | -       | 13,6            | 6,3 | 72,0        |
| Зразок № 2  |  |        |       |   |                  |         |                 |     |             |
| 2,55  | 1,90                                       | 20,4   | 350   | 82,5  | 85,6             | -       | 11,5            | 2,9 | 71,0        |
| 2,54  | 1,87                                       | 20,2   | 360   | 93,0  | 87,0             | -       | 10,5            | 2,5 | 81,0        |
| 2,56  | 1,80                                       | 20,8   | 360   | 90,0  | 92,3             | -       | 6,9             | 0,8 | 83,0        |
| 2,53  | 2,06                                       | 20,6   | 360   | 90,0  | 92,5             | -       | 7,0             | 0,5 | 83,5        |

\* – Ізобутилено-повітряну суміш розбавляли водяною парою.

Не увінчались успіхом і намагання селективно окиснити МА в МАК в рідкій фазі молекулярним киснем. Труднощі були пов'язані з неможливістю уникнути участі в реакції подвійного зв'язку.

Можливий вихід з цієї тупикової ситуації відкрили дослідження З. Піха [9] окиснення ненасичених альдегідів зв'язаним киснем. Проте початкова простота й економічна привабливість процесу стали проблемними.

З часом змінилась ситуація і на ринку сировини, все дефіцитнішим ставав ізобутилен, який можна було самостійно використовувати, а також застосовувати для виробництва високооктанових добавок. Альтернативою ізобутилену могла б бути інша сировина, зокрема, ізобутиловий (ІБС) і третбутиловий спирти (ТБС). ІБС входить до складу сивушної олії (близько 20%) – продукту збродження вуглеводної сировини. Крім того, ІБС в кількості до 50% входить до суміші продуктів окосинтезу.

ТБС – побічний продукт виробництва оксиду пропілену окисненням пропілену гідропероксидом третбутилу.



7. *Федевич Е.В., Крылова В.В., Жизневский В.М., Грובה К.И., Семёнова В.А.* Испытание железо-теллур-молибденового катализатора окисления изобутилена в метакролеин // Хим. промышл. – 1980. – №6. – С. 15–17.
8. *Жизневский В.М., Федевич Е.В., Никипанчук М.В., Голуб Н.М., Якубовская Л.Ф., Шипайло В.Я.* Окисление акролеина и метакролеина в акриловую и метакриловую кислоты на V-Te-Mo-O катализаторах // Хим. технол. – 1974. – № 1. – С. 30–32.
9. *Піх З.Г.* Селективне окиснення ненасичених сполук зв'язаним киснем, дис.д.х.н. Львів, 1994. – 398 с.
10. *Жизневський В.М., Івасів В.В., Небесний Р.В., Мацьків О.О.* Метилметакрилат. Синтез з ізобутилового спирту – побічного продукту одержання етилового спирту // Хім. пром. України. – 2010. – № 4. – С. 3–8.
11. *Zhyznevsky V, Gumenetskiy V., Shyshchak O., Fedevych Y.* The Use of Isobutyl Alcohol for Methacrylate Synthesis // Chem. Chem. Techn. – 2011. – Vol. 5, № 3. – P. 277–285.
12. *Жизневський В.М., Федевич Є.В., Караман Г.С.* Окиснювальний амоніліз трет. Бутилового спирту на залізо-теллур-молибден-оксидному катализаторі промотованому іонами кальцію // Кат. нефтехім. – 2001. – № 8. – С. 36–39.

#### SUMMARY

**Eugeniy FEDEVYCH<sup>1</sup>, Vyacheslav ZHYZNEVSKIY<sup>2</sup>**

#### THE ELABORATION METHODS OF METHYLMETACRYLATE RECEIVING

<sup>1</sup>*Lviv National Agrarian University  
Vol. Velykogo, 1, 80381 Dubliany Lviv region, Ukraine  
e-mail: lnau@mail.lviv.ua*

<sup>2</sup>*Lviv Polytechnic National University,  
S. Bandery 12, 79013 Lviv, Ukraine*

Famous scientist-chemist D. Topolko was born on November 8, 1912. This article is dedicated to this date. The results of long-term research of scientific school of prof Topolko in the branch of elaboration methods of metacrylic monomers carried out in NU “Lvivska Politechnic” are considered.

It was showed how with the flow of time means and ways of the cherished aim achievement were being changed, it seemed that the aim just about would be achieves.

Keywords: methacrylate, catalyst, oxidation.

#### РЕЗЮМЕ

**Євгеній ФЕДЕВИЧ<sup>1</sup>, Вячеслав ЖИЗНЕВСЬКИЙ<sup>2</sup>**

#### РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

<sup>1</sup>*Львівський національний аграрний університет  
ул. В. Великого, 1, 80381 Дубляни Львівської області, Україна  
e-mail: lnau@mail.lviv.ua*

<sup>2</sup>*Національний університет “Львівська політехніка”  
ул. С. Бандери 12, 79013 Львів, Україна*

Рассмотрено результаты пятидесятилетних поисков научной школы профессора Д.Толопка в области разработки методов синтеза метакрилатных мономеров, проведённых в Национальном университете “Львовская политехника”.

Показано как с течением времени изменялись подходы и методы достижения заветной цели, которая, казалось, вот-вот будет достигнута.

Ключевые слова: метакрилат, катализатор, окисление.

Надійшла 14.06.2012.

Після доопрацювання 27.12.2012.

Прийнята до друку 20.02.2013.