

О.О. Мацьків, В.М. Жизневський, Р.В. Небесний  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра технології органічних продуктів

## ОТРИМАННЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З ІЗОБУТИЛОВОГО СПИРТУ

© Мацьків О.О., Жизневський В.М. Небесний, Р.В., 2011

Встановлено, що ізобутиловий спирт може бути альтернативною до ізобутилену сировиною для отримання метакрилатів і кращі результати за селективністю одержують у випадку окиснювального дегідрування метилізобутирату, який є одним із продуктів окиснювальних перетворень ізобутилового спирту, оскільки отримано значно вищий вихід метилметакрилату (95 %) порівняно з виходом метакрилової кислоти (51,6 %) при окиснювальному дегідруванні ізомасляної кислоти.

**Ключові слова:** ізобутиловий спирт, метакрилати.

It has been established that isobutylic alcohol may be an alternative raw material to isobutylene for methacrylates obtaining, and better selectivity was obtained in the case of methylisobutyrate oxidative dehydrogenation, which is one of the products of isobutylic alcohol oxidation, since it has been obtained significantly higher yield of methylmethacrylate (95%) compared with the methacrylic acid yield (51.6%) in the oxidative dehydrogenation of isobutyric acid.

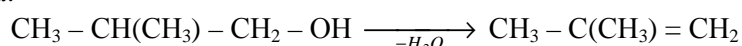
**Key words:** isobutylolviy alcohol, methacrylates.

**Постановка проблеми.** Відомо, що метакрилатні мономери і полімерні матеріали на їхній основі мають широке застосування у різних галузях народного господарства, тому виробництво їх займає одне з головних місць у хімічній промисловості практично в усіх розвинених країнах світу. Оскільки ізобутилен, який є найефективнішою сировиною для отримання метакрилатів нині, використовується, переважно, для отримання високооктанових домішок для бензинів, то пошук нових альтернативних джерел сировини є дуже актуальною проблемою.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Як показують літературні джерела, основною сировиною для отримання метакрилатів є ізобутилен (ІБ) та *трет*-бутиловий спирт (ТБС), але їх дефіцит (ІБ) та дороговизна (ТБС) спонукають до пошуку нових джерел сировини. Такою сировиною може бути ізобутиловий спирт (ІБС), який утворюється під час оксосинтезу та є побічним продуктом одержання етанолу зброджуванням крохмалистої або цукристої сировини, оскільки, в присутності відповідного каталізатора, він може дегідратуватися до ізобутилену з наступним його окисненням до метакролеїну (МА) і метакрилової кислоти (МАК).

**Мета роботи.** Метою роботи є вивчення газозфазного каталітичного окиснення ізобутилового спирту та продуктів його окиснювальних перетворень.

**Результати експериментів та їх обговорення.** Одним із проміжних продуктів окиснення ІБС є ізобутилен, який утворюється в результаті реакції дегідратації ІБС на кислотних активних центрах каталізатора:



Другим проміжним продуктом під час окиснення ІБС є ізомасляний альдегід (ІМА), який утворюється за помірних температур реакції. Окисненням ІМА на певних оксидних каталізаторах можна отримати ізомасляну кислоту (ІМК), яку окиснювальним дегідруванням перетворюють в МАК і з якої естерифікацією метанолом отримують метилметакрилат (ММА) – найбільш високотонажний промисловий продукт з метакрилатів. Схема цих процесів передбачає такі стадії:



Вивчаючи окремі стадії цієї схеми, було встановлено, що під час окиснення ІБС на вихідному Fe-Te-Mo-O<sub>x</sub> катализаторі, який є добрим катализатором для процесу окиснення ІБ до МА [1], максимальний вихід ІМА становить 53 % за T = 553 К, τ<sub>к</sub> = 2,4 с і концентрації ІБС 5 мол. % в повітрі, за яких конверсія ІБС становить 100 %, а максимальний вихід МА дорівнює 82,7 % за 643 К і τ<sub>к</sub> = 3,6 с з врахуванням рециркуляції ІБ та ІМА [2].

Результати окиснення ІМА до ІМК показують, що на Mo<sub>12</sub>As<sub>0,6</sub>PCu<sub>0,25</sub>O<sub>x</sub> катализаторі, який був кращим під час окиснення МА до МАК [3], максимальний вихід ІМК дорівнює 84,6 %, конверсія альдегіду – 92 %, селективність – 92 % за T = 613 К і τ<sub>к</sub> = 2,4 с [2].

Окиснювальне дегідрування ІМК до МАК було вивчене в деяких працях [4, 5]. Зокрема, в присутності катализатора H<sub>4</sub>PМо<sub>11</sub>VO<sub>40</sub> [5] за температури 573 К і часу контакту 0,85 с, отримують селективність за МАК – 68,8 %, вихід МАК – 51,6 % при конверсії ІМК – 75 %.

Далі, естерифікацією МАК метанолом в присутності кислотних катіонітів Ку 2/8 можна отримати метилметакрилат з виходом ≈ 90 % [6], який є цінним мономером синтезу різних полімерних продуктів.

Але стадія окиснювального дегідрування ІМК до МАК є недостатньо селективною і ускладнюється здатністю МАК до полімеризації. Кращі результати за селективністю одержують у випадку окиснювального дегідрування метилізобутирату (МІБ) до ММА, який синтезують естерифікацією ІМК метанолом у присутності Кт – паратолуолсульфокислоти або сульфокатіоніту Ку 2/8 і тоді перетворення ІБС до ММА може відбуватися за такою схемою:



Отримати МІБ естерифікацією ІМК метанолом можна як в рідкій, так і в газовій фазах. У першому випадку – на толуолсульфатному катализаторі, а в другому – на катіоніті Ку 2/8. Згідно з [7], етерифікацію кислот спиртами при гетерогенному каталізі здійснюють за температур 383–433 К і, при надлишку спирту та його рециркуляції селективність за естером становить ≈ 100 %. Вважаємо, що вихід МІБ на подану ІМК може становити 90 %. У присутності сульфокатіоніту реакцію здійснюють за 363–383 К у реакторі зі стаціонарним шаром катализатора. Для збільшення конверсії кислоти беруть надлишок метанолу з його рециркуляцією.

Окиснювальне дегідрування МІБ до ММА було досліджено на різних оксидних катализаторах на основі 12-молібденфосфорної ГПК, лужні солі якої з домішкою деяких промоторів показують хороші результати у процесах окиснення альдегідів, зокрема МА до МАК, а саме цезієва сіль з незначною домішкою свинцю. Катализатор такого складу був вихідним – К<sub>1</sub> (таблиця) [2].

#### Атомний склад та деякі фізико-хімічні характеристики досліджених катализаторів отримання метилметакрилату

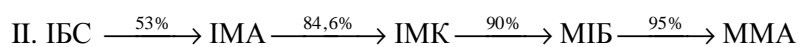
№ з/п	Склад катализатора	S <sub>n</sub> , м <sup>2</sup> /г	Характеристика кислотності				
			К, μ моль/м <sup>2</sup>	T <sub>mI</sub> , К	E <sub>1</sub> ± 5, кДж/моль	T <sub>mII</sub> , К	E <sub>2</sub> ± 5, кДж/моль
K <sub>1</sub>	Cs <sub>2</sub> P <sub>1</sub> Mo <sub>12</sub> Pb <sub>0,2</sub> O <sub>x</sub>	3,0	5,4	450	74	705	300
K <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> P <sub>1</sub> Mo <sub>12</sub> Pb <sub>0,2</sub> V <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	5,0	5,2	440	72	705	220
K <sub>3</sub>	Cs <sub>2</sub> P <sub>1</sub> Mo <sub>12</sub> Pb <sub>0,2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	3,0	3,2	430	67	650	230
K <sub>4</sub>	Cs <sub>2</sub> P <sub>1</sub> Mo <sub>12</sub> Pb <sub>0,2</sub> Cr <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	8,0	7,3	400	65	650	190
K <sub>5</sub>	Cs <sub>2</sub> P <sub>1</sub> Mo <sub>12</sub> Pb <sub>0,2</sub> V <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	6,0	7,0	420	53	680	95
K <sub>6</sub>	Mo <sub>12</sub> P <sub>1</sub> As <sub>0,6</sub> Cu <sub>0,25</sub> O <sub>x</sub>	5,3	6,3	390	33	650	52
K <sub>7</sub>	Mo <sub>12</sub> P <sub>1</sub> As <sub>0,6</sub> Cr <sub>1</sub> Cu <sub>0,25</sub> O <sub>x</sub>	4,9	5,9	380	27	670	75
K <sub>8</sub>	Mo <sub>12</sub> P <sub>1,2</sub> Sb <sub>0,5</sub> W <sub>0,6</sub> K <sub>0,7</sub> O <sub>x</sub>	5,2	4,5	380	29	660	58

*Примітка.* S<sub>n</sub> – питома поверхня; К – кислотність; T<sub>mI</sub>, T<sub>mII</sub> – температура максимуму виходу відповідно до першого та другого піків NH<sub>3</sub>; E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> – енергія активації десорбції NH<sub>3</sub> з поверхні катализатора.

Дослідження каталітичної активності цих катализаторів показало, що катализатори K<sub>6</sub> – K<sub>8</sub> активніші та селективніші порівняно з K<sub>1</sub> – K<sub>5</sub>, мають кислотність поверхні на такому самому рівні, як і K<sub>1</sub> – K<sub>5</sub>, та приблизно однакові для K<sub>6</sub> – K<sub>8</sub> енергетичні характеристики кислотних центрів (таблиця). Встановлено, що кращим в цьому процесі є катализатор K<sub>8</sub> складу Mo<sub>12</sub>P<sub>1,2</sub>Sb<sub>0,5</sub>W<sub>0,6</sub>K<sub>0,7</sub>O<sub>x</sub>,

на якому за 513 К,  $\tau_k = 2,4$  с і 5 мол. % МІБ у повітрі конверсія МІБ становить 100 %, селективність за ММА та вихід останнього – 95 %, що підтверджує ефективність цього каталізатора в порівнянні з  $KPMo_{10}V_2O_x$  контактом, який був кращим в роботі [4], де максимальний вихід ММА становив 48,6 %.

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



За першою схемою :

Перша стадія: на Fe-Te-Mo-O<sub>x</sub> каталізаторі, T = 553 К,  $\tau_k = 2,4$  с; X<sub>ІБС</sub> = 100 %, S<sub>ІМА</sub> = 53 %, V<sub>ІМА</sub> = 53 %.

Друга стадія: на Mo<sub>12</sub>PA<sub>0,6</sub>Cu<sub>0,25</sub>O<sub>x</sub> каталізаторі: T = 613 К,  $\tau_k = 2,4$  с; X<sub>ІМА</sub> = 92 %, S<sub>ІМК</sub> = 92 %, V<sub>ІМК</sub> = 84,6 %.

Третя стадія: на K<sub>3</sub>PMo<sub>11</sub>WO<sub>x</sub> каталізаторі: T = 573 К,  $\tau_k = 0,85$  с; X<sub>ІМК</sub> = 75 %, S<sub>МАК</sub> = 68,8 %, V<sub>МАК</sub> = 51,6 %.

Четверта стадія: в присутності кислотних катіонітів Ку 2/8 і T = 381К V<sub>ММА</sub> = 90 %. Сумарний вихід на ІБС = 20,8 % (53·0,846·0,516·0,90 = 20,8).

За другою схемою:

Перша стадія: V<sub>ІМА</sub> = 53,0 %.

Друга стадія: V<sub>ІМК</sub> = 84,6 %.

Третя стадія: естерифікація ІМК метанолом до МІБ в присутності сульфокатіоніту Ку 2/8 як каталізатора: T = 383 К,  $\tau_k = 3,6$  с; V<sub>МІБ</sub> = 90 %.

Четверта стадія: на Mo<sub>12</sub>P<sub>1,2</sub>Sb<sub>0,5</sub>W<sub>0,6</sub>K<sub>0,7</sub> каталізаторі: T = 513 К,  $\tau_k = 2,4$  с; X<sub>МІБ</sub> = 100 %, S<sub>ММА</sub> і V<sub>ММА</sub> = 95 %. Сумарний вихід на ІБС = 38,3 %.

Отже, схема II дає більший вихід метилметакрилату.

**Висновки.** Отже, бачимо, що ізобутиловий спирт може бути альтернативною сировиною для отримання метакрилатів, і, якщо необхідно отримати ММА, то краще як вихідний продукт використовувати не ІМК, а МІБ, тоді синтез ММА є значно селективнішим і не ускладнюється наявністю здатної до полімеризації МАК, а як каталізатор використовувати Mo<sub>12</sub>P<sub>1,2</sub>Sb<sub>0,5</sub>W<sub>0,6</sub>K<sub>0,7</sub>O<sub>x</sub> контакт, на якому отримано значно вищий вихід ММА порівняно з виходом МАК на каталізаторах, досліджених у роботі [5], не враховуючи витрат на синтез ММА естерифікацією МАК метанолом.

1. Жизневский В.М. Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов: автореф. дис. на соиск. научн. степени д-ра хим. наук: спец. 02.00.15 "Химическая кинетика и катализ" / В.М. Жизневский. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1982. – 33 с. 2. Мацьків О.О. Основи технології отримання метакрилатів газофазним каталітичним окисненням ізобутилового спирту: дис. на здобуття наук. ступеня канд. тех. наук: спец. 05.17.04 "Технологія продуктів органічного синтезу" / О.О. Мацьків. – Львів, 2010. – 200 с. 3. Бажан Л.В. Розробка основ технології процесу одержання метакрилової кислоти двостадійним окисненням ізобутилену на промотованих оксидних каталізаторах: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.04 "Технологія продуктів органічного синтезу" / Л.В. Бажан. – Львів, 1998. – 17 с. 4. Гелеван Ф.М. Окислительное дегидрирование изомасляной кислоты, ее альдегида и метилового эфира: автореф. дисс. на соиск. научн. степени канд. хим. наук: спец. 05.17.04 "Технология продуктов тяжелого (основного) органического синтеза" / Ф.М. Гелеван. – Львов, 1987. – 16 с. 5. Akimoto M. 12 – heteropolymolibdates as catalysts for vapor-phase oxidative dehydrogenation of isobutyric acid / M. Akimoto, K. Ykeda, A. Okabe, E. Echigoya // J. Catalysis. – 1984. – Vol. 89, № 2. – P. 196–208. 6. Логутов В.И. Физико-химические закономерности процессов получения метилакрилата: автореф. дис. на соиск. научн. степени канд. хим. наук: спец. 05.17.04 "Технология продуктов тяжелого (основного) органического синтеза" / В.И. Логутов. – Горький, 1982. – 23 с. 7. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – С. 399–414.