

отримання пероксидвмісних кополімерів. При тому досліджувана система у визначених умовах дозволяє отримувати функціонально однорідний кополімер з необхідною молекулярною масою та вмістом пероксидних груп.

1. Voronov S., Boehme F., Pionteck J., Poetschke P., Samaryk V., Roiter Yu., Varvarenko S., Nosova N. *Polymer peroxide compatibilizer for reactive blending of carbon-chain polymers* // *Theses of EuroPolymer Foundation Congress.* – Eindhoven. – 2001. – PL.3 – 5. 2. Варваренко С.М., Роїтер Ю.В., Носова Н.Г., *Особливості співполімеризації 2-трет.бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну з вищими ефірами акрилового ряду* // *Вісн. ДУ "Львівська політехніка".* – 1999. – №361. – С.69 – 72. 3. Васильев В.П., Пучин В.А., Токарев В.С., Воронов С.А. *Исследование кинетики термического распада олигомерного пероксида* // *Изв. вузов, Хим. и химич. технология.* – 1983. – №10. – С.1246 – 1248. 4. Воронов С.А., Токарев В.С., Ластухин Ю.А., Пучин В.А., *О некоторых особенностях сополимеризации диметилвинилэтилметил-трет-бутилпероксида с винильными мономерами* // *Высокомолекулярное соединение.* – 1980. – Т.22(А). – №7. – С.1474 – 1480. 5. Воронов С.А., Пучин В.А., Токарев В.С., Ластухин Ю.А., *О некоторых особенностях полимеризации диметилвинилэтилметил-трет-бутилпероксида* // *Высокомолекулярное соединение.* – 1980. – Т.22(А). – №3. – С.575 – 581. 6. Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Роїтер Ю.В. *Створення міжфазно-активних пероксидвмісних графт-кополімерів для компатибілізації сумішей поліолефінів* // *Доп. НАН України.* – № 5. – С.132 – 135. 7. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G. *Heterofunctional polyperoxides. Theoretical basis of their synthesis and application in compounds.* – Lviv: State University Lvivska Polytechnica, 1994. – 86 p.

УДК 541.128.13

Р.І. Охабський, В.А. Кожарський, В.В. Івасів
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ВИКОРИСТАННЯ ІЗОБУТАНОЛУ ЯК СИРОВИНИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛАТНИХ МОНОМЕРІВ

© Охабський Р.І., Кожарський В.А., Івасів В.В., 2002

Досліджено окислення ізобутилового спирту на оксидному каталізаторі. Встановлено вплив температури, часу контакту і концентрації спирту на склад продуктів. Показано, що ізобутиловий спирт можна ефективно утилізувати, використовуючи дану каталітичну систему, що дає змогу перетворити його в метакролеїн.

Process of oxidation of isobutanol to metacrolein using oxide catalyst has been studied. Effect of temperature, time of contact and concentration of the alcohol on composition of the products has been determined. It has been shown that isobutyl alcohol can be effectively utilized using the given catalytic system, which allows to convert it to metacrolein.

Ізобутиловий спирт (іВuОН) є побічним продуктом таких багатотонажних процесів, як процеси оксосинтезу та інших нафтохімічних процесів [1]. Крім того, іВuОН є одним з основних компонентів, що містяться в сивушній олії і може бути виділений простою перегонкою [2]. Резерви іВuОН в Україні є досить великими, хоча на сьогодні він використовується, в основному, як органічне пальне.

Нами розроблена каталітична система окислення ізобутилену в метакролеїн [3] на основі оксидів металів змінної валентності. Сам метакролеїн використовується під час одержання органічного скла. Отже, використання даної каталітичної системи під час перетворення іВuОН має науковий і практичний інтерес.

Дослідження проведені на установці проточного типу. Аналіз вихідних речовин та продуктів реакції проводили хімічним та хроматографічним методами. Для досліджень використовували фракцію каталізатора розміром 1 – 3 мм. Саме на фракції каталізатора такого розміру, як показали наші попередні дослідження [4], внутрішньо- та зовнішньодифузійні затруднення відсутні. Окрім того, наведені табличні результати наших досліджень – це середнє значення як мінімум двох паралельних дослідів за умови того, що їх результати не відрізняються більше ніж на $\pm 5\%$. В іншому випадку досліди перероблялися.

Досліджено вплив температури, часу контакту та концентрації спирту на склад продуктів та швидкість окислення.

Окислення ізобутилового спирту на Fe–Te–Mo–O каталізаторі (витрата повітря 5 л/год)

№ п/п	Т, К	X _{сп} , %	[сп] на вході, об.%	V _{об.} , с ⁻¹	Селективність, %						
					ОК	МА	iC ₄ H ₈	ΣБут	ДВ	CO ₂	СО
1	673	100	1,5		13,7	39,5	3,8	–	–	14,4	28,6
2	703	100	1,9		9,2	41,0	1,6	–	–	24,0	24,2
3	643	100	4,0		5,0	43,4	15,8	6,9	2,0	14,8	12,1
4	673	100	4,7		5,8	42,6	6,6	7,7	1,0	18,6	17,7
5	703	100	5,0		5,0	31,4	0,9	5,5	3,5	19,5	34,2
6	643	86,0	13,7	0,22	4,0	56,2	22,4	2,0	3,6	6,0	5,8
7	673	87,0	13,7		4,0	57,5	21,0	2,9	1,8	6,4	6,4
8	703	90,0	14,0		3,2	60,0	20,1	1,8	–	7,1	7,8
9	563	92,0	5,2		3,6	56,0	21,0	6,8	–	2,0	10,6
10	593	93,0	5,1		4,0	51,0	22,0	6,5	–	4,0	12,5
11	623	100	5,0		5,0	51,0	13,0	4,5	–	11,0	15,5
12	623	100	5,3	0,15	8,7	43,9	13,7	15,0	–	8,2	10,5
13	643	100	6,8		10,5	59,5	2,9	2,8	–	10,7	13,6
14	673	100	5,7		9,1	49,6	1,6	2,4	0,9	15,6	20,8
15	563	100	5,0	0,07	12,0	49,0	18,5	4,7	–	4,0	11,8
16	593	100	5,0		8,0	45,0	16,0	4,5	–	8,5	18,0
17	623	100	5,0		10,6	49,6	3,8	3,5	–	15,9	16,6
18	643	100	5,0		8,7	45,5	4,0	2,1	–	19,9	19,8
19	673	100	5,2		5,3	48,1	1,8	2,6	1,7	20,8	19,7
20	623	100	5,0	0,42	12,0	54,0	10,5	2,5	–	7,0	14,0
21	643	100	5,0		15,0	43,0	9,5	3,5	–	12,0	17,0
22	673	100	5,0		12,0	40,0	4,0	2,5	–	21,0	20,5
23	703	100	5,0		11,0	30,0	2,5	1,5	–	26,0	29,0
24	623	100	5,0	0,82	4,0	54,0	20,5	4,0	–	6,5	11,0
25	643	100	5,0		9,0	50,0	13,0	3,5	–	10,0	14,5
26	673	100	5,0		9,4	46,0	7,0	3,1	–	14,0	20,5
27	703	100	5,0		10,6	48,0	4,0	2,0	–	14,0	21,4

Примітка: ΣБут. = бутен–1 + бутени–2 (цис- і транс-ізомери).

За допомогою хроматографічного аналізу продуктів реакції встановлено, що основним продуктом парціального окислення іВuОН є метакролеїн (МА). У продуктах виявлені також невеликі кількості дивініла (ДВ). Крім вищезазначених продуктів реакції при окисленні іВuОН на даному катализаторі утворюються: оцтова кислота (ОК), CO₂, СО, бутени (ΣБут): бутен-1, бутени-2 (цис- та транс-ізомери) та ізобутилен (іC₄H₈). Склад продуктів реакції та їх залежність від вищезазначених параметрів наведені в таблиці.

Встановлено, що в усьому температурному інтервалі, дослідженому нами, ступінь перетворення іВuОН є дуже високим. Тільки з підвищенням концентрації спирту вище ніж 13 об. % та об'ємній швидкості 0,22 с⁻¹ спирт реагує неповністю (досліди № 6 – 10, табл. 1).

З кислот у продуктах реакції виявлено тільки ОК, яка, ймовірно, утворюється, в першу чергу, при доокисленні альдегідів. Як видно з таблиці, крім окислення, йде ще й дегідратація спирту з утворенням іC₄H₈ та ΣБут., концентрація яких зі збільшенням температури реакції зменшується. При цьому значно збільшується вміст продуктів глибокого окислення та, особливо, CO₂ і СО.

Проведені нами додаткові дослідження у більш широкому температурному інтервалі дозволили встановити, що з підвищенням температури реакції зменшується селективність утворення МА. Отже, можливо припустити, що СО утворюється, в основному, за реакцією декарбонілювання альдегідів. Тими ж дослідями було встановлено, що з підвищенням концентрації спирту (досліди № 1 – 8, табл. 1) селективність за альдегідами збільшується з паралельним зменшенням селективності утворення ΣБут. та продуктів глибокого окислення. Відбувається це, ймовірно, через блокування спиртом сильних кислотних центрів, на яких відбуваються реакції ізомеризації та його конкуренція за активну поверхню з продуктами парціального окислення. З підвищенням температури процесу концентрація іC₄H₈ зменшується швидше ніж ΣБут. Цей факт можна пояснити їх різною швидкістю окислення, яка на цьому катализаторі була встановлена у роботі [5]. При низьких температурах реакції СО утворюється швидше ніж CO₂.

Отже, проведені дослідження показали, що ізобутиловий спирт, який є відходом вищезазначених процесів, можна ефективно утилізувати, використовуючи дану каталітичну систему, що з виходом понад 60% дає змогу перетворити його в метакролеїн.

1. Ганкин В.Ю., Гуревич Г.С. *Технологии оксосинтеза*. – Л., 1981. – 272 с. 2. Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed. 1978. – Vol. 4. – N.4. – P. 338. 3. А.с. №256593 ЧССР. *Sposob pripravy metakroleinu alebo akroleinu*. / Ziznevskij V. M, Kozarskij V.A, Dvoncova E.– Заявл. 19.11.86; Опубл. 15.11.88; *Химия:РЖ*, – 1989, – 21Н24П. 4. Кожарський В.А. *Промотирование и модификация гетерогенных катализаторов окисления углеводов*: Дис. ... докт. хим. наук: 05.17.04.– ЛПИ, Львов, 1992. 5. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Толопко Д.К. *Взаимное влияние олефинов на их окисляемость на железо-сурьмяно-молибден-оксидных катализаторах* // *Укр.хим. журн.* – 1970. – Т. 36. – С. 400 – 403.