

## КЛІНОПТИЛОЛІТ ЯК КАТАЛІЗАТОР АЛКІЛЮВАННЯ СПИРТІВ

© Барановська О.Е., Жизневський В.М., Піх З.Г., 2004

**Визначено питому поверхню обробленого різними способами природного цеоліту Сокирницького родовища карпатського походження – кліноптилоліту. Досліджено його каталітичну активність при алкілюванні метанолу та етанолу ізобутиленом.**

**Specific surface of natural zeolite from Carpathian origin-clinoptilolite treated in different ways has been determined. It's catalytic activity at alkylation of methanole and ethanole by isobutylene has been investigated.**

**Постановка проблеми.** У великих містах забруднення довкілля спричинене, в основному, автомобільним транспортом. Використання етильованих бензинів в автомобілях міського транспорту не дає можливості застосовувати каталізatori допалювання викидних газів, тому що ці каталізatori дуже швидко дезактивуються у випадку використання таких бензинів.

Останнім часом етилову рідину замінюють високооктановими кисневмісними компонентами – оксигенатами. Вони підвищують детонаційну стійкість бензинів, понижують кількість шкідливих викидів, зокрема вуглецю оксиду, а також створюють умови для використання в автомобілях каталізаторів допалювання викидних газів. При додаванні 12 % *трет*-бутилметилового етеру (ТБМЕ) в бензин вміст оксиду вуглецю у викидних газах понижується на 30 %. *Трет*-бутилетиловий етер (ТБЕЕ) стійкіший, тиск його насиченої пари нижчий, а октанове число вище ніж в ТБМЕ.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Алкіл-трет-алкілові етери, зокрема ТБМЕ і ТБЕЕ, одержують, використовуючи здебільшого як каталізatori процесу алкілювання спиртів ізобутиленом катіоніти, а також деякі інші контакти, зокрема цеоліти. Завдяки своїм унікальним властивостям кліноптилоліт (Кл) Сокирницького родовища карпатського походження застосовується для найрізноманітніших цілей і також як каталізатор алкілювання спиртів [1, 2]. Навіть немодифікований цей природний цеоліт виявляє каталітичні властивості.

В економічно розвинених країнах вважається доцільним використання до 25 % природовідновлювальних технологій. Перспективним є використання етанолу, одержаного при переробленні відходів кукурудзи, буряка, цукрової тростини і т. д. як альтернативного автомобільного палива (або як його складової частини), а також для синтезу екологічно чистого, найстійкішого високооктанового компонента автомобільних бензинів – ТБЕЕ. При одержанні вказаних етерів застосовують ізобутилен фракції С<sub>4</sub>, яка утворюється як побічний продукт крекінгу і піролізу вуглеводневої сировини.

**Мета роботи.** Для покращання каталітичних властивостей при алкілюванні спиртів олефінами Кл обробляли різними методами, а також визначали питому поверхню контактів хроматографічним методом теплової десорбції аргону [3].

Кл задалегідь подрібнювали, відбираючи фракції різних розмірів (див. таблицю). Найбільший ступінь перетворення реагентів одержаний для фракції 0,5–1 мм. Саме з цим розміром частинок Кл обробляли надалі різними способами: ультразвуком (див. таблицю, № 5), прожарюванням за різних температур (див. таблицю, № 6–9), розчинами хлоридної кислоти і амонію хлориду (див. таблицю,

№ 10, 16), та комбінуванням прожарювання при 873 К, обробленням розчинами фосфорвольфрамової кислоти (ФВК) різних концентрацій, прожарюванням при 573 К (див. таблицю, № 13–15), розчином амонію хлориду з наступним прожарюванням (див. таблицю, № 17, 18), прожарюванням при 873 К, розчином натрій карбонату (див. таблицю, № 19) і розчинами натрій карбонату і хлориду (див. таблицю, № 20), кислотним обробленням з наступним прожарюванням (див. таблицю, № 12). Для всіх зразків модифікованого КЛ визначали питому поверхню, а також використовували їх як катализатори під час алкілювання спирту ізобутиленом у проточній імпульсній установці.

### Залежність величини питомої поверхні КЛ від способу його модифікування

№ з/п	Спосіб модифікування	Питома поверхня, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
1	Необроблений КЛ	8,7
2	Фракція 0,5–1 мм	8,9
3	Фракція 1,5–2 мм	16,0
4	Фракція 4,5–5 мм	10,0
5	Оброблений ультразвуком	7,3
6	Прожарювання протягом 5 год при 573 К	30,0
7	Прожарювання протягом 5 год при 673 К	9,2
8	Прожарювання протягом 5 год при 873 К	8,7
9	Прожарювання протягом 5 год при 1273 К	3,8
10	Залитий 1 % HCl рзчином на 1 добу	32,1
11	1 % HCl	28,3
12	HCl + 873 К	48,3
13	873 К + 5 % ФВК* + 573 К	7,1
14	873 К + 10 % ФВК* + 573 К	8,5
15	873 К + 20 % ФВК* + 573 К	5,6
16	Залитий рзчином $\text{NH}_4\text{Cl}$ на 1 добу	14,5
17	1н $\text{NH}_4\text{Cl}$ + 373 К	14,2
18	1н $\text{NH}_4\text{Cl}$ + 623 К	11,5
19	873 К + $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,4
20	873 К + $\text{Na}_2\text{CO}_3$ + NaCl	1,1
21	Відпрацьований КЛ при 393 К	14,0
22	Відпрацьований КЛ	9,5

Насамперед зазначимо, що необроблений КЛ каталізує алкілювання спиртів ізобутиленом із ступенем конверсії реагентів близько 20 %. Всі методи модифікування КЛ змінюють величину питомої поверхні отриманих зразків. Найкращим катализатором виявився зразок КЛ, прожареного при 873 (див. таблицю, № 8), з питомою поверхнею  $8,7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Ступінь перетворення реагентів дорівнює близько 50 %. Такі ж результати отримані при використанні зразків КЛ, оброблених хлоридною кислотою (див. таблицю, № 11).

Прожарювання при 873 К з наступним обробленням розчинами натрію карбонату і хлориду зменшують питому поверхню КЛ до  $0,4\text{--}1,1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  (див. таблицю, № 19, 20). Пониження цієї характеристики більше як удвічі до  $3,8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  спостерігається і після прожарювання при 1273 К (див. таблицю, № 9). Деякому зменшенню питомої поверхні сприяє оброблення ультразвуком  $7,3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  (див. таблицю, № 5) та модифікування прожареного КЛ ФВК 5 і 20 % розчинами (див. таблицю, № 13, 15). Всі інші методи оброблення КЛ збільшують величину питомої поверхні катализатора. Найбільші її значення 28,3; 30,0 і  $48,3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  досягаються обробленням 1-відсотковим розчином хлоридної кислоти (див. таблицю, № 11), прожарюванням протягом 5 годин при температурі 573 К (див. таблицю, № 6) і обробленням 10-відсотковим розчином HCl і з наступним прожарюванням при 873 К (див. таблицю, № 12). Збільшення питомої поверхні  $10\text{--}14 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  (див. таблицю, № 10–12, 16–18) не покращує каталітичних властивостей КЛ, оскільки ступінь перетворення реагентів понижується.

Алкілювання спиртів ізобутиленом у присутності модифікованих різними методами зразків Кл відбувається без утворення побічних продуктів, зокрема *трет*-бутанолу. Ступінь перетворення реагентів знижується із зменшенням питомої поверхні каталізатора, а в деяких випадках (див. таблицю, № 13–15) утворення етеру взагалі не спостерігається. Очевидно активні центри каталізатора заблоковані.

**Висновки.** Отже, оброблення кліноптилоліту різними методами змінює його питому поверхню, що впливає на його каталітичні властивості при алкілюванні спиртів ізобутиленом. Найефективнішим є прожарювання цеоліту за температури 873 К. Всі інші методи оброблення кліноптилоліту здебільшого значно збільшують величину його питомої поверхні, але підвищенню каталітичної активності при алкілюванні спиртів ізобутиленом не сприяють.

1. Пат. 25374 Україна. МКИ В 01 J 21/16, С 07 С 41/05. Каталізатор одержання метил-трет-бутилового ефіру / О.Е. Барановська, О.Г. Зіненко, В.М. Жизневський, Є.М. Мокрий, Л.В. Савчук (Україна). – Заявл. 28.05.1996; Опубл. 27.04.1998. – 2 с. 2. Барановська О.Е., Жизневський В.М., Мацьків О.О., Польова В.В. Каталітична активність природного цеоліту в процесі одержання трет-бутилетилового етеру // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2002. – № 4. – С. 32–37. 3. Харламов В.В., Богомол Н.В., Миранбекова Н.В. и др. Сравнение различных методов обработки термодесорбционных данных // *Журн. физ. хим.* – 1976. – № 2. – С. 343–345.

УДК 541.128.13

В.М. Жизневський, В.В. Івасів, С.В. Шибанов, В.В. Кочубей  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## КОНДЕНСАЦІЯ АЦЕТОНУ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ У МЕТИЛВІНІЛКЕТОН НА КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМАХ $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--Cs}_2\text{CO}_3$ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ

© Жизневський В.М., Івасів В.В., Шибанов С.В., Кочубей В.В., 2004

Досліджено конденсацію ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон на каталітичних системах  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--Cs}_2\text{CO}_3$  в газовій фазі. Встановлено вплив складу каталізатора та умов проведення процесу на конверсію реагентів, вихід та селективність утворення продуктів реакції. Визначено оптимальний каталізатор та оптимальні умови проведення процесу.

Process of the condensation of acetone with formaldehyde to methylvinylketone on catalytic systems  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--Cs}_2\text{CO}_3$  in gas state has been investigated. The effect of catalyst's composition and conditions of carrying out of the process on conversion of the reagents, yield and selectivity of formation of methylvinylketone has been determined. Optimal catalyst and optimal conditions of carrying out of the process have been found.

**Постановка проблеми.** Конденсацією альдегідів та кетонів одержують ряд цінних продуктів та напівпродуктів, серед яких важливе місце займає метилвінілкетон (МВК). Завдяки своїй високій реакційній здатності МВК використовується для синтезу різноманітних полімерних матеріалів, стероїдів, пестицидів [1]. Основними методами виробництва МВК на сьогодні є гідратація вінілацетилену в присутності солей ртуті та рідкофазова конденсація ацетону з формальдегідом у присутності лугів або вторинних амінів. Недоліками першого методу є використання вибухонебезпечної сировини, токсичність каталізатора, складне апаратне оформлення. При синтезі МВК рідкофазо-