

4-Гідрокси-3,5-ди-*трет.*-бутилбензофенон (3 в) (6,2 г; 0,02 моль) розчиняли в 10 мл тіонілхлориду. Залишали на 12 годин при кімнатній температурі, захистивши від доступу вологи повітря. Відганяли надлишок тіонілхлориду у вакуумі водоструменевого насосу. Залишок перекристалізували з гексану. Вихід 4,9 г (75 % теор.). Т.пл. 126 °С. Знайдено, %: С 76,58; Н 7,70; Сl 10,81.  $C_{21}H_{25}ClO$ . Обчислено, %: С 76,71; Н 7,61; Сl 10,81. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1644 (C=O); 1612,1524 (C=C, Ar). УФ-спектр:  $\lambda_{max} = 415$  нм, МПП =  $4,1 \times 10^{-6}$ .

1. Хом`як С.В., Клеп В.З., Губицька І.І. Вільний радикал, стабілізований феноксил-гідрозинним резонансом // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". 1999. № 362. С.64-66. 2. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М., 1976.

УДК 541.128.13

Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Бажан Л.В., Майкова С.В.  
ДУ "Львівська політехніка", кафедра ХТНГ

## ОДЕРЖАННЯ МЕТАКРОЛЕЇНУ ОКИСЛЕННЯМ ІЗОБУТИЛЕНУ НА ЗМІШАНИХ Sb-Mo-0 КАТАЛІЗАТОРАХ

© Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Бажан Л.В., Майкова С.В., 2000

**Вивчено вплив оксидів нікелю, вольфраму, вісмуту, міді, фосфору на каталітичні властивості Fe-Sb-Mo-0 і Cu-Sb-Mo-0 систем у реакції окислення ізобутилену в метакролеїн. Знайдено кращий з усіх досліджуваних у даній роботі каталізатор.**

**Influencing nickel oxides, tungsten, bismuth, cuprum, phosphorum on catalytic properties Fe-Sb-Mo-0 and Cu-Sb-Mo-0 of systems, in an oxidation reaction of an isobutene in metacrolein is studied. The best catalyst, from investigated in the given activity, is determined.**

Метакрилати є цінними мономерами хімічної промисловості. Вони широко використовуються у виробництві органічного скла, клеїв, світлооптичної техніки, лакофарбових матеріалів. Виходячи з цього, пошук промоторів для підвищення ефективності каталізаторів окислення ізобутилену до метакролеїну, що є проміжним продуктом у процесі одержання метакрилової кислоти, є важливим завданням, вирішення якого дозволяє більш раціонально використовувати вихідну сировину – ізобутилен.

Каталітичні властивості змішаних Sb-Mo-0 каталізаторів у реакції окислення пропілену вивчені в роботах [1,2], а в реакції окислення ізобутилену – в роботах [3,4]. Каталітична система Sb-Mo-0 є каталізатором окислення олефінів у ненасичені альдегіди середньої активності і селективності. Для підвищення ефективності згаданого контакту вивчався [3, 4]

вплив деяких добавок на каталітичні властивості цієї системи в процесі окислення ізобутилену в метакролеїн. Кращими добавками виявилися оксиди заліза і міді. Однак і на каталізаторах з добавками цих оксидів вихід метакролеїну був порівняно невисоким. Тому доцільно було вивчити вплив інших добавок на каталітичні властивості Fe-Sb-Mo-0 і Cu-Sb-Mo-0 систем.

Каталізатори готували за методикою, описаною в роботі [4] з парамолібдата амонію, оксиду сурми  $Sb_2O_3$  і нітратів заліза (III), міді (II), нікелю (II), вісмуту (III). Як добавку фосфору використовували гідроортофосфат амонію.

Каталітичні дослідження проводили в звичайній проточній системі.

Аналіз альдегідів і кислот у воді здійснювали хроматографічним методом на двох детекторах (катарометр, ПД). Методика аналізів наведена в роботі [1].

У табл.1 наведені результати досліджень впливу добавок оксиду міді на каталітичні властивості оптимального за виходом метакролеїну Fe-Sb-Mo-0 (Fe:Sb:Mo = 1:0.6:1) каталізатора.

Таблиця 1

**Вплив добавки оксиду міді на каталітичні властивості Fe-Sb-Mo-0 (1:0.6:1) каталізатора в процесі окислення ізобутилену**  
**Склад суміші: 5 мол. % ізобутилену в повітрі, швидкість потоку 2,9 см<sup>3</sup>/с, об'ємна швидкість – 1.05 с<sup>-1</sup>, загальна поверхня завантаженого каталізатора 10 м<sup>2</sup>, температура 673 К**

Склад каталізатора Fe-Sb-Mo-Cu	S* (пит), м <sup>2</sup> /г	X (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ),	S (MA), %	S (CO+CO <sub>2</sub> ),	B (MA), %
1:0.6:1:0	3.0	51.0	57.0	34.6	29.0
1:0.6:1:0,1	3.4	70.9	51.5	40.0	36.5
1:0.6:1:0.25	2.8	64.8	53.6	39.6	34.7
1:0.6:1:0.5	2.2	94.9	46.2	45.9	43.8
1:0.6:1:1	3.8	95.1	41.2	53.3	39.2

\*S (пит.) – питома поверхня каталізатора; X (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) – конверсія ізобутилену; S (MA) – селективність за метакролеїном; S (CO+CO<sub>2</sub>) – сумарна селективність CO і CO<sub>2</sub>; B (MA) – вихід метакролеїну; те ж для табл.2-3.

Отже, добавки оксиду міді значно збільшують вихід метакролеїну внаслідок підвищення конверсії ізобутилену.

Вивчено вплив добавки фосфору (V) до каталітичної оксидної системи Cu:Sb:Mo (0.4:0.6:1). Отримані результати наведені в табл.2. Максимальний вихід метакролеїну (49,4 %) отриманий при температурі 703 К на каталізаторі зі співвідношенням Mo:P=1:0.33. Атомний склад цього каталізатора визнано оптимальним для подальших досліджень.

Вивчено вплив оксидів нікелю (II), вольфраму (VI) і вісмуту (III) на каталітичні властивості Cu:Sb:Mo:P=0.4:0.6:1:0.33 каталізаторів у реакції окислення ізобутилену в метакролеїн. Отримані результати дослідження наведені в табл.3. Максимальний вихід метакролеїну – 55,9 % отриманий на каталізаторі зі співвідношенням Cu:Sb:Mo:P:Bi=0.4:0.6:1:0.33:0.33 при температурі 733 К, при якій ступінь перетворення ізобутилену становить 91,7 %, а селективність за метакролеїном – 61 %.

Таблиця 2

**Вплив добавки фосфору(V) на каталітичні властивості  
Cu-Sb-Mo-0 (0.4:0.6:1) каталізатора окислення ізобутилену**

Склад каталізатора Cu-Sb-Mo-P	S (уд), м <sup>2</sup> /г	X (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ), %	T, К	S (MA), %	S (CO+CO <sub>2</sub> ), %	B (MA), %
0.4 :0.6:1:0	0.9	36.1	673	54.2	38.0	19.6
0.4 0.6:1:0	0.9	92.6	703	52.6	40.7	48,7
0.4 :0.6:1:0. 03	1.9	54.9	673	62.2	30.9	34.1
0.4 :0.6:1:0. 03	1.9	85.3	703	55.0	38.1	46.9
0.4 :0.6:1:0. 08	1.7	58.4	673	61.9	31.3	36.1
0.4 :0.6:1:0. 08	1.7	76.3	703	58.8	34.4	44.9
0.4 :0.6:1:0. 17	1.6	45.5	673	55.3	37.8	25.1
0.4 :0.6:1:0. 17	1.6	72.1	703	59.3	34.8	42.7
0.4 :0.6:1:0. 33	1.6	61.9	673	60.1	33.1	37.2
0.4 :0.6:1:0. 33	1.6	83.5	703	59.2	35.5	49.4

Таблиця 3

**Вплив добавок оксидів нікелю (II), вольфраму(VI), вісмуту (III)  
на каталітичні властивості Cu-Sb-Mo-P-0 каталізатора окислення ізобутилену**

Склад каталізатора Cu-Sb-Mo-P-O	S (уд), м <sup>2</sup> /г	T, К	X (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ), %	S (MA), %	S(CO+CO <sub>2</sub> ),%	B (MA), %
Cu:Sb:Mo:P:Ni=0.4:0.6:1:0.33:0.17	1.2	703	97.5	47.2	48.2	46.0
		733	99.2	38.6	55.9	38.3
Cu:Sb:Mo:P:Ni=0.4 :0.6:1:0. 33:0.33	2.6	703	96.4	49.1	46.3	47.3
		733	97.9	42.2	53.4	41.3
Cu:Sb:Mo:P:W=0.4 :0.6:1:0. 33:0. 17	1.1	703	97.4	45.2	49.0	44.0
		733	99.3	36.5	58.8	36.2
Cu:Sb:Mo:P:W= 0.4:0.6:1:0. 33:0.33	1.1	703	95.9	46.2	48.4	44.3
		733	98.6	42.5	52.1	41.9
Cu:Sb:Mo:P:Bi= 0.4:0.6:1:0. 33:0. 17	1.1	703	94.7	52.4	41.1	49.6
		733	98.3	45.6	49.4	44.8
Cu:Sb:Mo:P:Bi= 0.4:0.6:1:0. 33:0. 33	0.6	703	80.2	61.4	34.6	49.2
		733	91.7	61.0	33.7	55.9

Цей каталізатор є кращим за каталітичними властивостями в реакції окислення ізобутилену з усіх досліджуваних у даній роботі.

1. Кучмий С.Я. Окисление пропилена и изобутилена на оксидном железотеллурмолибденсурьмянном катализаторе: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. К., 1975. 18 с. 2. Лазукин В.И. Исследование сложных окисных катализаторов окисления пропилена: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. К., 1966. 18 с. 3. Федевич Е.В., Жизневский В.М., Голуб И.М. // Вестн. Львов. политехн. ин-та. 1969. № 36. С.56-60. 4. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Толочко Д.К. // Каталитические свойства сурьмямолибденоокисных катализаторов окисления изобутилена: Сб. "Катализ и катализаторы". 1971. С.68-73.